

理化学研究所 ニュース

No. 102

January 1989



新年のご挨拶

21世紀にむかって

理研が、戦中戦後の困難な時代から各界の御援助によって特殊法人として、よく言われるように不死鳥のように、復活再生してから30年という一つの区切りを越えて新しい年を迎えることになりました。昨年春には、私には重すぎる大任とは承知しつつも、宮島先生を継いで理研の栄光の時代を再現しようとする所内外の皆さんのお手伝いをする立場になりました。いま、所内からも、OBの方々にも援けられて勉強しているところです。思うようにはかどりませんが、色々な機会を捉えて幅広い分野にわたる研究活動に触れています。各研究室の仕事の質と、若い研究者の実力と活力に強い感銘を受けています。

理研に来てから受けた印象の一つを申しますと、研究者が基礎研究を大事にして、とって基礎、基礎と肩に力をいれ過ぎず、広く柔軟に優れた研究を進めているということです。昔からの理研の精神と伝統が脈々と消えることなく、守られてきたことを思わせる場面にしばしば出会っています。思い上がってはいけませんが、いくつもの仕事が学界にも社会にも認められ、産業界にも直接、間接にお役にたっているように見られます。昨年も日本学士院賞、紫綬褒章をはじめ、いくつもの重要な賞が理研の仕事に与えられています。賞がすべてではありませんし、極めて優れた仕事が必要しも賞に結び付くとは限りませんが、やはり嬉し

いことです。

理研の大先輩に、理研はもっと他流試合をやれと口癖のようにおっしゃる方があります。今までにもまして大学、学界と接触し、競争し、協力せよという事だろうと思います。前理事長宮島先生の念願された“最高の頭脳を集めた総合研究所”そして“国内外の研究者のつぼ”としての理研が日本の科学と技術の進歩に果たすことの出来る役割は大変大きなものだと考えます。理研のユニークな特徴を積極的に活かしてわが国の、そして世界の学界、産業界に貢献してさすが理研と言われるようになりたいと職員一同念願し努力しております。そのためには、研究については勿論のことですが、組織、運営についても一層の創意が要求されると思います。皆様のご指導をお願いいたします。

大型放射光施設の場所の選択が進んでいます。日本原子力研究所と共同でこの施設の準備を進めるグループが理研駒込分所に発足しました。これが出来た暁に期待されるものは、基礎科学の面でも

も応用科学の面でも、また産業にたいしても画期的なものでしょう。前進の一步を踏み出したと思います。しかし一方で、乗り越えなければならない技術的なまた組織的な課題は大きくそして多岐にわたっていてここにも創意を必要としています。

新しい分野を探っていく国際フロンティア研究システムは新しく発足した脳の研究グループを加えて三つの研究グループが順調に走り出していますが、また曲がり角、試練の時期にも入ってくると思われま。

筑波のライフサイエンス筑波研究センターは地元のご理解をもとめる道を探りながら研究を進めています。

いずれも、これまでの理研の伝統とはやや性格を異にする研究とも言えるかも知れませんが、21世紀に向けて、慎重に、しかし前進的に新しい道を切り拓いていきたいと思ひます。所内外そして各界の一層のご協力をお願いします。

理事長 小田 稔

理研の特許(昭和63年8月～9月公開)

公開番号	名 称	発明者名	要 約
63-195599	荷電変換装置	小林 峰 浦井 輝夫 坂入 英雄	【目的】 直接大気内に設置され、内部にアルカリ金属が入られるイオン源容器と、荷電変換される原子が通過する一対の導管、及び加熱手段を設けて、良い真空状態にアルカリ金属を保管可能にする。
63-218619	抗アレルギー薬剤	藤本 康雄 ほか3名	【目的】 キナ酸のカフェイン酸エステルまたはキナ酸のカフェイン酸シナピン酸エステルを有効成分とする、極めて優れた5-リポキシゲナーゼ阻害活性を示し、喘息治療剤、免疫賦活剤等として有用な標記薬剤。
63-218638	新規なノルボルナン誘導体およびその製造法	瀬戸 秀春 吉岡 宏輔	【新規物質】 【例示】 7S-(カルボキシメチル)ピシクロ「2、2、1」ヘプタン2オン 【用途】 香料あるいは植物成長調節剤として有用なエピジャスモノイド類に誘導し得る中間体として有用。
63-221231	薄膜の耐摩耗試験装置	河野 彰夫 吉田 俊彦	【目的】 透明な支持体の上に設けられた薄膜にある圧力で摺動接触する接触子及び薄膜が除去された反射像の明暗を検出する撮像手段を設けることにより、摩擦量の少ない薄膜の耐摩耗性の試験を行う。

室温で単離される 常磁性 γ 鉄超微粒子

はじめに 鉄は地球上に広く多量に存在し、人類史に深く関係してきた。そして現在でも、鉄は人間生活において必需品であり、工業的に最も重要な元素の一つである。ところで、鉄が磁石にくっつくことは子供でも知っている。しかし、磁石にくっつかない鉄があるのをご存じだろうか？

通常、鉄原子の自由電子の磁気モーメントが平行に整列し、自発磁化を形成するため、鉄は強磁性を示す。すなわち普通使用される鉄は強磁性体で、体心立方構造の α 鉄である。一方、911~1392°Cの高温では面心立方構造の γ 鉄が安定なので、 α 鉄は γ 鉄に転移する。しかしながら、 γ 鉄は高温でのみ安定に存在し、室温まで冷却すると再び α 鉄に

転移する。そのため、 γ 鉄を室温で単離することは困難で、実際、ほとんどが α 鉄である。したがって、 γ 鉄の構造、磁性などの性質やその相関関係などは明らかにされていない。

最近我々はパルス発振炭酸ガスレーザーを使用した化学反応により、 γ 鉄超微粒子を室温で高選択的に高収率で作製することに成功した。この γ 鉄超微粒子の応用として、新しい材料や触媒の開発などが期待される。また、この方法は超微粒子製造方法としても興味深い。そこでこの新しい γ 鉄の製法と、この方法によって単離された γ 鉄の性質についてここで紹介する。

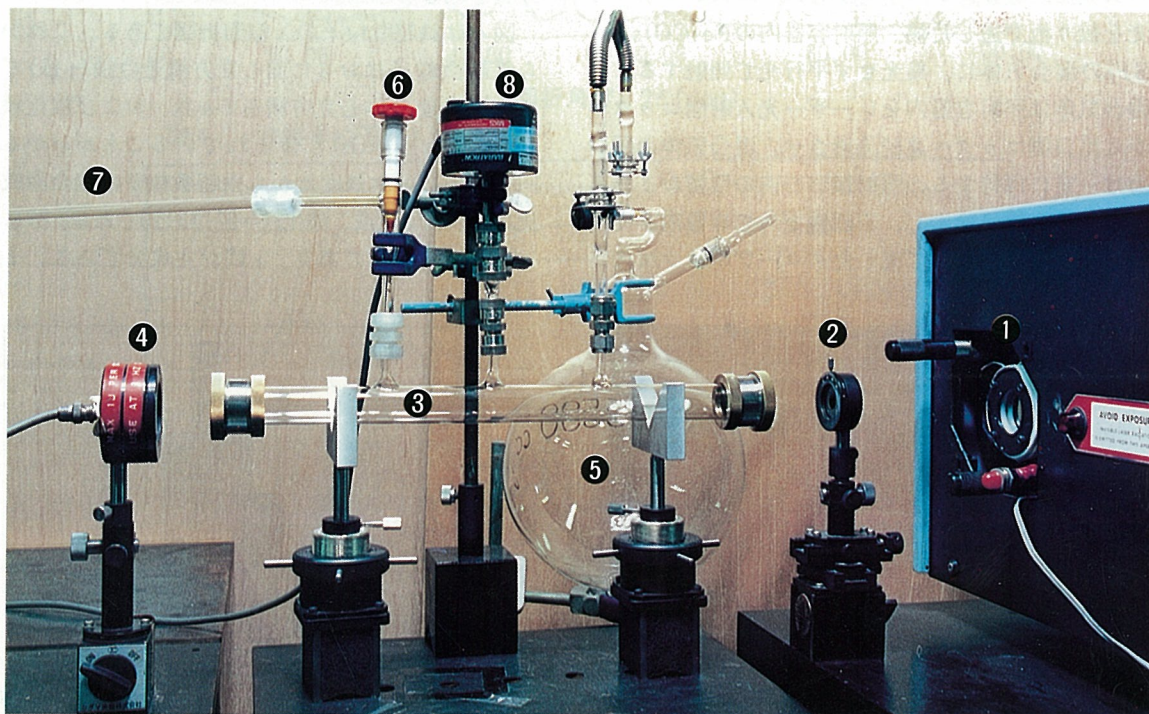


図1. γ 鉄超微粒子作製の実験装置

1: TEA CO₂レーザー 2: 絞り板 3: 反応容器(底に γ 鉄超微粒子がたまる)

4: レーザーパワーメータ 5: SF₆-Fe(CO)₅混合ガス 6: ガス流量調節バルブ 7: 排気 8: 圧力計

γ 鉄超微粒子の作製方法 原料として鉄カルボニル($\text{Fe}(\text{CO})_5$)と六フッ化硫黄(SF_6)の二成分混合気体を用いる。 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ は気体で取扱いが可能な鉄化合物であり、その熱分解法は純 α 鉄の製法の一つである。一方、使用するレーザーは高エネルギー・高繰り返し・比較的低廉な光子価格・操作が容易などの特長を持つ市販のパルス発振炭酸ガスレーザーである。ところが、 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ は炭酸ガスレーザー発振領域(9–10 μm)に強い吸収を持たないので、炭酸ガスレーザー光を照射しても $\text{Fe}(\text{CO})_5$ は分解しない。そこで炭酸ガスレーザー光照射によって $\text{Fe}(\text{CO})_5$ の分解を起こすには、レーザー光を効率よく吸収してそれ自身は分解しないが $\text{Fe}(\text{CO})_5$ の分解を起こす分子、すなわち赤外光増感剤を使用することが必要である。我々の方法ではこのような赤外光増感剤として SF_6 を使用する。

図1に γ 鉄超微粒子作製の実験装置を示す。パルス発振炭酸ガスレーザーからのパルスレーザー光を絞りを板を通した後、照射容器内の $\text{Fe}(\text{CO})_5$ と SF_6 の混合気体に、集光せず平行光で照射する。混合気体は照射容器内をレーザー光入射側コックから出口側コックへ連続流通させ、混合気体の圧力は一定に保持する。照射後容器内の残留および生成気体を排気除去し、不活性ガスで容器内を充した後、不活性ガスで充したグローブボックス内

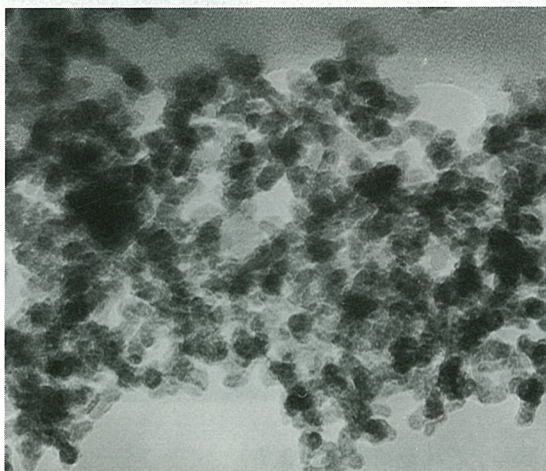


図2. γ 鉄超微粒子の透過型電子顕微鏡写真

で生成した鉄超微粒子を容器から取り出す。

例えば5Torrの $\text{Fe}(\text{CO})_5$ と5Torrの SF_6 との混合気体にパルス発振炭酸ガスレーザーの10.6 μm 帯のP(24)の発振線、すなわち、波数940.55 cm^{-1} のパルスレーザー光を照射した。この時のパルスエネルギーは約0.2J、レーザーフルエンスは約0.2 J/cm^2 、パルス幅は80ns、繰り返し速度は3~5Hzである。また、照射容器は円筒型で長さ20cm、内径2.8cm、内容積130 cm^3 、レーザー照射体積は19 cm^3 、試料気体の流通速度0.2 ml/min である。この条件下で約1時間のレーザー光照射後、約20mgの鉄超微粒子が得られた。微粒子製造の量産化は、大型連続流通式の照射容器や適当な微粒子捕集装置の使用によって実現可能である。

γ 鉄超微粒子の性質 得られた鉄超微粒子は、透過型電子顕微鏡による観察の結果(図2)、粒径が66–86 \AA とよくそろった球状超微粒子で、その平均粒径は80 \AA (=8nm、0.008 μm)である。粒径分布を図3に示す。

図4は鉄超微粒子のX線回折図である。これから鉄超微粒子はおもに面心立方構造の鉄(γ 鉄)であり、少量の体心立方構造の α 鉄、および酸化鉄(Fe_3O_4 、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)も含まれていることがわかる。回折線のピーク強度比から鉄超微粒子の混合組成比は、 γ 鉄： α 鉄：酸化鉄=67:13:20である。特に γ 鉄： α 鉄~5:1であり、 γ 鉄が主成分である。ま

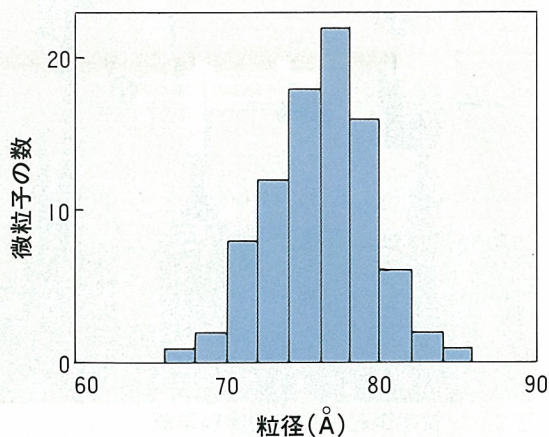


図3. γ 鉄超微粒子の粒径分布

た、レーザー照射条件によって、 γ 鉄の組成比を10~90%で変化させることが可能である。

γ 鉄の磁気特性を調べるため、混合組成比が γ 鉄: α 鉄: $\text{Fe}_3\text{O}_4=20:30:50$ の鉄超微粒子を SF_6 赤外光増感反応によって作製し、その ^{57}Fe メスバウアースペクトルを室温~4.2Kで測定した。4.2Kでのスペクトルを図5に示す。矢印で示された吸収ピークが γ 鉄で、6本に分裂したピークは α 鉄、他の6本に分裂したピークは酸化鉄である。したがって、 γ 鉄超微粒子は4.2Kで内部磁場が無い状態であり、常磁性であると結論できる。

また、室温でこの鉄超微粒子の磁気特性を振動試料型磁力計を用いて測定した。飽和磁化量は $\sigma_s=64\text{emu/g}$ 、保磁力は $H_c=230\text{Oe}$ 、角型比は $\sigma_r/\sigma_s=0.116$ であった。 ^{57}Fe メスバウアースペクトルから γ 鉄の磁化量は $\sigma_s=0\text{emu/g}$ 、また室温での磁化量は α 鉄では $\sigma_s=210\text{emu/g}$ 、 Fe_3O_4 では 0emu/g であるので、この鉄超微粒子の混合組成比に基づいて計算した磁化量は、 $\sigma_s=63\text{emu/g}$ となり、実験値と同程度の値である。すなわち、 γ 鉄は常磁性である。

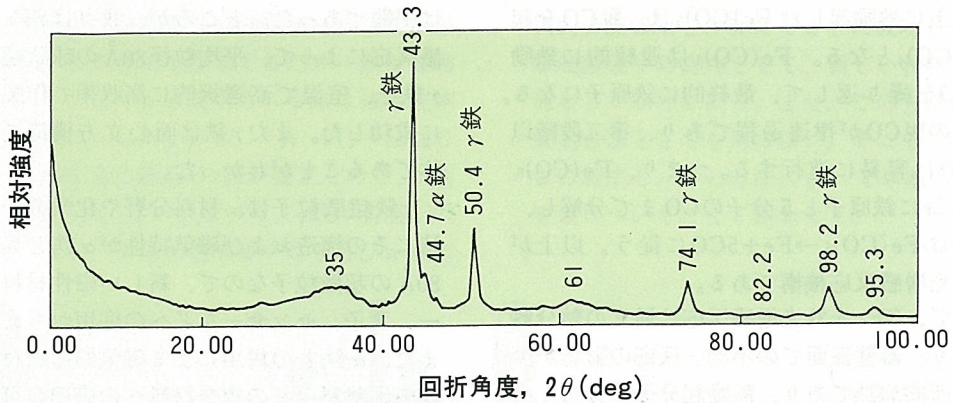


図4. γ 鉄超微粒子のX線回折図

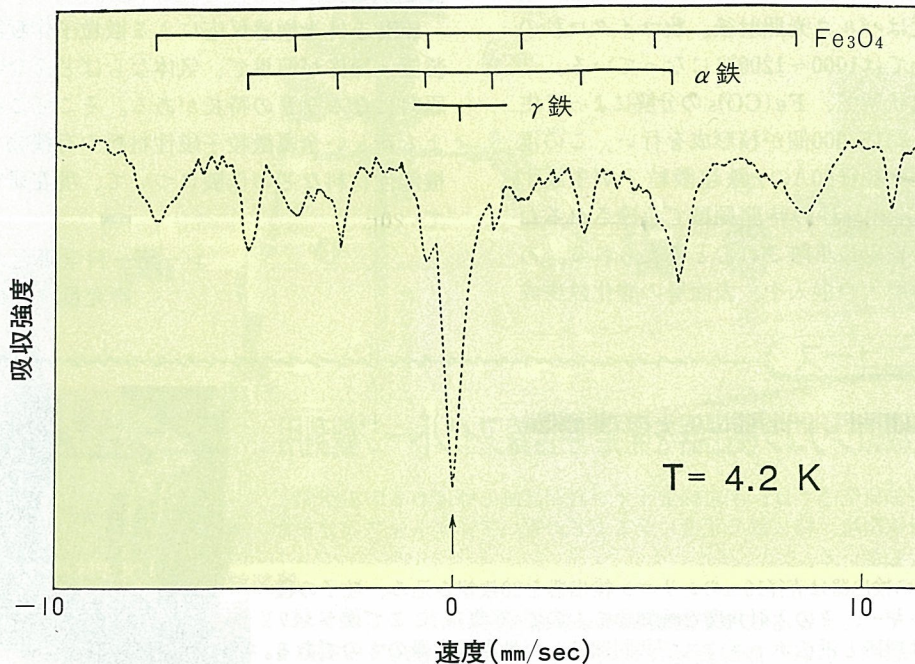


図5. γ 鉄超微粒子のメスバウアースペクトル

γ鉄超微粒子の生成機構 SF₆は947cm⁻¹に強い吸収を持つ。この吸収に合った波数の炭酸ガスレーザーパルス光を照射すると、照射されたレーザーエネルギーがSF₆によって吸収され（多光子吸収）高振動励起状態のSF₆が生成する。本方法のような平行光照射条件下、SF₆は分解することなく振動-振動エネルギー移動、および振動-並進/回転エネルギー移動により吸収エネルギーを分散して熱平衡が達成され、高温状態となる。ここにSF₆よりも分解しやすいFe(CO)₅が存在すると、Fe(CO)₅のFe-CO結合解離エネルギー(41.5kcal mol⁻¹)以上に熱励起したFe(CO)₅は、脱COを起こしFe(CO)₄となる。Fe(CO)₄は連続的に熱励起と脱COを繰り返して、最終的に鉄原子になる。第一段階の脱COが律速過程であり、第二段階以後の脱COは容易に進行する。つまり、Fe(CO)₅はパルス毎に鉄原子と5分子のCOまで分解し、化学量論はFe(CO)₅→Fe+5COに従う。以上がSF₆赤外光増感反応機構である。

ところで、SF₆赤外光増感反応は通常の熱分解とは異なり、器壁表面での不均一反応の影響が少なく、局所的加熱であり、熱励起分子の分布も局在化している。また、レーザー光照射体積中の混合気体の温度はパルス光照射後、数マイクロ秒の時間帯においては1000~1200°Cになっている。このような高温状態で、Fe(CO)₅の分解によって生成した鉄原子約15,000個が核形成を行い、この温度で安定な平均粒径80Åのγ鉄超微粒子が生成する。γ鉄はマイクロ秒の時間領域で急冷されるため、室温でも安定に単離されたと考えられる。あるいは少量の炭素の混入や、表面層の酸化鉄生成

によってγ鉄が室温でも安定化している可能性もある。少量生成したα鉄は、容器のレーザー光出口側の比較的温度の低い領域で生成したか、室温への冷却過程でγ鉄が構造変化して生成したものと考えられる。

おわりに 従来のγ鉄の作製法としては、ガス蒸発法、銅マトリックス法、鉄微粒子の高温加熱急冷法などがあるが、いずれの場合もγ鉄の割合は10%以下でありほとんどがα鉄である。このようにγ鉄は911~1392°Cの高温でのみ安定に存在するため、これまではγ鉄を室温で高収率で得ることは困難であった。ところが、我々はSF₆赤外光増感反応によって、平均粒径80Åの球状超微粒子のγ鉄を、室温で高選択的に高収率で作製することに成功した。またγ鉄は面心立方構造で、常磁性体であることがわかった。

γ鉄超微粒子は、材料分野や化学分野への応用、特にその構造および磁気特性がα鉄と異なり粒径80Åの超微粒子なので、新しい磁性材料、メモリー、素子、センサーなどへの応用が考えられる。また、α鉄との併用による磁氣的遮蔽材料、高強度磁性材料などの複合材料への応用の可能性も期待される。

SF₆赤外光増感反応による微粒子作製法では、装置・操作が簡単で、気体ならばどんな物質でも原料になるなどの特長がある。そこでこの方法による新しい金属微粒子磁性材料や有機物・無機物機能性材料などの作製について、現在研究を行っている。

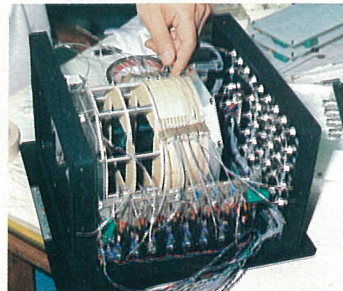
レーザー科学研究グループ
 研究員 真嶋哲朗

スポットニュース

世界最大級のシリコン検出器を開発 宇宙線アイソトープ観測用

宇宙放射線研究室では、宇宙線重イオン観測計画と呼ばれる宇宙空間での各種放射線環境、特に鉄の元素に至るまでの重いアイソトープの分布を調べようとしている。

このための検出器は直径10cmのシリコン検出器を20枚組み込み、粒子の種類とエネルギー、その入射角度を検知するもので(写真)、ここで使うシリコン結晶は理研と浜松ホトニクスで共同開発した世界最大級のものである。



昭和63年度理研シンポジウム（2、3月分）

テ	マ	担当研究室	共催・協賛	開催日
X線光学素子の開発		研究基盤技術部		1/30午後
生物制御に関するバイオサイエンス		制御分子設計		2/6
加速器利用による先端技術材料研究		核化学	東京工業大学原子炉工学研究所	2/23.24
放射性プローブを用いた物質表面の研究		金属物理	日本物理学会	2月
第20回 「イオン注入とサブミクロン加工」		半導体工学	応用物理学会 応用電子物性分科会	3/7.8
核物性的手法の化学への応用 —メスバウアー分光・ガンマ線角相関等—		核化学	日本化学会	3月初旬
プラズマ・プロセスの基礎過程		プラズマ物理	物理応物学会 電気学会	3月初旬
第6回「ジョセフソン・エレクトロニクス」		情報科学		3/14
加速器成果発表会		加速器研究施設運営委員会		3/15
記号・数式処理と先端的科学技術計算		情報科学	ソフトウェア科学会	3/18
第3回「重イオンと物質の相互作用： 高密度励起効果」		反応物理化学	日本化学会 応用物理学会 日本放射線化学会	3月中旬
新超伝導体		表面界面工学	応用物理学会 日本物理学会	3月
超伝導体材料とその応用		マイクロ波物理		3月

理研紹介映画およびビデオの英語版完成

当所は設立30周年を記念して映画およびビデオを製作しましたが、最近非常に多くなった外国人研究者や訪問者用として英語版もこのほど完成しました。この製作に当っては当所に勤務している4人の外国人の方々に大変な御協力を戴き、理事長から感謝状が手渡されました。

なおマイクさんの父上はオーストラリア科学産業研究機構(CSIRO)の研究者で理研との共同研究を行っている親日家でもあります。



感謝状を受け取るマイクさん



御協力戴いた方々、左よりマリンドさん、パデイさん、小田理事長、マイクさん、パットさん



—ガラス工作47年—

私はこの3月に定年を迎えますが、これまで47年間ガラス工作だけをやってきました。

昭和17年、13才の時に京成帝国大学に採用され、ガラス工作の練習生として理研に派遣されたのがガラスとの付き合いの始めです。時の師匠は中條さんといひ理研の初代ガラス職人・ドイツ人ケスラーさんから数えて4代目で、昼食時に箸を回転して基本動作の練習をすることから教えてくれたものです。ケスラーさんは大正12年から3年間、年俸660円という当時の大河内正敏所長とほぼ同額、大卒初任給の約10倍という破格の待遇で招へいされ、昔話の話題によく上る人です。

当時は並ガラスを使用しており、バーナーには都市ガスと空気を使用していました。この空気はタヌキと呼ばれたフィゴを足で踏んで送るもので、炎を一定にするために足先をリズムカルに一定周期で律動させねばならず、お陰で貧乏ゆすりをする悪い癖が身につけてしまいました。

ガラス工作室は昔から暑いものと決まっており、時には作業中の人が倒れたりしたものです。炎がゆらぐので扇風機や外の風を通すわけにはいかないからです。特に夏などは汗が滝のように流れ、水分を補給するために塩水を飲むだけではすまなくなり、酒を毎日飲むという習慣も定着してしまいました。

また御存知のようにガラスは透明なものです。細工しながらその具合を丹念に見なければならず、元来目が悪かったのですがこのためもあってか、ド近眼にもなりました。

終戦後しばらくは外の会社で真空管作りをやっていましたが、昭和29年3月、ビキニ環礁での水爆実験によるマグロ汚染事件が起こり、理研がGM計数管作りにも本格的に取り組むことになると共に再び理研に来ました。今は亡き放射線研究室の阿久津さんをヘッドにスタートしたこの仕事も、初めの頃は月産50本以下の有様で、ベテランの上田さん(試作部・故人)が入院した時など特性の良いGM管が1本も出来なくなりました。いろいろと原因を調べた結果、陽極のタングステン線

がその先端につけた小さいガラスビーズ付け根部分で酸化して細くなっており、放電しやすくなったためと判明しました。そこで、これまでのタングステンを赤熱して焼いたガラスビーズに突き刺していたのを、赤熱したガラスビーズに常温のタングステン線を突き刺すことで解決した時の大きな喜び。昭和40年には5000本の生産を達成した時の感激などが、つい先日のように思い出されます。このGM計数管製作技術は上田測器㈱からシーアイ工業㈱に引き継がれ、現在は月産100本程度になっているのは嬉しい限りです。

昭和43年からは研究室のガラス工作だけをやろうになり、いろいろと難しい要求が出てきています。ガラスと金属を接合するケースが多いのですが、使用するガラスと金属など接合する材質の膨張係数が同じでなければならぬことがあるからです。これが違わずすぐにクラックが入り壊れてしまいます。このために適合するガラスと金属が開発されていますが、どうしても異なる膨張係数のものを接合するには、膨張係数の近いものを何段にも接合していかなくてはならず、大変苦勞するのです。

またガラスの種類によって作業温度が違うこと——並ガラスは500°C程度ですが石英ガラスでは1800°C程度であり、均一に加熱して作業することや均一に徐々に冷却するアニーリングが肝要な事があります。

これまでのガラス工作は作業環境が厳しく、かつては後継者として採用した若い人もすぐに逃げ出してしまいました。現在はようやく一人の後継者が育ってほっとしてはいるものの15年後には定年であり、大阪大学のように10年毎に弟子が連っているのが羨しく思われます。

研究基盤技術部 技師 長谷川 卓 二



ガラス加工中の筆者

理化学研究所ニュース No. 102, January 1989

発行日・平成元年1月17日

編集責任者・佐田 登志夫

編集発行・理化学研究所

問合せ先・開発調査室(内線 2744)

〒351-01 埼玉県和光市広沢2番1号

電話 (0484) 62-1111 (代表)