

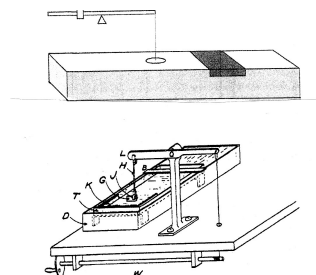
Accounts of Materials & Surface Research

Two woman scientists who played crucial roles at the dawn of surface science Agnes Pockels and Katherine Blodgett

Noboru Hirota

Emeritus Professor, Kyoto University
19-6, Otokoyama-Yoshii, Yawata, Kyoto, 614-8363
noboru.hirota.75x@st.kyoto-u.ac.jp

In this article we review the work and life of two amazing woman scientists who made crucial contributions to the developments of surface science and technology in the early days of the surface science. Agnes Pockels was a German lady who had no formal training in science, but she made important experiments in her kitchen using a simple apparatus called Pockels trough and laid the foundations for quantitative study of the contaminated water surfaces. The work she reported in *Nature* in 1891 with the help of Lord Rayleigh became the first quantitative study of the oil-contaminated water surfaces. Her pioneering work was extended and elaborated by Langmuir who clarified the basic properties of monomolecular films of fatty acids on water using a technically advanced apparatus called Langmuir's trough. Katherine Blodgett was born in Schenectady, New York, and became an assistant to Langmuir at the GE Laboratory in Schenectady. She developed an apparatus called Langmuir-Blodgett's trough to make multi-layered films from monomolecular films on water surfaces. Blodgett showed that the films thus produced (Langmuir-Blodgett (LB) film) can be used as coatings of the glass to cut down unwanted reflections.



Keyword: Surface tension, Oil-contaminated surface, Monomolecular film, LB film

Noboru Hirota was born in Kyoto in 1936. He was graduated from the Faculty of Science, Kyoto University in 1959. He obtained Ph.D. from Washington University in St.Louis, USA, in 1963 under the guidance of Prof. S. I. Weissman. He did the post-doctoral work with C. A. Hutchison at Fermi institute of the University of Chicago, and then joined the Chemistry Department of the State University of New York at Stony Brook in 1965 as assistant professor. He was promoted to associate professor in 1968 and full professor 1971. He moved to Kyoto University in 1975 as Professor of Chemistry in the Faculty of Science, where he stayed until the mandatory retirement in 2000. His main field of research is electron spin resonance (ESR) and spectroscopic studies of the structures and reactions of free radicals and excited state molecules in condensed phases. After his retirement he has been studying history of chemistry, and authored two books entitled "A History of Modern Chemistry", one in Japanese and another in English.



表面科学の黎明期に活躍した二人の女性科学者 ポッケルスとプロジェクト

廣田 襄

京都大学名誉教授

1. はじめに

私は 2000 年に京大を定年退職後、以前から興味をもっていた化学史の勉強を始め、2013 年に京都大学学術出版会から「現代化学史」¹を上梓した。この本を書くことで多くの科学者についての業績や興味あるエピソードを知った。とくに、不利な環境や偏見の下で大きな業績を残した多くの女性科学者の活躍に強い印象を受けた。女性科学者と言えばキューリー夫人は良く知られているが、他にも驚くべき女性科学者は沢山いた。²しかしこのことは一般にはあまり知られていないと思われる。この小文では、表面科学の黎明期に先駆的な業績を残した二人の女性科学者、ポッケルス (Agnes Pockels) とプロジェクト (Katharine Burr Blodgett) の業績と生涯²、そして彼女らとレイリー卿やラングミュアとの関係について紹介する。

2. ポッケルスとレイリー卿

表面現象は古くから科学者の興味の対象であった。1757 年にベンジャミン・フランクリン (Benjamin Franklin) は海面上の油膜が波を鎮める効果があることを観測し、この現象についての考察を 1774 年に発表した。³彼はロンドンで近くの池に油を落として、池の水面に油が広がり波を鎮めるのを観測した。表面張力の測定やその理論は 19 世紀の終わりごろには物理学者によって研究されるようになり、海面上の油膜についての定量的な研究も始まったが、その先駆者はポッケルスとレイリー卿であった。⁴

古典物理学の広い分野で多くの重要な貢献をし、アルゴンの発見者の一人としても有名なイギリスの偉大な物理学者レイリー卿 (Lord Rayleigh, John William Strutt) は 1889



Figure 1. Lord Rayleigh (1842 – 1919)

年頃に、水の表面張力がオイルや樟腦のような水に不溶な物質の添加によって変化する現象に関する究を行って、結果を *Proc. Royal. Soc.* に報告した。^{5, 6}彼は 1891 年 1 月に見知らぬ人物から以下のような一通のドイツ語の手紙を受け取った。レイリー卿の英訳によると、それは次の文章で始まっていた。⁷

“My lord, will you kindly excuse my venturing to trouble you with a German letter on a scientific subject? Having heard of the fruitful researches carried on by you last year on the hitherto little understood properties of water surfaces, I thought it might interest you to know of my own observations on the subject. For various reasons I am not in a position to publish them in scientific periodicals, and I therefore adopt this means of communicating to you the most important of them. . . .”

この手紙はドイツに住むアグネス・ポッケルスという名の家庭の主婦からであった。この書き出しに続いて、彼女がそれまでの約 10 年間に台所で実験して得た観測結果の詳細が書かれていた。それは、レイリー卿自身が当時手掛けていた研究に深く関わる内容であった。こ



Figure 2. Agnes Pockels (1862 – 1935)

の手紙に驚き強い印象を受けたレイリー卿は、早束手紙を英訳し、次のような序文を付けて *Nature* 誌のエディターに送り、彼女の手紙の *Nature* への掲載を要請した。

“I shall be obliged if you can find space for the accompanying translation of an interesting letter which I received from a German lady, who with very homely appliances has arrived at valuable results respecting the behavior of contaminated water surfaces. The earlier part of Miss Pockels’ letter covers nearly the same ground as some of my own recent work, and in the main harmonizes with it. The later sections seem to me very suggestive, raising, if they do not fully answer, many important questions. I hope soon to find opportunity for repeating some of Miss Pockels’ experiments.”

こうして彼女の研究成果は1891年の *Nature* に発表された。⁷ それは表面科学の基礎を築いた最初の定量的な研究と言えるもので、その内容の重要な部分を要約すると以下のようになる。

1) 実験装置と方法: 長さ 60cm, 幅 5cm の錫製の長方形の水槽(trough)に縁まで水を満たし、幅 1.5cm の錫製の帯(仕切り板)を水面に接触するように垂直に置いて、水槽の水面を二つに分ける。この仕切り板を動かすことによって、左右の水面の面積を変える。水面上に直径 6mm の小さな円盤を置き、それを水面から引き離すに要する力を天秤で測定して表面張力を測定する。Figure 3 に彼女の装置の

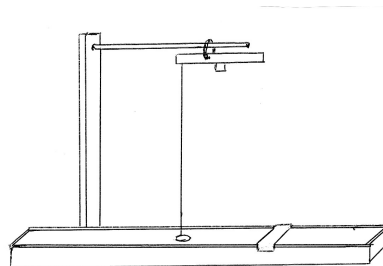


Figure 3. Pockels’ trough⁷

概略のスケッチを示す。この簡単な装置は後にラングミュアが開発して有名になった Langmuir’s trough の原型であった。

2) 水の表面張力への不純物の影響: 汚れた水の表面張力は、表面を圧縮または拡大することで変化する。圧縮により表面張力は 1/2 まで減少する。拡大すると表面張力は最大値に達するまで増加し、その後は一定になる。汚れた水の表面には表面の大きさが変化しても表面張力が変化しない通常の状態と、表面の大きさを変えると表面張力も変化する異常な状態の二つが存在する。表面がきれいなほど、表面張力が最大値を保たれた状態でより圧縮される。

3) 表面の流動性: 表面の動き易さは表面の純度に依存し、その結果、表面に生じた波の減衰は、表面が異常な状態にある場合、表面張力が変化しなくなる純度で波の減衰の減少が始まり、表面張力が低いほど波の減衰は顕著である。

4) 固体の接触による水の表面への影響: 正常な状態では、どんな固体も水の表面を汚す。ガラスや金属は相対的な汚染度を増す。樟脳や小麦粉のような物質は、各々の物質に特有な平衡値に達するまで表面張力を低下させる。固体は汚染物質の流れの源で、物質流と水面の境界は硫黄の粉末を振りかけることで可視化される。

5) 表面間の物質の流れ: 正常状態にある汚染された二つの表面の間には、より汚染された表面から汚染の少ない表面に流れが生じるが、流れは異常な状態にある場合より弱い。

6) 溶液の表面の振る舞い: 砂糖や食塩のような水に溶解する物質の溶液に関して次のような結論を得た。(1) 水の表面の層は、内部の溶液よりも多くの溶質を含む。(2) 溶液の表面が溶液の内部よりも多くの溶質を含むとき、圧縮によって異常な状態になり得る。

以上に要約した研究成果は定量的な表面研究の基礎を成すものであった。彼女はレイリー卿の激励と支持を得て困難な状況下でその後も研究を続け、次のような成果を *Nature* に発表した。1) 表面張力が減少し始める際の表面積の決定から表面の油膜の厚さをオリーブ油では 1.3nm と推定した。⁸ 観測された最小の膜厚は 0.037nm と推定した。油は一様な膜として広がるのではなく、微小なエマルジョンあるいは溶液の状態で存在すると推察された。⁸ 2) 油や石鹼で汚染された水の表面について汚染量と表面張力に間の関係を定量的に調べて等温曲線を作成した。⁹

3. ポッケルスの生涯²

アグネス・ポッケルス (1862-1935) はオーストリア領であったヴェネチアでオーストリア陸軍士官の子として生まれたが、1871 年に父親がマラリアに罹って陸軍を退役し、一家はドイツのブラウンシュヴェイグに移った。彼女はここの私立女子高校を卒業して、病弱な両親の面倒を見ていた。科学、とくに物理に強い興味を持っていたが、当時のドイツでは女性は大学に入学を許されなかった。彼女は台所で皿洗いをするうちに、油のような不純物が水の表面張力に与える影響に興味をもち、20 歳の頃から研究を始めたと伝えられる。幸い弟のフリードリッヒ (Friedrich Pockels¹⁰) がゲッチンゲン大学で物理を学んでおり、彼を通して科学の専門書や文献にアクセスすることができた。研究の過程で弟の援助もあったであろうが、女子高を卒業しただけで科学の専門教育を全く受けていない女性が、このような表面科学における先駆的な研究を成し遂げたということは実に驚くべきことである。彼女は最初ゲッチンゲン大学の物理学者に研究成果を伝えたが、彼らからは全く無視された。

1890年にレイリー卿が表面科学の研究を始めた事を彼女は *Naturwissenschaftliche Rundschau* という雑誌の紹介記事で知り、勇気を奮って彼に手紙を書いたのであった。レイリー卿は権威ある大科学者であったが、親切で寛大で親しみやすく、いつも他人に対して助力を惜しまない好人物であった。彼女はその後レイリー卿に励まされて家庭で研究を続け、*Nature* に論文を発表し続け、^{8, 9} ドイツ国内でも認められるようになって 1898 年頃からはドイツの学会誌にも論文を発表するようになった。しかし両親の病状が悪化して介護に多くの時間を割かねばならなくなり、20 世紀に入ってからには殆ど研究ができなくなった。1913 年にフリードリッヒが亡くなり、第一次大戦の勃発と敗戦で必要な文献に接することも出来なくなって表面科学の研究からは完全に離れた。彼女自身の健康も次第に衰え、晩年は友人との社交を中心とする静かな生活を送った。生涯独身で、大学や研究所とも無縁であったが、ようやく人生の終わり近くなって彼女の表面科学における先駆的業績が公式に認められるようになった。1931 年にコロイド学会の権威ある賞「ローラ・レオナード (Laura Leonard) 賞」を受賞し、ブルンスヴィック工科大学は彼女に名誉博士号を授けた。彼女の 70 歳の誕生日を祝って、高名なコロイド学者 W. オストヴァルト (Wolfgang Ostwald¹¹) は *Kolloid-Zeitschrift* 誌に彼女の業績のレビューを書き、次のように彼女の業績を称えた。¹²

“今日、表面層や膜の研究に携わる研究者は誰もが、この分野における定量的な研究法の基礎が彼女の 50 年前の観察によって築かれたことを認識するだろう。”

4. レイリー およびラングミュア (Langmuir) による表面膜の研究

ポッケルスの研究は主に表面の物理学的研究で、表面膜の分子の状態や構造の詳細を論じるまでは至っていなかった。彼女の研究を分子の状態に結び付けたのはレイリー卿であった。彼は 1899 年に単分子膜の存在を提案した。彼はポッケルスによって発見された

臨界面は油の分子が水面に稠密に集合した状態であると推測し、 1.0×10^{-7} cm の厚さの単分子膜の存在を提案した。¹³

ポッケルスやレイリー卿の研究を受け継いで表面膜の研究で画期的な業績を残したのは現代的な表面科学の創始者ラングミュア (Irving Langmuir) である。彼はポッケルスの水

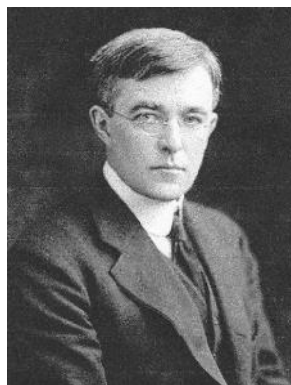


Figure 4. Irving Langmuir (1881 – 1957)

槽に多くの技術的改良を加えた表面膜天秤 (surface film balance, Figure 5) を考案して表面膜の定量的な研究を始めた。¹⁴ Figure 5

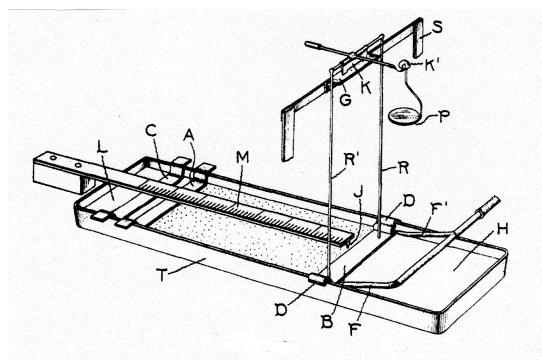


Figure 5. Surface film balance¹⁴
(Langmuir's trough)

に示す装置を以て、仕切板 A を動かして膜の大きさを変化させ、その際に膜にかかる圧力の変化を仕切り板 D とそれに R で固定した天秤 G, K, K', P を用いて精密に測定し、表面膜の表面圧 (π) と膜の 1 分子あたりの面積 (A: 膜の面積を分子数で割ったもの) との関係性を詳しく調べた。ここで π は純粋な水の表面張力 γ_0 と膜の表面張力 γ の差 ($\gamma_0 - \gamma$) で与えられる。

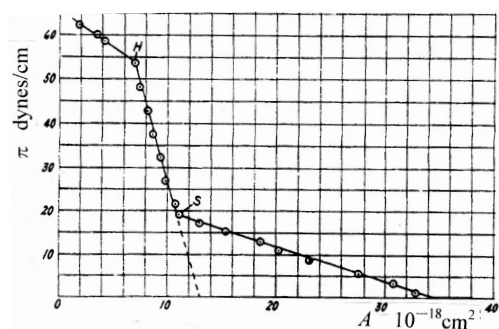


Figure 6. Relation between π and A, Palmitic acid at 45°C

彼は長鎖の脂肪酸など様々な物質の膜について種々の条件下で π と A との関係性を詳しく調べた。¹⁴ 一般にある臨界面積以上では表面圧は小さく、それ以下では A の減少に伴い π は増加する。例として Figure 6 に水面上のパルミチン酸 ($\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$) 膜の 45°C における π と A の関係性を示す。S 点において分子は親水性の部分水中に置いて水面上に立って稠密に並んで 2 次元の固体状となり、この状態の表面をさらに圧縮するのが困難になる。S 点より A の大きい領域では膜は 2 次元の液体状態となると解釈された。

ラングミュアは固相表面における分子の吸着現象の解明も含めて、界面化学の現代的な研究の基礎を築き、その業績で 1932 年にノーベル化学賞を受賞した。ラングミュアの単分子膜の研究をさらに発展させて応用にまで結びつけるのに大きな貢献をしたのが、キャサリン・プロジェクト (Katherine Blodgett) であった。

5. プロジェクトと LB 膜²



Figure 7. Katherine Burr Blodgett (1898 – 1979)

キャサリン・プロジェクトは 1898 年にニューヨーク州北部のスケネクタデーで、General Electric Company (GE 社) の特許部長の子として生まれた。父親が彼女の生まれる前に強盗に殺害されるという悲劇に会ったが、父の死後一家はニューヨーク市に移り、その後フランスに 3 年間滞在の後、ニューヨーク市に戻った。彼女は私立女子高を経て、15 歳で奨学金を得て有名女子大ブリンマー大学 (Bryn Mawr College) に入学し、卒業前に GE 社の研究所を訪問してラングミュアの説明を受けた。物理や数学が得意な彼女にラングミュアは物理の大学院教育を受けることを勧めた。シカゴ大学で物理学の修士を得た後、1918 年にラングミュアの助手として GE 社に採用され、GE 社の研究所で最初の女性科学者となった。

ラングミュアは当時単分子膜の研究を発展させており、彼女はその研究に参加して 6 年間ラングミュアを助けた。まだ Ph.D. の学位を取得していなかった彼女は、この時代のラングミュアの論文に共著者として名を連ねることはなかったが、彼女が大きな貢献をし、それをラングミュアが高く評価していたことは、ある論文の次のような謝辞からも推察される。¹⁵ “The writer is much indebted to Miss Katherine Blodgett for carrying out most of the experimental work.” ラングミュア は彼女に Ph.D. を取得することを勧め、彼の推薦で 1924 年にケンブリッジ大学キャベンディッシュ研究所に留学して学位取得のための研究をすることが認められた。彼女はラザフォードのもとで 2 年間研究して単独名で論文を発表し、1926 年にケンブリッジ大学で物理の Ph.D. を取得した最初の女性となった。

GE の研究所に戻って、最初は電球の性質を改良するための基礎研究のプロジェクトでラングミュアと共同研究をした。その時は Ph.D. を持つ一人前の科学者として彼女は論文にも共著者として名を連ねた。1933 年にラングミュアは彼女に表面膜の研究で共同研究をすることを提案した。単

分子膜はすでに良く研究されたたていたので、彼らはより厚い膜の研究に向かった。

1920 年にラングミュアは脂肪酸の単分子膜を水面から清浄なガラス表面に移すことができることを示したが、¹⁵ 彼女は Figure 8 に示すような Langmuir-Blodgett's trough と呼ばれるようになった装置を開発

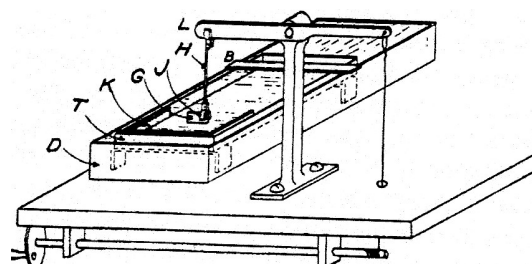


Figure 8. Langmuir-Blodgett's trough¹⁶

してガラスの表面にステアリン酸のバリウム塩などの脂肪酸の単分子膜を水面からガラス面に移して多層の膜を作る技術を開発した。^{16, 17}

この装置では、水槽の水の表面に作られた単分子膜を、L のレバーに取り付けられたガラス基板 G を水面近くで上下させて G に移す。基板を引き上げる時には Figure 9-A に示すように脂肪酸の分子がガラス面に親水基をつけて付着し、CH₃ グループはガラス面から反対の方向に位置して単分子膜がガラス基板に移る。このガラス基板を単分子膜で覆われた水中に下ろすと Figure 9-B に示すように CH₃ グループをガラス面の方向に向けて分子が並んだ膜が二層目に作られる。この操作を繰り返せば、奇数番目の層では CH₃ グループがガラスから離れた方

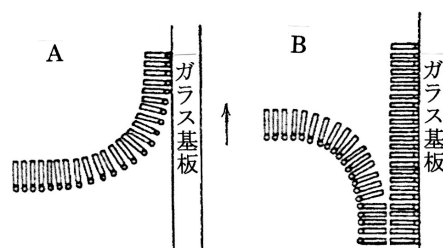


Figure 9. Principle of making a LB film from a monomolecular film

方向に、偶数番目の層では CH_3 グループがガラスの方向に向いた多層膜を作ることができる。プロジェクトは良い多層膜を作る条件を詳しく検討し、3000 程度まで分子が一様に積み重なった多層膜を作ること成功した。彼女は膜の厚さを光の干渉を利用して決定した。このようにして作られた多層膜は Langmuir-Blodgett 膜(LB 膜)と呼ばれるようになった。この方法では膜厚を正確に制御して多層膜を作ることができたので、応用への可能性も開けた。その後彼女の開発した装置には技術的な改良が加えられて、広く使われるようになったが、その基本は彼女が開発したものであった。

LB 膜の応用として彼女が最初に取り組んだのは膜の光学的性質の利用、ガラス表面からの反射を除去するコーティングの開発であった。^{18,19} この研究では彼女はラングミュアから殆ど独立して研究し、他の研究者を指導する立場になった。

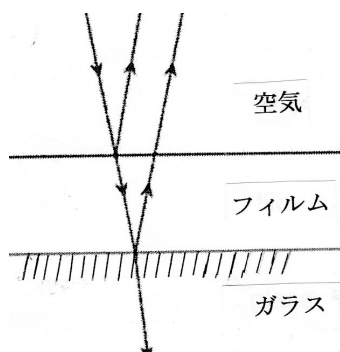


Figure 10. Reflections from film and glass surfaces.

Figure 10 に示すように、ガラス基板に塗ったフィルムの表面に入射する光は、フィルム表面およびガラス表面の両面から反射する。フィルムの厚さを入射光の $1/4$ 波長に制御すれば、二つの反射光は光路差が $1/2$ 波長異なるので干渉し合って表面からの反射をカットできる。こうしてガラスの表面からの不要な反射を防ぐ技術が開発され、オプティカル・コーティングの科学が始まった。その後、この技術は眼鏡、カメラ、テレビ、

コンピュータの画面など、一般に広く使われるようになった。

第 2 次大戦中、彼女は戦争に関連する幾つかのプロジェクトに関与した。一つはサブゼロの温度で飛行機の翼に生じる氷結を防ぐ有効な方法を考案することであった。また、北アフリカ侵攻で用いられた煙幕の改良計画にも参加した。戦後は 1963 年に退職するまで膜や表面に関連する研究で活発な研究活動を続けた。

反射のないガラスの開発でプロジェクトはメディアの注目を浴び、*Time*、*Look*、*Life* といった雑誌の記事にも取り上げられた。女性技術者の発明がまだ珍しい時代であった。彼女は有名になり、幾つかの大学から名誉博士号を受け、1951 年には化学において卓越した貢献をした女性科学者を顕彰するアメリカ化学会の Garvan Medal を受賞し、アメリカ物理学会のフェローにも選ばれた。このような名誉を得たにもかかわらず、彼女に対する偏見が全くなかった訳ではない。1953 年に GE の研究所の 75 周年を祝って *Science* 誌に発表された論文では、多くの男性の研究者の研究成果が詳しくレビューされていたが、プロジェクトについては全く言及されていなかった。²

プロジェクトは 1979 年に 81 歳で亡くなった。周知のように、LB 膜の応用研究は彼女の死後 1980 年頃から脚光を浴びるテーマとなり、機能性分子、ナノサイエンス、ナノテクノロジー、分子エレクトロニクスなどに対する興味と共に大きく発展した。彼女の業績を称えて、*Thin Film* 誌の特別号が彼女に捧げられた。彼女の共同研究者であったシェーファー (V. J. Schaefer) が *J. Coll. Int. Sci.* 誌に記した次の追悼の言葉²⁰ は、彼女の業績の本質を良く表している。

“The methods she developed have become the classic tools of the science and technology of thin films. She will be long- and rightly-hailed for their simplicity, elegance, and the definitive way in which she presented them to the world.”

6. おわりに

ポッケルスもプロジェクトも疑いなく傑出した能力の持ち主であったに違いない。しかし、彼女らが科学者として世に認められたのには、幸運もあった。ポッケルスは弟が物理学者であったので、物理学の専門書や文献にアクセスできた。また、親切で寛大なレイリー卿に巡り合えたのは大きな幸運であった。プロジェクトは父親が GE 社の幹部で、ラングミュアと旧知の間柄であったので、彼のアドヴァイスやサポートを受けることができた。才能と意欲があってもそのような幸運に恵まれずに科学の世界に進めなかった女性は無数にいたに違いない。今日でも女性が科学の世界で活躍するのは容易な事ではなかろう。とくに、女性科学者の比率が他の先進諸国に比べて著しく低い我が国においてはそうであろうが、今後多くの女性科学者が活躍することを願ってこの小文を終える。

見で知られる。後にハイデルベルク大学の物理学の教授となった。

- 11) W. オストヴァルト(Wolfgang Ostwald) は高名な物理化学者、Wilhelm Ostwald の息子である。
- 12) W. Ostwald, Koll. Zeit., **1933**, 62, 1
- 13) Lord Rayleigh, Phil. Mag. **1899**, 48, 321
- 14) I. Langmuir, J. Amer. Chem. Soc., **1917**, 1848
- 15) I. Langmuir, Trans. Faraday Soc., **1920**, 15, 62
- 16) K. B. Blodgett, J. Amer. Chem. Soc., **1934**, 56, 495
- 17) K.B. Blodgett, J. Amer. Chem. Soc., **1935**, 57, 1007
- 18) K. B. Blodgett, I. Langmuir, Phys. Rev., **1937**, 51, 964
- 19) K. Blodgett, Phys. Rev., **1939**, 55, 391
- 20) V. J. Schaefer, J. Coll. Int. Sci., **1980**, 76, 269

参考文献および注

- 1) 廣田襄、「現代化学史」京都大学学術出版会、2013
- 2) Nina Byers and Gary Williams Ed., “Out of Shadows” Contributions of Twentieth-Century Women to Physics, Cambridge Univ. Press, 2006. この本には 40 人の女性科学者（主として物理学者）の業績と生涯が紹介されている。
- 3) B. Franklin, Phil. Trans. R. Soc. London. B. **1774**, 64, 445
- 4) K. J. Laidler, “The World of Physical Chemistry”, Oxford Univ. Press, 1993
- 5) Lord Rayleigh, Proc. R. Soc. London, **1889**, 47, 281, and 364
- 6) Lord Rayleigh, Proc. R. Soc. London, **1890**, 48, 127
- 7) A. Pockels, Nature, **1891**, 43, 437
- 8) A. Pockels, Nature, **1892**, 46, 418
- 9) A. Pockels, Nature, **1893**, 48, 152
- 10) フリードリッヒは屈折率が電場の強さの 1 次の関数として変化する Pockels' 効果の発