

まえがき

筆者は40年余りにわたって材料の研究に関わってきた。扱ってきたものもっぱら無機材料であり、中でも酸化物が主要な研究対象であった。また材料の機能という点では、超伝導に興味を持った。そのため、研究人生のかなりの部分は、新しい超伝導体の探索に充てられることになった。物質・材料の研究開発を進めていくためには、様々な基礎的学問が必要となる。化学の立場からの筆者の経験に照らしていえば、特に重要と思われるのが結晶化学と相平衡であり、それらが本書の主要なテーマである。

筆者の空間把握能力はお世辞にも高いとはいえない。そのため、物質・材料の研究を始めたとき、最初の難問は複雑な結晶構造をいかに理解し解釈するかということであった。本書でも議論するスピネルの構造模型が当時の職場にあったが、それを見るたびに絶望的な気分になったことを覚えている。その頃はパソコンのようなものではなく、結晶構造を任意の方向から眺めたり、スライスしたり、断面を見たりといったことはおよそ不可能であった。3次元の構造を体験するためには、ボールに穴をあけスティックでつないで模型を造るほかなく、スピネルのような複雑な構造についてそれを行うことは大変な作業であった。そして、残念なことに、手間暇かけて作られた構造模型を長い時間眺めていても、スピネル構造が理解できたというところには到底至らなかったのである。自分が扱っている物質の構造を、本当はよく理解できていないという状況はかなり長い間続いた。そのことが当時の自分の研究の幅を狭めたという思いが今でもある。本書はある面で、このような筆者の反省の上に書かれたものである。

筆者が結晶構造でつまづいたのは基本的な準備を怠ったためである。その愚を繰り返さず、結晶構造を系統的かつ効率的に理解していくためには、背後にある学理を学ばなければならない。ここでいう学理とは、球をできる限りコンパクトに積み上げる方法(最密充填)であるとか、八面体を互いに連結していく方法などというものであって、決して難しい理論を意味するわけではない。しかし、そのような学理を知っているのと知らないのとでは、結晶構造の理解に

において大きな差がつく。そしてそれは結晶化学という学問をベースとして支えているものにほかならない。

筆者の専門は合成であり、通常の合成に加えて、高圧合成やソフト化学合成の経験もある。前述の結晶化学は、合成の結果何ができたかを知るのに有力であるばかりでなく、次に何に挑戦すべきかというアイデアを与えてくれる。一方、相平衡の概念はもっと直接的に合成のプロセスに関わってくる。筆者は初めての物質を合成する場合には、関係する相図を手元に置くことを半ば習慣としてきた。それによって、合成の過程で起こっていることが把握でき、トラブルへの対処も的確に行えるからである。例えば、不純物が混入して純粋な物質が得られない原因は、反応速度が遅く平衡に達しないためかもしれないし、出発原料の不備によって組成にずれが生じているためかもしれない。相平衡に関する知識は、このような場面における対処を容易にする。相平衡の十全な理解は、高品質の試料を合成するための有力な後ろ盾となるのである。物質・材料の研究開発において、結晶化学と相平衡は極めて重要な基盤である。本書の主要なテーマとしてこの2つを選んだ所以である。

本書に掲載した結晶構造の図はすべて、結晶構造、電子・核密度、結晶外形の可視化プログラムである VESTA [K. Momma and F. Izumi, "VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data," J. Appl. Crystallogr., **44**, 1272-1276 (2011)] によって描かれた。ここに記して、開発者に謝意を表す。また、結晶構造データはそのほとんどを、物質・材料研究機構、物質・材料データベース (MatNavi) より取得した。

本書では、温度の単位として、絶対温度(K)とセルシウス温度(°C)の両方が用いられている。前者に統一することも考えたが、後者による文献も多く、例えば、図の中の 1000°C を 1273 (正確には 1273.15) K とするのは煩雑であったためである。セルシウス温度に 273.15 を加えることで、絶対温度への換算ができる。

物質・材料研究機構の松井良夫博士にはビスマス系超伝導体の電子顕微鏡写真を提供していただいた。また、第8章「ソフト化学法による準安定酸化物の合成」については、物質・材料研究機構、佐々木高義フェローに貴重な示唆をいただいた。また氏にはナノシートの原子間力顕微鏡写真も提供していただいた。お二人に謝意を表す。最後に、本書の執筆を勧めていただくとともに、

様々な助言，励ましをいただいた，東京大学大学院理学系研究科 藤森淳教授と，内田老鶴圃 内田学氏に感謝を申し上げます。

2018年8月

室町 英治