

若い時の留学の勧め



筆者がポスドクで行なったメスバウアー分光によるスピנקロスオーバー現象の研究でお世話になった Philipp Gütllich 教授が本年 9 月 9 日に 88 歳でお亡くなりになりました。長年心臓の不調と格闘されていましたが、ご逝去とはまことに残念です。私とは 5 歳しか違わず、ファーストネームで呼び合い、家族ぐるみのお付き合いが半世紀近く続いていますので、寂しい限りです。ご冥福を心よりお祈りいたします。Gütllich 教授は私の留学後に幾度となく来日され、阪大熱学センターでも講演され、各地の大学や研究所を訪問され、メスバウアー効果の応用に関する国際会議(京都, 1978), 錯体化学討論会(茨城, 1989), 分子磁性国際会議(大阪, 1996)にも出席されました。若い時に留学を経験した者として、この機会に Gütllich 教授のお人柄と留学の重要性を述べてみたいと思います。

1968 年に学位を得た後、これから何を研究しようかと模索し、たどり着いたのが『電子が直接的に関与する相転移現象の研究』であり、これがライフワークとなりました。まず取り組んだのがスピנקロスオーバー現象で、スピנקロスオーバー鉄錯体 $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ と $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCSe})_2]$ の熱容量測定と赤外線吸収スペクトルの温度変化に基づいた研究を行い、非常に大きなエントロピー変化を伴った相転移現象を見つけました。これを説明するためには、電子系からの寄与だけではだめで、電子系と格子系の強力なカップリングがスピנקロスオーバー現象の本質であることを明らかにしました。スピנקロスオーバー転移がエントロピー駆動型であることを熱力学の立場から明らかにし、1974 年に本論文を発表しました[1]。

スピנקロスオーバー現象をミクロな立場からも研究してみたく思い、 ^{57}Fe 核のメスバウアー分光を用いる研究に取りかかることを計画しました。西ドイツのアレキサンダー・フォン・フンボルト財団の博士研究員に応募したところ、運よく採択されました。当初はニュールンベルクのエアランゲン大学に居られた Edgar König 講師の研究室に留学する予定でしたが、留学間際になって König さん側に不都合が生じ、留学できなくなりました。途方に暮れていた折、フンボルト財団の留學生選考委員会の委員をされていたダルムシュタット工科大学の Alarich Weiss 教授から、「私の大学にメスバウアー分光をされている Gütllich さんという方が居られるので、よかったら紹介します」との連絡があり、お受けすることになりました。私はメスバウアー分光に関してはまったくの素人でしたので、佐野博敏著『メスバウアー分光学: その化学への応用』講談社サイエンティフィック(1972)を携えて、1974 年 4 月に当時の西ドイツに出発しました。留学当時 Gütllich さんは教授に昇進された直後の若い研究者で、私が同教授の下での外国人ポスドクの第 1 号でした。メスバウアー分光の化学への応用も模索されていましたが、スピנקロスオーバーの研究はされておられませんでした。私が持ち込んだスピנקロスオーバーに関する研究テーマ (i) スピנקロスオーバー錯体 $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{X}$ の結晶溶媒 (X) 依存性と (ii) 非磁性錯体 $[\text{Zn}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2$ との固溶体 $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$ におけるスピנקロスオーバー挙動に大変興味を示されました。私も若かったので、メスバウアー分光器の操作にもすばやく慣れ、順調な共同研究が展開されまし

た。留学時の研究成果は 1976 年と 1977 年に *Chemical Physics* 誌に論文として公表しました[2,3]。Gütlich 教授は、私が帰国後もメスバウアー分光によるスピנקロスオーバーの研究を精力的に展開され、スピנקロスオーバー研究の大家とられました。2004 年には Springer 社の *Topics in Current Chemistry* シリーズの 3 分冊(233, 234, 235)を、“Spin Crossover in Transition Metal Compounds”として Harold A. Goodwin 教授と共に編纂され、スピנקロスオーバーに関する広い分野の研究者による解説が集約され、バイブル的書物となっています[4]。

Gütlich 教授は誰もが認めるスピנקロスオーバー研究の重鎮ですが、大変紳士的な方で、講演をされる際は必ず私達の初期の研究に言及され、『1974 年の熱測定に基づく論文[1]は、スピנקロスオーバー転移がエントロピー駆動であるという基本的な概念を確立した研究で、スピנקロスオーバー現象の理解の発展において最も重要な発見の一つと認識されている。この研究はスピנקロスオーバー関連の論文において最も頻繁に広く引用されている』、『(私がポスドク時代に行なった)メスバウアー分光に基づく研究[2,3]は、スピנקロスオーバー研究のマイルストーンとして認識されている』などと紹介され、大変光栄なことでした。

2002 年 10 月にスペインのバレンシアで、第 8 回分子磁性国際会議 (ICMM-2002) が開催されました。名誉なことに Plenary Speaker の一人に選ばれました。日本人の Plenary Speaker は 2 名でしたが、もうおひと方は著名な十倉好紀先生でした。International Advisory Board に加わっておられた Gütlich 教授らが、私を特別講演の候補者にご推挙くださったとのことで、四半世紀前のポスドク時代の共同研究のご縁を感謝したものです。

2014 年 11 月にブタペストで開催されたメスバウアー分光シンポジウムで、Gütlich 教授が招待講演をされました。演題は『マインツ大学におけるスピנקロスオーバー研究の 40 年:ハイライト・特徴・今後の展望』でした(註:Gütlich 教授は私がポスドク滞在中にダルムシュタット工科大学からマインツ大学に移籍され、研究室全員も移動しました)。ハイライトの一つとして、ピコリルアミン錯体のスピנקロスオーバーにおける鉄原子の亜鉛原子による希釈効果を紹介されたそうです。これは Gütlich 教授の精力的なスピנקロスオーバー現象研究の端緒となったものであり、私が留学時に手がけた思い出深い研究です。バンケットで Gütlich 教授は組織委員長から特別なラベルが貼られたワインのボトルをプレゼントされ、驚かれたそうです。Gütlich 教授への事前の相談は無く、組織委員会が独自の判断で講演原稿スライドの中から図柄を選んでラベルを作製したそうですが、その図柄は私がポスドク研究で行なった 1976 年の論文で用いた図だったのです。Gütlich 教授は組織委員長のスマートなもてなしと見事な選択に感動され、『あなたの研究がワインボトルのラベルになり、おめでとう』と、ワインボトルの写真を添えたメールを送ってくださいました。ポスドクでの研究成果が 38 年経ってからも脚光を浴びたことを嬉しく思いました。ワインはどんな味がしたのでしょうか。



せっかく留学するのなら、その国の生活・文化を少しでも多く学びたいとの思いから、フンボルト財団にお願いして2ヶ月の語学研修を4ヶ月に延ばしてもらいました。フンボルト財団の対応は何事においても柔軟で、一度ポスドクに採用されると生涯フンボルトファミリーの一員となり、折に触れて活動報告などの情報が寄せられます。語学研修期間を延長していただいたので、ご恩に報いるべく、Alarich Weiss 教授と Helmut Witte 教授共著の本“Magnetochimie: Grundlagen und Anwendungen” Verlag Chemie, Weinheim, pp. 281 (1973)を翻訳し、1980年に『磁気化学—基礎と応用』の題名でみすず書房から出版してもらいました[5]。常磁性に主力を置いた磁性の書物が多い中で、反磁性にも詳しい記述があるのが特徴です。

熱力学とは異なる分光学の分野でポスドク修行ができたことで、多くの知己を得て共同研究に道を開く原動力となり、その後の研究の幅を大きく広げることにつながりました。異なる分野への留学を快く認めてくださった恩師の関 集三先生には心より感謝しております。

米国 *Chemical Reviews* 誌の編集顧問をされておられた岩村 秀先生から投稿のお勧めを受け、中野元裕さんと宮崎裕司さんの協力を得て論文“Calorimetric Investigation of Phase Transitions Occurring in Molecule-Based Magnets”を書きました。2006年に56頁の総説として出版されました[6]。この論文を、長年にわたってご指導いただいた関 集三先生の卒寿のお祝いとして献呈の辞を記したところ、先生には大変喜んでいただきました。*Chemical Reviews* 誌では出版後5年を目安に、その後の発展を最新情報に更新する機会が与えられています。2006年版の論文では取り上げなかった有機伝導体関連の研究を中澤康浩さんにまとめていただき追加し、2013年に Update 論文として82頁の総説を出版しました[7]。ライフワークとして取り組んだ『電子が直接的に関与する相転移現象の研究』のまとめとして、2007年に朝倉書店から朝倉化学大系第10巻『相転移の分子熱力学』を出版できたのは望外の幸でした[8]。

昨今の教育研究現場を勘案すると、若い世代の人が拠点を長期間離れて留学するのはとても困難になっている様に見受けられます。また情報技術の発達で、わざわざ外国にまで出向かなくてもよいとの風潮も見受けられます。しかし感受性の強い若い時に、世界の人々と異文化に触れることは計り知れないメリットがあります。若い助手の時代に 1 年 10 ヶ月にわたって留学の機会を得たことを深く感謝しています。若い方々はぜひ留学の機会を得て羽ばたいてください。

(徂徠道夫)

- [1] M. Sorai and S. Seki, *J. Phys. Chem. Solids*, **35**, 555–570 (1974).
- [2] M. Sorai, J. Ensling, and P. Gülich, *Chem. Phys.*, **18**, 199–209 (1976).
- [3] M. Sorai, J. Ensling, K. M. Hasselbach, and P. Gülich, *Chem. Phys.*, **20**, 197–208 (1977).
- [4] *Topics in Current Chemistry*, Springer, Heidelberg, Berlin (2004): “Spin Crossover in Transition Metal Compounds”, 3 Volumes (233, 234, 235), P. Gülich and H. A. Goodwin (Editors).
- [5] “Magnetochemie: Grundlagen und Anwendungen”, A. Weiss und H. Witte, Verlag Chemie, Weinheim (1973) pp. 281. 『磁気化学－基礎と応用』徂徠道夫訳, みすず書房(1980).
- [6] “Calorimetric Investigation of Phase Transitions Occurring in Molecule-Based Magnets”, M. Sorai, M. Nakano, and Y. Miyazaki, *Chem. Rev.*, **106**, 976–1031 (2006).
- [7] “Update 1 of: Calorimetric Investigation of Phase Transitions Occurring in Molecule-Based Magnets”, M. Sorai, Y. Nakazawa, M. Nakano, and Y. Miyazaki, *Chem. Rev.*, **113**, PR41–PR122 (2013).
- [8] 『相転移の分子熱力学』徂徠道夫, 朝倉化学大系, 第 10 巻, 朝倉書店, pp.264 (2007).