

# 有機金属・有機超伝導体を中心にした 電総研での研究

安西 弘行  
元電子技術総合研究所

## 要旨

大学院終了間際から、電総研入所直後の研究方向のまとまるまでの経過、次世代産業基盤技術研究開発制度のテーマの一つの「導電性高分子材料の研究」の中の有機金属・有機超伝導体の結晶育成、物性研究者との共同研究、物性研究における結晶群の選定・結晶育成の困難さなどを中心にまとめた研究所中心の簡単な自伝でもある。

## 本文

大学院の博士課程の終わりの頃、ヒョッコリ実験室に現れた担当教授の塩見 賢吾先生から、「安西君！君の将来について話を僕の部屋で聞かせてくれないか。」と言われたので、早速教授室に向かった。教授室で私は「話しても良いですが、先生は怒り出すに違いないから止めます。」と言うと「怒らないよ。」とのことで、話すことにした。「私は東大の有機合成のレベルは東北大、阪大など他大学に比較して低すぎると感じたので・・・」と話が終わらないうちに、「何を言うか怪しからん・・・」と早速返ってきた。私は「だから言いたくないんです。」と言うと、ニコニコしながら「もう怒らないよ。君の希望を言ってくれないか。」とおっしゃられた。「そこで、有機合成を利用して、有機物の分子構造とその分子が構成する結晶構造とその物性は必ず対応するはずで、この分野を体系化する研究を進めたいのです。」とお話すると、しばらくじっと考えられてから、「君の言うことにも一理ある。確かに君の言う分野は誰もやっていない。ここを出て、有機合成で勝負するにはドングリの背比べで苦労だけで終わってしまうかもしれないね。もっと苦労するかもしれないが、君の希望する分野の研究にふさわしい就職先を考えておくよ。」とおっしゃられた。しかし、二週間経ってもウンともスンとも言って来ないので就職先の島之内 武彦先生に就職をお願いした。

すぐに返事をくれると言うのに一週間経っても連絡がないのでこちらからお電話すると「ああ！君の就職ね。塩見先生が全部断れとのことで断ったよ。」だった。私は少々腹が立ったので、教授室に押しかけ、「先生！勝手に就職を断る権利がどこにあるんですか！」といきり立った剣幕で言うと、「だから君は企業には向かないよ。上司を物ともせずの態度だから、すぐにクビになるよ。悪いことは言わないから、待っていなさい。」と諭された。残念ながら先生のおっしゃる通りだと思った。

その一週間後に高橋 詢助教授から「私の部屋に来て下さい。」とのことで、伺うと「驚いたね、塩見先生に言いたい放題のことを言ったんだね。しかし、君の希望を聞いて先生は喜んでいたよ。就職口が決まったよ。そこに行って説明を聞いて来なさい。」とおっしゃった。良い教授、助教授に恵まれ、非常に嬉しかった。

さて、昭和 39 年に入所した。それがまさか電気試験所とは想像もつかなかった。入所して覚悟はしていたが、ほとんどの研究者が、電気・電子工学及び物性物理学、数学の出身者で、化学の出身と言っても反応機構、物理化学の出身者ばかりで有機合成の出身者は僕だけだった。一瞬、こんなところに来たのは失敗だったかなと脳裏をよぎったが、自分から言い出したので、ここで頑張るしかないと決心した。

配属は材料部誘電材料研究室で、早速他の研究室に上司の高草さんが私を連れて挨拶に伺った。真空技術研究室に伺った時、東大大学院時代にお世話になった助手の露木 孝彦さんから、「電気試験所に行ったら、まず中山 勝矢君に会うといいよ。君のことは伝えてあるから。」と言われていたので、中山さんにお会いしたところ、「君のことは同期の露木君から聞いて

ているよ。困った時はいつでも来いよ。」と言われて、地獄で仏に会ったように嬉しかったし、心強かった。と言うのはこの研究所には知り合いが全く居なかったからである。

さて、誘電材料研究室での最初のテーマは「有機半導体の研究」で、中島 達二室長から言い渡された。上司の高草 道生さんは有機半導体についてはそれほど知識があるようには見えなかったし、他の部から新しく配属された電通大出身の伊東 宇一君も学部で得た知識程度だったように思われた。研究室では私のために河口 武夫著「半導体の化学」を教科書にして勉強会を開いてくれた。しかし、誘電材料研究室の室長を初め、主たるメンバーである斎藤 省吾さんも小澤 丈夫さん、金指 元憲さんも半導体の専門家ではないので、どうもよくわからないで終わってしまった。仕方がないので、東大の井口 洋夫先生著の「有機半導体」(槓書店)を購入し、勉強したが、アントラセンなどの多環芳香族化合物の結晶を対象に研究が進められていることが判った程度であった。

どうにも打開の糸口が見つからないので、有機半導体研究の第一人者で「有機半導体」の著者の井口先生に直接ご指導を頂きに訪ねてみた。井口先生は大学院時代の私を覚えていらっしやって「やあ、君か、本郷の化学教室の図書でよく会いましたね。ところでどんな用件ですか。」とおっしゃられた。「私に課せられた課題が“有機半導体”なんです。私は有機半導体がどんなものなのかその物理的性質も全く知らないまま研究をすることになってしまったのです。」とも、「先生の書物を何度も読み返したけれどわからない事だらけでした。」とお話ししたところ、「僕は君の相談には乗れないよ。それよりも、君の研究所には佐々木 亘先生がいらっしやるじゃないか。実は僕らの研究も色々佐々木先生にご指導いただいたのだよ。一度お尋ねしてご覧。」とおっしゃられた。自分の研究所にそんな立派な先生がいらっしやるとは全く知らなかった。研究分野が違ふとそれほどわからないものである。当時、佐々木さんは物理部低温物理研究室の室長だったので、早速室長室へお伺いして、「誘電材料研究室で“有機半導体”の研究を仰せつかったのですが、私は有機合成の研究をこれまでやってきたので、有機半導体についての知識は殆どありません。どうして良いかわからないのですが、何かご指導いただければ幸いです。よろしくお願いします。」とお話すると、佐々木室長は「そんなことは室長の仕事で安西さんが考えることではありませんよ。ハっハっハっ！」で、終わりだった。

結局自分で打開することしかなかった。まず、固体物理を勉強しなければならないことは判ったが、物理の知識は大学の教養程度だったので、まず、小谷 正雄著「物理学概説(上・下巻)」(裳華房)をコツコツ勉強することにした。電気試験所に来れば物理学の勉強は容易にできると期待していたが、残念ながら私と良い指導者とのギャップが大きすぎて見つからなかった。

知識はなくても有機半導体の研究は進めなければならないので、物理学勉強の傍ら、我々のグループの上司の高草さんに研究テーマの選定をお願いしたが、高草さんは「有機半導体」のテーマに大反対で話にならなかった。これではグループはあまりまとまらないと予感し、結局僕が研究を進める羽目になった。まず、時間稼ぎに伊東君、高草さんに「“有機半導体の調査研究”をして、有機半導体がどんなものであるかを理解し、その報告書をまとめましょう。」と提案した。しかし、なかなか合意が得られないので、何回も説得し、やっとまとめることにした。

この調査報告書は何とかまとめることはできたが、肝心の研究室でのテーマは私が考えなければならないので、アントラセンの炭素の一部は窒素に置き換えた複素環化合物の結晶の研究を提案したが、高草さんは仲間には入らなかった。結局伊東君と進めることにした。私が合成し、伊東君が帯域溶融法(zone melting)の装置を組み立て、私が合成したアクリジン、フェナジンを精製し、伊東君が結晶育成を行った。一応、研究報告はできたが、大した影響力はなく、また、物理関係の研究者なしではあまり良い研究はできそうになかった。さらにこの状態では仕方がないことだが伊東君も離れて行き、誘電材料研究室の「絶縁材料から誘電材料、さらに電気伝導の大きいものへと移行する」との主張は風前の燈となってきた。

その後、東大理学部の赤松 秀雄先生の“ベンゼンを縮合してベンゼン環を増加させていけば行き着くところはグラファイトであり、その中間が有機半導体だ”とのお考えに着目した。それなら、大学院で培った、アゾ化合物に着目し、アゾ結合で共役系を伸ばしていけば金属になるのではないかと合成を始めたが、大して長いものはできなかった。それと、有機化学で「共役系化合物中の $\pi$ 電子は共役系の分子内を自由に移動する。」と説明されているが、ベンゼンのように炭素原子間の結合間隔が全て等しい共役系の場合以外は当てはまらないことが分かってきた。しかも、分子内では導電性かもしれないが、結晶は絶縁物である。

悪戦苦闘のそんなある日、たまたま斎藤さんと一緒に西武線田無駅まで帰る時、多分私の歓迎会でほとんど酒が飲めないのを見て、「安西君、社会に出たら、全く飲めないのはダメだよ、僕に着いておいでよ。少し練習したほうが良いよ。」と誘われた。丁度電気試験所から田無駅の間に赤提灯が一軒あった。そこに寄って、ビールを飲んだ。斎藤さんが「これから帰りに一緒に飲もう。」とのことで、どの位続いたか忘れてしまったが、全部斎藤さんのおごりだった。お陰様で、ビールの旨さが分かったが、それほど酒は強くはならなかった。斎藤さんは本当に楽しい人柄だった。心から感謝している。

有機半導体の研究もさることながら、時間だけは確実に過ぎて行く。何も学会発表がないためか、ある日東大の恩師から電話があった。「君！元気かい。」と、僕は「元気です。」とお答えすると、先生は「しかし、何も研究発表がないな、問題が大き過ぎたのかな？」と心配そうだった。僕は内心は不安で一杯だったが「大丈夫です、その内成果が出ますよ。」と答えると、「今、理科大の薬学部で助手を募集しているんだ。僕に適任者を頼んできたんだ。良かったら宗旨を変えてみないか。薬学部の学生は10人中8人が女子学生だよ。楽しいよ。」とおっしゃった。いいな！チキショウ！行きたいのは山々だが、何も持たずに手ぶらでは行かれないと思い、本当に残念だが「間に合っています。」とお答えした。今後どんなチャンスが舞い込んでくるか分からないが、その時にそれがチャンスであると判断できる能力とチャンスを掴めるように成果を上げ、その態勢を整えておくべきだと思った。チャンスが活かせないことほど惨めなことはない。チャンスを待とう。この方針は高校入学の時も、大学入学・大学院入学の時も同じだった。チャンスを待つのだ。

昭和45年(1970)機構改革が始まり、同時に「電気試験所」からカッコいい「電子技術総合研究所」に改名された。誘電材料研究室は材料物性研究室と電子化学研究室の二つの研究室に分かれた。材料物性研究室の室長は金指さんで、電子化学研究室の室長は小澤さんだった。僕は材料物性研究室に配置転換された。この頃、めまぐるしく人事が変わった。金指さんが沖電氣に移られ、斎藤さんが室長になった。

いよいよ待ちに待ったチャンスが到来した。昭和48年(1973)にショッキングな論文がアメリカで報告された。アメリカの研究者から有機物の電荷移動錯体 TTF-TCNQ の結晶が発見され、有機物でありながら金属的性質(有機金属)を持ち、その温度依存性から超電導の前駆現象が見られるとの報告であった。電総研ではその論文で持ちきりになった。

物理部の石黒 武彦さんから、非公式に、「有機金属 TTF-TCNQ の結晶育成に協力して下さい。」と話を持ち込まれた。「原料合成ができるかどうか考えさせて下さい。」と伝えて、早速 TTF の合成法を調べた。その物質は8段階の合成をせねばならないので、1段階の合成の理想的な収率が80%としても8段階では $(0.8)^8$ であるから全体の収率は約0.17、で予想される収率は17%である。実際にはとてもそんな収量は得られない。5%でも良いほうだと推計した。これでは出発物質を大量に合成しなければならなかった。自信はなかったが、電総研には有機合成研究者は私一人である。もし、断ったら、有機合成なんて嘘じゃないか？と疑われ、この研究所には居られなくなると思われた。それならば当たって砕けろだ。出来ればめっけ物、できなくて当たり前だと思って始めることにした。高草さんは「不可能だ。やめるべきだ。」と悲観的だったし、研究室の殆どが不可能とっていた。さっそく室長の斎藤さんにその旨伝えると「予算がないよ。どうする。」だった。「とにかくやってみます。」と私の気持が変わらない

ことがわかると、斎藤さんは「やってみろ。出来なかったら二人で辞表をだそうな。」とおっしゃられた。非常に嬉しかった。

早速目的の物質 0.1 g の合成を目標に原料の調達から始めた。多分 7 月の半端だったと思う。それからが大変だった。毎日ほとんど朝 9 時から夜 12 時、時には深夜まで、おまけに土日も返上であった。我が家は母子家庭同然だ。荒井 和雄君と伊東 宇一君がガラス器具洗いを手伝ってくれた。電子化学研究室の根岸 明君が夜の 8 時頃になると毎晩の様にうどんやラーメンを作って差し入れてくれた。そのお陰で約二ヵ月かけて数百 mg の目的物が得られた。これで仕事が完成したわけではなかった。この原料を使って結晶育成をして、良質な結晶を作らなければならなかった。結晶育成については全くの素人だったので、ここからも大変な仕事だった。大学院時代のガラス細工が役に立ち、自らガラス細工して結晶成長セルを多種類作製し、何度も結晶育成の試行錯誤を繰り返してようやく実用になる結晶成長セルが出来上がった。しかし、育成した結晶は髪の毛よりも細かった。

早速、石黒さんに渡したしすると、「結晶を顕微鏡で観察したら、一本の結晶が実は束になっているんだ。」とのことだったが「せっかくなのでとにかく測定をしましょう。」とのことだった。合成と結晶育成の結果を所内発表したり、まともに測定できるような結果ではなかったが一応石黒さんのグループが結果を発表した。当時の企画室長だった中山 勝矢さんから突然 110 万円の予算がついて、「少しだけど、頑張って続行してくれ。」と命令が来た。私は非常に嬉しかった。斎藤さんもホッとして、「これで予算は十分かな。」と心配されたので、「大丈夫です。」と答えた。何か気が緩んだせい、風邪を引いてしまった。

風邪が治った頃、個体物性研究室の御子柴 宣夫室長が直々訪ねてこられ、「有機金属の研究に力を貸して欲しい。」と内密に頼みに来た。私はチャンスだと感じたので「是非お願いします。」とお答えした。当時の材料部長は伊藤 昭夫さんだった。翌日部長室に来るように連絡が来た。部長室に入ると斎藤さん、御子柴さん、石黒さんが集まって、共同研究の取り決めをしていた。「安西君の合成した試料で研究したときはどんな研究でも連名にすること。」と斎藤さんが主張して、全員了承した。会議が終わると斎藤さんが研究室の室員全員を集め、「安西君が基礎部と共同で、有機金属の研究を進めることになった。他の室員は誰も参加してはいけない。安西君一人でやってもらう。ほかの者と一緒では責任が持てない。」と皆に説明した。多分、斎藤さんは以前に僕の試料で測定した人に単独で発表されてしまったことを覚えていたのだと思われた。それから 11 ヶ月後、遂に試料の TTF を 16 g 合成できた。収率はそれほど悪くないし、高純度だった。高草さんは「奇跡だ。」と言っていた。この合成の中間体にはニンニクを大量に潰した際の臭気に似た悪臭があり、それが作業着や下着に染み付いて、家に帰った時、玄関前で衣服を脱がされ、即風呂に入らされた。それくらいこの悪臭はひどかったらしい。私は仕事なので仕方なかったが、後にアメリカの IBM 研究所の Engler 博士が私を訪ねてこられた時、奥さんが私の家内と全く同じ事をしていたのには可笑しくなってしまった。

その後、結晶育成法もほぼ決定し、暮れも押し迫った頃、待望の結晶が出来た。長さは 8~12mm、幅は 1.2mm、厚さ 0.5mm ほどの非常に表面が平らでピカピカの金属光沢のある結晶が得られた。基礎部の石黒さんに渡して、しばらくすると熊田 虔君が「安西さん、基礎部の連中が大騒ぎしてるよ。」と知らせてくれた。僕も行ってみると、「こんな大きくてきれいな結晶は見たことがない。絶対にチャンピオンデータを出さなければならない。」と部長自らが興奮気味だった。僕としては半信半疑であったが、すぐに外国の結晶育成や物性測定の論文を調べてみると、確かにこれほど大きな結晶を試料として扱っている研究機関はなかった。最大だったのである。やっと目が出てきた。これで構造と物性との関係の分野に入れると実感した。その後、気が緩んだのかまた急に風邪を引いて 1 週間ほど寝込んでしまった。それから忙しかったが楽しかった。

間もなく、石黒さんのグループから、米国の研究結果よりも詳細な電導機構が解明され、超伝導の前駆現象と思われた電気電導度の温度依存性は相転移であって、超電導にはならないこ

とが明らかになった。また、米国から発表された音波物性の研究報告では TTF-TCNQ の結晶が小さ過ぎるため小結晶を束ねた音波物性のデータであったが、我々のグループでは結晶が大きいので一個の結晶で測定を行ったため、より鮮明な結果が得られ、米国のデータを塗り替えてしまった。

私はこの結果を知って、これまで内心は合成を活かした新物質の物性研究を目指していたが、現実には合成した物質が物性研究の目的に合致するかどうかは、別問題であり、直接物性研究に適した物質を合成することは大変な努力と人海戦術を必要とするので実用的でないことを以前から気づいていた。しかし、既存の物質でも良質な結晶を育成すれば、新しいデータを構築することが可能で、これまでのデータを塗り替えることもでき、良質な結晶が得られれば、物性研究に指導的立場を維持できると信じ、結晶育成に専念することに決心した。

いつの間にか有機半導体の研究は研究所からも見捨てられてしまったが、誘電材料研究室時代からの念願だった絶縁物から誘電体、さらに導電体への移行の大前提を受け継いだ研究者は材料物性研究室では私だけになった。

その後、新しい多種類の有機金属の合成と結晶ができた。毎回、物理学会の開催期間中、有機金属のセッションの内、1日は僕らのグループの発表で占められるようになった。海外からの研究者の見学も増えてきた。

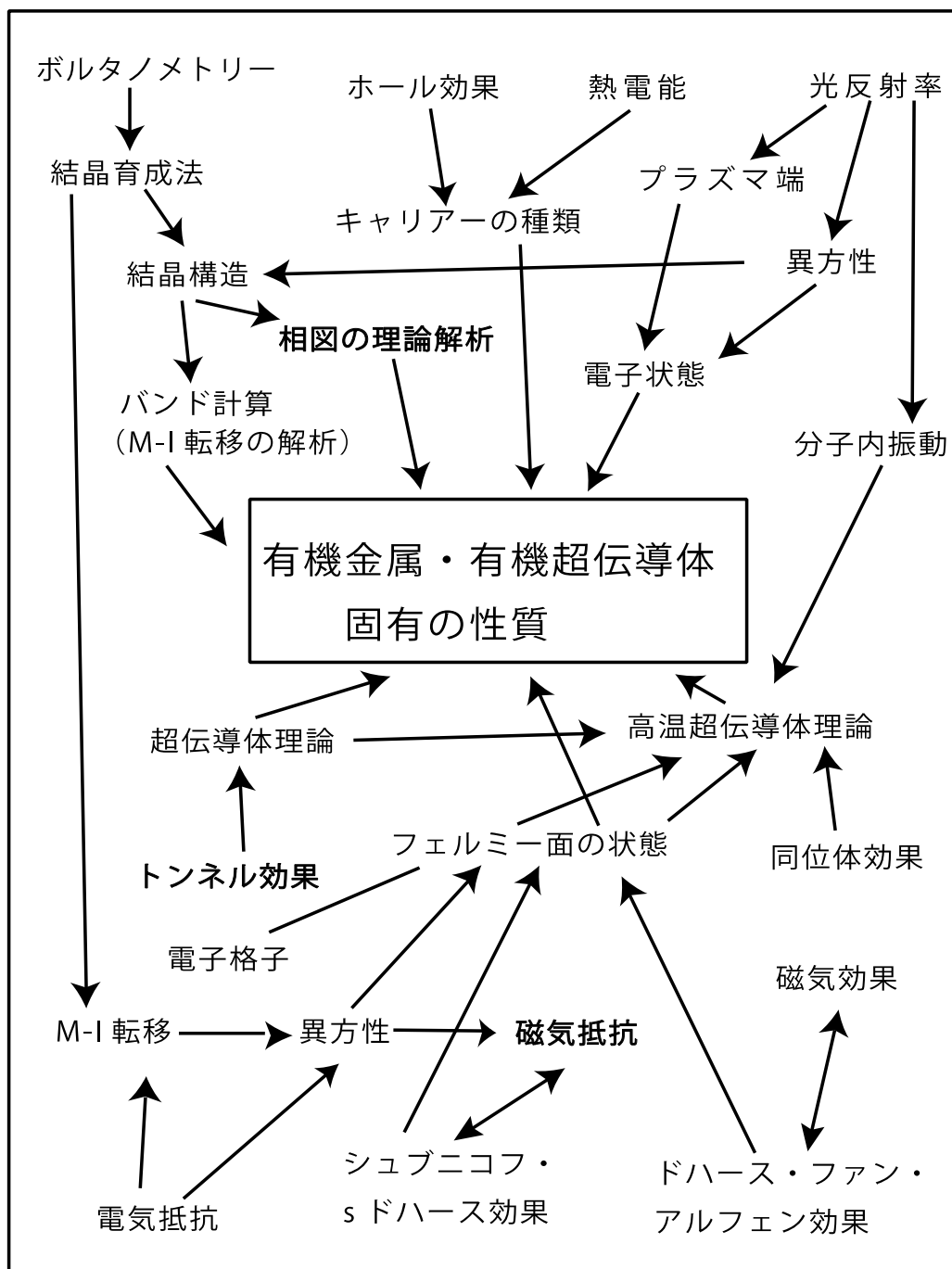
それから間もなく伊藤部長から、「企画室長が呼んでいるから、直ぐ室長室に行ってください。」とのことで、即田無からシャトルバスで永田町の企画室長室に出かけた。中山 勝矢さんには入所以来、お世話になりっぱなしで、今回の研究の火付け役の一人も中山さんだった。室長室に入ると中山さんが、「安西君、良くやってくれたね。電総研も鼻が高いよ。」とニコニコしながらおっしゃって、「君を一等級主任研究官に昇格させようと思うんだ。その前に話したいことがある。それは一等級主任研究官とはどういう研究官かということを知ってもらいたい。」と言いながら厳しい顔で六法全書を開いて、「一等級主任研究官とは非常に高度の幅広い知識を持って高視野に立ち……。」と、僕にはとてもマネの出来るレベルではないとか、人格とか、そんな主任研究官だったので、「中山さん、ちょっと待ってください。一等級はご遠慮します。僕には無理です。冗談じゃない！」とお答えすると、「何ふざけたことを言ってるんだ。電総研には一等級になりたい奴が五万と居るんだぞ。」と言うので、「じゃどうぞ、その方々に譲ってください。それじゃ、失礼します。」と、部屋を出ようとしたら、『こらっ！、待て待て！、驚いたな！お前のような奴は初めてだ。今までの奴はどいつもこいつもペコペコ「有難う御座います。」だけだったよ、わかった。君は正直だ。これは努力目標だよ。これに向かって頑張れということだよ。』と険しい表情はなくなり、ニコニコ顔になった。私が立ち止まると、「一等級だぞ。頑張れよ。」だった。何か落ち着かない気分が中山さんにお礼を言って帰路に着いた。中山さんは本当に良い人だ。先行き不安だったが、嬉しかった。

そうこうしている内に、筑波移転が本格的に議論される様になってきた。所内では反対運動も行われたが、結局移転することになった。移転計画室の室長は中山さんになった。この筑波移転で、実験設備も飛躍的に近代化され、この時も中山さんが、いろいろ便宜を図ってくださった。例えば木製の実験台は使用しないことの取り決めがあったが、私の場合は例外として認められたり、かなり整ったドラフトも設置されることになった。電総研の筑波移転は昭和 54 年 8 月から始まった。我々はその年の 10 月に移転した。

移転直前のある日斎藤さんが、「安西君、受賞できるかどうかわからないけど、科学技術庁官賞に君を推薦しようと思うんだ。いいね。」とのことで嬉しかった。一週間後だったか、斎藤さんが、「通ったよ。よかったね。」とおっしゃった。どうも斎藤さんは私に何か置き土産をしてから転任しようと思っていたらしく、間もなく九州大学工学部に教授として栄転された。室長は高草さんになったが、余り活躍する間もなく病気になるれ、あっけなく急死してしまった。その後任に伊東 宇一君が室長に昇格した。伊東君が室長になって、何時だったか有機

金属の会議が名古屋で開かれた。伊東君が「安西さん会議に出席しないんですか。」というので、「旅費がないよ。」と返事をする、「そうですか。」で実験室から出て行った。翌日、伊東君から「旅費ができたから会議に出席して下さい。」と言われたので半信半疑で「行って来てもいいの。」と聞き返すと、「是非行って下さいよ。」とのことで行くことにした。その会話が終わった直後、隣の研究室の室長が僕の実験室に怒鳴り込んで来て、「全く怪しからん！何で安西さんに予算つけなければいけないんだよ。強引にオタクの室長に言わせたじゃない。」と言って来た。僕は伊東君に「隣の室長が怒っていたよ。使っているのかな？」と言うと「構いませんよ。予算は有意義に使うべきですよ。」と言われたが、何となく後ろめたい気持ちで会議に出席することにした。伊東君には感謝している。

### 有機金属研究の予想される分野



筑波移転が落ち着いたのも束の間で、更に大きなチャンスが訪れた。それは通産省から出された大型プロジェクトの次世代産業基盤技術研究開発制度のテーマの一つに「導電性高分子材料の研究」があり、他に「選択性透過膜の研究」、「極限環境下の半導体の開発」などがあった。

私は「導電性高分子材料の研究」の中に、我々が進めている研究を入れられないか考えて、前頁の様な研究分野を予想し、多くの研究者を巻き込めると思った。

早速、物理部の部長になられた石黒さんから「前述の大型プロジェクト、次世代産業基盤技術研究開発制度の研究計画に挑戦しましょう。それで、安西さんこの研究は物理と化学の共同研究が欠かせないことなどをまとめてくれませんか」と提案があり、早速石黒さんの意見を仰ぎながら、導電性高分子は非晶質で、その電導機構は間接的にしか計測もできないし、説明もできないこと。有機物の電導、言い換えると有機金属の結晶の電導機構が明らかになれば、その機構を基にして導電性高分子の電導機構も説明できるに違いないこと。それには「有機金属」で実績のある電総研での研究が絶対に必要であることなどをまとめた。この時も中山さんが私に教訓されたことが役に立った。それは研究テーマの設定は、「中身が大きくても、小さくてもテーマはテーマだ。小さければすぐに終わってしまう。沢山の人々がその研究で飯が食えるようなテーマを設定すれば、研究分野も広げられるし、長期の研究が必要になる。だから研究テーマは中身の濃い、広範囲の研究につながるテーマでなければならない。」と教育されたことだ。

間もなく、「導電性高分子材料の研究」に我々のテーマが採用される通知が来た。この研究計画への参加はメーカー5社と国立研究所は電総研と織高研とであった。我々のグループでは石黒さんがリーダーシップをとられるだろうと大船に乗ったつもりで、ノンビリ構えていたら、石黒部長室に呼ばれて、「この研究は物理の研究者が10年間はとでもリードできないから、安西さんがリードしてくれないと進めないよ。グループリーダーになってくれませんか。」と頼まれた。確かに物理の人では研究対象の物質の展開は不可能に見えた。そこで引き受けることにした。

私はグループのスタッフと何回も何回も会議を開き、あらゆる意見を交換し、電総研のテーマを「有機金属の研究」とし、そのテーマは10年間変えないこととして以下の通り設定した。

## 有機金属の研究

第1期：「基礎研究」、研究期間4年

- ①有機金属の結晶育成法の確立
- ②有機金属の物性評価法の確立
- ③有機電荷移動錯体の金属的性質を現す領域の相図の理論的考察

第2期：「有機金属の結晶構造とその物性との関係解明」、研究期間3年

- ①構造の多様性を持つ結晶の育成
- ②結晶構造と物性との相関の組織的研究
- ③有機金属（有機超伝導体）の構造と相転移関係の理論的機構解明

第3期：「有機金属（有機超伝導体）固有の特性解明」、研究期間3年

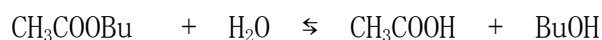
- ①二次及び三次元性の高い有機金属（有機超伝導体）のモデルとなる結晶の育成
- ②フェルミ面の形状の決定、電導キャリアの振舞及び電動機構解明
- ③有機金属（有機超伝導体）固有の性質を解明するための理論提案

多分10月の頃から始まった第1期の研究では比較的結晶育成が容易で非常に良質な量産できる(TMTSF)<sub>2</sub>C10<sub>4</sub>結晶の育成研究から始め、結晶成長セルの試作、一度に36個の結晶成長セルで結晶育成のできる装置の開発などを進め、多量の結晶が得られる結晶育成法を確立し、物性

研究者に何時でも即座に結晶を渡すことができるようにした。この結晶での物性研究はスタッフに勝手に自由に、ただし幅広くやるように説得した。翌年の夏休みが過ぎる頃から物性研究者が次第に心配になりだし、私のところに先行きのことを聞きにやって来た。私は「何をやっても良いから、データは出してくれ、ただし幅広くお願いします。狭くては困る。」と納得させた。しかし、それでも心配らしいのでその年の暮れに予定の研究報告の概要を説明したところ安心した。その内容は「これまで、金属、合金、無機半導体の研究を行ってきた物性研究者が全く経験のない新しい研究分野の有機電荷移動錯体結晶の物性評価法確立の為の研究と、確立された評価法によって得られた研究成果を報告する。」とした。これを見て物性研究者は「だから何でも良いから幅広く研究してくれと言ったんだ。」と納得してくれた。研究結果は  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  が二次元性をもった擬一次元性の極低温で超伝導状態を示す金属的結晶で、外部力学的刺激で、左右線対称の折れ曲がりをするなど特異な結晶であることなど幅広く明らかにした。

電総研での結晶の評判がいつの間にか拡がって、北大理学部、東大物性研、東北大学、南パリ大学オルセーのグループ、ボストン大学、その他の研究機関などにも結晶を提供して、我々のグループと重ならない分野の研究に協力して頂き、更に幅広い研究ができる様になった。

こんな問題も持ち上がった。それはスタッフの一人が有機超伝導体のトンネル効果の研究で、有機超伝導体  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  の結晶に絶縁物として、 $\text{SiO}_2$  の超薄膜を蒸着し、これに Pb の超薄膜を蒸着したテストピースに金線を金ペーストで接着した時、鉛が全部溶けて、 $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  が分解して TMTSF が析出してしまった事件が起こった。早速、私の所に相談に来たので、色々考えて見たが、まず絶縁物に分子が通り抜けることが出来るほどの穴が空いていること、金ペーストに使用されている溶媒に問題があることに着目して、金ペーストの製造会社に問い合わせたが、企業秘密を盾になかなか詳細は教えてもらえなかった。そこで、我々の抱えている問題を説明し、決して他社に秘密を漏らさないことを約束してお願いしたところ、溶媒に酢酸ブチル  $\text{CH}_3\text{COOBu}$  を使用していることを打ち明けてくれた。 $\text{CH}_3\text{COOBu}$  は水が存在すると以下の平衡状態にあることが分かっているので、以下の推論を下した。



空気中には常に水分子が存在するので、市販の金ペーストには常に酢酸  $\text{CH}_3\text{COOH}$  が含まれていると見られる。この  $\text{CH}_3\text{COOH}$  が Pb と反応し、溶解し、さらに Pb イオンが絶縁物の微細孔を通過して  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  とも反応したに違いない。そこで業者に溶媒を使用していない金ペーストの粉を提供してもらい、水との平衡状態にならない溶媒として、トルエン  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$  を適量混ぜて物性研究者にテストしてもらったら、乾燥するのが早すぎて使えないとのことだった。次にキシレン  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$  を使ったが、とても実用にならないとの返事が来た。そこで、さらに気化しにくい溶媒のデュレン (1, 2, 4, 5-テトラメチルベンゼン)  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_4$  を使った所、絶縁幕もより良いものに替えてうまく行った。これこそ化学と物理の学際領域で、両者が協力して初めて解決したのだと思った。

第1期の終わりに近い頃のある日、見知らぬ人が実験室に入って、非常に注意をはらって、人を近づかせないでいた私の結晶育成を行っているグローブボックスを勝手に触って中を覗いていたので、私は「誰の許可を得てこの装置に手を触れたのですか、全く困ったものだ。」と言うと、その人は大げさに「大変申し訳ない。」と非常に恐縮しながら謝った。そこに等々力所長が入ってきて、「この方は経団連のお偉方で、今日はお忍びで見学に来られたので、粗相があっては困るよ！」とのことだった。私は「知らなかったので申し訳ありません。」と言うと、「こちらこそ申し訳ない。」と恐縮していた。そこで、これまでの経緯と有機金属の電総研での研究状況、次世代産業基盤技術研究開発制度の「導電性高分子材料の研究」の我々のグループの位置付け、他のグループとの関連などを説明した。



その日の夕方、所長から電話があり、私はてっきり昼間の不始末を叱られると思い、覚悟しながら電話に出ると、『安西君、君のお陰で、非常に評判がよかったよ。あの方は次世代の研究の評価委員で、研究内容の調査に来られたんだ。「公務員でも研究にあれほど熱心な研究者がいるんですね」と、おっしゃってたよ。君らの研究は今後も続けられるよ。有難う。』だった。私は思わずホッとした。他の並行して走っていた次世代の研究は第2期では大部分中止になったと聞かされた。

第2期では大問題が発生した。HMTTF-TCNQの結晶は温度が0.1Kでも金属的性質を示すので、私は(HMTTF)<sub>2</sub>C<sub>10</sub>O<sub>4</sub>や(HMTTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>などには半導体、金属、超伝導を示す様々な結晶も存在すると予測した。そうすれば第2期の研究テーマ「有機金属の結晶構造とその物性との関係解明」に非常に良いモデルになると考えた。ところが、得られた結晶は殆どが半導体的で、しかも良質な結晶はあまり得られなかった。私が決定したテーマに物性研究者は追随するしか術がないので、私の責任は非常に重大であった。心の動揺をひた隠しに隠して、毎日新しいモデルを決めるため思案したが、良い知恵は浮かばなかった。家に帰ると家内が「お父さん、研究所で何かあったんじゃないの！」と心配そうに言ったので、「別に何も無いよ。」とわざとできるだけ明るい顔をして答えておいたが、私の顔には何処か不安な表情が漂っていたのかもしれない。家族にはひた隠しにしていたが隠せないものだなと感じた。

さて、私がなかなか結晶成長を始めないので、石黒部長を含むグループの物性研究者の間で「安西さんは挫折してグループから抜けるのではないかと噂されるようになった。そんな時、幸運にもソ連のグループが(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>の結晶が超伝導を示す論文を発表しているのを見て、これだと思った。このI<sub>3</sub><sup>-</sup>イオンのIを他のハロゲン原子で置き換えるならば、次に示す様々な色々な指示電解質を使用することができる。何で気づかなかったのかなと思いながら早速、指示電解質のBu<sub>4</sub>NX(X=I<sub>3</sub>, I<sub>2</sub>Br, IBr<sub>2</sub>, Br<sub>3</sub>, IBrCl, I<sub>2</sub>Cl, ICl<sub>2</sub>)を合成して、結晶育成を始めた。期待通りの非常に多種類の(BEDT-TTF)<sub>2</sub>X結晶が得られ、それらは半導体から金属、超伝導体までの結晶であった。そこで、全員を集めて、「第2期はHMTTF系は止めて、(BEDT-TTF)<sub>2</sub>X系で構造とその物性の研究を進める。試料のバラエティーは豊富で十分だと思う」と説明すると、「突然！なんでやめるんですか、話が違うじゃないですか？」と非難されたので、「HMTTF系では、結晶のバラエティーは期待できないし、色々やったんだがほとんど非晶質で良質な結晶を得ることもできなかった。申し訳ない。」と説明した。石黒さんをはじめ「驚いたな、内緒で頑張ってたんだ。」とみんな喜んでくれた。しかもα、β、α'、β'、κ型のそれぞれ結晶が得られた。このモデルは我々のような少人数のグループにはうってつけであった。これでホッとしたのか腹が減ってしまった。

だが、もう一つ問題が持ち上がった。それは理論物理研究者に我々のデータを使って理論を構築するか、他の研究者のデータを使っても良いから我々のグループの研究に関係のある理論を構築するようお願いした。ところが「あんた方が居ても、居なくても理論物理の研究はできるから、勝手にやる。」と言い出したのだ。そこで理論物理の室長さんの近藤 淳さんと相談して、このままでは次世代の予算は理論物理のスタッフには使用できないことを伝え、本人には「我々の研究と関係のない研究はやっても結構ですが、予算は0です。配分しません。する理由がありませんから。」と伝えた。翌日彼が私のところに来て「是非このグループと研究をやらせてください。」と頼みに来た。それでは「我々の研究分野で研究計画を完成してくれたら予算を出しましょう。」と条件をつけ、その条件を飲むことになったので、「以後このような行動に出た時は我々のグループから出てもらいます。」と言い含めて仲間に復帰させた。研究成果は言うまでもなく非常に多くて、物理学会では我々のセッションではしばしば半日、時には丸一日は電総研の独壇場になることが長いこと続いた。

第2期の研究ではどうしても高圧下での物性測定が欠かせないことがわかってきた。それは最もよく石黒部長がご存知だった。ある日石黒さんが丸善書店の科学雑誌「パリティ」の別冊

に有機超伝導体の原稿を頼まれたので、私に化学分野と一緒に書くように提案してきた。その原稿料を派遣する旅費の足しにして、高圧の技術を習得させるために北大の毛利 信雄助教授（後東大物性研教授）にお願いしようとのことであった。早速二人で原稿をまとめ、その原稿料を旅費の足しにしてスタッフの一人を派遣した。たまたま私は宇宙実験もやっていたので宇宙飛行士毛利 衛さんにある会議でお会いした時に北大の毛利さんは兄さんであることを初めて知った。一ヶ月後だったか、帰ってきて早速高圧装置を立ち上げ、実験を始めた。これまでより幅広い研究が可能になった。しかし、良いことばかりではない。このスタッフだけが高圧実験ができることを良いことに、予算を増やせだの、何だのと無理難題を吹っかけてきた。私は何度も説得したが、ついに彼に今後やらなくて良いことを伝え、目の前でフランスのパリ南大学のオルセーグループに電話して、高圧の実験をお願いした。彼は驚いた様子だった。しばらくして、「予算のことは何も要求しないから、仲間に入れてください。」と言ってきた。私は彼に「君だけ特別扱いはでないんだ。これからも今まで通りみんなと相談しながら進めるけど、それでよかったら頑張ってくれ。」と仲間に入れたが、彼は「もうあのテーマはできないんですね。」と言うので、「馬鹿言うんじゃない。君のテーマは外国には簡単には渡さないよ。」と言うと非常に嬉しそうな顔をして、その後ダダは捏ねることはなかった。

グループでの研究は色々なことが起こるものである。ある日の土曜日、例の彼が廊下を飛ぶように走ってきたので「どうしたんだ」と聞くと、走りながら「安西さん助けて！」と逃げ去った。あとから低温センターの若い室員が追っかけてきたので呼び止めると「太えやつだ。安西さんの教育が悪いんだ。」と怖い顔で睨まれたので、「どうしたんですか、教えてくださいませんか。」と頼むと、「土曜日で休みなのに呼び出しやがって、液体ヘリウムを組み出させたんだ。せっかくの休みなのに。」と怒っていた。私が謝って、翌翌日の月曜日に買っておいたサントリーオールドを持って低温センターに謝りに行った。みんな気分を直してくれたので、今後このようなことは絶対にしないようにみんなに話しておく旨を伝えておいた。スタッフには電総研のサービス部門は研究には欠かせないので大事にすることと、そこの従事者は我々とは違って、公費で外国に行くこともほとんどないし、休みを楽しみにしているのだから、それを妨げないよう釘をさしておいた。

さて、この第2期の期間中に物性研究者から三次元性の高い(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu(SCN)<sub>2</sub>の結晶も研究の対象にすべきだとの意見が出され、早速結晶作りに取り掛かった。溶媒 CH<sub>2</sub>Cl-CHCl<sub>2</sub>の精製から始めたのでは間に合わないので、半年ほど前に精製した溶媒を使用したら、いとも簡単に良質な結晶が得られた。さらに多くの結晶を得るため、溶媒及び原料の精製を行って、その溶媒での結晶成長のノウハウを教えてスタッフに頼んだが、何回やっても結晶の育成はできなかった。そこで、最初に行った結晶育成をよく見直すことにした。精製された原料の BEDT-TTF、KSCN、CuSCN、クラウンエーテルはそれぞれ十分に乾燥して少量しか使用しないが、保存してあった溶媒 CH<sub>2</sub>Cl-CHCl<sub>2</sub>は重量にして原料の約千倍以上であるから、溶媒に問題があると考えた。溶媒を保存しておいて、混入が予想される不純物は水分しか考えられない。そこで、20°Cでこの溶媒 100g に水がどれくらい溶解するかを調べてみたら、0.3g が最大溶解量だった。すぐに、グループを集めて、「この結晶育成には極く僅かな水が必要であるにちがいない。」と説明すると、この溶媒に微量の水が溶解するとは物性研究者は誰も知らないので、グループのスタッフ皆んなに全く信じてもらえなかった。しかし、溶媒 100g に 0.1g の水を加えた溶媒で実際に結晶育成を行った結果、100%良質な結晶を得ることに成功した。

ほとんど無極性の溶媒 CH<sub>2</sub>Cl-CHCl<sub>2</sub>の中でのクラウンエーテルの包接化合物を利用したこの種のイオン反応による結晶育成は極性分子が存在しないと進行しないと予測した。そこで無極性から極性の様々な分子の添加と結晶育成の関係を研究し、無極性溶媒中でのクラウンエーテルの包接化合物を利用したイオン反応は極性分子の存在が欠かせないことを発見し、その結果を発表した。これは内外の多くの研究者に影響を与えたようで、他の研究所でも結晶育成に難航していた原因がわからなかったようで、大いに感謝された。

さて、第2期も無事に終わって、第3期では有機金属の特徴を最も明確にできる有機電荷移動錯体結晶の候補を探索し、三次元性の高い(BEDT-TTF)<sub>2</sub>KHg(SCN)<sub>4</sub>の良質な結晶を育成できる方法を確立し、良質な結晶を得た。この結晶を使って、フェルミ面形状の決定、どのような金属に属するかを明確にするためのキャリアの振る舞い、伝導機構などを明らかにし、超伝導を含む有機金属固有の性質の理論の提案などを行った。

第3期の研究を始めた頃、もう先が見えてきていたので、フランスで暫く共同研究をすることにした。それは一度も外国での研究はしたことが無いので、できるだけ短期間、外国で遊んでくることにした。たまたま、フランスの原子力研究所の有機部門のJ. M. Delrieu博士が共同研究者を希望していたので、彼のところに三ヶ月行くことにした。彼は良質な単結晶を選び、それを巨大な単結晶に成長させる技術を確立していたので、その技術も取得したいと思った。さらに帰国してから、姫路工業大学（以後：姫工大）の理学部へ転職することも、確約した。

さて、フランスでは私の結晶成長法をDelrieuに紹介し、その手法を指導するとともに、結晶育成に先立ち、原料の精製法、溶媒の精製法なども指導し、彼の巨大単結晶の育成法を伝授してもらっていた。そのため、単に彼から伝授されるだけでなく、私も伝授する立場だったので、非常に待遇はよかった。

彼の結晶育成の方法は「結晶育成中の結晶の表面積と原料の供給量との比は常に一定であるべきだ。」と言うのが基本になっていた。その基本から供給量は時間の二乗に比例することが引き出され、電気分解の場合、電流  $I$  は時間  $t$  の二乗に比例して増加させなければならないことが以下の式のように示された。 $c$  は定数である。

$$I = c t^2$$

この彼の主張するところが理解できたことは今回のフランス出張の最大の成果であった。実際この方法で巨大な単結晶も得られたし、私の方法にも応用して、今までに得られなかった良質な結晶も得られる様になったこと、さらにこの方法の応用で従来の方法で得た結晶とは外観が全く異なった結晶も得られた。

たった三ヶ月の短い間で、自炊しながら、土曜日は掃除洗濯をしてから、日曜日にパリの美術館巡りをしたり、実験室にでかけたりと忙しくて楽しい日々だった。

帰国して、直ぐに姫工大への移転手続きに追われ、第3期の研究期間を二年間残して、翌四月から姫工大理学部に移った。電総研では有機磁性体の勉強ができなかったのが、丁度良い機会が巡ってきた。東大物性研には有機磁性体を研究している友人も居たので、落ち着いて勉強できた。さらに、新しい助教授が有機磁性体の研究を進めたいとの希望があったので環境には恵まれた。

姫工大での研究と勉強を重ねた結果、私が東大の大学院時代に描いていた、「分子構造とその分子物性との相関、その分子が構成する結晶構造とその結晶の物性との相関の体系化」がまとめられると自信がついた。定年後、「有機電子物性」を培風館から出版することができた。さらに自費出版ではあるが娘の援助で「有機金属・有機超伝導を中心にした有機電荷移動錯体の結晶育成」も出版できた。

さて、電総研での次世代産業基盤技術研究開発制度のテーマの一つ、「導電性高分子材料の研究」も無事終了して、これまで歴代の研究テーマの中でも、非常に多くの論文を発表したとの噂を聞いている。多分、電総研のこのテーマに関わった研究者は表彰されたことでしょう。

電総研での研究活動を振り返って見た。研究への多くの教訓を私に与えてくれ、指導された

先輩にも恵まれ、多くの研究者、職員の多大な協力と物性研究者の方々からの物性に関する豊富な教育を受けることができた。特に次世代の有機金属研究の火をつけられた企画室長、物理関係の方々との協同研究に関して、斎藤室長が、研究が終了するまでの私の身分の保証を確約されたこと、研究については石黒部長が全面的にバックアップされたことで私の本領を十分に発揮できたと思う。皆様に心から感謝いたします。

この研究を通して、苦しかったことも今となっては楽しい良い思い出になった。また楽（らく）をして良い思いはできないことがよくわかった。

## 著者略歴

### 1. 氏名

安西 弘行  
Anzai Hiroyuki

### 2. 生年月日

1933（昭和8年）年 3月 16日

### 3. 勤務先

無職

### 4. 略歴

1964年 3月 東京大学大学院化学系化学研究科博士課程修了  
同年 同月 理学博士の学位取得  
同年 4月 通商産業省工業技術院電子技術総合研究所入所  
1990年 4月 兵庫県立姫路工業大学理学部物質科学科教授  
1996年 4月 兵庫県立姫路工業大学附属高等学校校長併任  
1998年 3月 同大学及び同大学高等学校定年退職

### 5. 専門

有機化学  
有機電子物性  
結晶成長

### 6. 受賞

1980年 科学技術庁長官賞受賞

### 7. 主な著書

実験化学講座 12巻「物質の機能性」 共著 丸善(1993)  
大学洋上セミナー 3巻「アジア・太平洋の人と暮らし」 共著 南窓社(1993)  
高性能・高機能繊維 共著 (株)シーエムシー(1988)  
先端材料応用辞典 共著 産業調査会辞典出版センター(1990)  
有機電子物性 共著 培風館(2001)  
有機電荷移動錯体の結晶育成 化学同人 (2011)

8. 趣味

写真撮影、散歩、映画・音楽・美術鑑賞、釣り、動物園・水族館・植物園での  
動植物撮影・鑑賞、その他

受理日：2016年11月7日