



◆オーラルヒストリー\* **学際領域における導電性ポリマーの研究とノーベル化学賞**

白川英樹

〈聞き手 (インタビュアー)〉

山邊 時雄 長崎総合科学大学大学院 新技術創成研究所 所長  
吉野 勝美 島根県産業技術センター 顧問

〈担当編集委員〉

小山 俊樹 信州大学繊維学部 准教授  
河野 明廣 名古屋大学大学院 工学研究科 教授  
工藤 一浩 千葉大学大学院 工学研究科 教授  
重川 秀実 筑波大学大学院 数理解物質学研究科 教授



しらかわ ひでき (工学博士)

1936年 東京都生まれ  
1961年 東京工業大学理工学部化学工学科卒業  
1961~66年 東京工業大学大学院理工学研究科化学工学専攻  
1966年 工学博士 (東京工業大学)：「共重合体のブロック鎖に関する研究」  
1966年 東京工業大学資源化学研究所助手  
1976~77年 米国ペンシルバニア大学化学科博士研究員  
1979年 筑波大学物質工学系助教授  
1982年 筑波大学物質工学系教授  
1991~93年 筑波大学修士課程大学院理工学研究科長  
1994~97年 筑波大学第三学群長  
2000年 筑波大学定年退官  
2000年 筑波大学名誉教授  
2001~03年 内閣府総合科学技術会議議員

主な表彰と受賞年  
高分子学会賞 (1982年度) (1983), 高分子科学功績賞 (1999年度) (2000), ノーベル化学賞 (2000), 文化勲章受章ならびに文化功労者 顕彰 (2000), 日本化学会特別顕彰 (2001)

1. ニューヨークでの絶縁体金属転移の公開実験

**吉野**：白川先生が絶縁体金属転移を発見されて、ちょうど30年たちましたね。

**白川**：そうですね。

**吉野**：1977年でしたでしょうか。ニューヨークの国際会議で白川先生とマクダイアミッド先生が、壇上で公開実験をされた。山邊先生も私も会議に参加していたのですが、非常に衝撃を受けました。現象自体すごいものでしたし、ああいう会場での公開実験は非常に効果的で、その後いろいろ参考にさせていただきました。成功の影にはいろいろな難しい点、裏話があるのではないかと、絶縁体-金属転移の発見も偶然ではなく、背景があるのではないかとかねがね思っていたのですが、具体的に聞かせていただければと思います。

**白川**：導電性高分子の分野ができるまでに、私にとっては

いろいろな出来事があったのですが、その中で1番目か2番目かくらい大きな出来事だったと思います。私がペンシルバニア大学の博士研究員としてアメリカに行ったのは1976年で、マクダイアミッド研究室で仕事を始めたのが9月のレイバーデーが終わってからでした。11月ころ、マクダイアミッド先生だけではなくて、ヒーガー先生、最近亡くなったアンソニー・ガリットさんと4人で仕事を始めようということだった。もっとも、当初から4人が顔を合わせるということはめったになくて、ヒーガー先生と私、マクダイアミッド先生と私、というように1対1で話をしている中で、ハロゲンを入れたらどうかという話が出た。それでその実験をヒーガー先生の実験室で行うことになった。ハロゲンには臭素を使い、当然、4端子法でやるのだけれども、向こうのポストドクの人にとっては取り扱いにくい物質だったのかもしれない。四つのワイヤを付けて、三角フラスコに入れて、ゴム栓でふたをして、そこへ注射器で臭素を1滴落とす。僕はアメリカでは当然自動計測で行われると思ったら、そうではなくて、電流を流して電流値を

\* (インタビュー実施日：2008年1月11日)



山邊氏

読み取ってから電位、電圧降下を測定する。それを1点1点やるのです。それをセミログにプロットしながらやっていると、とても追いつかないのです。どんどん、どんどん上がっていく。あのときは4けたか5けたぐらい上がったかな。すぐにヒーガー先生、マクダイアミッド先生に知らせたら大騒ぎになって、続けて何回も追試をやるというので、何日間かかけて同じことをやった。こういう現象があるのならすぐ速報を書かなくてはいけないというので、マクダイアミッド先生は化学者ですから、一番初めはやはり“Chemical Communications”に書こうと。それから“JACS”の速報にしよう。一方でヒーガー先生は“Physical Review Letters”に書くということで、分担して書き始めたところ、マクダイアミッド先生が一番先にできて投稿した。ところが、それがなかなか通らない(笑)。何かの間違ひではないかとか。“JACS”の場合も同じです。最初に投稿した“Chemical Communications”のほうがまだすんなりいったという感じで。論文が公表されたのは、最初に触れたニューヨークでの国際会議の後だったと思うのです。ですから、結果的には、学会で最初にドーピング効果、つまり絶縁体金属転移を見つけたという報告は、1977年6月の低次元物質の合成と物性に関する会議が最初なんですね。

話は前後しますが、実験の成果を発表しようという動きが論文の執筆と同時並行で進み、77年になってマクダイアミッド先生からその話があった。発表のメインは(SN)<sub>x</sub>だった。ポリアセチレンは付属的なものだったのです。一番新しいから。(SN)<sub>x</sub>を延々とやって、最後に同じ高分子ということで有機高分子の(CH)<sub>x</sub>がちょこんと乗っかっている。だから、マクダイアミッド先生の口頭の発表もほんの付け足しみたいだった。そういう発表をやろうと、マクダイアミッド研究室の会議でたびたび論議された。どのように発表するか、発表者を誰にするかも話題になった。たくさんの共著者がいるものだから、アルファベット順に並べました(笑)。私はSですから、ずっと後ろのほうに名前があって、プロシーディングスとして出した。

マクダイアミッド研は火曜日の午前中、ラボミーティングをするのが通例だったのですが、あるとき突然デモをやれという話になった。「ヨウ素を入れてコックを開けば豆電

球がパッとつくということをやれ」と言ったんだけど、そんな子どもじみたことはできるかと(笑)、僕は反対していたんです。壇上に上がるのも嫌だし、もう嫌だ嫌だと言っていたんだけど、先生は絶対譲らなかつたですね。ともかくやろうということで、躊躇した理由は、大きく二つあって、一つはちょっと子どもじみているからで、日本の学会だったら絶対そんなことはやらない。2番目は、フィラデルフィアとニューヨークは近いからそんなに時間はかからないけれども、やはり前の日に作っておいて、現地に1泊をすると1日か2日はかかる。それで直前に装置を組み立てるのですが、ストップコックがテフロン製で、ちゃんとしたガラスの真空コックではないのです。テフロンは便利でいいんだが、使っているうちに空気漏れが起こるようになっていた。少しでも空気が漏れるとヨウ素が拡散していかないから、見ている間に豆電球がパッとつくというわけにはいかない。その二つの理由で嫌だと言ったけれども、ともかくやろうということになった。しょうがないから、同じセットを二つ作りました。一つは、「こんなことをやる」というのでラボミーティングで使って、もう一つはニューヨークに持っていった。それだけ準備したけれども、どうしても空気が漏れる。そこで、マクダイアミッド先生の発表の始まる直前にホテルのボーイに頼んでお湯を用意してもらった。さらに、ヨウ素だと蒸気圧が低いから、臭化ヨウ素かなにかのハロゲン間化合物を使った。それで蒸気圧を高めるといようなことまでしたけれども、いざ壇上に上がって開けたらつかない。やっぱりリークしていた。しょうがないから、熱いお湯でドーパントのボトルを温めてやったら、豆電球がパッとついたのでほっとした。やはりあのときのリアクションはすごく大きかったですね。

山邊：拍手喝采でね。みんな固唾を飲んで。

白川：その日の夜にレセプションがありました。IBMのサンノゼ研究所のプライアン・ストリートがやって来て、導電性ポリアセチレンフィルムが何に使えるかと質問するので、びっくりした。ともかく電気が通ることがわかっただけなのに、IBMはもう応用を考えているのかと思って。あのときは会社関係の人が結構来ていたんですね。ゼロックスもそうだったし。そこでいろいろな人と出会えた。ニューヨークで開催した国際会議なんだけれども、日本人も多くて、山邊先生にも吉野先生にも初めてそこでお会いしましたよね。ほかにも随分たくさん日本の方がおられた。

吉野：あの発表はいろいろな意味で非常に大きなインパクトがありましたね。われわれもお互いに知らなかった。山邊先生は理論で、僕は実験のほう。偶然発表が隣で親しくなって、一緒に会場に行って白川先生の発表を見ました。それで夜、山邊先生のところへ行って、一緒にビールを飲みながら「この世界で必ずノーベル賞が出る」と話しました。あのとき学んだのは、デモンストレーションの大事さですね。白川先生がやられたものは素晴らしかった。

## 2. 偶然できたポリアセチレンのフィルムで研究が進展

**白川**：ああいうデモンストレーションをしたりサンプルや実物を持ちたりすることは日本の学会、特に化学会であまりないと思うのだけれども、そういうことの大切さを学んだ。そもそもマクダイアミッド先生との最初の出会いは、先生が1975年に東工大の資源研に来られたときに、先生はポケットから(SN)<sub>x</sub>の結晶を出して見せてくれた。マクダイアミッド先生が資源研で講演をしなかったら、あるいは講演したとしても(SN)<sub>x</sub>のサンプルを持って来られなかったら、先生を東工大に招待した山本明夫先生も多分僕に電話をかけて来なかっただろうと思います。僕は、マクダイアミッド先生が(SN)<sub>x</sub>の話をするとは全然思っていなかった。タイトルにケイ素化学の話と書いてあったものですから、それなら遠慮しとこうというので、実験室で実験をしていた。そうしたら、講演が終わって山本先生から電話があって、マクダイアミッド先生がこういう話をしたんだと。金色の結晶を持っていると、それを見て「うちの研究所にも銀色のフィルムを作った男がいる」と言ったら、マクダイアミッド先生が興味をもつて、ぜひ会いたい、見たいということだった。幸い僕も実験室にいたからよかったですね、「じゃあ」とフィルムを持って行って見せたら、マクダイアミッド先生はもう本当に飛び上らんばかりに喜んだというか、びっくりされた。何分もしないうちに、何とか一緒に仕事をやらないかという話が出た。そういう経緯があったものですから、やはりサンプルを持ち歩くのは意味があるかなということなんです。

**山邊**：あのときは、私のところにも来られた。メインホストの熊田先生が「どうも最近ではマクダイアミッド先生がケイ素ではなくて(SN)<sub>x</sub>をやっているから」と言われて、マクダイアミッド先生と(SN)<sub>x</sub>の話をさせていただいた。例のデモンストレーション用のポリアセチレンは、フィラデルフィアに行かれてから白川先生が作った……。

**白川**：はい、ポリアセチレンは、サンプルとしては一切アメリカに持っていかなかったのです。

**吉野**：あの実験が素晴らしい成果を生んだ背景には、何とんでもポリアセチレンのフィルムがありますね。

**白川**：そうだと思いますね。

**吉野**：私も以前から興味をもっていて、ポリアセチレンの粉末は知っていましたが、フィルムがあるというのはあの実験で初めて知った。フィルムを作るということも並大抵のことではないですね。

**白川**：ポリアセチレンフィルムができたきっかけがまた奇妙で、本当のところは今でもわからないのですが、とにかく間違えてできてしまったのです。話はさかのぼりますが、私が大学院の時代、神原・池田研究室で研究を始めるというときに、すでに神原周先生の助手をされていた笹野昌弘さんが「ポリアセチレンが半導性をもつかもしい」と実験を始めておられた。ちょうど隣の実験室が笹野さんの



吉野氏

部屋だったのです。それでナツタが1958年に作ったという論文(当時ナツタはイタリア語でしか発表していなかった)を笹野グループが取り寄せて、みんなでイタリア語を解読していたんです(笑)。おおよそのことがわかったので、それを追試された。当然、粉末なわけですよ。笹野さんがフラスコにアセチレンをブクブクさせながら真っ黒い粉末を作っていたということがあったりして、それを見ていた覚えがある。実際にその仕事を僕がやるとは思っていませんでした。

僕は1966年、大学院を終えるとすぐに助手にさせていただいた。笹野先生が半導体としての物性に着目して研究を進めていたのに対して、池田朔次先生は同位元素を使った反応メカニズムの研究をされていた。僕たちの研究グループをつくられた神原先生の研究室はゴム研と言われたぐらいで、ゴムの加硫機構を硫黄の放射性同位元素などを使って研究していたことがあって、池田先生は放射性同位元素<sup>14</sup>Cとか、トリチウムを使った反応のメカニズム研究をされていた。それをエチレンの重合のメカニズムに使っておられたんですね。そのエチレンの重合のメカニズムの研究がほぼ終わって、では二重結合に対して三重結合をもったアセチレンはどうなるかということに新しくテーマを変えて、それを始めていたのです。僕は助手になってからそれを引き継いだ。そういうことで、1年半ぐらい粉末を使って研究していたと思います。ともかく面倒なものですよね、粉末は、それで、ほとんど成果はなかった。

そんな中、韓国・原子力研究所の邊衡直さんが池田研究室に来られて、そっちの仕事をしていたのです。彼は生粋の韓国人ですが、日本語の教育を受けた世代の方ですから日本語は何不自由ない。いろいろ好奇心の旺盛な方だったものだから、僕の部屋に来て、ポリアセチレンの重合も体験したいと(笑)。では、笹野さんのやったのと同じことをやってもらおうと。もう学生ではない研究者ですから、書面を渡してやってもらっていたら、うまくいかないという。行ってみたら確かに粉末ができていなくて、どうも様子がおかしい。初めは何か変なものができているなという感じで、調べてみたら表面のところに膜が張っていた。当時、最初にできた膜は相当膨潤してぼろぼろのものだった

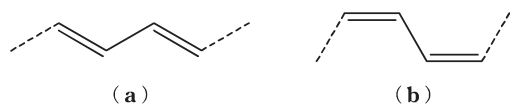


図1 ポリアセチレンの幾何異性体の分子構造。(a)トランス型、(b)シス型。

た。ポリアセチレンとはちょっとわからなかったけれども、装置から外していろいろ調べてみると、ポリアセチレン以外には考えられない。ひょっとして、これは表面で重合が起こって膜になったのかもしれないと。界面で反応が起きると言うことがわかったが、どうしてできたのかがわからない。触媒の濃さを間違えたのかもしれないというので、触媒の濃さをどんどん濃くしていったら、あるところできれいな膜ができた。とりわけガラスの表面で触媒の濃い液膜を作ったところで重合させると、ぴかぴかのフィルムができることがわかった。それはもう何日もしないうちにわかったのです。

僕の仕事は重合機構を調べることです。ポリマーの分子構造が正確にわかれば少しは手がかりになるのではないかと、まずフィルムの赤外吸収スペクトルを取ったのです。そうしたら、今までナッタもトランス型ポリアセチレン(図1(a))と報告しているし、簗野先生もトランス型のポリアセチレンと考えていたのだけれども、吸収帯の数が多いのです。それで、時間がかかりましたが、一人で因子群解析や行列法で計算した。計算結果と付き合わせてみると、まずシス型ができて、それからトランス型に異性化するということがわかった。三重結合がシス型に開いてシス型ポリアセチレン(図1(b))ができるという結論で、思いがけないことで僕の課題は解決してしまいました(笑)。本来、重合機構の研究が仕事だったものだから、ポリアセチレンフィルムができるというペーパーは書かなかったのです。それで、高分子学会の英文誌に赤外の論文を書いた。それからあと、あんな真っ黒な物からラマンスペクトルも取れたのです。非常に薄いフィルムだから、吸収スペクトル、電子スペクトルが取れて、きわめて共役数が大きいということもわかったものだから、2報目も“Polymer Journal”に書いた。

吉野：そのときもフィルムという表現は使っているわけですか。

白川：第1報の最初のところに、材料としてフィルムを使ったとは書いたと思いますね。電子スペクトルを取るには厚すぎるから、1 cmの普通の石英のキュベットをシュレンク型に改良して、その中で向こうが透けて見えるぐらいの薄い膜を重合して、それでスペクトルを測った。そのときは、異性化もわかっていたから、オイルバスにちょっと漬けて、パッと赤色から青色に変わる二つのスペクトルをきっちり測定することができた。ただし、厚さがわからないから吸光係数までは測れない。でも、それで論文にしたということで、しばらくしてから「じゃあフィルムになる

ことも論文にしておこう」というので書いたんですね。

吉野：その辺の仕事の初めは何年ぐらいですか。

白川：1966年3月に博士課程修了して、4月に助手になって、池田先生のところで三重結合の開裂機構をやった。フィルムができたのは翌67年だったか。それから、赤外の計算に2年ぐらいかかっているんです。だから、67、68、69年ぐらいで、当初の目的を達成したということです。

### 3. 子どものころに高山の自然の中で身についた観察眼

吉野：先ほどお話しになった、膨潤したぼろぼろに近い固まりの膜が本当にいいものにつながるというところ、普通はなかなか食いつきませんよね。ほったらかしてしまうケースが多い。白川先生はそこにずっと目を向けて、見逃さず入っていくところがあると思うのですが、子どものころの教育なり、お父さんお母さんや学校の先生の影響なり、あるいは自然環境なり、何かあるのでしょうか。

白川：いや、そんなことはあまり意識していなかったけれども。小学校3年生のときに満州から引き揚げてきて岐阜県の高山に住みついた。それから中学、高校とちょうど10年間、高山にいたことは相当大的な影響があるだろうと思うんですね。自然の中に身を置くことが好きだったものだから、山をほつつき歩いて、昆虫採集や植物採集に夢になっていた。昆虫採集は仲間と一緒にいくことはあっても、どれ一つとして学校で習うとか、先生に教えてもらったということがない。自分で、あるいは友だちを通していろいろなことを学んでいく。教科書や、当時の『子供の科学』といったものからの知識もありましたが、昆虫採集にしろ、植物採集にしろ、ともかくよく見ていないと見逃してしまふ。そういうところで「何でもよく見る」という習慣が培われたのではないかと思います。

実験をやっているもやはり見るのが楽しいんですね。特に反応は、色が変わったり、沈殿ができたり、場合によっては突沸してバンといくようなこともある。いろんなことがあるけれども、そういうのが面白くて実験室に入り浸って見ていた。先程のポリアセチレンのチーグラー・ナッタ触媒による重合なんて、誰だって失敗しようがないですよ。それを失敗したというほうがよっぽどハッピーで(笑)。だから、直感的に、失敗するはずのない実験がなぜ失敗したのかというのが一つあった。それと、失敗した状態をとにかく見なければ、ということでもよく見てみると、今までの状態とは明らかに違ったということですね。

吉野：山邊先生は理論家ですから、また別の視点から白川先生のことをいろいろ見られていると思いますが。

山邊：それは何と言っても、実験の「はてな？」というところね。ふっと見過ごしてしまいがちな。白川先生はポリアセチレンに違いないと一言でおっしゃったけれど、その辺はどんな感じでしたか。淡々とされていましたが、それともしげしげと。

白川：やっぱりかなりいろいろなことをやって、

**山邊**：これは相当なものを作ったのではないかと、とか。

**白川**：いや、それはない。失敗の結果、変なものできたということだけですよ。だけれども、それから少し改良して、きれいなフィルムができたときに、「ああ、こいつはものになる」と感じた。これは自分の実験材料としては最適だと。それまでの粉末というのは、笹野さんがあれほど苦労していくつか論文は書かれたけれども、核心に迫ることができなかったのが、分子構造、電子構造、その他いわゆる分光分析をするうえでこれ以上理想的な物質はない、とすぐ思いました。

**山邊**：白川先生が偉いのは、材料そのものに対して、物理化学的考察、理論的な考察が十分になされていますね。やはり、大事なのは研究の本論というか、なぜ、どういう重合の形式でいっているのか、それがどんなものできているかということ。これは先生がされたことで、非常に大事なことなのではないでしょうか。

あとは意外にフィルムの作り方が後の発見につながる、後の研究を加速している。実験のほう、作るほうが先なのですね。だから最初やったシス型ポリアセチレンの研究は、当時としてもオリジナリティのあるお仕事だったと思う。それから、ずっと塩素を入れながら一つずつ付加の反応を見ながらされた実験がありました。あの学術的な意義というのは非常に高いですね。そういう幅の広さと論理性。そのオリジナリティは、白川先生が思われる以上のものがあったと思います。ほかの文献などを見て。

**白川**：やはりポリエチレン\* というのは化学の一つの基本物質だと。ポリアセチレンができるまでは、それは仮想的な理論上の問題で、もしこういう分子ができれば金属になるか半導体になるかという問題でいろいろ論争があった。リトルの超伝導モデル\*\* の骨格にも取り上げられて、1940年代、50年代からずっと、物理や化学の理論に関しても取り上げられていた。福井謙一先生も興味をもっておられた。そういう物質なんですね。

**山邊**： $\pi$ 電子の本質にかかわる問題ですから。そういう部分の解明が、フィルムの登場で一挙に進んだ。

**白川**：そういう蓄積があったのもすごく幸いだった。どこまで深く入っていったかは別として、僕も論文を読んだりしてある程度はそういう物質だという認識はあったのです。ただ、どれを見てもシス型の論文は一切ない。それと有機化学の常識として、シス型が続くとどうしたって水素と水素がぶつかって、それを純粋な有機合成屋さんに話したら一笑に付されるような問題だったのです。だから、なぜそんなものが安定して存在できるか。これは山邊先生に計算をしていただいた。

**山邊**：金属、絶縁体、高分子の構造と物性が随所に散在しているという独創性がありますね。

**白川**：ナツタの弟子のゼルビ先生によれば、ナツタはプロピレンの重合が終わった後、アセチレンの重合をやったかったけれども、粉末でどうにもならなくて、結局あきらめざるを得なかったそうです。とにかく、多くの人のあこがれる化合物の一つだったということはありません。

**山邊**：これは当時としては珍しく、物理学と化学の高分子の境界領域ですね。物理学で、電子の導電性とか電子状態がまずは一次元のモデルでしますね。あと三次元。そういうものとの境界の大きな扉を開かれたと思います。

**吉野**：ニューヨークのときに、私のように物理、電気、電子をやった者と理論化学の先生方が一緒になった。あの時点で、導電性高分子という学問の分野がガラッとフェーズトランジションしたという感じを受ける。それから別の領域の人間も入ってきて、学際領域の研究がスタートした。そういうことがあって、1986年の国際会議につながっていった芽が出てきた。あれはターニングポイントでした。

**白川**：僕はマクダイアミッド先生のところに行って、ヒーガーさんと一緒に仕事をしたときに、お二人が良い関係でやっているの、ヒーガーさんに「物理学者と化学者がこんな形でうまく共同研究をしているのはアメリカだからできるのか」と聞いたことがある。「いや、アメリカでもわれわれのようにうまくいっている例は多くはない」ということをおっしゃっていて、意外だなと思った。そのほかは、エプシュタインとジョン・ミラーの例。何組かは同じような分野でありましたからね。バックグラウンドとして、共同研究しやすい環境にはあるんだろうと思います。

#### 4. 導電性高分子の発見でノーベル化学賞を受賞

**吉野**：東工大から筑波大学に移られたのは何年でしたか。

**白川**：1979年11月ですね。筑波大学に呼んでいただいて、行った先は新しくできたばかりの実験棟で、床があるだけというところから始めたのです（笑）。自由度があつてよかったけれども。所属が物質工学系ですから、物理の実験屋さんもいるし、理論家もいるし、化学者もいる。化学の触媒も、有機化学も、生物がかつた人もいるというまったくの混成部隊で、それはとてもよかったです。わからないことがあるとすぐ壽榮松宏仁さんに聞きに行くとかね。小間篤さんが隣だったのですよ。ただ、残念ながら今年の新入生からは「ナンバー学群」がなくなっています。筑波で学群長をやったのは3年かな。学群長の終わりが97年ですから、定年までに3年あった。もう管理職だけはごめんこうむる、ということで、あとの3年間は研究室にいました。

**吉野**：2000年に筑波大を定年になられて、国際会議がヨーロッパであったときに、奥様とご一緒におられて。

**白川**：そうですね。ザルツブルグ。

**吉野**：それから3カ月後でした。ノーベル賞が決定したのは、1991年にノーベルシンポジウムもありまして、一緒に出ましたね。ああいうこともあったから、絶対にノーベル賞はこの分野で出るし、出るとしたら白川先生にマクダイアミッドさんにヒーガーさんだということを確認していた

\* ポリエチレン：二重結合を多数もつ有機化合物の総称。

\*\* リトルの超伝導モデル：1964年に William A. Little が提案した分極性の側鎖を有する共役高分子（ポリアセチレン）による常温超伝導モデル。

のですが、先生のほうには10月の何日かまで受賞通知は来なかったのですか。

**白川**：全然ないです。だから、形式的には外務省を通じて知らせがあって、ノーベル財団からは結局何もなかった。授賞式が近づくにつれて、ノーベル財団から直接、といっても筑波大学を通じて、いろいろ連絡があった。僕がスウェーデンに行って、当時の化学賞選考委員会の委員長長のノールデン先生に初めて会ったときに「ノーベル財団からは直接何も連絡がなかったですよ」と言ったら、「申し訳ない、連絡の取りようがなかったのだ」と言っておられました。ヒーガーさんも直接連絡があったのはしばらく後で、最初は受賞をエプシュタインやミラーといった人からの電話で知ったと言っていました。「冗談はいくらでも言えるのだから」と受け流していたら、「インターネットに出ている」と。「インターネットなんていくらでも書き換えられるから、おれは信じなかったんだ」と話していました（笑）。

**吉野**：日本のマスコミが知って、いろいろな情報が流れたのが10月の……。

**白川**：10日ですね。発表は何時ごろにあったのか。9時ぐらいでしょうか。9時半ぐらいに、一番最初は共同通信から電話があった。そのとき僕は「財団から正式な連絡がないのでコメントできない」と言って切ってしまった。それから後は、筑波大学中大騒ぎになったと思いますが、僕は電話があったときに、ありがたいことはありがたいけれども、せっかく退職して静かに暮らせると思ったのがこれで覆るかもしれないという心配の方が大きくて、僕は直接現場にはいなかったけれども、福井先生の受賞の報道ぶりをよく知っていたものだから、「ああいう騒ぎになるんではかなわん」ということで（笑）。

**吉野**：いろんな点で忙しさがありませんね。

**白川**：でも、化学者以外の皆さんに導電性高分子を知ってもらうという意味では大変よかったですし、応用研究をしている人、会社の人にも心強く思ってもらえたと思います。

**山邊**：ノーベル賞に関しては、化学賞なのですね。物理学者のヒーガーさんは何か言われましたか。

**白川**：ヒーガー先生は何とも思っていないくて、化学賞でもノーベル賞ということで、全然意に介していなかった。

**山邊**：「いつの間にか化学者になった」というジョークのようなのがあって、あれはどこが評価するかというと、物理と化学と一緒に相談して決めるのだそうですね。いずれにしても、化学の賞という点に意義がある。

**白川**：化学賞に物理学者が入るのは今までになかったわけではないけれども、かつて物理に化学の人が共同研究者で入っていくことはないみたいです。

**山邊**：それは面白いですね。この流れ、チーグラール・ナッタの話。高分子化学はシュタウディンガーと……。

**白川**：シュタウディンガー、フローリー、チーグラールとナッタかな。

**山邊**：白川先生たちはその延長。そういう意味で画期的な意義があるのですね。

**吉野**：ご一緒に受賞されたマクダイアミッド先生が亡くなられましたね。

**白川**：2007年の2月7日でした。

## 5. ケミカルドーピングによる導電性発現の発見

**白川**：また話が少し戻りますが、きれいな金属光沢のポリアセチレンのフィルムができた。それでいろいろなスペクトルが測れた。分子構造が決まった。それでももとはシス型だったということがある。もう一つは、私自身は放射性のアイソトープは使わなくて、使ったのはせいぜい重水素だけだったのです。重水素置換したアセチレンモノマーと、<sup>13</sup>Cでエンリッチしたものを使用しました。その二つの安定同位元素を使って赤外を測り、重合機構を完成させた。赤外の計算で2年ぐらいかかったけれども、僕が1966年4月に助手になって3年たたないうちに、池田先生から与えられたテーマは終わったのです。

そこから先は、毎年新学期になるたびに池田先生と「次は何をやるか、次は何をやるか」と。それで導電性高分子からまったく離れて、環境の仕事をやるということになって、何年かやった。その後のポリアセチレンに関する仕事でいえば、テーマの一つは水素を取ったら炭素になるのではないかということなのです。炭素-炭素の結合エネルギーというのは二重結合が一番強い。ところが全部1.5重結合だったら、一番弱いのはC-H結合なのです。ですから、C-HのHを取ることは割と簡単だ。でも結局、結合交替をしていますから、二重結合と単結合というよりは「1.何」重結合になっているのだけれども、それでも100 kcal/mol以下でそこが一番弱い。加熱すると、そこが最初に切断されて分解してしまう。それは実験でもわかっている。加熱以外に方法があるかということ、何か付加反応をして、飽和にしておいて、そこから取り除く。ということで、塩素とか臭素を加えたのです。例えば二重結合に塩素だったら塩素が入って、CHCl、CHClとずっと続いていく。それを今度は、例えば苛性ソーダとかアンモニアといった塩基を使って、HClとして取ってしまう。すると、CHClとCHClのももとのアセチレンの三重結合を出発とするC<sub>2</sub>のユニット、そこから2分子のHClが取れて三重結合となる。カルビン\*ができるはずなのです。これをやろうというわけでやったところ、できたんです。それを元素分析をすると、ほとんど98%炭素で、水素もない、ハロゲンもほとんど残っていない。それで「カーボンができた」と。真っ黒いフィルムができるようになった。そのままではアモルファスのカーボンだから、そのときに一次元のことはもう考えていて、「では、グラファイト化はできるだろう」と。真っ黒いフィルムを無機材研の電気炉で2000度で何十分か加熱した。すると、グラファイトにならないのです。グラファイトができるのは、いったん溶けて、メソフェーズを経て、

\*  $-C\equiv C-C\equiv C-$  または  $=C=C=C=$  の繰り返し構造をもつ直鎖状炭素同素体



左から、河野、重川、山邊、工藤、白川、尾浦憲治郎\* (大阪大学)、吉野、小山の各氏

結合の組み替えが起きることによる。ところが、ポリアセチレンの炭化したものは、いわゆる難黒鉛化炭素で、グラファイトにならない。結局それは駄目だとなって、残念ながら行き詰まった。そういうことを何回も何回もやっているのです、ポリアセチレンの材料としては。

それで最後の最後に「これをやってできなければポリアセチレンを卒業しよう」というのでやったのが、塩素が入っていくときにどんなふうに入っていくのかということだった。KBrのセルを作って、その中に、窓の近くにフィルムを置いておいて、真空に引っ張っておいて、赤外を測りながら塩素を入れるということをやった。そうすると、ちょっと入れたら途端に透過ゼロ、真っ黒。それは後から考えてみれば、いわゆる doping induced IR band というので、カーボンにプラスのチャージが付いたから、今までは対称振動は双極子モーメントがゼロですから、赤外不活性なのです。ところがチャージが乗っかっているものだから、赤外活性になって、それだということがわかった。そのことについては、ドーピングを見つける前に、東北大学にいた原田さんが一緒に研究をやって、それでアイソトープ効果なども確かめて、やっとそれは分子の振動だと。ただし、そこにチャージが乗っかっているというのがわからなかった。赤外の普通の振動とは全然違うのです。吸収係数がべらぼうに大きい。そこまではわかっていたのだけれども、それがドーピングであるということは思いもよらなかった。そういうことで見逃していた。ただ、そのときに、テスターで測ってみてはいるんですよ。ちゃんとした4端子測定法をやれば、3けたぐらい上がっていたはずですよ。

**吉野**：金属転移の後から、ニューヨークでの発表の先駆的な研究をそこでやられているのですね。

**白川**：これを誰に聞いたってわからない。電子状態がかなり変わっているらしいということしか頭に浮かばなくて、どうして変わったのかわからない。それで頭の中にしまい込んだまま、結局マクダイアミッド先生と会ってアメリカに行った。マクダイアミッド先生とヒーガー先生は(SN)<sub>x</sub>をやってきていたから、シス型の結晶構造であると

いうことはわかっていた。超伝導はストーリーのほうが先だったのです。あっちも(SN)<sub>x</sub>ではある程度行き詰まったとか、やり尽くしていた。それで、何がきっかけか知らないけれども、彼らは臭素を入れた。臭素を入れると、あれは何けたも変わらないのです。(SN)<sub>x</sub>が……。

**山邊**：(SN)<sub>x</sub>でね。吉野先生がよく……。

**白川**：1けたくらいですか。

**吉野**：超伝導転移をちょっと超えるくらい。

**白川**：そうですか。彼らは僕が行った時点でそのことを問題にしていたようです。僕はそんなことは全然知らなかった。ただ、臭素を入れているなと思って見ていた。そのこととは結び付かなかった。けれども、僕は、赤外が真っ黒になるということはヒーガーさんにも言ったし、マクダイアミッドさんにも言っていた。向こうはどう受け取ったかわからないけれども、多分理解できなかったと思います。逆に僕は(SN)<sub>x</sub>のことは理解できなかった。だから、お互いにアイデアは独立のまま実験をした。いろいろ話し合っているながら、お互いにまだ理解しなかったけれども、実験が先行でそういうことがあったという、ちょっと珍しいケースですね。

## 6. 学問の領域や分野の格差を越えた研究活動を期待

**白川**：実験を離れてみると見えてくるということもあって、わからないことはまだまだたくさんあるという感じはします。日本では理学部と工学部と厳然とした区別があって、その交流がなかったという感じがするのです。大学院のとき、神原研究室に入って、簗野先生が有機半導体の仕事をしていた。有機半導体というよりは高分子半導体。ところが、それより10年も前に東大の理学部では赤松・井口研で有機伝導体の仕事があった。それが全然反映できなかった。交流もなかったことが非常に残念に思うのです。そういうことがあってはいけないという教訓は、若い人たちに残しておきたい。今でこそ高分子が実用化に向けて非常に近い位置にあるということで、いろいろな応用研究がされていますが、化学の中で高分子化学、いや化学というよりもむしろポリマーサイエンスとしての高分子化学は、創始者のシュタウディンガーがやっと学会で認められたのが、1930~40年ぐらいでしょうか。そういう若い学問であるということもあって、正統化学というところから見ると少し外れているような——今はそうではないけれども、少なくとも私が大学院の学生で高分子の研究を始めたころには、まだまだ学問として本流ではないということがありました。学問の領域、あるいは大学との格差というか、学問の格差もあるし、大学の格差もあるし、学部、応用、基礎の格差もあるし……あったと言った方がいいと思いますが、それがだんだんなくなりつつあるというのは大変喜ばしい。そういう意味での垣根というのは作らない、積極的に崩していくということが必要だろうと思います。そういうことを心掛けてほしい。若い人には特にそういうことを意識しながら研究を続けてほしいと思います。

\* [応用物理学会会長 (インタビュー実施時)]