

Scientific
Methods
in
Photocatalysis

大谷文章著



光触媒標準研究法

研究に役立つ基礎知識と
ノウハウが一冊に

原理や基礎知識と著者の経験に基づく
ノウハウを総合的に整理。専門用語の定義や
その使い方にも細心の注意を払い、
理解を深めるために図版も工夫した。
光触媒の研究者以外でも、なるほど! と思う話題がいっぱい。

《復刻版》

光触媒標準研究法

大谷文章 著



R 〈日本複写権センター委託出版物〉

本書の全部または一部を無断で複写複製（コピー）することは、著作権法上での例外を除き、禁じられています。本書からの複写を希望される場合は、日本複写権センター（03-3401-2382）にご連絡ください。

いっしょに研究をしてきた、あるいは、これからいっしょに研究をする仲間たちへ

はじめに

この本を書くことになった経緯を簡単に記しておきたい。

昨年（2003年10月）「光触媒のしくみがわかる本」を技術評論社から上梓した。これは、光触媒の応用例やしくみを、一般の読者を念頭において平易に解説することをめざしたものである。「イラスト・図解」というシリーズの一冊ということもあり、原稿を執筆するにあたっては、予備知識のない読者にもわかるようにくふうした¹。ただ、説明のために、たとえや強引なイメージを多用すると、科学としてはまちがいになってしまったり、逆に読者に誤解をあたえることになってしまうおそれもある。このため、執筆に際して、初心者向けの本とはいえ逆に基礎的なところを復習、確認することも多かった。研究室のメンバーには全員この本をプレゼントし、また、2004年度にはこの本をつかって大学院の講義²もおこなっている。しかし、もともとは初心者向けに書いた本だから、



図 i 光触媒に関連する書籍の一部（中央が著者の前著）

¹ つもりである……が、「ことばはやさしいけど、かなり専門的な本ですね」と言われることが多い。

² 北海道大学大学院地球環境科学研究科物質環境科学専攻 2004年度前期開設講義「表面分子動態特論II」。1999-2003年度は、2003年3月に定年退官された佐藤真理（しんり）助教授と隔年交替で担当していた。内容はすべて研究室のウェブページに掲載されている。今年度分は「http://pcat.cat.hokudai.ac.jp/class/sd2_2004/」。



図 ii 大谷研の集合写真

2004年8月27日現在, 総勢21名.

光触媒や関連した分野で研究する大学院生や企業の研究者の方にとっては, 復習という意味をのぞくと, 自分のやった研究に関連して光触媒を考えるときにはこの本はもの足りないかもしれない. そういう意味で, この本が出版された当初から, 読者のターゲットをもうすこしぼり, 光触媒の研究者あるいは研究を始めようとする人にとって, 本当に役に立つ本を書いてみたいという思いが強かった³.

「光触媒」という看板を掲げている研究室⁴は, 今でこそたくさんあるが, 10年ほど前には, かぞえるほどしかなかった. これは, 光触媒の研究者がすくないという意味ではなく, 触媒化学, 電気化学, あるいは光化学や表面化学といったそれぞれべつの確立された分野の研究室のなかで, 光触媒が研究されてき

³ そんな時間がとれるのかということは抜きにしての話.

⁴ Google で「光触媒 研究室」で検索すると, 約 10,000 件ヒットした. 著者の研究室は 33 位 (2004年8月8日現在).

たということである。著者も 1981 年に光触媒の研究をはじめたときには、放射線化学/光化学の研究室の大学院生であった。現在でも、光触媒の研究成果のほとんどはこれらの学会（あるいは日本化学会）で発表されており、現在、日本には「光触媒学会」という組織はない⁵。いろいろな分野の研究室で光触媒を研究してきた研究者が、独立して自分の研究室をもちはじめたのが 10 年くらい前である。おなじくらいの時期に企業においても光触媒を研究する部署ができはじめたといってよい。ようやく「光触媒の研究室」で光触媒が研究されはじめたということになる。もともと光触媒がいろいろな分野の研究室で研究がされてきたことから容易に想像できるように、研究につかわれる測定や解析手法は多岐にわたる。「ハンドブック」と称されるような本にそれらがまとまっていれば、研究者にとって便利である。実際に電気化学や触媒化学、光化学の各分野にはこのようなハンドブックが多数存在し、そのなかには光触媒に関する部分も多数ふくまれているが、光触媒だけについてまとめられた本はない。い



図 iii 著者の居室から東側を見る。放牧されている牛の群れが見える。

⁵ 「光触媒」ということばが入った名前の団体はいくつかあるが、いずれも学会ではない。

っぽう、光触媒についてたくさんの研究者がそれぞれ自分の得意分野のトピックスを解説したものをまとめた本は何冊か出版されている。著者も分担して執筆してきたし、現在も執筆中であるが、この種の本のこれまでの編集方針は、トピックス中心であり、測定や解析方法を中心にした「光触媒研究法」や「光触媒実験ハンドブック」に相当する書籍はまだ出版されていない。

昨年「光触媒のしくみがわかる本」を執筆中に、技術教育出版社の真勢正英氏から光触媒に関する本の執筆依頼があった。提案のあった本の内容・構成とはちがっていたが、上記のようなことをお話したところ、東京図書の須藤静雄氏を紹介していただき、真勢氏の当初の予定とはまったくべつの企画として出版されることで話がまとまった。執筆をはじめたのが昨年11月で、すでに半年以上経過している。弁解ではないが、脱稿が遅れているのは、著者が遅筆であることのほかに、できればこれも書きのこしておきたいということが執筆中に次々と現れたことと、基礎的なところについて書かれた本を参照すると、意外にも多くのまちがいを見つけてしまったからである。執筆にかかる前に「後で削るより、書き足すように」と須藤氏に注意されていたにもかかわらず、さいしょから内容がふくらんでしまったのである。それと同時に、光触媒の研究にかかわる実験や測定の手法が非常にひろい範囲にあることを思い知らされた。こんな調子で、著者が脱稿予定をのばしのばしするのを許していただいた須藤氏にこころより感謝するとともに、さいしょに本を執筆する機会をあたえてくださった真勢正英氏にお礼を申しあげる。

読んでいただければわかると思うが、わかりきったことやお節介と思われるようなものもふくめてたくさんの図や写真を入れるようにした。これによって、読者の方々が読みやすくなったとすれば、著者のよろこびであるが、それは、博士論文の指導を受けた鍵谷勤博士（京都大学名誉教授）の教えである「原稿1ページに1つは図・表、あるいは式を入れること」を守ってのことであることを記しておく。

2004年9月

京都から移り住んで8年目の札幌。草をはむ牛が見える窓辺にて

目次

はじめに iv

第 **0** 章 1

光触媒研究の技術——序にかえて

Section 1 科学研究における技術2

1-1 光触媒の研究室にて 2

何を伝えるのか

1-2 実験データと結果 3

データと「結果」／どうやって伝えるのか／雑誌会／登頂の真偽
と実験データ／知的生産の技術／データマイニング

1-3 光触媒の実験技術 11

「光触媒」をはじめたころ／研究と技術——ガスクロマトグラフィー／研究と技術——クロマトグラフィーのピークと結果の予測／研究と技術——メリーゴーランド／研究と技術——水銀灯冷却装置／水銀灯の発熱量をもとめる／研究と技術——攪拌装置／パブリック／実験ノート

Section 2 この本のねらい29

2-1 研究技術の解説書 29

実験ハンドブック／この本のめざすところ／神は細部に宿るか／この本を読む方々へ

光触媒反応の操作と解析

Section 1 光触媒反応の概要	36
1-1 光触媒反応の基礎	36
この本を読むのに最低限知っておいてほしいこと／「光触媒反 応」および「光触媒」という用語の定義	
1-2 光触媒反応の原理	41
固体の電気伝導性による分類と半導体／固体の電子エネルギー構 造／半導体の光吸収と電子-正孔／電子-正孔と酸化還元	
1-3 光触媒反応の特徴と化学プロセス	46
光触媒反応の特徴／励起電子の反応／正孔の反応	
1-4 光触媒反応の速度：光触媒活性	51
光触媒活性／量子収率／反応速度	
Section 2 光触媒反応の実験	55
2-1 光触媒の準備	55
光触媒の入手／触媒学会参照酸化チタン／粉末の前処理／■実 例：光触媒反応による有機化合物除去／金属の担持／光析出法 (photodeposition)／■実例：光析出法による塩化白金酸からの白 金の担持／含浸-水素還元法 (impregnation-hydrogen reduc- tion)／回転式電気炉／流量計による制御／■実例：含浸-水素還元 法による白金の担持／混練法 (mechanical mixing)／コロイド塩 析法／■実例：コロイド塩析法による白金微粒子の担持	
2-2 固定化光触媒	75
光触媒の固定化／ウェットプロセスとドライプロセス／コーティ ング液とその調製／■実例：スラリー状コーティング液の調製／ 基板の前処理／器具によるコーティング／引きあげ法による薄膜	

のコーティング／引きあげ装置／自動運転型の引きあげ装置／コーティング後の熱処理／スピコーティング／ドライプロセスによる透明薄膜調製法／透明膜の膜厚測定法／不透明膜／グラスファイバークロスへの担持

2-3 反応系の設計と準備 96

条件の選択／光源の選択／波長の選択——回折格子分光器／波長と強度の選択——光学フィルター／反応容器

2-4 標準的な実験操作例 114

標準的な光触媒の実験／メタノールの脱水素反応／■実例：白金担持光触媒によるメタノールの脱水素反応／酢酸の酸化分解反応／■実例：酸素存在下水溶液中の酢酸の酸化分解反応／銀塩水溶液の光触媒反応／■実例：銀塩水溶液からの酸素発生・銀析出反応／光触媒反応によるピペコリン酸の合成／■実例：白金担持光触媒による L-リシンからのピペコリン酸合成／空気中のアセトアルデヒドの酸化分解／■実例：アセトアルデヒドの気相光触媒分解反応

Section 3 光触媒反応の化学分析 126

3-1 化学分析が解析の第一歩 126

3-2 定性分析——反応生成物の同定 127

定性分析と同定／同定とはどういうことか／有機化学における化学物質の同定／融点／沸点測定／■実例：元素分析値と融点の表示／ミリマス利用／■実例：ミリマスによる解析／同定のための単離／クロマトグラフィー／クロマトグラフィーによる化学物質の推定／重ね打ちによるピークの確認／薄層クロマトグラフィー (TLC)／■実例：TLCによる分析

3-3 定量分析 136

定性分析と定量分析／採取分析・その場分析・反応後分析／採取分析——クロマトグラフィー／ガスクロマトグラフィーによる無機ガス分析／大学院生との会話／ガスクロマトグラフィーによる C1 化合物の分析／ホルムアルデヒドの検出と定量／ガスクロマトグラフィーによる水溶液中の有機化合物の分析／低沸点有機化合物標準水溶液の調製／ガスクロマトグラフ質量分析器／GC-MS 分析のための試料前処理／■実例：GC-MS による $^{15}\text{NH}_3$ と

$^{14}\text{NH}_3$ の分別定量／高速液体クロマトグラフィー (HPLC)／
HPLC のカラムと移動相の交換／その場 (in situ) 分析／固定化
光触媒による色素の分解／反応後分析／全有機炭素量 (TOC)／
超親水化現象／接触角の測定／接触角測定結果の解析

Section 4 反応機構の解析	173
4-1 光触媒反応と暗反応	173
光反応・光触媒反応・暗反応	
4-2 光触媒反応の追跡	176
光触媒反応の速度／反応の量論の決定／経時変化／経時変化の解析と速度の算出／反応速度の解析／反応速度式／次数の決定／1次反応	
4-3 反応機構	187
光触媒反応と1次反応／素反応／反応速度定数とその意味／反応速度定数の温度依存性と活性化エネルギー／光触媒反応の活性化エネルギー／前指数項と頻度因子／定常状態近似による素反応式から反応速度式の導出／光触媒反応における2次反応／光触媒反応における律速段階／光触媒反応における吸着の役割／固体表面への化学物質の吸着／ラングミュア式による反応速度の解析——表面反応律速／ラングミュア-ヒンシェルウッド機構／光触媒反応速度式の再考	
4-4 反応機構と中間体	207
中間体 (原料) の特定と追跡／超高速レーザによる光触媒の励起初期過程の解析／反射赤外分光法による光触媒反応の解析／同位体をもちいる反応機構の解析／プローブ分子 (トラップ剤) あるいはスカベンジャーなどによる機構の解析	
Section 5 量子収率の測定と解析	215
5-1 光化学の立場から見た光触媒反応	215
光化学の第1法則と第2法則／電磁波と光／光量子 (光子)／光強度と光子数／光励起に必要なエネルギー	

5-2	光化学反応の効率	222
	量子収量・量子収率・量子効率／光触媒反応の量子収率／電流2倍効果／自動酸化型ラジカル連鎖反応／光子利用率（みかけの量子収率）／量子収率は標準データか	
5-3	量子収率・光子利用率の測定	229
	光源のスペクトルと光量の測定／光源のスペクトル測定／パワー測定／化学光量計／■実例：トリオキサラト鉄(III)カリウム化学光量計／吸収光量の測定／作用スペクトル	

第 2 章

239

光触媒の構造特性・物性の分析と解析

Section 1	光触媒の構造特性・物性	240
1-1	光触媒の評価	240
	構造特性・物性／物理的と化学的	
1-2	構造特性・物性の分析と解析	241
	固体構造の評価／全体か一部なのか／バルクと表面／測定値における平均	
Section 2	物理的な特性——構造	246
2-1	比表面積測定の原理と実験	246
	比表面積／BET 式による解析／定容法（容量法）吸着量測定装置／定容法の吸着測定操作／吸着量データから比表面積の算出／流通法による比表面積測定／ガスクロマトグラフの改造による流通法吸着量測定装置の製作／■実例：流通法吸着測定	
2-2	X線回折による構造解析	264
	X線回折測定による結晶構造の解析／結晶構造／結晶面／消滅則	

<p>／高次の回折／X線回折パターンからえられる結晶構造以外の情報／X線源／X線回折パターンが 2θ である理由：ゴニオメータ ／粉末X線回折／■实例：酸化チタンの粉末X線回折パターンの測定／薄膜X線回折（小角入射）／結晶相の同定／標準試料との比較／酸化チタンの各結晶相の推定／結晶相の定量／■实例：アモルファス酸化チタン中のアナタース結晶の定量／結晶子の大きさ ／シェラー式の誘導／真の回折線幅（半値幅）のもとめ方／格子の不整ひずみによるピーク幅のひろがり</p>	
2-3 光吸収特性	295
<p>光吸収／吸光度とランバート・ベールの法則／光反射と散乱／相対拡散反射率の測定／光触媒による光吸収／光音響分光法(PAS)の原理／光音響スペクトルの測定と解析</p>	
2-4 走査型電子顕微鏡分析	306
<p>走査型電子顕微鏡 (SEM) の原理と特徴／SEM 分析によってわかること</p>	
2-5 透過型電子顕微鏡分析	309
<p>透過型電子顕微鏡 (TEM) の原理と特徴／TEM 分析試料の準備 ／■实例：粉末試料 TEM 観察の準備／TEM 分析によってわかること／電子回折による結晶構造の解析</p>	
2-6 粒径分布の測定	315
<p>粒径とは何か／1次粒子と2次粒子／粒径の測定法</p>	
2-7 ラマン分光法	319
<p>短距離秩序と長距離秩序／ラマン分光による酸化チタンの解析</p>	
Section 3 化学的な特性——反応性	322
3-1 組成と純度	322
<p>組成と純度／■实例：TiO₂ (B) 中のチタンおよびカリウム量の定量／原子吸光法による元素の含有量の測定／■实例：原子吸光法による光触媒上の銀の析出量の定量／選択的溶解による酸化チタン結晶含量の定量</p>	
3-2 熱分析 (Thermal Analysis)	331

	熱分析の概要／熱重量分析 (TG)／示差熱分析 (DTA)／DTA と TG データの解釈／示差走査熱量分析 (DSC)／■实例：DSC による酸化チタン中のアモルファス成分の定量	
3-3	X線光電子分光法 (XPS) ……………	336
	XPS の測定原理／XPS 測定-測定試料／帯電とその補正／定性と定量分析／深さ方向分析	
3-4	光触媒の結晶欠陥 ……………	342
	酸化チタンの結晶欠陥／酸化チタンの光化学還元／■实例：光化学反応による酸化チタンの還元／光化学還元量の意味	
3-5	光触媒表面の化学特性 ……………	347
	吸着特性／吸着量の測定／酸塩基特性	

第 3 章

351

光触媒の設計と調製

Section 1	光触媒活性を決定する因子 ……………	352
1-1	光触媒活性 ……………	352
	光触媒活性の定義／触媒活性／触媒と光触媒のちがひ——触媒化学の視点／光電流——電気化学の視点／半導体電極の光電流／スラリー電極／光電流は何を見ているのか／光触媒活性再考	
1-2	光触媒活性の支配因子 ……………	361
	光触媒活性の支配因子／内部因子と外部因子／主要な構造因子が光触媒活性にあたえる影響／表面積と結晶性のバランスと「反応電子数」／アナタースとルチル／作用スペクトル解析によるアナタースとルチルの活性比較／アナタース-ルチル混合結晶は高活性か／アモルファス酸化チタンの光触媒活性	
Section 2	主要因子の制御 ……………	376

2-1	組成	376
	光触媒の組成／d 電子の数／Scaife のプロット／不純物の制御／ 結晶欠陥	
2-2	光吸収	382
	基礎吸収／量子化学計算／バンド構造と状態密度	
2-3	結晶構造	387
	熱力学的および速度論的安定性／結晶のつくり分け／酸化チタン 結晶の多形／ルチルの結晶構造／共有の数／アナタースの結晶構 造／アナタース微結晶の形状／TiO ₆ 八面体構造の由来／ブルカイ トの結晶構造／■実例：MDL「Chime (チャイム)」による結晶 構造の3次元表示／■実例：「VICS」によるブルカイト結晶構造 中のTiO ₆ 八面体配列の解析／酸化チタン結晶のつくり分け	
2-4	表面積と粒径	408
	単分散粒子の比表面積と粒径	
Section 3 さまざまな光触媒調製法		411
3-1	金属酸化物	411
	気相・液相・固相法／加水分解-焼成法／チタンの低次化合物の 酸化／有機溶媒中での反応／固相法：金属窒化物の酸化／気相法	
3-2	金属硫化物	418
	金属酸化物とのちがい／金属硫化物ナノ粒子／サイズ選択的光エ ッチングによる金属カルコゲナイド粒子の粒径制御	
3-3	金属窒化物	422
	金属酸化物の窒化	

光触媒反応系の開発と成果の発表

Section 1 光触媒反応の応用	426
1-1 有機物の酸化分解	426
空気中の有機化合物の分解／酸化還元反応——光触媒反応の初期 反応／光触媒反応における酸素のはたらき／酸素の電子構造／ア クセプタとしての酸素／自動酸化反応 (autooxidation)／酸素供 給の制御／光触媒は万能か——反応の必要条件	
1-2 超親水化によるセルフクリーニング	438
超親水化現象	
1-3 水の分解	438
水の分解による水素と酸素の生成／本多-藤嶋効果と光触媒反応 ／逆反応の抑制／■実例：水の光触媒分解のための反応装置／エ ネルギー変換系としての水の分解	
1-4 有機合成反応	446
光触媒による有機合成反応／光触媒のメリットとデメリット／L- リシンを原料とする L-ピペコリン酸の合成／グリーンケミスト リー	
1-5 高活性光触媒の開発	452
ABO 式血液型による性格分類／アナタース・ルチル・アモルファス	
Section 2 光触媒反応研究の発表	454
2-1 光触媒関連の発表と論文	454
研究成果を発表する／光触媒研究のオリジナリティ	
2-2 学会発表	457
光触媒関連の学会発表／OHP と液晶プロジェクタ (LCD)／液晶	

プロジェクトとパソコンの接続／PowerPoint のつかい方のヒント／よい発表のためのヒント／ポスター発表		
2-3 学術論文	466	
学術論文の構成／題名 (Title)・著者 (Author(s))・概要/要旨 (Abstract/Summary)／緒言／実験／結果と考察 (Results and Discussion)／グラフによる結果の表示／最小 2 乗近似と相関係数／光触媒活性の議論／結論 (Conclusions)／文献・ノート・謝辞／英語の問題		
	おわりに	485
	索引	489

第 *0* 章

光触媒研究の技術
——序にかえて

Section 1 科学研究における技術

Section 2 この本のねらい

Section 1

科学研究における技術

1-1 光触媒の研究室にて

何を伝えるのか

わたしが教授になってじぶんの研究室をもったのが 1998 年の 9 月 1 日であるから、これを書いている時点でおよそ 6 年が経過したことになる。さいしょは 1 人だった

配属学生もだんだんと増え、2004 年 9 月現在、修士と博士課程をあわせて 14 名の大学院生と 4 名の研究員が在籍している。大谷研究室¹は「光触媒」の研究室と考えられており²、光触媒の研究をすることを希望して国内外からたくさんの方が来てくれる。わたしの仕事は、集まってくれた仲間に光触媒の研究をしてもらう環境をつくり、これまでに蓄積してきた知識と技術を伝える、ということになる。



図 0-1 大谷研教授室

義兄からもらった木彫の看板がかかっている。本当は、1985 年に助手になったときにももらったのだが、1998 年に教授になるまでは掲げることができなかった。

¹ 北海道大学触媒化学研究センター触媒機能設計部門触媒反応化学分野。触媒化学研究センターの前身は触媒研究所。センターの 9 つの分野は、4 つの大学院研究科（理学、工学、薬学、および、地球環境科学研究科）に属している。大谷研は、松島（龍夫）研、大澤（雅俊）研とともに地球環境科学研究科の協力講座（反応制御化学講座）で、大学院生はこの研究科の物質環境科学専攻に属する。この研究科は、2005 年度より環境科学院に改組の予定。

² 本人は、金属表面での分子の二次元配列の制御や、微粒子をつかう新規構造体の開発など、光触媒以外の研究も展開しているつもりなのだが……

では、具体的に何を伝えればいいのかのだろうか。

1-2 実験データと結果

データと「結果」

実験でも計算でも、研究の過程においてデータが生じる。ほとんどの場合、このデータそのものは「結果」ではない。このことを強調するために「生データ」とよぶこともある。データが、議論 (discussion) の対象となる「結果」になるためには、何らかの計算や変換などの処理が必要であり、そのためにはデータがえられた状況、条件を確認することも重要である。べつの見方をすると、化学の分野では、実験や計算をすればかならず何らかのデータは生じる。それが研究成果になるのか、テクニカルレポート (技術報告)³になるかは、データを解析して「結果」をえたかどうかによって決まる⁴。

教授になってからは、研究はしているが実験はほとんどやっていない⁵。じぶんで体験しない実験は、データだけを見ても考察できないことはよくわかっているものの、集中して実験をするだけの時間につくれない。そんな状況のなかで、スタッフや大学院生のデータをもとにディスカッションをしてみると、ど

³ 大学院生に説教 (これは死語か。20 世紀死語辞典編集委員会編「20 世紀死語辞典」太陽出版 (2000) にはのっていないが……) するとき、よくこの話をするのは、じぶんが先輩から聞かされたからであるが、実際にはどんな「技術報告」の雑誌があるかを著者は知らない。むしろ、「そんなことでは原著論文 (original paper) にならないよ」というほうが適切かもしれない。

⁴ えられたデータが、時間を費やして解析するのに値するかどうか、を判断することも重要だが、この見きわめがもっともむずかしいので、著者はほとんど直感でやっている。このため、後で口惜しい思いをすることもしばしばである。「あのデータはこんなことをしめしていたのか」と後悔することになる。

⁵ 研究はしている (つもりである) が、「その結果、一つの研究室を主宰する教授や研究所の部長などは、自分の研究をする余裕がまったくなくなり、もっぱら研究費の獲得のために奔走するほかなくなる。」(永田親義「独創を阻むもの」地人書館 (1994)) という指摘に冷や汗を流すことになる。2004 年度から国立大学が法人化し、ますます余裕はなくなっている。なげいてもしかたないので、じぶんで効率化して研究の時間をつくるしかない。

うやってその実験データがえられたのかをはっきりさせるのにずいぶん時間がかかることがある。どうやって実験し、どうやって実験データを取得し、どうやって「結果」に導いたのか、というあたりがわからないのである。装置や器具のつかい方、および実験方法については、だいたいマニュアル化して、研究室のウェブページに掲載されている⁶ (図 0-2) が、これは実験の手順だけの話である。信頼性の高いデータをとるにはどうしたらよいか、えられたデータをどう処理して「結果」とするか。さらに、この結果から何を導き出すのか、これが、研究の本質であると思われるが、このやり方を伝えることに特別のくふうをしてこなかったというのが本当のところである。



図 0-2 大谷研のオンラインマニュアルの表示画面

キーワードで検索して表示した状態。これを印刷することもできるが、『鮮度』に注意する必要がある。

⁶ おもな機器のつかい方、実験方法、あるいは研究室のルールなどがデータベース化されていて、検索も可能だが、頻繁に更新しないと利用されなくなることで、「ざっと」見るというのがむずかしいことが問題。通常、情報の鮮度と縦覧しやすさは反比例する。

4 第 0 章 光触媒研究の技術——序にかえて

どうやって伝えるのか

実際に大学院生といっしょに実験し、えられたデータを解析してみせる、ということができなくなった今、何をどうやって伝えればいいのかということが大きな問題となっている。著者のとまどいは、正直なところ「どうして伝わらないの」という焦りでもある。研究室でいっしょにやっている「うちにしぜんに伝わるだろう、という思い込みがあり、それがうまくいかないから、焦りとなるのである。「先輩から後輩へと受け継がれる研究室の伝統」のような表現⁸がよくつかわれるが、現代においてそれが本当に可能なのかを考えなおす必要があるように思われる。

著者が担当している大学院の講義のなかに、「分子環境学特論 I」⁹というのがある。これは、化学をベースにして環境とのかかわりを考えようというゼミ形式の講義である。光触媒の話はほとんど出てこないが、科学の研究とは何か、オリジナリティとは何か、学術論文を信用しすぎるな¹⁰、などをクイズをおりまぜて講義している¹¹。ところが、光触媒とは関係がない、という理由で、著者の研究室の大学院生でも受講しない者が出てくるので、ちゃんと受講するよ

⁷ 教官（国立大学法人化後は「教員」ということになった）がそう思っているだけかもしれないが……

⁸ マニュアルのようにこまかく書けば書くほど、内容が伝わらない、ということが起こる。むしろ、ここでいう伝統というのは、言葉にならないものかもしれないが、科学者としては、「ことばの裏を読む」とか「行間を読む」というような言い方をするには抵抗がある。

⁹ 内容はすべて研究室のウェブページに掲載されている。今年度分は「http://pcat.cat.hokudai.ac.jp/class/me1_2004/」。

¹⁰ 著者の学部と修士課程の指導教官である福井謙一氏は、「論文を読みすぎるな」とよく学生に言っていた、と聞いた（直接言われたことはないが……）。著者とはちがって本当の弟子である永田親義氏が、この話を書いている〔永田親義「独創を阻むもの」地人書館（1994）〕。

¹¹ たいがい、受講生の何人かが、どんな論文でも疑ってかかることに心理的な抵抗をしめす。じつは、それをのりこえたところが出発点なのだが…… 同様の指摘は、〔和田秀樹「<疑う力>の習慣術」PHP 新書（2004）〕にもある。どうしても疑えない人は、〔W. Broad, N. Wade 著・牧野賢治訳「背信の科学者たち」化学同人（1988）〕を読むことを推奨する。科学における不正についてはいろいろな本が出ているが、これは比較的初期のもので、この後同種の本が続々と出版された。ただ、おそらく原著のせいと思われるが、おなじ事実や項目が何度も言及されることがあり、ややくどさを感じさせる。

うにチェックする必要がある。もちろん受講したからといって、理解してもらえとはかぎらないので、ディスカッションのときに、講義の内容をもう一度説明することもある。伝える側の意識変革も重要である。

雑誌会

著者の研究室でも多くの大学の研究室とおなじように雑誌会を催している。ふるい時代の雑誌会では、その当時の新しい文献を探してきてそれを仲間に紹介するのが大きな目的であったのかもしれないが、今では各自がインターネット経由で最新の情報を入手できる時代である。したがって、雑誌会の発表のときにとくに重要である、としているのはトピックスそのものの「紹介」ではなく、どんな条件でどんな実験をし、データをどう処理して図や表がえられたか、という「分析」である。図や表でしめされた結果からどう結論したのか、ということもだいじであるが、そのもとになる「結果」の質について注目するようにしている。論文に書かれたデータをよく検討してみると、結論は実験をする前から決まっていた、それに合うように実験データをしめしているだけではないか、という疑いがかかる論文にもよく出くわすからである。また、著名な研究者が著者にふくまれている論文では、「この研究者が共著者だから内容にまちがいはないだろう」という心理がはたらいて¹²、もし論理的問題があったとしても見すごすことがある。

登頂の真偽と実験データ

「物理の散歩道」という有名なシリーズ本のなかに「登頂の真偽」という文がある¹³。誰かが山に登頂したということはどうやって証明するのか、という話から、研究における実験データのとりあつかいに展開している。研究室の主宰者として、メンバーがもってくる実験データに対して

「私は往々にして不確実な確保のもとに脚下数百メートルの岩壁をのぼる感

¹² 実際には、読者より先に、その雑誌の編集者にもはたらくものと思われる。

¹³ ログルギスト「物理の散歩道 第三」岩波書店（1966）

じを味わわされるわけである。これは自分でした実験だけを論文にしていたときには経験しなかった感じである。私が彼らを信用しないのではない。彼らがウソを言わぬことを私は堅く信じて疑わぬ。しかし、頂上誤認の可能性はいつも残っている」

と思うことには深い共感を覚える。同時に、カンチェンジュンガへの初登頂への疑義をかけられた登山家グレームを擁護したダグラス・フレッシュフィールドのことは「私は不必要に疑うよりも、むしろ誤りの危険を冒しても信じすぎるほうをえらぶ」にも、人間としての研究者のとるべき態度を考えさせられる¹⁴。しかし、単に怖がるだけではなく、頂上誤認をしないためにどうしたらいいのか、についてじぶんのもっているものを仲間に伝えることがだいじである。

ところで、登頂の問題そのものについても科学研究との対比でみると非常に興味深い問題である。たとえば、エベレスト（チョモランマ）の初登頂は、1953年5月29日の英国隊（エドモンド・ヒラリーとテンジン・ノルゲイ）ということになっている¹⁵。しかし、それをさかのぼること約30年、1924年にジョージ・マロリー¹⁶がアンドルー・アーバインとともに頂上をめざした。かれらは帰還しなかったが、1999年になって、マロリーの遺体が頂上から180メートルの地点で発見された。マロリーとアーバインが頂上に立ったかどうかは否定も肯定もできない。したがって、ヒラリーとテンジンが初登頂者として認識されているのは、「頂上に立ち、すくなくとも途中までは生きて帰ってきた」こと

¹⁴ 同様に、生化学者 A. セントジェルジーの「ただ一つの誤りを避ける道は、何もしないか、新しいことを避けることである。しかし、それはあらゆる種類の誤りのうちで、最も大きな誤りでもありうる」も重要な指摘である [永田親義「独創を阻むもの」地人書館(1994)]。

¹⁵ 2人のうちのどちらが先に頂上に達したのか、ということが問題にされたことがあったが、2人のうちでは「そのことには触れない」という約束があったようである。ちなみに、頂上での写真は、ヒラリーが撮ったテンジンのものだけが存在する [ジュディ&タシ・テンジン著・丸田浩、広川弓子訳「テンジン エベレスト登頂とシェルパ英雄伝」晶文社(2003)]。

¹⁶ 「そこに山（エベレスト）があるから……（Because it is there.）」ということばで有名。なお、この『it』は一般的な山ではなく、エベレストを指すという解釈が正しいとされている。

が登頂の定義であることをしめしている¹⁷。ある意味で科学もおなじである。研究をおこなって、これまでに報告されていない事実を見つけたとしても、それを黙っていれば、発見者にはなれないし、証拠をしめさなければ認められない。ちなみに、登頂を証明するにはどうすればよいのかという問題¹⁸は、実験科学において証明することに通じるものがある。

知的生産の技術

梅棹忠夫氏が1969年に書いた「知的生産の技術」¹⁹は今も売れているそうである²⁰。この本を知ったときに高校生であった私は、知的な生産を夢見て、毎日毎日B5カード（京大式カード）に書き込みをしていた。今もカードに書いた日記が残っている²¹。この本をふくめて、著者の書く文章にひらがなが多いのは「知的生産の技術」をよく「勉強」したためである。大学に入ってますます知的でなくなったためにカードの使用はやめてしまったが、今、この本をもう一度読みなおしてみると、とても20年以上前の本とは思えない新鮮さがある。この本のすごさは、研究方法の本質が「技術」であると喝破したところにある。研究成果は、単なるひらめきや精神力だけでは生まれえないという、今から考えれば当然のことを当代の大学者が言ったことが衝撃であったといえる。梅棹氏は、

¹⁷ ヒラリーも、マロリーの遺体発見のニュースについてもとめられたコメントのなかで「戻ってくることもだいじなことだったんだ」と語ったとされる。

¹⁸ 著者が講義でよく出題するクイズに、「登頂したことを科学的に証明するにはどうすればよいか」がある。そのときに参考にしめすのが、映画「カプリコン・1」（1977年・イギリス・火星への人類初着陸をNASAがでっちあげるというストーリー）である。他者による再現実験があったとしても、実験結果そのものについては、厳密な意味では証明のしようがない。

¹⁹ 梅棹忠夫「知的生産の技術」岩波新書（1969）

²⁰ 2004年7月24日現在、Amazon.comで売り上げランキングを見ると3,542位。ちなみにわたしの前著「光触媒のしくみがわかる本」技術評論社（2003）は102,096位。

²¹ 京大式カードを日記につかうのは、梅棹氏の提唱しているつかい方からはずれている。ほとんどの人が大量にカードを購入しながらつかいこなせなかったのは、このようにつかい方がまちがっているからであると、梅棹氏も指摘しているそうである（東谷暁「困ったときの情報整理」文春新書180（2001））。

「技術というものは、なんとなく人間性に反したもののようにかんがえられ、あるいはまた、ものごとの本質からはなれたことだとかんがえられているのである。『技術的』ということばは、しばしば、『枝葉末節』とか『表面的・非本質的』という意味をもふくめてもちいられる」

のが当時の現状であるとのべている。技術の重要性はどのような分野でもかわりないが、20年以上たった今でも、「技術」に対するまなざしが大きく変化したとは思えない。研究における技術については、つぎのようにのべている。

「ところが、どういうわけか、そのような研究生活における基礎的技術みたいなものは、研究者のあいだでも、意外に論議されることがないのである。ずっと高級な、それぞれの専門領域における特殊技術については、くりかえし議論がおこなわれ、本もたくさんある。ところが、もっとも一般的な、研究者ならだれでも身につけていなければならないような、共通の基礎技術みたいなものについては、かえってだれも関心をはらわないのである。そういうことを主題とした本もない」

また、大学については、

「しばしば、『大学は学問をおしえるところではない。学問のしかたをおしえるところだ』ということがいわれる。しかし、じっさいはやはり、大学においても、学問の方法をおしえるよりも、学問の成果をおしえるほうに熱心である」

大学で研究室を主宰し、大学院生をあずかる立場にあるものにとっては、どちらもきわめて重要な指摘である。



図 0-3 著者の蔵書

当時の蔵書印とともに 30 年前の日付がしるされている。

データマイニング

最近、このことばをふくむ本をよく目にする。何冊か読んでみると、かつての統計学の範疇のもののようにも思えるが、一見ばらばらなデータをうまく処理することによって、何かを引きだそうとする技術である。化学の実験では、1 mol の化学物質をつかえば、まったくおなじ分子が 6×10^{23} 個存在することになり、これは統計学的には無限大の数としてとりあつかうことができるため、データ処理に統計的な手法をもちいる機会はもちろん、実験データに対する統計的なとりあつかいを学ぶことはほとんどない。しかし、実際には反応が無限大の数の分子によって起こっても、ある条件における実験データの数そのものはすくない。理論的な裏づけのある実験データならば、経験的にどんなプロットをすればどんなことが引きだせるのかの見当がつくが、たとえば、何かの条件を変えておこなったときの光触媒反応の結果のような場合には、いったいどんなものが変数になっているのかさえはっきりしない場合が多い。そんなケースでは、やはり統計学的なとりあつかいが必要かと思うが、その手の解析はお目にかかったことがない。光触媒の活性についてのこの種の議論の重要性は説明をまたない。しかし、たとえば科学研究費補助金の計画調書²⁾に、データベースをつくって、そこから統計的手法にもとづく解析によって光触媒活性の本質をさぐる、などというようなテーマを書いても絶対に採択されない。この手の「技術」は学問や科学とは考えられておらず、価値が低いのである。また、実用的には、高価な装置を買うだけの研究申請に比べるとよっぽど実現可能性が高いと思われるが、やはり「おもしろみ」がない。愚痴はともかくとして、どんなに高価で最先端の機器を駆使しても、出てくるのは単なるデータであり、基礎的な裏づけのあるしっかりとしたデータ解析の技術がないかぎり「結果」にはなりえない。

²⁾ 科学研究費補助金は通称「科研費（かけんひ）」。計画調書とは、通常の意味では申請書のことだが、たとえ採択されても、かならず値切られるので、内定後に減額された予算で申請書を出しなおす（値切らなければ1回ですむのに……）。計画調書は、いじわるをしているのではないかと疑うほど、毎年毎年、分類や名称が変わったり、書式が微妙に変化する。だいたい、細かい枠内に書かせる手書き時代と変わらぬ形式そのものが信じがたい。

1-3 光触媒の実験技術

「光触媒」をはじめたころ

じぶんのやっていることが光触媒反応だときちんと認識していたかどうかは今となっては不明だが、1981年の4月13日に、酸化チタンを水に懸濁させて水銀灯の光を当てたのが、著者の光触媒の研究のスタートである²³。さいしょの実験では、たまたま研究室にあったメルク社²⁴製アナタース酸化チタンに白金黒と酸化ルテニウム(IV)をくわえ、メノウ乳鉢ですり混ぜて²⁵光触媒をつくっていた。そんな操作はそれまでやったことがなかったので、メノウ乳鉢の底に粉末が薄皮のように付着するのを不思議に感じたことを記憶している。溶液は、 6 N^{26} (SI単位では 6 mol dm^{-3})の水酸化ナトリウムである。この濃度の根拠はわからない²⁷。だいたいこの濃度が大変な高濃度で、 100 cm^3 に 20 g 以上の水酸化ナトリウムが入っているわけだから、調製²⁸するときにへたをすると沸騰する。メスフラスコをつかうのはあきらめて²⁹、サンプルビンで調製していた。どうやってバブリングしたのかは憶えていないが、ともかく気相をアルゴンで置換した後、高圧水銀灯の光を照射し、発生する水素をガスクロマ

²³ 実験ノートによれば、分析のためのガスクロマトグラフの調整はそれより前、4月8日から開始している。それまでも、ポルフィリンを光増感剤とする水素発生反応や、有機化合物の光反応は試したことがあるものの、それらは論文にはなっていない。

²⁴ Merck. 化学物質のハンドブックの草分けである「Merck Index」の会社である。

²⁵ これを英語で「bray」、触媒の世界では「混練法」ということを知るのはいづいぶん後になってからである。15分間混ぜたので、試料の名前は『T/R/P 15-1』となっている。

²⁶ 「ろくきてい」あるいは「ろっきてい」と読む。6規定であるが、現代では説明がある。

²⁷ この濃度での実験データが入っている発表論文は1報だけ〔西本清一、大谷文章、坂本章、鍵谷勤「硫酸チタン(IV)から調製した酸化チタン(IV)の光触媒活性」日本化学会誌、246-252(1984)〕だと思う。なぜか、単なる水よりこのほうが良いと信じていたのだが、実際にはあまり効果はないことが後になってわかった。

²⁸ 「ちょうせい」。対応する英語は「prepare/preparation」である。学生のときに原書の「preparation」を「準備」と訳して、「調製」になおされた記憶がある。分析化学では、溶液をつくる操作に対してつかう。触媒化学では、固体触媒をつくる操作が調製である。均一系の触媒(錯体触媒)では、調製ではなく、「合成(synthesis)」。初心者は「調整(adjustment)」と書きまちがうことが多い。

²⁹ 実際には少々濃度がちがっていても影響はない。

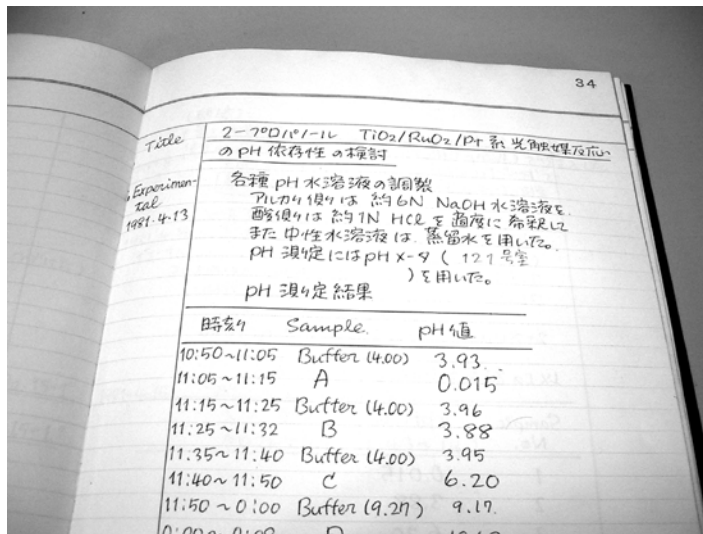


図0-4 光触媒に関するさいしょの実験 (1981年4月13日) のノート

当時の教室では帳簿の一種である「補助帳」を実験ノートとしていた。光触媒反応の前段階として、ガスクロマトグラフの調整などを行って、すでに33ページを費やしていることがわかる。

トグラフィー (GC) 分析した。その研究室³⁰では、気相の GC 分析は日常業務だったので、さいしょからガスタイトシリンジ³¹をつかっていた。ただし、レコーダはロットリングのペンをつかうタイプのもので、レコーダも台もそこらじゅうインクの赤いしみだらけである。夜中に、10本ほどの試験管の照射をはじめて下宿に帰り、翌朝³²に分析。データをまとめて、またメノウ乳鉢で光触媒をつくって、反応を仕込むという毎日だった。

³⁰ 京都大学工学部石油化学科鍵谷 (勤) 研究室 (当時の通称「7講座」)

³¹ 当時はテルモ製。現在は伊藤製作所 (OEM だったようである) 製。

³² 「昼前」もふくむ。水銀灯には、6畳一間の下宿でつかっていたオーディオ用のタイマーをつけたので、(万が一) 朝寝坊をしても平気である。

研究と技術——ガスクロマトグラフィー

GC の充填剤のつめ方、カラムの接続法、エージング、水素イオン化検出器の清掃法をはじめとして、チャートのピーク面積の求め方、重ねうちのやり方など GC 分析に関する技術やノウハウのほとんどは、当時の研究員だった荻田堯氏に教わった。ピーク面積の求め方³³など、今の大学院生に説明しようとしても、ペンレコーダそのものを見たことがないわけだから、通じないのは当然であるが、切りとっておもさを量るこのやり方は、ほかの場面でも応用のききそうな技術といえる。

有機化合物の水溶液を GC 分析する際には、ピークが長くすそを引く「テーリング」を起こしやすい。ピーク面積をはかるのは、上記のようにかなり面倒³⁴なことなので、できればピーク高さで検量線が直線になるようにしたいところである。そのためには、すべての打ち込みが一定のリズムでないといけない。シリンジの針を注入口に刺し、プランジャーを押し込む、という、たった 2 段階の操作だが、その速度とタイミングが一定でないと、ピークの幅が変わってしまう。楽をするには、技術が必要な時代であったともいえる。とくに液体試料を 10 mm³ のマイクロシリンジで打ち込むときには、プランジャーがきちんと調整されていないとスムーズに注入できない。何度も痛い失敗をした結果、プランジャーを曲げないようにする³⁵には、シリンジを両手であつかうことがいちばんであることがわかった。左手のてのひらと小指、薬指でサンプル瓶をもち、親指と人差し指でシリンジをもつ。押すときも引くときも、右手の親指、人差し指と中指でプランジャーを操作すると、プランジャーを曲げることはな

³³ チャートをコピーし、はさみでピークを切りとって分析天秤でおもさを量り、一定面積の紙片のおもさと比べる。コピーするのは、もとのチャートを残すため。切ってから、それがどの試料のものだったかわからなくなるからである。当時はまだ拡大コピーはなかったが、これを利用すれば精度は向上する。チャート上の線のどこを切るかで結果が変わるので「線のまんなかを切れ」と教わった。

³⁴ どこかの金持ちの研究室には「データ処理装置」とかいってピーク面積を測定できるものがあるらしい、ということは知っていた。

³⁵ ガイドレールつき、というのもあった（ある）が、ほとんど役にたたない。最近では、形状記憶合金製のプランジャーもあり、たしかに曲げにくい、「両手であつかう」ことにしないと、やはり曲げる人は曲げてくれる。

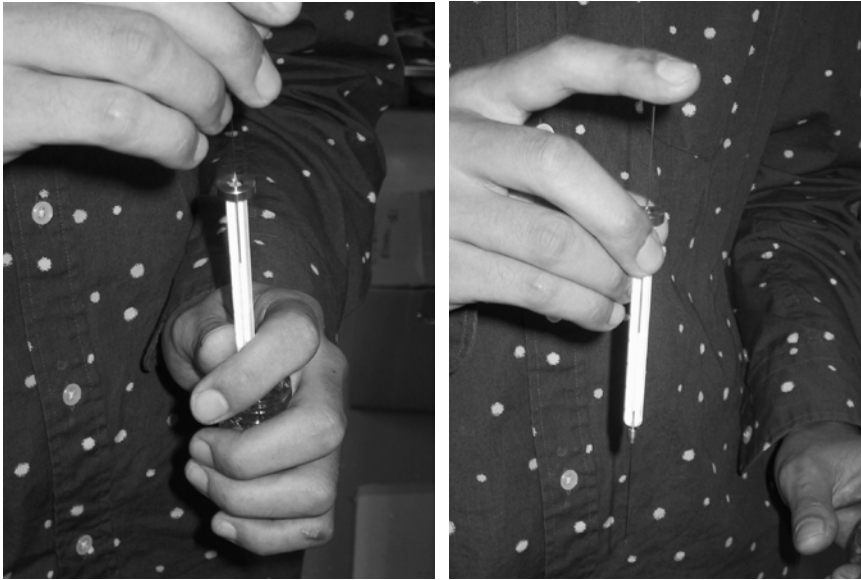


図0-5 プランジャーを曲げないためのマイクロシリンジのあつかい方

左のように両手であつかうと、曲げる確率はかなり低下する。右のような片手もちも、じぶんでプランジャーを修理できるか、十分に研究費を稼いで、「マイクロシリンジの5本や10本は屁でもない」クラスの人にかぎる。

くなる³⁶。

レコーダはデータ処理装置ではないから、保持時間もじぶんで目盛を読む。したがって、打ち込み前にペンがチャート紙の目盛（時間軸）ちょうどのところに来るように合わせ、ゼロ点調整つまみを動かしてペンを左右に手で動かし、ゼロ点に合わせる必要がある³⁷。レコーダの紙送りは歯車（ギア）がつか

³⁶ それでも曲げてしまったら、修正をためしてみるが、ほとんどの場合徒労に終わる。指の腹でさわって、曲がりを感じられなくなるまで修正する必要がある。どうしてもだめなときは、シリンジ本体を切りつめて短くすると、使用することも可能である。シリンジの「つば」は、切りとってからバーナーであぶり、水で急冷すれば、きれいにはずれるので、エポキシ系の接着剤でつけなおせばよい。

³⁷ 実物のレコーダなしに、こんなことをいくら説明してもわからない。

われているから、かならずバックラッシュ（余裕）がある。スイッチを入れたときに、すぐにチャート紙が動きはじめるようにバックラッシュも合わせておけ、と先輩に仕込まれた。こんなところは、今ならデータ処理装置が勝手にやってくれるわけで、それでもいいと思っているが、レンジ合わせをしないでもすむのは、実験教育上はよろしくない。

研究と技術——クロマトグラフィーのピークと結果の予測

GC でも高速液体クロマトグラフィー（HPLC）でも、レコーダで記録していた時代にはレンジ合わせが必要であった。ピークの高さや面積を測るにはできるだけ大きく、かつ「振りきれない」ことがだいじである。そのため、大きめ（減衰率なので数値は小さめ）のレンジでスタートし、レンジのつまみを右手でもちながら、ペンを凝視して、振りきれそうならレンジを変えるという操作が必要だった。振りきったら、打ち込みからやりなおしだからである。ピークの高さだけを問題にする場合には、ピークが出はじめてからレンジを変えてもかまわない³⁸。もっとも確実な方法は、どのくらいのピークが出るかを予想することである。予想とちがっていれば、「ひょっとして打ち込みミスかもしれない」「サンプルをまちがえたのかもしれない」というチェックができる。レコーダからデータ処理装置になったために、この

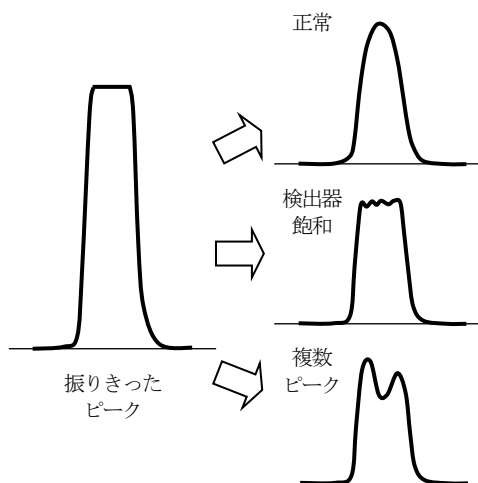


図0-6 振りきったピークをレンジを変えて確認する

³⁸ 慣れればピークの出はじめのペンの速度でだいたいピーク位置が「見える」。ただし、レンジを変えている途中でピークの頂上（トップ）が来たら失敗である。

「予想—確認プロセス」がなくなってしまった。データの質は向上したかもしれないが、研究の技術として質は低下している。

こんなわけだからレコーダの時代には、あるクロマトグラムで目的物質のピークが振りきれているということはありえなかった。データ処理装置なら、振りきっていても、レンジを変えて打ちだしをすることもできるし、高さや面積のデータは数値で表示されるので、ピークを確認しないままということも起こりうる。「複数のピークが重なっていないか」「試料量が多すぎて検出器が飽和していないか」など、クロマトグラフィーの基本を確認するため、著者の研究室では、どんな場合でもピークの頂上が記録されたものを残すように指導している³⁹。

研究と技術——メリーゴーランド

初期の実験では、照射はメリーゴーランド⁴⁰をつかった。歯車類を除くと全ステンレス製で、試料が自転しながら高圧水銀灯のまわりを公転するようになっていた⁴¹。試料セルをふくめて装置全部を水槽に漬けて温度を調整することができるが、元来、均一系の光反応、すなわち沈殿のない溶液の反应用なので、光触媒反応のような懸濁液系では、攪拌装置を追加することが必要である。滴定につかう小型のマグネチックスターラ⁴²をとりつけ、公転1回ごとに試

³⁹ 感熱紙は保存がきかない（たとえばメタノールなどがかかるとまっ黒に変色する）ので、かならずコピーをとってそれを保存することになっている。

⁴⁰ 「merry-go-round」。英光社（大阪市北区中津 5-12-1 電話 06-6451-3282）製。社長の片岡忠孝氏には装置や器具の製作でお世話になっているだけでなく、光化学の「世界」についていろいろと教わった、いや、教わりつつある。

⁴¹ 水銀灯と電源もふくめると結構な値段だったと想像するが、支払はだいたい年1回だったようである。

⁴² 白のプラスチックの外装のマグネチックスターラは今も数社から発売されている。交流のくまどり（隅取）モータは、攪拌に適当な回転数（1000 rpm 程度）に調節するのがむずかしいため、天板の裏にアルミニウムの板を装着し、回転する磁石で渦電流を生じさせることによってモータの回転を減速している（スターラを分解してアルミニウム板をはずしてみれば納得できる）。これは IH（誘導加熱）ヒータとおなじ原理にもとづいており、当然のことながらアルミニウム板は加熱される。電圧調整にレオスタット（可変抵抗）がつかわれているので、これも発熱する。したがって、この手のスターラを使用する場合には試料温度の上昇に注意が必要である。

験管がその近くを通ると側面から攪拌するように改造した⁴³。後で、高価な防水型のスターラに換えるまでは装置を水に漬けられなかったので、温度制御はしていない。2時間も照射すれば 50°C くらいにはなっていたと思われる。おおらかなものである。メリーゴーランド型装置と試験管をつかって光触媒反応をおこなう場合の最大の問題点は、試験管の保持である。自転する試験管ホルダの底部のゴムに直径 5 mm ほどの穴があいており、そこに反応管の先を差し

込んで下からささえるしくみになっている。試験管の外径に合わせて太い穴をあけたホルダのをせればいようなものだが、均一系の反応とちがって、光触媒反応では光触媒の粉末が底部に沈むから、その部分に光が当たらないのは困る。かといって、**図 0-8** のようなステム（足）がついた反応容器をつくってもらうにはお金がかかる⁴⁴。結局たどりついたのは、エポキシ樹脂でステムをつけるという方法である。

- (1) プラスチックの注射器（大量生産されているのできわめて安価）の針をつける部分（ルーアーチップ）を切りとって型をつくる
- (2) 急速硬化型 2 液混合タイプのエポキシ樹脂接着剤を型のなかに入れ、倒立させた試験管にのせる

⁴³ 実験ノートを読みかえしてみると、「攪拌子が 1 周で 1 回はねるようにした」と記録されているものの、公転 1 回が何秒なのかがわからないというオチがつく。今にして思えば、なぜ、もっとたくさんのスターラをつけなかったのか不思議だが、この装置のために新しいスターラを購入するという発想がなかったのも事実である。

⁴⁴ 試験管の値段に比べての話。実はさいしょはじぶんでガラス細工をしていたが、内容積がまちまちになるのが難である。このころの実験ノートには各サンプルごとにヘッドスペース（気体部分の体積）が記入されている。

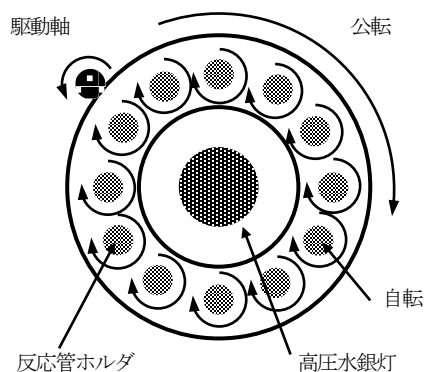


図 0-7 メリーゴーランド型光照射装置
上から見たところ

(3) 硬化したら型をはずし、カッターナイフなどでバリをとる

これだと、市販の試験管をそのまま利用でき、その内容積は一定とみなせるので都合がよい(ガラス細工でつくとセルごとに内容積を測定する必要がある)。学部学生(卒論生)や大学院生にこれをつくらせると、だいたい実験の上手へた⁴⁵が判別できる。接着剤をつめた型を試験

管にのせたら、すぐに目を離してしまうのは、観察力不足の場合が多い。たいがいすこしずつ滑って落ちてくるからである。はじめから型を底の中心に置くことに注意しない場合はまともなものは絶対につくれない。

光化学反应用のメリーゴーランドでは試料容器が自転・公転する。自転のほうは、反応容器の円周方向の不均一性をキャンセルするとともに、溶液中の濃度分布を減らすことを、公転のほうは光源である水銀灯の照射方向の不均一性をキャンセルすることを目的にしていると思われる。光触媒反応では、適切な磁気攪拌⁴⁶をおこなえば、溶液中の光吸収した粒子の分布や、生成物の分布はほぼ均一になる。実際に市販の試験管をつかって試してみると、水銀灯の発光部から距離を一定にするかぎり、自転や公転をさせなくても、光触媒反応速度のばらつきは5%程度以内である。ついでにいうと、光触媒反応そのものについては、室温から50℃くらいまでの範囲では温度依存性はほとんどない⁴⁷。つ

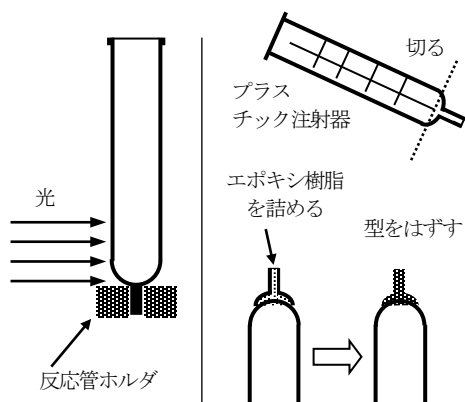


図0-8 メリーゴーランド型光照射装置用ステムつき試験管の作り方

⁴⁵ 研究の上手へたとはべつであり、実験がうまいと研究がうまくいく、というわけでもないところがむずかしい。

⁴⁶ 上述のような公転1回でいちどかき混ぜるという程度ではだめだが……

⁴⁷ 付随して起こる暗反応が温度依存性をもつために、全体として温度依存性をしめすことがあり、温度調節をしないわけにはいかない。

まり、均一溶液系の光化学反応と、懸濁液を用いる光触媒反応は似て非なるものであり、ポイントが、試料の自転/公転ではなく、サンプルの攪拌にあることを悟るまでに2年以上かかったというわけである。

研究と技術——水銀灯冷却装置

高圧水銀灯は発熱する。水道水を冷却ジャケットに流して冷却してもいいが、水中の不純物（おそらく鉄分）が析出してすぐに茶色に着色し、急激に光量が低下する（とくに紫外部）ことと、深夜に水道の圧力が上昇してホースがはずれるなどの事故の危険性がある。また、ジャケット中の水だけではとりきれなかった赤外線によって試料の温度が上昇するので、べつの冷却が必要である。このため、専用の冷却装置をつかって、蒸留水を循環させれば、結局のところ時間と手間を省くことができる。ふつうの高圧水銀灯よりさらに発熱の大きい超高圧水銀灯⁴⁸を冷却するために、氷づめのバケツに沈めたポリタンクのなかの蒸留水を循環させる装置をつくったことがあるが、点灯している間はずっと、氷の補給と融けてた水のかきだしをつづけているという状態である。冷凍機をつかわなければとても追いつかない。

水銀灯の発熱量をもとめる

水銀灯の冷却装置を選定するためには、どの程度の能力が必要であるかを考える必要がある。実際に400 Wの高圧水銀灯をつかってためしてみた。冷却能力140 Wの冷却装置を13.5 dm³の水が入った水槽に接続し、このなかの水をポンプで水銀灯に循環させると、冷却装置をフル稼働させた状態（冷凍機が連続運転している状態）で、2時間45分の間に冷却水の温度が25.5℃上昇した。この温度上昇に相当する発熱量を1秒あたりに換算すると、

⁴⁸ フィリップス社製。現在は市販されていないようである。水銀の液体のなかに電極が浸かっているというほどの超高圧で、使用前に水銀を2つの電極にひとしく分配する必要があった。これだけ高輝度のもは後にも先にもお目にかかったことがない。冷却が不足すると破裂する。

$$\frac{13.5 \times 10^3 \times 25.5}{165 \times 60} = 34.8/\text{cal s}^{-1} = 146/\text{J s}^{-1}(\text{W})$$

である。もともと 140 W の冷凍機がはたらいているから⁴⁹，総発熱量は合計して約 290 W となる。水銀灯への投入電力のじつに約 3/4 が熱になっている。光源の種類や特徴をくわしく説明した解説書は多いが，水銀灯の発熱量までは書かれていない。著者の研究室では，現在のところ，400 W の高圧水銀灯 3 台の冷却のために，冷却能力約 1kW で蒸留水の循環が可能な冷却水循環装置を使用し，循環水圧が高くなりすぎないように，流量をバルブと流量計で調整している。

これで安心といたいところではあるが，新しい装置を入れるとかならずべつのあらたな問題点が生じる。昨年，ふるい冷却機の代替品として購入したものの⁵⁰は，装置内部の循環水槽にレベルセンサがついており，空の状態でも運転して冷却機や循環ポンプを傷めないように自動停止する機構がついている。水位が低下してセンサが感知すると，冷凍機と循環ポンプを停止させる。これはこれで結構なしかけなのだが，水位が回復しても再運転しない⁵¹のが問題である。2003 年 9 月の十勝沖地震のとき，光照射装置が終夜運転中であつた。地震で冷却装置タンク内の液面が大きくゆれ⁵²，水位センサが作動して停止してしまつた。水そのものはこぼれなかつたので，水位はすぐに回復したが，循環ポンプが切れたままとなり，点灯中だつた水銀灯は過熱のため破損した⁵³。現在は，装置についている警報出力⁵⁴を，手元スイッチつきテーブルタップのスイッチ部の配線に接続し，冷却水の循環がとまると水銀灯の電源も切れるようにしてある。本来ならこのような目的のためには，リレーなどをつかつた高価な

⁴⁹ 水温によって冷凍機の冷却能力は変化するので，この計算はかなりおおざっぱである。

⁵⁰ 純水の循環も可能なタイプ。

⁵¹ 当然の配慮ともいえる。

⁵² このときの地震によって火災事故を起こした石油タンクの中身とおなじ。

⁵³ 水銀灯のほとんどが石英製なのは，通常のガラスより耐熱性が高いからであるが，水がぜんぶ蒸発しきるまで過熱すればやはり破損する。

⁵⁴ アラームが出ると接点が入る／切れるようになっている。

コントローラをつかう必要があるが、さいわいなことに、最近はパーソナルコンピュータなどに使用する目的で、スイッチ付きのテーブルタップが比較的安価に市販されているので、これを改造すればよい。ついであるが、警報出力⁵⁵に電気式のタイマー（あるいは時計）を接続しておくで、水銀灯が切れた時刻を知ることができる。また、冷凍機のコンプレッサは入/切をくりかえすタイプが多いが、「入」の瞬間に大電流が流れ、電源電圧が多かれすくなかれ低下する。冷凍機と高圧水銀灯をおなじ電源（ブレーカ）からとると、この電圧低下のために水銀灯が消えることがある。水銀灯は、いちど消えると電圧が復帰しても点灯しない⁵⁶ので、冷凍機と水銀灯はブレーカをべつべつにしておいたほうがよい⁵⁷。

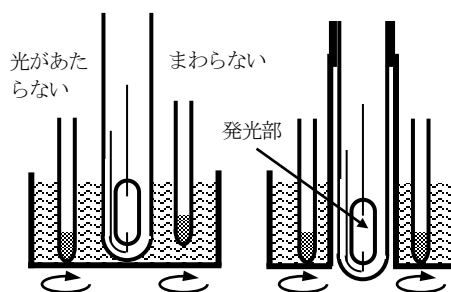


図 0-9 攪拌ができる水銀灯照射装置用の水槽

底が平らな水槽だと、水銀灯の発光部と試料の高さが合わないが、水槽の底にガラス管（貫通）をたてれば、問題は解決する。

研究と技術——攪拌⁵⁸装置

1本の高圧水銀灯で12本（1ダース）の試験管を同条件で照射することをめざして、水浴と攪拌装置を設計した。さいしょは、小型の直流（DC）モータを

⁵⁵ 「NO（ノーマリーオープン）」接点にタイマーを接続すれば切れてからの時間が、「NC（ノーマリークローズ）」接点に時計を接続すれば切れた時刻がわかるが、使用前に毎回時計を合わせるのはめんどろなで、前者のほうが実用的。

⁵⁶ 「第1章 Section 2 光源の選択」参照。

⁵⁷ 痛い経験にもとづく意見である。

⁵⁸ 「かくはん」を漢字変換すると、「攪拌」がさいしょに出てくる FEP（の辞書）が多い。こちらが正字（「康熙字典」に収録）なのだが、著者の研究室の学会予稿集の原稿などでは、簡略化した「攪拌」をつかっている。第22期国語審議会答申（2000年12月）によれば、「攪」は「印刷の際に標準とすべき『印刷標準字体』」で、「攪」は「つかってもよい『簡易慣用字体』」である。どちらも JIS 漢字に入っているだけに話がややこしい。ちなみに、「攪」の中国語音に基づく漢音「コウ」、呉音「キョウ」だが、「覚」の音にひきずられて「カク」と読む慣用音である。本当なら「コウハンする」か？

12 個ならべ、その上に水槽をおいたものを作製した。水銀灯の発光部はジャケットがついているために、底よりすこし浮いている。試験管で少量のサンプルに照射する場合には、発光部と試料（実際には試験管の底）の高さを合わせないと光が無駄になる。いっぽう、確実に攪拌するためにスターラはできるだけ反応管に近づけたいが、水槽の底が平らだとこの2つの要求を満足するのは無理である。そのため、水槽の底に穴をあけ、パイレックスガラスの円筒をたてるような構造とした。水銀灯のすり合わせ⁵⁹に合わせて、円筒の上部にメスのすり合わせをつけておくと、水槽に対する水銀灯の位置が決まる。

この DC モータによる装置はすぐにつかえなくなった。モータの故障によって、スターラがまわる場所とまわらない場所が出てきたからである。また、12 個全部がおなじ速度で回転しているかどうかの保証はない。プーリーとベルトで 12 か所のマグネットをまとめて回転させる機構も検討したが、長時間の安定性と騒音の問題で断念した。当時出入りの器具の業者である林製作所⁶⁰から、小池精密機器製作所⁶¹を紹介され、相談したところ、**図 0-10** のような装置を設計・

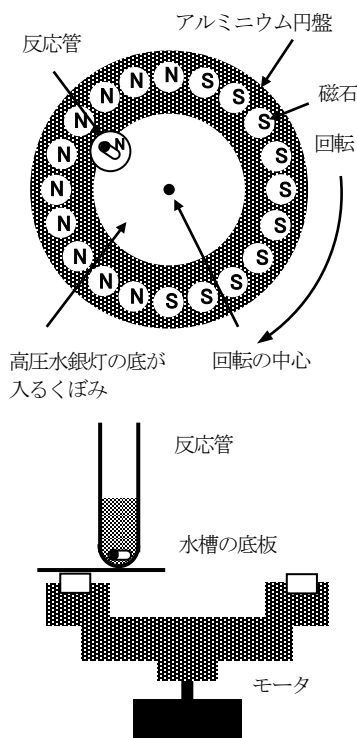


図 0-10 多数の反応管を同時に攪拌する装置

上：上から
下：横から見た模式図

⁵⁹ 水銀灯は、ガラスなどの反応容器に固定してつかうことを考えて、すり合わせがついているのがふつう。

⁶⁰ 京都市左京区吉田中阿達町 47 電話 075-771-3051

⁶¹ 伊丹市南野字飛田 1010-3 電話 0727-81-4641. この「南野」は南野陽子の出身地である。

製作することになった。直径約 180 mm の円盤に強力な円筒状マグネット 24 個を半周分がN極が上，半周がS極が上になるように接着する。円盤には，水槽の底板より下に出た高圧水銀灯をさけるために中央部に凹みをつけてある。これを回転させると，磁石の円周内にある攪拌用マグネットは，円盤とおなじ回転速度で回転する。この方式では，反応管の位置は磁石の円周内であればどこでもよいので，反応管を変更しても柔軟に対応できることと，すべての反応管内でおなじ速度で回転するという特長がある。モータは市販のもので回転数の制御と表示ができるもの⁶²を安価に入手できるので，著者の研究室では磁石を接着してバランス⁶³をとった円盤部のみの製作を依頼し，後は自作している⁶⁴。外径 18 mm の試験管を反応管とする場合には，テフロン被覆の 10 mm のマグネットを使用し，回転数は 1000 rpm である。

バブリング

光触媒反応にかぎらず，化学反応をおこなうときには，空気中の酸素が反応に影響をあたえる，あるいは関与することがあり，雰囲気を制御することが多い。

系内に液体もある，という場合には，凍結脱気⁶⁵ (freeze-pump-thaw) かバブリングによって，系内の空気（酸素）を追い出す（脱気⁶⁶）操作をおこな

⁶² たとえば，オリエンタルモーター（台東区上野 6-16-17 電話 03-3837-5311）製がある。

⁶³ 自動車のタイヤ（ホイール）のバランス調整とおなじである。

⁶⁴ 制御部もふくめて製作を依頼すると，どうしても「攪拌装置」という箱物になってしまう。複数の照射装置をアングル架台に装着する場合には，駆動部と制御部はべつのほうがつかいやすい。

⁶⁵ 日本語に訳せば，「凍らせてから，真空排気し，融かす」ということになる。ドライアイス-メタノール（約 -80°C =ドライアイスの昇華温度）あるいは液体窒素（ -196°C ）中に試料容器を入れて内部の液体（固体があれば，もろとも）を凍結させ（freeze），そのままの状態真空ポンプ（通常は真空ラインを使用）で真空排気する（pump）。バルブを閉じて，容器を水（あるいはアセトンのような有機溶媒）につけ，内部の固体を融解させる（thaw）。このとき，溶存気体が泡となって出てくる。室温までもどつたら，もういちど凍結させる。このサイクルを何度かくりかえす（このため，「freeze-pump-thaw cycle(s)」とよばれる）。

⁶⁶ 「だっき」と読む。通常のFEPでは辞書登録しておかないと漢字変換できない。

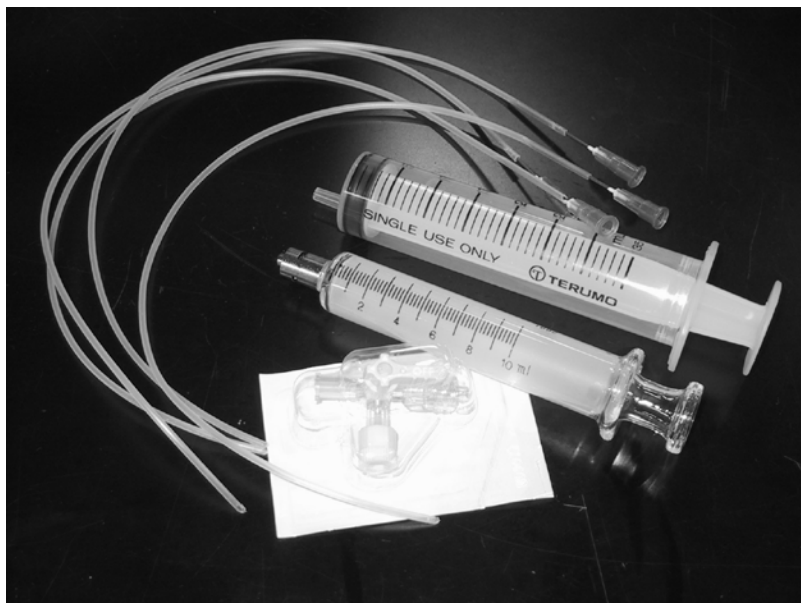


図0-11 バブリング用チューブ

ポリエチレンチューブに注射針を差し込んだもの。オスルアーがついたディスプレイサブル注射器（上）と、オスルアーロックがついたガラス製注射器（下）・3方バルブ。

う。バブリングはあまり効率は高くない⁶⁷が、どのような形状の容器でも適用でき、マニフォールドをつかえば同時に複数の容器に適用できる。著者の研究室では、医療用の3方バルブ、注射針と、ポリエチレンチューブをつかうバブリング用のマニフォールドを使用している。注射器と針の接続は「ルアー」⁶⁸とよばれる規格で統一されている。プラスチック製の注射器や注射針、ルアー接続の

⁶⁷ 極微量の酸素をきらうような実験では、バブリングでは酸素をとりきれない。

⁶⁸ 注射器側が「オスルアー」で、針が「メスルアー」である。オスルアーには、ロックナットがついている場合があり、これだと、メスルアー部をねじ込んで固定することができる。これが「ルアーロック」。ロックナットがオスルアーに固定されていて、メスルアー（通常は注射針）を回して固定するタイプと、メスルアーを押し込んでから、ロックナットを回して固定するタイプがある。ふつうの注射器についているのは前者のものが多い。

チューブなどは医療用に大量生産されているので、きわめて安価でつかいやすい。マニ

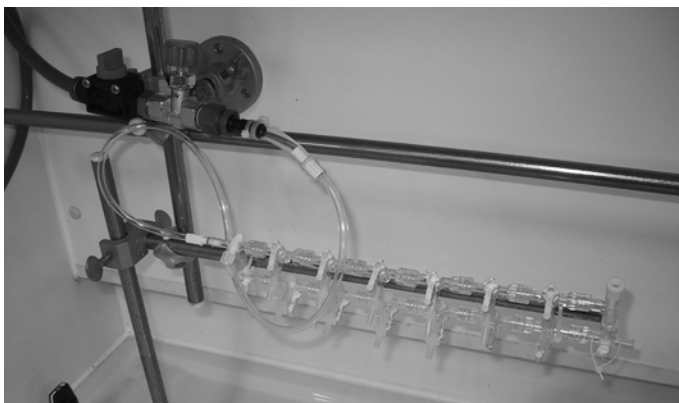


図0-12 ドラフト内に設置したバブリング用アセンブリ

左上からピスコチューブで配管したアルゴンをストップバルブとニードルバルブをとおり、マニフォルド（12本用）に接続

フォルド⁶⁹に使用するものは、3方バルブ（メスルアー×2・オスルアーロック×1）⁷⁰、延長チューブ（メスルアー・オスルアー）と注射針である。必要な数の3方バルブをつないでマニフォルドをつくる。著者の研究室では、ロの字型に10ないし12個を接続している。延長チューブのオスルアーだけをカッターナイフで切りとり、2個を背中合わせにしてシリコンゴムチューブに入れた「オスーオスアダプタ」⁷¹を必要な数だけつくり、マニフォルドに装着する。ま

⁶⁹ さいしょは、サンプル瓶のふたに切り込みを入れ、後述するポリエチレンチューブを差し込んでエポキシ樹脂で固めてついていた（彌田智一氏（現東京工業大学資源化学研究所教授）のアイデア）が、チューブを1本ずつ交換できない、という問題があった。

⁷⁰ 商品名としては、「三方活栓」。本当は、[メスルアー×1・オスルアーロック×2]のものがあれば、延長チューブ（あるいは、オスーオスアダプタ）は必要ないが、市販されていない。おそらく医療現場では、いくつかの注射液を最終的に1本の針から出すという目的でつかうためと思われる。

⁷¹ 市販品もある [アイシス（大阪市東淀川区西淡路 1-1-36 新大阪ビル 電話 06-6325-

た、ポンペからの配管も延長チューブをつかってマニフォールドに接続する。ポリエチレンチューブ⁷²を適当な長さに切り、注射針⁷³を差し込んでおく。

使用するときには、ポリエチレンチューブの注射針の部分をアダプタに装着し、その部分の3方バルブを開いて、バブリングする。バブリング速度の調節は、ポンペの調圧器のニードルバルブでおこなう⁷⁴。試験管の場合、ポリエチレンチューブを通したまま、ダブルキャップを押し込んでおき、バブリングが終わったら、ガスを流したままで、キャップがはずれないように手で押さえながら、チューブを引きぬき、ダブルキ



図 0-13 バブリングチューブを抜く

左手の人差し指でダブルキャップを押さえながら、右手でチューブを抜く。

1406)] がやや高価。

⁷² たとえば、ヒビキ ポリ細管の no.6 (外径 2 mm・5 m) を 25~30 cm 程度の長さにカッターナイフで切る。ななめに切るのがポイント。まっすぐ切ると、容器の底に押しつけたときにふさがってしまう。

⁷³ たとえば、テルモ滅菌済注射針 (19G NN-1938R)。19 ゲージ (1.10 mm)。なお、ゲージとは針の太さをしめすもの (注射針の規格はそのなかでも BWG [Birmingham (or Stubbs Iron) Wire Gage]) で、数字が大きいほど細い。1 インチあたりの本数のようなものをもとにしたものと思っていたが、一定面積に入る本数のようである。表 (たとえば、「<http://www.dave-cushman.net/elect/wiregauge.html>」) を見ないと太さはわからない。

⁷⁴ ニードルバルブは、その構造上 (ニードルが弾性変形することによって閉じられる)、閉じた状態から開いた場合、さいしょは流量が低下する (変形していたニードルがゆっくりともとに戻るため)。したがって、調整した後、数分後にもういちど流量を確認する必要がある。1 つのポンペから分岐してついている場合には、べつにニードルバルブをつけたほうが便利だが、つかいやすい市販品は少ない。著者の研究室でついているのは、「チッコロ (ciccolo)」(アソー [大阪市平野区加美北 5-4-9 電話 06-6796-3301 <http://www.asoh.co.jp/>] 製) で、これにストップバルブを接続している。

キャップを押し込んでから上部をうらがえす。試験管内にのこる空気の量は、引きぬきの段階でほぼきまる⁷⁵。使用後は、ガスを流したまま⁷⁶でチューブの外側をキムワイプでぬぐっておく。

実験ノート

大谷研では実験ノートの書き方にきまりがあり⁷⁷ (1999年度から実施)、毎年新しいメンバーが入ってくるとさいしょに説明をしている。だいじなことは2つ。1つは、「実験したことだけを記載すること」。予定の段階では書いてはいけない。そうでないと後でノートを見たときに、本当に実験したのか、しなかったのかがわからないからである。逆にいうと、「実験したことはかならず記載する」ことが重要で、これをきちんと認識していないと、実験したのに『じぶんの予想どおりでなかった』ので、「失敗」とだけ記入するようなことが生じる。もう1つは、実験のサンプルにすべてコード番号を振ることである⁷⁸。たとえば、

BO-030-089-1

というのは、さいしょの2文字のアルファベットが、著者のイニシャル（研究室でおなじイニシャルが出てきたら、後ろに番号を振って区別する。たとえば「yk3」）、つぎの3桁が実験ノートの番号（もちろん実験ノートの表紙には番号

⁷⁵ 空気の混入をおそれて、ダブルキャップを押す力が強すぎると、ポリエチレンチューブを引きぬくときに「のびて」しまう。本当は、右手でチューブを引きながら、「のび」そうなら、引く強さと、左手のダブルキャップを押さえる強さを加減することがだいじ。実験においてもっとも重要で、後進に伝えるべきことの1つは、この「加減」である。さいきんの大学院生は、水道の蛇口の開け加減もあやしいところである。

⁷⁶ チューブの先端に液滴がついたまままでガスをとめると、毛管現象で、懸濁液がチューブ内に入ってしまう。

⁷⁷ どこ研究室でも、何らかの「きまり」はあるかと思うが……

⁷⁸ 1999年の秋から2年間、日本学術振興会（JSPS）の外国人特別研究員として、インドネシアからの博士研究員が滞在した。研究の勘がいいという印象を残してマレーシアの大学の講師として帰っていったのだが、さいきん、その人の研究室のウェブページを見る機会があって、よく読んでみると、ここで紹介したのおなじコード化が実験マニュアルのなかに組み込まれていた。どうやら気に入ったらしい。いっぽう、2003年4月に著者の研究室の助手が、大阪大学の助教授として転出したが、このコード化の布教には成功していないようである。

が記載されている), つぎの3桁がページ番号, そして最後がそのページ内で
区別する番号である(「a」「b」「c」のような記号をつかってよい). 実験ノ
ートには, 「以上のように調製した白金担持酸化チタンをサンプル瓶に入れて
保存した [B0-030-089-1 ○]」のように記入する. さいごの「○」は, この
サンプルを廃棄したときに塗りつぶして「●」にする. こうしておく, 実験
ノートを見れば, すでに存在しないサンプルを探す必要がなくなる. 逆に, 実
験室を整理していてサンプルが出てきたときに, 実験ノートのどこを見ればい
いのかすぐわかる. よくつかうサンプルだと, コード番号といっしょに「2%Pt-
TiO₂」といった通称をサンプルの容器に書きたいところだが, これは厳禁. も
し記入をまちがうとコード番号と通称のどちらが正しいのか, 後で判断できな
くなるからである.

光触媒反応の実験では, いろいろな種類の光触媒を調製すると通称だけでは
管理できなくなる. また, 有機化合物の合成をするときには, 中間化合物がた
くさん出てきて, しかも沈殿と上澄み, あるいは抽出液といったサンプルも保
存するから, 通称を考えるのもたいへんである. まだじぶんで実験していた若
いころは, 1日のうちに何セットもの実験をしかけていたので, 途中で何がな
んだかわからなくなることがあった. そのときに気がついたのは, 実験がいそ
がしいからノートに書かないのではだめで, ノートに書くことが実験の一部で
ある, つまりノートにきちんと書かないという実験はありえないという, 今か
ら考えればあたりまえのことであった. そのころに, 上記の実験コードの話
を何かの本で読んで⁷⁹じぶんの実験管理に導入したものである. 同様のコード化
については, 杉森も推奨している⁸⁰.

⁷⁹ この原稿を書くために調べてみたが, 見つからなかった.

⁸⁰ 杉森彰「化学サポートシリーズ 化学をとらえ直す—多面的なもの見方と考え方—」裳華
房 (2000). ドイツのマックスプランク光化学研究所でのやり方として, ノートの書き方と
ともに紹介されている.

Section 2

この本のねらい

2-1 研究技術の解説書

実験ハンドブック

著者が博士課程をすごした研究室には、「Handbook of Photochemistry」⁸¹という本の海賊版があった⁸²。この本は、とくに溶液フィルターや光源のスペクトルなどのデータが多数のっており、便利な本であった。また、化学光量計 (chemical actinometry) に関しては著者が知るかぎりもっとも実用的な手法が解説されており、非常に参考になった⁸³。後になって、光化学の研究室にはかならず⁸⁴置いてある本だと聞いた。いっぽう、触媒の分野は、経験的なファクターが大きいいためか、ハンドブックに分類される本は比較的多く出版されているように思われる。代表的なものは「触媒基礎測定法」⁸⁵と「触媒調製および試験法」⁸⁶、「触媒実験マニュアル」⁸⁷、「触媒実験ハンドブック」⁸⁸である。前3者は、発行年がややふるい⁸⁹ので、内容の範囲がかぎられているものの、基礎的

⁸¹ S. L. Murov, I. Carmichael, G. L. Hug, "Handbook of Photochemistry", Marcel Dekker, New York (1993)

⁸² 海賊版というのは洋書を無断で写真製版して出版したもので、各種の海賊版をいっばいつめた黒いかばんをもった「海賊本屋 (かいぞくぼんや)」が大学の研究室をまわっていた。さいきんは見かけない。ページジュの無地のクラフト紙をまいた本は海賊本である。

⁸³ 「第1章 Section 5 ■実例：トリオキサラト鉄(III)カリウム化学光量計」参照。

⁸⁴ 海賊版ではなく本物。

⁸⁵ 米田幸夫編「触媒工学講座4 触媒基礎測定法」地人書館 (1964)

⁸⁶ 荻野義定編「触媒工学講座5 触媒調製および試験法」地人書館 (1965)

⁸⁷ 触媒学会編「触媒実験マニュアル」槇書店 (1971)

⁸⁸ 触媒学会編「触媒講座別巻 触媒実験ハンドブック」講談社 (1986)

⁸⁹ いちばん新しい「触媒実験ハンドブック」でも19年前であるが……

な部分もきちんと書かれている。もう入手不可能である。さいごのものは、すこしダイジェストの傾向があり、つっ込んだ議論がすくない⁹⁰。何もわからないところからスタートするには不向きである。くせは強かったが、昔の本のほうがきちんとくわしく書かれていたように感じるのは著者だけだろうか。学問分野がある程度成熟したときに、その分野全般にわたる内容のハンドブックをつくることにすると、多くの研究者に執筆を依頼せざるをえない。「何でわたしに声がかからないんだ」とおこる人がいるからである。そうすると、内容は細切れになる。ある意味では学問分野の宿命ともいえる。

各種の機器分析については、「機器分析のてびき 第2版」⁹¹が簡便でつかいやすが、やはり一から勉強するには簡略であるといわざるをえない。研究室で大学院生などに解説するときにはいいかもしれない。実験化学講座⁹²は、版を重ねるたびにどんどん冊数が増えて、とても調べきれない。

この本のめざすところ

この本を書くにあたって、内容ではなく、構成や書き方について、できあがりのイメージを重ねようとした本が何冊かある⁹³。

「気体反応実験法」⁹⁴は今ではもう絶版になっている本だが、光化学関係ではご存じの方が多いのではないかと思う。非常に細かい点まで、じつにいていねいに、

⁹⁰ この「触媒実験ハンドブック」には、前3者を下敷きにしたと思わせる部分が散見される。

⁹¹ 泉美治, 小川雅彌, 加藤俊二, 塩川二郎, 芝哲夫監修「第2版 機器分析のてびき 1-3巻・データ集」化学同人 (1996)

⁹² 日本化学会編「第5版 実験化学講座 (全30巻)」丸善 (2003)

⁹³ ここにはあげなかったが、気になった本がもう1冊ある。Barbara Gross Davis 著・香取草之助監訳・光澤舜明, 安岡高志, 吉川政夫訳「授業の道具箱」東海大学出版会 (2002)。対象にしているのが、科学研究でなく、授業(講義: 著者は大学では「講義」、高校以下では「授業」だとかってに信じていたのだが、大学でもりっぱに「授業」という用語がつかわれている)ではあるが、後でのべる特徴はおなじである。よく考えてみるとあたりまえのことが淡々と書かれている。日本の大学では、どうやって授業をやるのかを誰も教えてはくれないから、じぶんでくふうするしかない。何度読みかえしても、なるほどと思う部分が出てくる本である。

⁹⁴ H.メルビル, B.G. ゴーエンロック著・田中郁三, 安盛岩雄訳「気体反応実験法」培風館 (1967)

また、たくさんの図を駆使して解説してある。ハンドブックのように、各項目を大きな表にしてまとめたものとはちがいが、読みものになっていることと、原理から実験の詳細まで、レベルがまったくちがうようなことがらを、おなじように淡々と記述してある。とくに、気体や揮発性化合物の製造法やクロマトグラフィー以外の気体分析法のあたりが圧巻である。第2版としての序文には、

「特に、私たちは気体分析の古い方法について詳しい記述を残した。このようにした理由は、私たちがガスクロマトグラフ法の有用性を知らないからではなく、それらの方法は若い世代の研究者にとって急速になじみのないものになりつつあるけれども、ガスクロマトグラフ法がつかいにくい分野における分析技術を示唆し、また速度決定の問題に対してこれに代わる方法を与える可能性を考えたためである」

とあるように、実験技術を重視していることがよくわかる。実験をするために、装置をつくったり、いろいろなくふうをするという実験科学の原点を教えてくださいの本である。もとにあるのは、第2版の翻訳である。この本の著者は2人。

「基礎放射線化学」⁹⁵は、ある程度かぎられた分野⁹⁶の研究者のために書かれた本である。これもまた、基礎的なことから、細かい実験の詳細まで書かれている。ニトロメタンのとりあつかい法などは、この本でなければわからないところ。著者は3人。

最近、生物科学の分野の「アット・ザ・ベンチ」⁹⁷が出版され、読んで感心しているところに、科学研究者の指南書ともいえる「アット・ザ・ヘルム」⁹⁸が出

⁹⁵ A. Henglein, W. Schnabel, J. Wendenburg 著・相馬純吉, 林晃一郎, 柏原久二, 片山明石, 吉田宏訳「基礎放射線化学—演習と実験—」化学同人 (1972)

⁹⁶ といってしまうと、放射線化学の先生方からおこられるかもしれないが……

⁹⁷ Kathy Barker 著・中村敏一監訳「アット・ザ・ベンチ バイオ研究完全指南」メディカル・サイエンス・インターナショナル (2000)

⁹⁸ Kathy Barker 著・浜口道成監訳「アット・ザ・ヘルム 自分のラボをもつ日のために」メディカル・サイエンス・インターナショナル (2004)。昨年、大阪大学の助教授として転出した大谷研の元助手に昇任祝いとしてプレゼントした。

た⁹⁹。この2冊はすごい本である。不遜な言い方だが、はじめて読んだときに「やられた」という感じがした。本当に書けるかどうかはべつとして、こんな本を先に書きたかった、というのが本音である¹⁰⁰。この2冊については、実際に読んでもらったほうがはやい。

いずれの本もその特徴はおなじである。1つは、すべて翻訳であり、原著を日本人が書いたものはない。2つめは、単著あるいは3人くらいまでの共著であること。編者はいないし、執筆者一覧のページもない。3つめは、内容のレベルがごっちゃであること。4つめは、これは単なる想像ではあるが、著者がじぶんで体験したことしか書かれていないと思われること。5つめは、一見あたりまえのようなことを淡々と書いてあること。おそらく、3つめより後の特徴は、内容が技術ということに重きをおいているからではないかと想像する。

神は細部に宿るか

「神は細部に宿る (God is in the details.)」は、建築家ルートヴィッヒ・ミース・ファン・デル・ローエ¹⁰¹と、美術史家アビ・ヴァールブルグ¹⁰²のお気に入りとのことだったとか。このフレーズのもともとの起源は中世というから、そのころの意味とはちがうのかもしれないが¹⁰³、ディテールの重要性は科

⁹⁹ 研究室をたちあげるためのおもにハード面について書いた本はすでにある。近藤正夫「実験物理学講座1 研究室づくり—その人と物—」共立出版(1987)。きちんとした本であるが、この「アット・ザ・ヘルム」にはとてもかなわない。著者の専門が物理であるため、少し化学からは離れる。また、内容は少しふるい。たとえば電気配線でアース線は白というのは現在ではちがっていて、実際には白が接地側、黒または赤が非接地側、緑が接地(電源が白と黒の場合、赤を接地とすることも多い)。金が潤沢にあれば逆に研究はすすまないというのは至言。高額の研究費があたると大きな装置を買うことになり、その装置をつかうために実験を計画するようになるのはよくあること。いちばんだいじなのは優秀な人材である。

¹⁰⁰ 負けおしみではないが、大谷研のマニュアルの内容とかなり近い部分がたくさんある。ひきずられるような気がして、本書の執筆中には、「アット・ザ・ベンチ」と「アット・ザ・ヘルム」は読みかえさないようにした。

¹⁰¹ Ludwig Mies van der Rohe (1886-1969)

¹⁰² Aby Warburg (1866-1929)

¹⁰³ 「本質は細部に宿る」と言っている人もいる。神を本質に言いかえてしまうのは『細部』ではないのか、と言いたいところである。

学技術にとっては疑うべくもなく、ノウハウとよばれるものは、細部がなければ意味をなさない。

ほとんど語られることのない細部について講義で説明すると、レポートのなかに、「今日は雑学¹⁰⁴をたくさん学びました」とか「『へー』と感動しました」のたぐいの感想が出てくる¹⁰⁵。講義をしている側としては、細部がだいじであると教えているつもりなのだが、聴くほうにはそんなことは伝わらない。いや、むしろまだ学生の意見のほうがまだましで、細部にこだわると、ほかの研究者から「重箱のすみをつつく」との批判を受けかねない。ただ、著者は学生時代から、「おまえは細かい」と言われつづけてきたから、そういう風に批判されることに対して免疫はできているのではあるが。

この本を読む方々へ

独善的という批判はあえて受ける。単著である以上やむをえないし、教科書のようにニュートラルであることをめざしているわけではない。ここに書かれていることのほとんどはじぶんで体験したことである。書かれてないことは「やったことがないんだな」「よくわかっていないんだな」と考えていただければよい。これを読めば「光触媒の研究ができる」と保証することもできないが、光触媒以外の分野ではまったく役にたたない、ということでもない、と著者は思っている。

脱線も多い。これは、著者の講義もおなじである。「『前ふり』が長かったけど、よくわかりました。もうすこし本題をくわしく聞きたかったです」というような核心をついた感想が出てくるくらいである。この本を書いているさいしょのうち、脱線した部分もぜんぶ本文にはいっていた。ページの半分くらい

¹⁰⁴ 感想にたくさん出てくるもののうちで「雑学」について多いのが「豆知識」。どちらもちょっとちがうのだが……

¹⁰⁵ 「以前は講義中に雑談をすると学生は興味をもって聞いたのに、最近の学生は、授業は熱心に聞くが雑談になると途端に話を聞かなくなる。なぜそうなのか、初めはよくわからなかったが、考えるに、雑談は試験と関係がないかららしい」という話がある〔永田親義「独創を阻むもの」地人書館（1994）〕が、著者の講義では、ほとんど試験をしないので、むしろ雑談の内容のほうをおぼえているようである。

が「脱線」というところも出てきたので、脚注方式にかえた¹⁰⁶。「脚注は読み飛ばしてよい」と書くのがふつうだが、あえて何も言わないことにする¹⁰⁷。

おそらく、まちがいの多い¹⁰⁸。「ここがおかしいんじゃないのか」「この部分は何を言っているのかわからない」など、お気づきの点があれば、どんどんお知らせいただきたい。昨年夏に、物理化学の教科書の翻訳を分担した¹⁰⁹。数値や綴りのまちがいから概念に関するものまで、いろいろなレベルでの疑問が出てきたので、著者に電子メールで問いあわせたところ、非常にていねいな返事をもどってきた。質問のいくつかは、すでにべつの人からも受けとって、訂正点はウェブページ¹¹⁰に掲載してあるとのことだったので、実際に見てみると、すでに著者の指摘ものっていた。この本も書きっぱなしではなく、できればこんな風にまちがいを訂正していきたいと考えている¹¹¹。

¹⁰⁶ 本書全体での脚注の数は、引用文献もふくめて、軽く 1000 を超えてしまった。前著「光触媒のしくみがわかる本」では、脚注のかわりに、結構な数のコラムをつけた。さいきん読んだ本で、脚注の読みごたえがあったのは、[オリヴァー・サックス著・斉藤隆央訳「タングステンおじさん 化学と過ごした私の少年時代」早川書房 (2003)] である (本文もおもしろかったが……)。

¹⁰⁷ この脚注のかわりに、「(笑)」か「^o」を入れたいところである。

¹⁰⁸ 執筆中にたまたま読んだ [東谷暁「困ったときの情報整理」文春新書 180 (2001)] のなかで、原稿を書くときの注意点として、「私の場合、いちばん気になるのは、自分では論理的に正しいと思っている部分が、本当は非論理的になっていないかということだ。文献的な欠陥や文章の拙劣さは、この時点では諦めるしかないが、主張していることが根本的に勘違いだったというのでは、発表する価値がないだけでなく、きわめて恥ずかしいことだと思う」とあるのを見つけて絶句した。

¹⁰⁹ D. W. Ball 著・田中一義、阿竹徹監訳・阿竹徹、彌田智一、大谷文章、川路均、田中一義、中澤康浩訳「ボール物理化学(上)」化学同人(2004)、(下)は2005年1月刊行予定。

¹¹⁰ <http://academic.csuohio.edu/ball/errata.htm>

¹¹¹ 前著「光触媒のしくみがわかる本」技術評論社 (2003) では、この本に関するウェブページ (<http://pcat.cat.hokudai.ac.jp/textbook/>) をつくって、判明した訂正点を掲載している。今のところ、訂正は 1 ページにおさまる範囲にとどまっている。まだ整備できていないが、全文のキーワード検索もできるようにする予定である。