

無機材研ニュース

第162号

平成9年3月

目次

BNナノチューブ	1
準結晶の精密構造解析	4
一次元イオン導電体におけるイオン間相関とNMR	6
Landcare Researchに滞在して	9
外部発表（投稿）	11
メモ	12

BNナノチューブ

超微細構造解析ステーション
総合研究官 板東 義雄



1. はじめに

カーボンナノチューブは1991年の飯島の発見¹⁾により、世界的に大きな反響を呼んだ。ナノチューブは直径数ナノメートル程度の極めて細い炭素繊維で、その構造は層状のグラファイト構造を基本とし、グラファイト円筒が入れ子状になった特異な構造をしている特徴がある。バンド構造の計算によると、ナノチューブの電子構造は円筒の直径やラセンピッチにより支配されることが明らかとなっている。例えば、ラセン構造を持たないカーボンナノチューブは金属的であるのに対して、ラセン構造を持つと半導体的になると予想されている。最近では、単層のナノチューブの合成、円筒中に金属を閉じ込めることによる新物性の発現など、様々な研究が今なおホットな話題として多くの研究者の関心を呼んでいる。

さて、ナノチューブ探索研究の大きな関心の一つはカーボン以外の組成でナノチューブが存在するかどうかと言う点にある。窒化ホウ素 (BN) はカーボンと類似構造をしていることから、BNナノチューブが存在することは早い段階から予想されていたが、最初の発見²⁾は1995年にカリフォルニア大のグループによってであった。彼等はプラズマ中のアーク放電による合成法でBNのナ

ノチューブが生成することを見い出した。しかし、発見されたナノチューブは純粋なBNナノチューブではなく、先端にタングステンの金属不純物を含み、しかも先端は閉じた構造をしていなかった。最近、我々は超高压、超高温下でのBN結晶の融解現象³⁾を電子顕微鏡を用いて研究している過程で、偶然に純粋な組成を持ち、しかも先端が閉じた構造を持つBNナノチューブが存在することを発見した^{4,5)}。以下に、観察結果について述べる。

2. 合成方法

ダイヤモンドアンビルセル (DAC) 装置を用いて、立方晶BN (c-BN) や六方晶BN (h-BN) の単結晶平板（厚さ約10ミクロン）を超高压力でレーザービーム加熱した。圧力媒体として窒素やアルゴンガスを用い、加えた圧力は5—15ギガパスカル (GPa) の範囲であった。レーザービーム加熱は240ワットのパワーを持つCO₂レーザーを用い、試料を約3,000度C以上にまで加熱した。このような超高压、超高温の条件下ではBN試料は融解や分解を引き起こした。反応生成物の中に少量ではあるが、BNのナノチューブが生成していることを電子顕微鏡を用いて見い出した。なお、今回の実験ではアルゴン雰囲気下ではBNナノチューブは生成されなかった。

3. BNナノチューブの構造と組成

観察は電子ビームの絞り込み機能において世界最高レベルの性能を持つ分析電子顕微鏡を用いて行った。本装置は300kVの加速電圧を持つ電界放射型の分析電子顕微鏡で、高輝度な電子ビームを最小径で0.4ナノメートルにまで細く絞って試料に照射することができる機能を持つ。この為、試料を高倍率（40万倍～100万倍）で観察しながら、同時にビーム径程度の超微細な領域からの組成分析も遂行できる利点がある。

図1はh-BNを窒素雰囲気中の11GPaの圧力下でレーザービーム照射して合成したBNナノチューブの高倍率の電子顕微鏡像である。ナノチューブは6層の入れ子状の円筒からなり、チューブの直径は約8.5ナノメートル、チューブの長さは約40ナノメートルであった。入れ子構造の円筒間の距離（002面の格子間隔）は0.34ナノメートル。チューブの先端は開いていず、約110度で閉じた構造をしていることがわかる。

図2は約1ナノメートル程度の電子ビームを図1の試料の1点の領域に約20秒間照射し、その領域から観測した電子エネルギー損失スペクトル（EELS）である。EELSスペクトルで188eVと402eVに位置する吸収端はBとNのk殻吸収端に対応することから、観察されたナノチューブはBとNの2つの元素から構成されており、しかも金属などの不純物を含んでいない事がわかった。また、組成の定量分析を行うと、B/N=1.0（測定誤差

20%以内）で、定比のBN組成を持っていることもまた明らかとなった。さらに、BやNのk殻吸収端は π^* や σ^* で特性づけられる微細な形状を持っている。これらの微細構造はグラファイト型の結晶構造に特有のものであり、EELSスペクトルからもBNナノチューブがh-BNを基本構造としていることが示唆された。

今回の観察で、BNナノチューブの先端は様々な角度で閉じていることがわかった。図3(a)と(b)はc-BNを窒素雰囲気中の8.8GPaの圧力下でレーザービーム加熱し

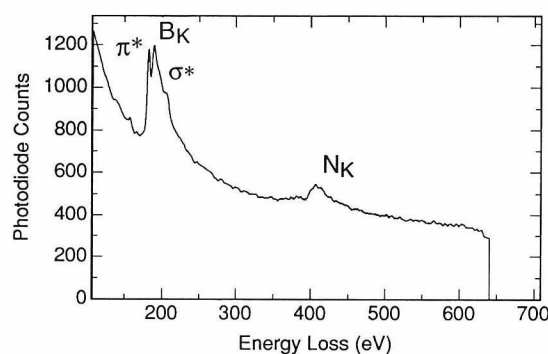


図2 図1のナノチューブの電子エネルギー損失（EELS）スペクトル。ナノチューブは金属不純物を含まない、純粋なBN組成からできていることがわかる。

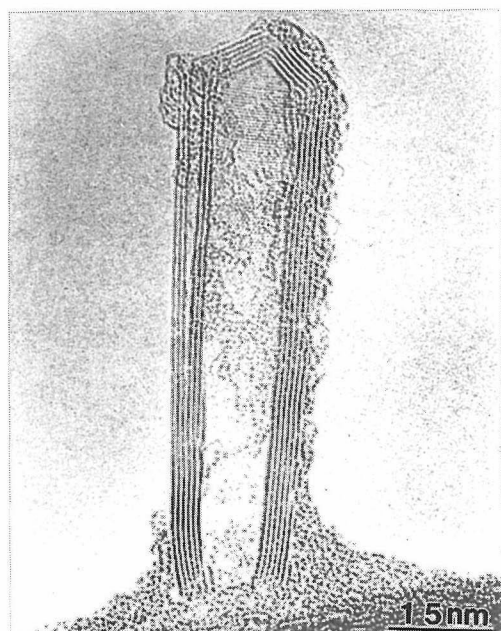


図1 BNナノチューブの構造。六方晶BNをダイヤモンドアンビルセルを用いた超高压下でのレーザービーム加熱法により合成（11GPa、窒素雰囲気、温度3,000度C以上）。ナノチューブは6層の入れ子構造からなり、先端が約110度の角度で閉じた形態をしている。

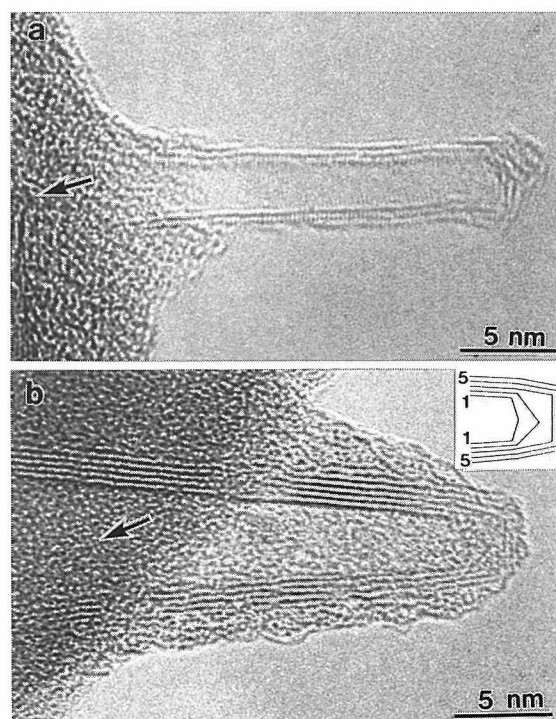


図3 BNナノチューブの先端の構造。c-BNを8.4GPaの窒素雰囲気下でレーザービーム加熱により合成。(a)先端が平坦（180度）、(b)先端が140度、100度、180度の角度で閉じている（図中に模式図）。

た試料中に観察されたBNナノチューブである。

(a)のナノチューブは3層の入れ子構造からなり、先端が平坦(180度)な角度で閉じている。一方、(b)は5層の入れ子構造からなり、先端の形状はやや複雑であるが、140度、100度さらに180度の角度で閉じている(図中に模式図)。飯島らはカーボンナノチューブの先端がカーボンの6員環網目の一部が5員環に置き換わることにより閉じることを明らかにしている。すなわち、オイラーの定理に従い、チューブの先端は6個の5員環が形成されてはじめて閉じた構造をとることができる。一方、BNナノチューブでは5員環の奇数網目環はB-B結合やN-N結合を形成してしまうことになり、このような不安定な結合は実際には起こりにくいと考えられる。このため、BNナノチューブでは4員環あるいは8員環の偶数網目環の形成により先端が閉じた構造を取るものと予想される。この点は、カーボンナノチューブとの先端での原子構造の対比の上で最も重要な視点であると言える。

さて、当所で発見したBNナノチューブは超高圧下でのレーザービーム加熱といった新しい手法で合成したことに特徴がある。BNの高压、高温での相平衡図はまだ十分には調べられていないが、c-BN、h-BNと液相の3重点は約9 GPa、3500Kであると予想されている。今回の実験はこのような3重点付近で行っているため、BN結晶は融解した後c-BN相やh-BN相がマトリックスとして共存して生成することが予想される。図4(a)と(b)は図3(a)と(b)のナノチューブが成長した根っこの領域(ここでは成長基板と呼ぶ)から観測したEELSスペクトルである(写真中の矢印の領域)。(b)のスペクトルは π^* や σ^* のピークが観察され、これはBNナノチューブの成長基板領域がh-BN結晶であることを示している。一方、(b)のスペクトルは π^* は観測されず σ^* のみしか現われていない。この微細な形状はダイヤモンド型構造を有するc-BNに特徴的なピークであり、(b)のナノチューブはc-BN結晶を基板として成長したことがわかった。このように、今回観測されたBNナノチューブはh-BNの基板から成長するだけでなく、c-BNの基板からも丁度火山が噴火するが如く結晶成長している様子がわかる。

以上のように、今回超高圧・超高温下で合成されたBNナノチューブは、その先端の構造や成長メカニズムがこれまで知られているカーボンナノチューブとその様相が大きく異なっていることが明らかとなった。今後は、さらにナノビーム電子回析、EELSや格子像観察など電子顕微鏡観察法を駆使して、BNナノチューブの先端の詳細な原子構造、成長メカニズムや電子状態の解明に取り組んでいきたいと考えている。

なお、本研究はCOEプロジェクトの一貫としてなされたものであり、COEフェローのD. Golberg, M. Eremets、超高圧ステーションの遊佐、竹村、研究支援室

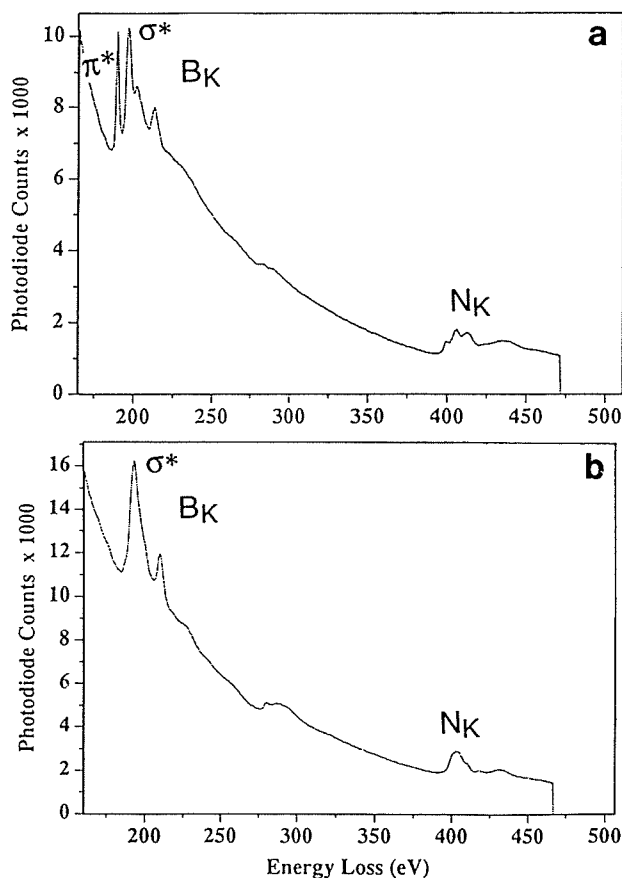


図4 図3の(a)と(b)のナノチューブの成長基板領域(図中の矢印で示された領域)からのEELSスペクトル。(a)h-BN結晶を基板としてBNナノチューブが成長、(b)c-BN結晶基板からナノチューブがそれぞれ成長した様子がわかる。

の倉嶋らの協力に謝意を表わしたい。

文献

- 1) S. Iijima, Nature (London), **354**, 56 (1991)
- 2) N.G. Chopra, R.J. Luyken, K. Cherrey, V.H. Crespi, M.L. Cohen, S.G. Louie and A. Zettl, Science, **269**, 966 (1995)
- 3) M. Eremets, K. Takemura, H. Yusa, D. Golberg, Y. Bando, and K. Kurashima, Proc. 3rd Int. Symp. on Advanced Mateer, Tsukuba, p. 169 (1996)
- 4) D. Golberg, Y. Bando, M. Eremets, K. Takemura, K. Kurashima and H. Yusa, Appl. Phys. Lett. **69**, 2045 (1996)
- 5) D. Golberg, Y. Bando, M. Eremets, K. Takemura, K. Kurashima and H. Yusa, J. Electron Microsc. (submitted)

準結晶の精密構造解析



第11研究グループ

主任研究官 山本 昭二

1. はじめに

準結晶が1984年暮れにAl-Mn合金で発見されて以来、12年がたった。この間準結晶の定義も色々考えられたが、現在では準結晶は回折図形が結晶のようにBragg反射点の集合で、その対称性が結晶点群でないものとされている。良く知られているように、結晶では2、3、4、6回軸しか許されず、5、8、10、12回軸は周期的構造には現れない。現在までに発見されている準結晶はこれらのいずれかを含む点群をもっている。このことから、この軸に垂直な面上では周期を持つ構造は出来ない。特に最初にAl-Mnで見つかった20面体対称（サッカーボールの模様を自身に重ねる回転操作の集合）を示す準結晶（20面体晶準結晶）は方向の異なる6本の5回軸があり、どの方向にも周期を持たない。8、10、12回軸を持つ準結晶は軸の方向に周期を持ち、それぞれ8方、10方、12方晶準結晶と呼ばれる。

今までの結晶学は周期を持つことを前提にしていたため、周期のない構造には適用できない。準結晶構造を解析するためには結晶学を再構築しなければならないが、幸いなことに、その基礎となる考え方が、変調構造の解析ですでに用いられていた。これは1974年に導入された方法で、3次元空間で周期のない構造を4次元以上の多次元空間の周期構造の断面とみなす方法である。この方法では周期の無い構造を直接扱わず、周期構造を考えればよい。非周期構造をそのままで記述しようとすると、必然的に全ての原子座標を書き下す必要があり、無限個のパラメーターを必要とするのは明らかであるので、準結晶の場合もこのような多次元空間の周期構造（多次元結晶）として記述する必要があった。この考え方は準結晶の発見後直に取り入れられ、現在では最も有力な準結晶の記述方法と考えられている。これによれば20面体晶準結晶は6次元結晶として、8、10、12方晶準結晶は5次元結晶として記述される。

無機材質研究所では準結晶の発見以前には変調構造の解析にこの方法を発展させ、十分な経験を有していたため、1986年にこの方法を用いた構造解析法の研究を開始した。その最初の成果は20面体晶および10方晶Al-Mn準結晶の構造モデルに関する1988年の3報の論文で発表された¹⁻³⁾。これは最初に発見された20面体晶Al-Mn準結晶の粉末X線回折強度を説明出来る初めてのモデルと、続いて発見された10方晶Al-Mnの回折に現れる消滅則

を説明できる最初のモデルで、その後の準結晶の構造解析の基礎となった。発見後数年は粉末試料か、欠陥の非常に多い単準結晶しか得られなかったが、1987年以降いくつもの良質単準結晶が得られるようになって、1,000個以上の独立な回折強度が得られるようになり、構造解析は新たな段階に入った。

2. 準結晶構造の精密化

準結晶は周期を持たないため、各原子は厳密に言えばそれぞれ全て周りの環境が異なっている。このことは全ての原子は等価ではないということになり、厳密には構造を記述するのに無限個のパラメータを必要とすることは明白である。しかし原子の周りの最近接原子あるいは第2近接原子までの原子を考える限りでは、環境の同じ場所が無限にある。異なるのは遠方の原子配置である。通常そのような原子からの影響は隣接原子に比べて小さいので、これを無視することによって、有限のパラメータで準結晶の記述が出来るようになる。

準結晶の発見以来高分解能電子顕微鏡による多くの研究で、準結晶はその対称性と関連する高い対称性の原子クラスターからなり、その配列が周期的ではないが、規則正しく（準周期的に）並んでいることが明らかになって来た。したがって、準結晶構造の精密化は準結晶のこのような特徴を反映したものでなければならない。

我々は当初からこのクラスターに注目し、クラスターが準周期的に配列した構造を高次元空間の周期構造として記述する方法を提唱し、研究して来た。この方法では、クラスターの構造は至る所同じと仮定して、クラスターの配列、クラスター内の原子位置および原子の種類を決定する。この様なモデルとX線回折データに基づいて構造を決定するには、回折強度を計算する基本式と多くのコンピュータプログラムを必要とする。そこでまず、 n 次元（ $n=5, 6$ ）クラスターモデルの回折強度を計算する構造因子の式を導くとともに、回折図形の対称性、消滅則の研究を行った。また多くのコンピュータプログラムを開発した。そのなかの主なものは、 n 次元の周期構造から、3次元の非周期構造を計算するもの、 n 次元の周期構造からX線、あるいは中性子回折強度を計算するもの、 n 次元空間の周期構造の電子分布を最大エントロピー法で計算するもの、 n 次元の周期構造の精密化を最小2乗法を用いて行うもの、 n 次元空間の原子の形を書くグラフィックスプログラム等で、多岐に渡っている。

10方晶準結晶の原子位置は、5次元空間の現実の3次元空間に直交する仮想的な2次元部分空間上に広がった原子の形（占有領域）を決めると定まる。（図1参照。）多次元クラスターモデルの特徴は占有領域をクラスターの配列に関係した小さな多角形の集まりとして与えるもので、その小さな多角形は、互いに周りの環境が近似的に等しい原子に対応するものである。こうすることで、クラスターの構造を至るところ同じにすることが出来、パラメータ数を有限にすることが出来る。この小さな多角形の各々に位置、温度因子、占有率を定義でき、これを最小2乗法で決定することによって、構造を精密化出来るのである。この方法によって初めてクラスター内の原子位置を精密化出来るようになり、精密構造解析が可能になった。

この方法の有効性は最近行った10方晶Al-Mn-Pd準結晶の構造精密化で示された。これは10回軸方向に約12Åの周期を持ち、それに垂直な面内では周期を持たない構造をとる。精密化で使った初期構造モデルの占有領域を図1に、それから得られた構造を図2に示す⁴⁾。（図2は今年1年間結晶学の専門誌Acta Crystallographica Aの表紙を飾ることになった。）図2の原子位置は図1の多角形の断面として得られるが、対応を色と形で区別している。同じ色と形の原子は、回りの近接原子の配置が方位を除いて同じであることが分かる。このモデルに基づいた精密化の結果は細部でモデルのわずかな変更を要し

たが、この方法で構造の精密化が行えることが実証された⁵⁾。

従来の準結晶の構造解析は構造の複雑さにもかかわらず、200—500個の回折強度を用い、10—35個のパラメータを決定していた。10方晶Al-Mn-Pdの例では、大まかな構造が476個の回折強度とパラメータ33個を含むモデルで解析されていた。このモデルは対称心のある5次元空間群 $P10_5/mmc$ を持ち、原子位置、温度因子、占有率は各原子の回りの環境が異なっても同じと仮定して解析されたが、モデルの正しさを表す R_w 因子は21%でモデルの細部があっていないことを示していた。一方多次元クラスターモデルを用いた我々の最近の解析では、この準結晶は対称心のない空間群 $P10_5mc$ を持つことが明らかとなった。ここでは回りの環境の違いを考慮するため217個のパラメータを導入して R_w 因子12%を得た。

この解析は1,428個もの回折強度を用いて200個以上のパラメータを精密化した初めての解析であるが、準結晶は図2からも明らかなように複雑な構造を持つため、精密構造解析を行うためには多くのパラメータを決めなければならないことを示している。準結晶は合金であるため、1つの原子位置に2つの原子が統計的に入ることがしばしばであることが、パラメータ数を増大させ、解析をより困難にしている。この問題には、X線と中性子回折を同時に用いた解析が有効であると思われるが、そのような解析プログラムを現在開発中である。いずれにし

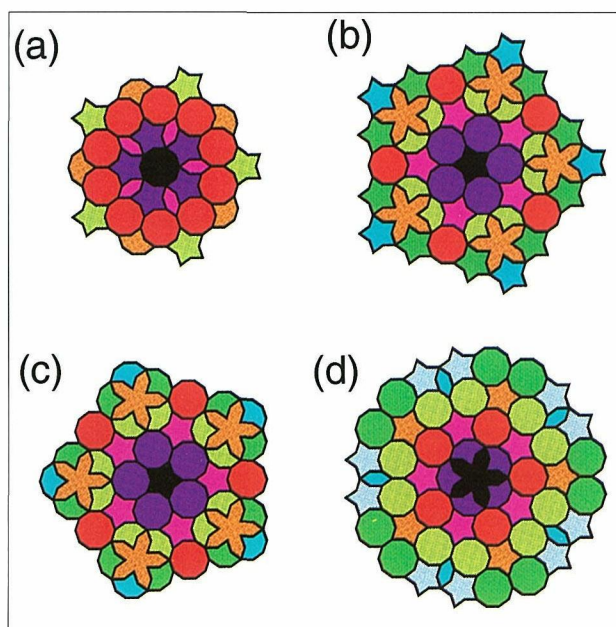


図1 10方晶Al-Mn-Pd準結晶の5次元モデルに用いた独立な4つの占有領域。(a)―(d)の占有領域の中心はそれぞれ5次元空間の(0, 0, 0, 0, 1/4)、(1/5, 1/5, 1/5, 1/5, 1/4)、(1/5, 1/5, 1/5, 1/5, 5/5, ≈ 0.38)、(2/5, 2/5, 2/5, 2/5, ≈ 0.44)にある。

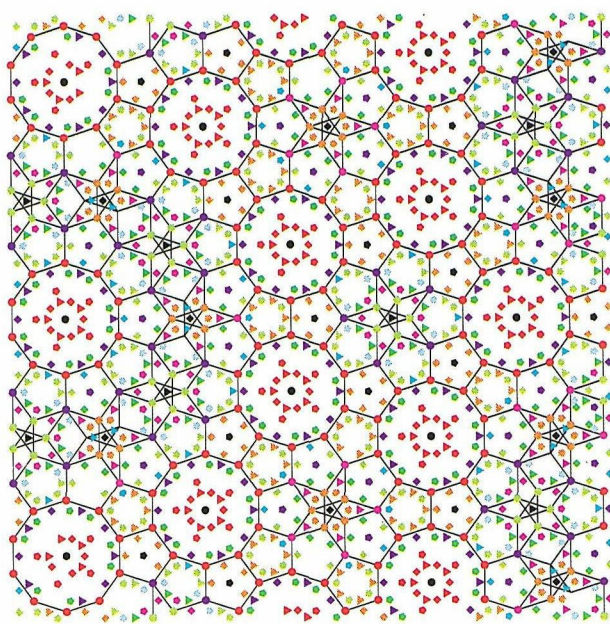


図2 10方晶Al-Mn-Pd準結晶の周期の半分を10回軸方向から投影したもの。円、3角、4角、5角形は、図1の(a)、(b)、(c)、(d)の占有領域から得られる原子位置を、その色は占有領域の同じ色の部分から得られることを表す。10角形の中心間の距離は約20Åである。残りの半分は10角形とその周りの10個の5角形を10角形の中心の回りに36°回転した構造をもつ。

でも、準結晶の精密構造解析はこれが初めてであり、多次元クラスターモデルの有効性は今後種々の準結晶に適用して確認する必要がある。(最近の準結晶の構造解析の進展の詳細については文献4を参照されたい。)

文献

1) A. Yamamoto & K. Hiraga, Phys. Rev. B37 (1988) 6207.

2) K.N. Ishihara & A. Yamamoto, Acta Cryst. A44 (1988) 508.

3) A. Yamamoto & K.N. Ishihara, Acta Cryst. A44 (1988) 707.

4) A. Yamamoto, Acta Cryst. A52 (1996) 509.

5) S. Weber & A. Yamamoto, Phil. Mag. A (1997) to be published.

一次元イオン導電体におけるイオン間相関とNMR

第7研究グループ

主任研究官 小野田義人



1. はじめに

一次元イオン導電体はその構造に由来して、1) 伝導イオン間の相関が強い、2) 伝導路中の不純物障壁の影響が顕著に伝導特性に現れる、3) 系が単純でそれらの効果を理論的に取り扱いやすいなどの特性を持っている。そのため多次元イオン導電体の伝導機構研究の原型として一次元系は注目されて来た。

現実の一次元系は図1-aに示したように3種の障壁があると考えられている。1) 固有障壁は結晶の枠組が作る障壁で、トンネル軸方向の格子単位 c の周期で並んでいる。一般にトンネル中に存在する伝導イオンの数 x は0.75~0.8であり、20%程度の空席があることと伝導イオン間に強いクーロン相互作用が働くためにこの系は図1-bのようにFrenkel-Kontorova (FK) モデルで記述される。2) 不純物障壁は遮断障壁ほど障壁値が高くなり、温度が高くなるとイオンが越えられる程度の障壁である。この障壁は固有障壁を各セグメントに分断する。

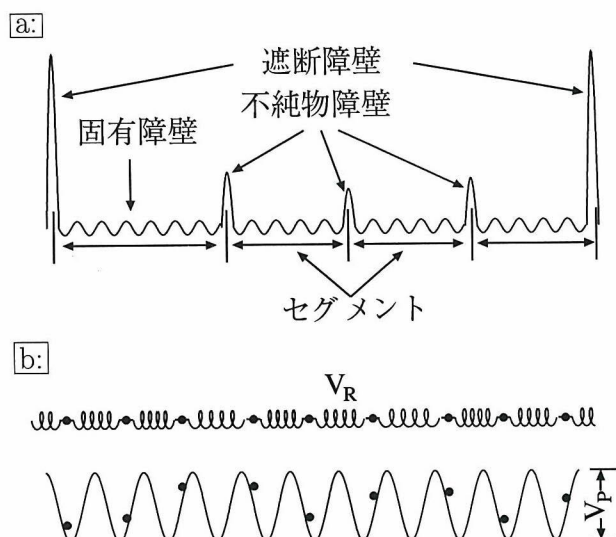


図1 トンネル中の障壁の模式図(a)とFrenkel-Kontorovaモデル(b)

高温になるとイオンがこの障壁を越えることによるセグメント間での平均電荷の動揺が激しくなる。この不純物障壁の効果は ω^{ν} に比例する伝導度となって現れ、一次元系の場合は一次元無秩序障壁モデル¹⁾によって ω^{ν} 依存性は理論的に始めて解明された。しかし、今もなおこの障壁の原因は確定されていない。3) 遮断障壁はイオンの運動をほぼ完璧に遮断する障壁で、トンネル中に存在する不動の化学的不純物や酸素欠陥などが原因として考えられている。この障壁が直流伝導度が非常に低い原因となっており、応用への可能性を狭めている。

一次元系として势力的に研究された材料は図2で示した1) ホランダイト型構造を持つAl-プリデライト ($K_x Al_x Ti_{8-x} O_{16}$ 、略称KATO)、2) ガロチタノガリウム酸

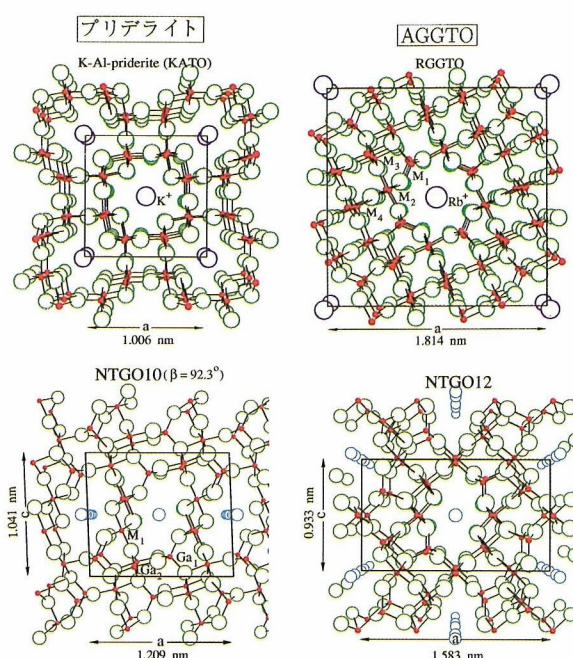


図2 一次元イオン導電体のトンネル方向への投影図。

アルカリ塩 ($A_xGa_8Ga_{8+x}Ti_{16-x}O_{56}$ 、略称AGGTO)、3) チタノガリウム酸ナトリウム塩(略称NTGO8、NTGO10、NTGO12など) の系である。AGGTO、NTGO10、NTGO12は当研究所で始めて開発された物質で^{2,3)}、特にAGGTOはトンネル径が大きく、現在知られている最高の伝導度を示す。またトンネル間のイオンの移動が無いばかりでなく、トンネル間相関が小さいという点で理想的一次元系に最も近い物質である。

一次元イオン導電体の国内における研究は当研究所を中心とし、合成、キャラクタリゼーション、物性、理論のグループを形成し、この十数年間進められて来た。本稿ではその一部を担うNMR測定の結果を、特にイオン間相関に関わる現象についての結果を報告する。イオンの運動を検知するNMRプローブとして伝導イオンの²³Na、⁸³Rb、¹³³Cs(直接測定)、そして枠組を構成する不動イオン²⁷Al、⁷¹Ga、⁶⁹Ga(間接測定)を用い、スピン格子緩和時間 T_1 の温度依存性を測定することにより伝導特性を研究した。

2. 実験結果

図3にRGGTO中の⁸⁷Rb、⁷¹Ga、CGGTO中の¹³³Cs、⁷¹Gaの T_1 の温度依存性を、以前報告したK-Al-プリデライト中の²⁷Alの結果と比較して示した²⁾。図で赤字あるいは緑字で温度領域I、IIあるいはIIIと書いてあるのは、それぞれの領域でそれぞれ異なった運動様式が T_1 を支配していることを示している。プリデライトでI、AGGTOでIIが固有障壁を越える運動によって T_1 が支配されている領域である。図に示されているようにRGGTO、CGGTOの活性化エネルギー E_{NMR} はプリデライトのの比べて約1/4であり、約7 meVと極めて小さい数値である。この値は現在知られているイオン導電体で最小ある。7 meVを温度換算すれば約80Kであり、室温でRb⁺、Cs⁺イオンの自由粒子像が成立する。図の結果の

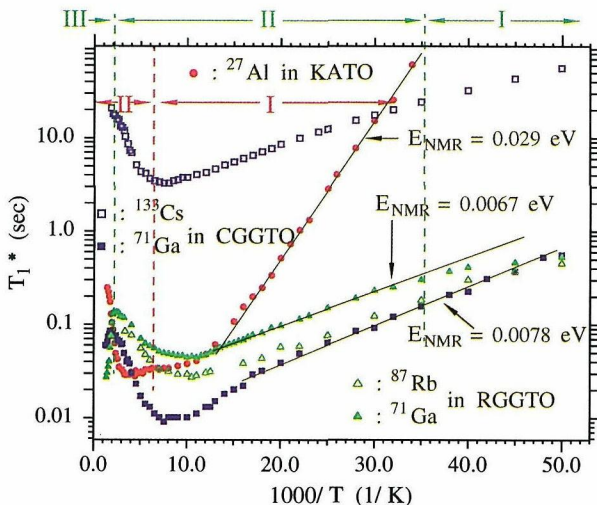


図3 KATO中の²⁷Al、RGGTO中の⁸⁷Rb、⁷¹GaおよびCGGTO中の¹³³Cs、⁷¹Gaの T_1 の温度依存性。

第2点はAGGTOでは直接測定と間接測定とでほぼ同じ E_{NMR} が得られることである。この点については後で述べる。なお、活性化エネルギーと T_1 が最小となる温度とからアテンプト周波数が得られるが、AGGTOの値はプリデライトの値より約2桁小さく、トンネル内でのイオン間相関がプリデライトよりはるかに強いことがわかる。

図4にAl-プリデライトの²⁷Alの低温極限での T_1 の周波数依存性を示した²⁾。古典的な連続体モデルと同じ $\omega^{3/2}$ 依存性を示している。最近までホッピング拡散系では連続体モデルの結果はありえず、低温極限では ω^2 依存性しかあり得ないとされてきた。これに対して石井はRelaxonモデルをFK系に応用し、イオンの伝導をFK系の基底状態からのキンク(ソリトン)の生成と伝播とするキンクホッピングモデルでNMRのスピン格子緩和時間の表式を次のように求めた⁴⁾。

$$\frac{1}{T_1} \propto \int S(q, \omega) dq \propto (1-\rho)^2 \frac{\Delta L}{1+(q\Delta)^2} \frac{1+(\Delta/L)^2}{1+(\Delta/L)^4}$$

ここで $L=c(\Gamma/\omega)^{1/2}$ はホッピング距離、 $\Delta=\xi b$ は相関距離を表している。極限条件で次式が得られる。

$$\frac{1}{T_1} \propto \begin{cases} \Gamma^{1/2} \Delta^{-1} \omega^{-3/2}, & \text{for } L \ll \Delta \text{ (低温極限)} \\ \Gamma^{-1/2} \Delta \omega^{-1/2}, & \text{for } L \gg \Delta \text{ (高温極限)}. \end{cases}$$

プリデライトの場合は相関距離は26Kで $\sim 80c$ 、ホッピング距離は $\sim 0.5c$ であるため、 $L \ll \Delta$ が成立し、低温極限で $T_1 \propto \omega^{3/2}$ の周波数依存性が実現することが証明された。

図5にNTGO10の T_1 の温度依存性を示した。図にI(20K以下)、II、III、IVと示したようにイオンの運動モードが4種あることがわかる。領域IIIの運動は固有障

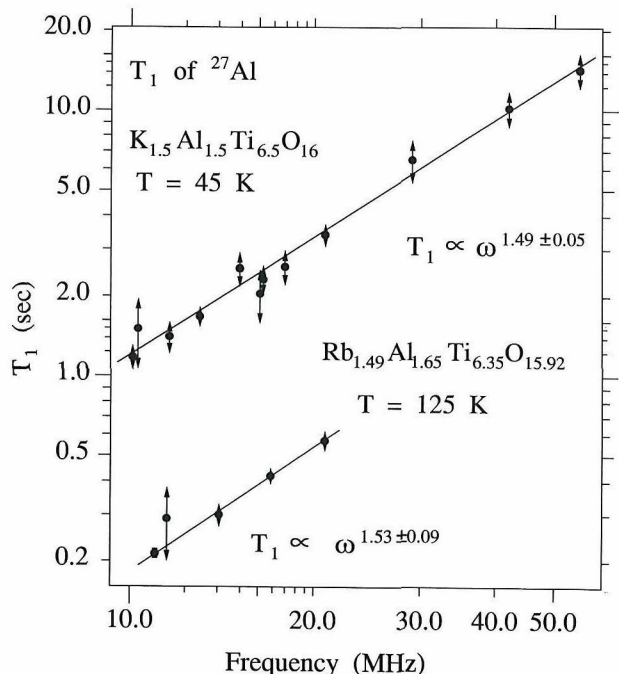


図4 Al-プリデライト中の²⁷Alの T_1 の周波数依存性。

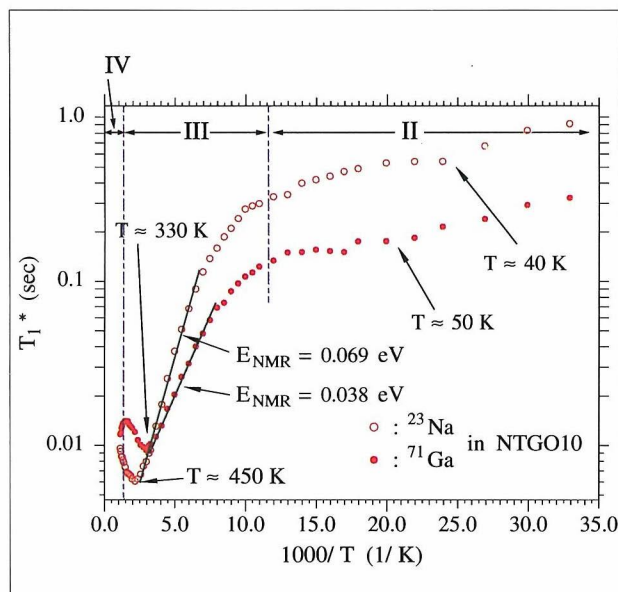


図5 NTGO10中の ^{23}Na 、 ^{71}Ga の T_1 の温度依存性

壁を越える拡散的なイオンの運動であり、領域IVの運動は Na^+ イオンのトンネル間ホッピングの始まりと推定される。問題は領域IIおよびIの運動がどのような運動様式によるのかである。最近になって高橋らはFKモデルでのモンテカルロシミュレーションを行ない、 $x \geq 0.75$ のとき比熱のピークが二つ、 $x = 0.7$ のとき三つあることを見出した⁵⁾。高温側のピークは長距離の拡散に対応する個々の空席の運動、低温側のピークは基底状態からのキंकの生成に対応すると考えられている。構造解析からの推定 x 値は $x \sim 0.8$ であり³⁾、単純な対応関係は無いが、AGGTOでの領域I、NTGO_x系での領域I、IIは低励起エネルギーのキंकの生成に関係していると思われる。

NTGO_x系のもう一つの問題は図5に示されているように伝導イオン核で求めた活性化エネルギー E_{NMR} と枠組中の ^{71}Ga 核で間接的に観測した結果とが異なることである。表1にAGGTO系とNTGO_x系で間接測定と直接測定から求められた活性化エネルギー値 E_{NMR} をまとめた。

Ngai等は、従来の単純な理論で説明できない現象は伝導イオン間の相関が原因だとし、相関関数として拡張指数型を用いることによって統一的に整理できるとするCouplingモデルを展開した⁶⁾。その中でNgaiはNMRにおける直接測定と間接測定との違いを取り上げ、直接測定が2粒子相関関数を見るのに対し、間接測定では1粒子相関関数を見ているためだとしている。彼の理論から導き出される活性化エネルギーの違いはNTGO_x系の違いの傾向と合致する。しかし、伝導イオン間相関のより強いAGGTO系の場合に直接測定と間接測定とがほぼ同じ活性化エネルギーを示すのはCouplingモデルの帰結と逆である。NTGO_x系はトンネルとトンネルとの間は

表1 直接測定と間接測定で求められた活性化エネルギー

物質名	観測核	T ($T_{1,\text{min}}^*$) (K)	E_{NMR} (eV)	$\frac{E_{\text{NMR}}(\text{直接})}{E_{\text{NMR}}(\text{間接})}$
RGGTO	^{87}Rb	95	0.0068	~ 1.0
	^{71}Ga	95	0.0067	
CGGTO	^{133}Cs	130	0.0073	~ 0.95
	^{71}Ga	130	0.0078	
NTGO8	^{23}Na	870	0.30	~ 1.5
	^{71}Ga	750	0.19	
NTGO10	^{23}Na	450	0.069	~ 1.8
	^{71}Ga	330	0.038	
NTGO12	^{23}Na	330	0.052	~ 2.1
	^{71}Ga	280	0.025	

MO_6 8面体もしくは MO_4 4面体1層だけで仕切られている。 Ga 核の電場勾配の揺動は両側のトンネル中のイオンの運動に強く依存するのにに対し、伝導イオン核の場合は主にトンネル内での運動に支配される。NTGO_xでの違いはトンネル間での相関の強さの違いと図2に示されているトンネル並びの異方性によると推定される。トンネル間の運動の相関を理論的に取り扱うのは難しく、静的構造因子のモンテカルロシミュレーションが行なわれているが、相関関数を議論するレベルには至っていない。

3. 最後に

イオン間相関の取り扱いには難しく、今でも多くは拡張指数型相関関数による現象論的な記述にとどまっている。一次元系はFKモデルをベースにして静的構造因子、伝導度、比熱などの実験に対して理論的説明がかなり成功した。 T_1 の $\omega^{3/2}$ 依存性とその理論的説明もイオン間相関の取り扱いの大きな進展である。しかし、系がより現実にあるいは3次元系に近付くと理論的取り扱いはとたんに難しくなり、実験と理論との不一致が目立つ。実験家として、よりきれいな試料、素性のわかった試料で質の高いデータを提供していきたい。

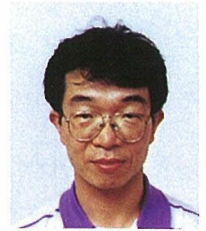
文献

- 1) J. Bernasconi, H.U. Beyeler & S. Strässler, Phys. Rev. Lett. **42** (1979) 819.
- 2) 無機材質研究所研究報告書第57号 “オクトチタン酸塩に関する研究” (1989)
- 3) 無機材質研究所研究報告書第79号 “チタノガリウム酸塩に関する研究” (1994)
- 4) T. Ishii, J. Phys. Soc. Jpn, **60** (1991) 4203.
- 5) K. Takahashi, I. Mannari & T. Ishii, Solid State Ionics, **74** (1994) 11.
- 6) K.L. Ngai, Solid State Ionics, **61** (1993) 345.

Landcare Researchに滞在して

第5研究グループ

研究員 橋爪 秀夫



一昨年5月25日から昨年8月24日まで、New ZealandのPalmerston North (首都Wellingtonより北約150km)にあるLandcare ResearchのPalmerston North siteで、アロフェンとアミノ酸の相互作用についての研究をしました。仕事内容は簡単に“セラミックス1月号トピックス”に紹介していますので、そちらをご覧ください。ここでは、New Zealandでの生活なども含めながらLandcare Researchの紹介をします。Landcare Researchの正式名称はManaaki Whenua-Landcare Research New Zealand LTD.といいます。最初のManaaki Whenuaとはマオリ語でLandcare Researchという意味です。マオリ語はマオリ(先住民)が使っている言葉で現在はNew Zealandの第2公用語になっています。日本語の中に外国語が混じるのと同じようにNew Zealand英語にはマオリ語がしばしば入ります。例えばhelloはkea ora (ケアオラ)とか、familyとかrelationはpakeha (パケハ)とか言う人がいます。会社名などもマオリ語と英語の両方で書くようです。また地名はマオリ語に戻りつつあります。例えば富士山に非常に良く似たMt EgmontはMt. Taranaki (タラナキ)と呼ぶのが普通です。しかしMt. Taranakiを含む国立公園はEgmont National Parkと言います。テレビでもマオリ語のニュースがあります。マオリと白人の間には土地問題や就職差別などあるようですが、白人社会にうまくマオリが馴染んでいるようです。マオリは優しく、親切で、気さくな人たちで知らない人にも話かけてきます。たぶん彼等の民族性だと思います。それが白人に影響しているようで、町で知らない人に気楽に話しかけることができます。また道に迷ったとき尋ねる前に話しかけられることが多く、近ければ大体連れて行ってくれます。近所付き合いも非常に良くて、例えば、私は学会参加のため隣近所に何も言わず、4、5日、家を開けたら隣人が心配して警察に捜索願を出してしまいました。家に帰った後、警察や、近所の人に謝りに廻るのが大変でした。その後は家を空けるときは必ず近所に連絡するようになりました。私は運良くそういう人達に巡り会えたのかもしれませんが、良い人たちばかりでした。

New Zealandはご存じのように行政改革が終わり、国立の研究所は3、4年前になくなりました。国研はすべて形式上は民間になりました。しかし研究費などは主に政府予算から、その他、民間からも貰えます。研究費を

貰うには個人または数名のグループで課題申請をします。研究費は基本的には単年制度ですが、申請した課題の規模に応じて2から5年間くらい延長できます。申請課題が通らないと研究費は全くありません。研究費がないということは首を意味するようです。課題が延長できても年間で3報以上論文を書かないと打ち切りになることもあるそうです。11月初旬に課題申請の締切なので10月になると研究者や技官は目の色を変えて申請書を書いてます。(帰国してからテレビなどでNew Zealandの行革の話を見たりしますが、私たちは予想する以上に厳しかったと思います。)

行革前のLandcareはWellingtonから車で約30分位の所にありましたが、行革後、本部をLincoln(Christchurchのすぐ南)に移し、全国13箇所に分散しました。Palmerston North siteは2番目に大きい所で、研究者、技官、事務を含めて約60名いました。(Landcare全体では約360名います。) Palmerston North siteでは環境、森林、ペスト、オポッサム、土地管理、自然災害の6つのチームがあります。私は環境チームにいました。環境のチームは主に土壌物質と生体分子や金属イオン、肥料との相互作用や土壌自身について、土料などを研究しています。また森林チームは大気、森林、河川や海洋での窒素や炭素またはその酸化物の地球規模の循環や小さな地域での循環における森の役割について研究しています。ペストやオポッサムのチームについては良く知りませんが、オポッサムとは狸ぐらいの大きさで鼠のような顔をした有袋類の動物で、Australia原産です。New Zealandには天敵がいなかったため数が非常に増え、New Zealand固有の動植物に被害を与えています。オポッサムはよく車に引かれて道端にころがっています。田舎道を通ると数メートルおきにずーと死骸がころがっています。それくらいオポッサムはたくさんいます。さらにオポッサムの良くないのはペストを媒介するということで、全く良いところのない動物です。オポッサムのチームではオポッサムの生息調査と、遺伝子操作により数を減らすことを研究しているようです。土地管理のチームは全国の土地利用図を作ったり、その地域にあった農業や産業を考えたりしているようです。災害のチームは土石流災害などの防止方法や、地滑り対策などを研究しています。

Landcare Research Palmerston North siteはMassey大学の敷地内の小さな3階建ての建物です。建

物の1階が主に環境と森林チームの実験室とそれらのチームの技官の部屋、2階に受付と事務、環境、森林、ペスト、オポッサムの研究者の部屋とペストとオポッサムチームの技官の部屋、ペスト用とオポッサム用の実験室、3階は土地管理や災害を研究する人たちの部屋と作業場になっています。研究者は個室、技官は1部屋に1から3人います。各人が建物を作る時に自分の部屋のレイアウトを決めて作ったようで各部屋どれも個性的です。私は1階の技官の部屋を借りました。彼は大学で講義や学生実験を教えているため、大学にも部屋や実験室を持っていて、そちらに移ってしまいました。私は無機材研の半スパンほどの部屋を一人で使うことになりました。窓からは大学の農場、羊や牛、馬の群れが見えのどかな雰囲気でした。

1階の実験室や居室に入るための扉はカードがないと開きません。というのは危険な薬品や貴重な試料があるためです。また5時半を過ぎるとすべての扉がオートロックされます。だからカードがないと建物の中に入れません。出るときもオートロック解除しないと扉が開きません。また、警備の都合上、夜7時から翌朝7時までと週末はカードの他にID numberと使用する部屋のnumberをタイプしないと入れません。ID numberをタイプしないで、または使用されていないはずの部屋に入ると扉にセンサーがあり、直ちに警備員と警官がやってくるということでした。

研究者と技官の割合は研究者1に対して技官1です。しかし、技官は大体2、3人の研究者をサポートしています。技官は、研究者の研究目的を良く理解しており、自分のすべきことをよく心得ています。上にも書いたように技官も課題申請できるので、時間に余裕があると、技官自身でも研究をしています。申請が通れば自分の研究費をもらえます。技官と研究者の違いというのはあまりないようでした。(給料も研究者と技官はほぼ同じだそうです。)ちなみに、私にも一人技官が付きましたが、断わり、必要に応じて手の空いている人に手伝って貰いました。

New Zealandは英国風のtea timeがあり、共通の部屋(無機材研の会議室位の大きさ)で10時と3時に約30分、お茶の時間があります。その時間に、たいいていの人が集まりたのしく話をしています。お茶の時間や昼食時間にはいろんな話しが聞けるのですが、彼等の会話にすぐに付いていけなくなり、最後まで話に加わることができませんでした。しかし、お喋りの中に週末の穴場情報がしばしば話題に登り、有意義なこともありました。共通の部屋は会議やパーティーなどに使われます。あるチームのマネジャーがやめ、新しいマネジャーの歓迎会もそこでありました。歓迎会がマオリ式で行われたのが印象的でした。マネジャーを決めた人達とLandcare

Palmerston North siteの人達が対面して座り、交互にマオリ語で口上のようなものを言い、その後マオリの歌を歌う、というのを5、6回繰り返し、最後にマオリ式の挨拶を一人一人にして終わります。その後、普通のパーティーが延々と続けました。マオリ式の挨拶は右手で握手して左手を相手の肩にのせ、鼻と鼻を軽く当てるというもので、部族によっては1回の所もあれば数回の所もあるようです。歓迎会のとき3回でした。20名位の人と鼻をぶつけるので結構鼻の頭がいたくなります。(ただし男性と女性の場合は握手だけでした。)鼻と鼻を当てるのは以外に難しく練習しないと、額をぶつけます。Landcareの人たちは1ヵ月ほど前から昼の時間にマオリの歌や挨拶の練習をしました。私も参加していました。しかしマオリの歌の意味は分かりません。誰もその歌詞の内容を知りませんでした。曲はハワイアンに似ています。

New Zealandのスポーツというとラグビーです。ラグビーはAll Blacksで有名なように非常に盛んなスポーツで、大人から子供、男も女も、週末や夕方あちこちの公園で、ラグビーをやっています。ちなみにAll BlacksとはNew Zealandのnational teamのことを言います。昨年のオリンピックに出た人達はみんなAll Blacksのメンバーです。(なぜかサッカーだけはAll Whiteと呼ばれます。)私がNew Zealandに入ってから間もないころ、ラグビーのワールドカップがあり、決勝で南アフリカにAll Blacksが負けました。負けたのは南アフリカの陰謀だとニュースで取り上げられていました。というのは試合中に腹痛を訴え、次々選手が退場し最後にはAll Blacksは10名程しかグラウンドにいなかったと言うことからのようです。またMt. Ruapehuが私のいる間に2度噴火しました。2度目の噴火の時はAustraliaの学会からの帰りで、Aucklandで足止めになり、ホテル探しで大変でした。その火山は、Palmerston Northの近くにあるので何度も見に行きましたが、噴煙を上げているのは見られませんでした。唯一Aucklandからの帰りのバスから一瞬だけ



私のホストDr. Benny Thengと彼の部屋で

見えました。その他、不思議なことにNew Zealandでは6月と12月にクリスマスがありました。その理由はクリスマスは寒い時にあるものだからだそうです。また、私の所属していたクリケットのチームがリーグ優勝したとか、キャンプしながら旅行した時のエピソードなど他に

もありますが、字数の制限もありますのでこの辺にします。最後に私の渡新にあたりお世話になった方々、ならびにNew Zealandでお世話になった方々にお礼申し上げます。

外部発表

投稿

登録番号	題 目	発 表 者	掲 載 誌 等
4347	The remobal of chloride ion using a new i-norganic anion exchanger	小玉 博志 渡辺 昭輝	The Proceedings of International Ion Exchanger Development and Apprication • • 32
4348	The removal of chloride ions using a new i-norganic anion exchanger	小玉 博志	Proceedings of the 1995 International Conference on Ion Exchange • • 285-290 • 199
4349	Dependence of poralon, soliton, self-trapped exciton relaxation on excitation photon energy in quasi-one-dimensional MX-complexes	和田 芳樹 松下 信之 田中 順三 三橋 武文	Journal of Luminescence • 66 & 67 • 120-124 • 1996
4350	Crystal structure of the superconductor $\text{Ca}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{GaO}_9$ prepared at high pressure	N.R. Khasanova 泉 富士夫 室町 英治 A.W. Hewat	Physica C • 263 • 200-203 • 1996
4351	光学材料の最新動向ー赤外透過材料ー	井上 悟	分光研究 • 45 • 197-202 • 1996
4352	Visible-light-emitting layered BC_2N semiconductor	渡辺美代子 伊藤 聡 佐々木高義 水島 公一	Physical Review Letters • 77 • 187-189 • 1996
4353	Bonding characterization of BC_2N thin films	渡辺美代子 伊藤 聡 水島 公一 佐々木高義	Applied Physics Letters • 68 • 2962-2964 • 1996
4354	希ガス固体の金属化実験	竹村 謙一	高圧力の科学と技術 • 5 • 150-155 • 1996
4355	高効率陽電子減速材の開発	赤羽 隆史	原子力工業 • 42 • 62-63 • 1996
4356	複合分離システムでストロンチウムを分離	小松 優 梅谷 重夫	日本分析化学会第45年会 展望とトピックス • • 23 •
4357	自然保護へのイオン交換技術の貢献	小松 優	日本イオン交換学会誌 • • 164 •
4358	地球規模環境問題へのイオン交換技術の活用	小松 優	日本イオン交換学会誌 • 7 • 153 • 1996
4359	The Rietveld method and its application to Synchrotron X-ray powder data	泉 富士夫	Applications of synchrotron Radiation to Analytical Chemistry”, Chapter 7 • • 405-4
4360	Intercaration of N-alkyltrimethylammonium into swelling fluomica	田村 堅志 中沢 弘基	Clay and Clay Minerals • 44 • 501-505 • 1996
4361	The NIRIM Two-Stage Light-gas Gun: Performance Test Results	関根 利守 田代 優 小林 敬道 松村 知治	Shock Compression of Condensed Matter—1995— • • 1201-1204 • 1996
4362	Preparation of ZnB_2 single crystals by the floating Zone method	大谷 茂樹 石澤 芳夫	J. Crystal Growth • 165 • 319-322 • 1996
4363	Possible self-trapped magnetic polaron	梅原 雅捷	Physical Review • 54 • 5523-5527 • 1996
4364	Water vapor effects on the TeO_2/Te thin film conductance	末原 茂 畑野 東一 貫井 昭彦	Applied Surface Science • 101 • 252-255 • 1996
4365	透過型電子顕微鏡によるナノ領域の構造解析	板東 義雄	ぶんせき • • 690-697 • 1996
4366	Auger-type electron emission from energetic He^+ ions interacting with the LaB_6 (001) surface	左右田龍太郎 速水 渉 相澤 俊 大谷 茂樹 石澤 芳夫	Surface Science • 363 • 133-138 • 1996
4367	Low-energy He and Ne scattering from Al (111) reionization versus autoionization	左右田龍太郎 山本 一雄 速水 渉 相澤 俊 石澤 芳夫	Surface Science • 363 • 139-144 • 1996

4368	Temperature dependence of Hall angle in superconducting $\text{La}_{1.85-x}\text{Nd}_x\text{Ca}_{1.15}\text{Cu}_2\text{O}_{6-\delta}$	竹本 稔 大橋 直樹 鶴見 敬章 福長 脩 田中 順三	Physica C • 265 • 171-177 • 1996
4369	Macromolecule-like aspects for a colloidal suspension of an exfoliated titanate. Pairwise association of nanosheets and dynamic reassembling process initiated from it.	佐々木高義 渡辺 遵 橋爪 秀夫 山田 裕久 中沢 弘基	Journal of the American Chemical Society • 118 • 8329-8335 • 1996
4370	Disorder effects of nitrogen impurities, irradiation-induced defects, and ^{13}C isotope composition on the Raman spectrum in synthetic Ib diamond	H. Hanzawa N. Umemura Y. Nisida 神田 久生 M. Okada M. Kobayasi	Physical Review B • 54 • 3793-3799 • 1996
4371	Roughness study of ion-irradiated silica glass surface	大吉 啓司 菱田 俊一 和田 健二 末原 茂 相澤 俊	Applied Surface Science • 100/101 • 374-377 • 1996
4372	Hydrogen passivation of donors and hydrogen seates in heavily doped n-type silicon	Naoki Fukata Shinichi Sasaki Shuzo Fujimura 羽田 肇 Kouichi Murakami	Jpn. J. Appl. Phys. • 35 • 3937-3941 • 1996
4373	Superconductivity in the series of compounds $\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ ($n=1\sim 4$) prepared under high pressure	川嶋 哲也 室町 英治	Physica C • 267 • 106-112 • 1996
4374	New High- T_c superconductor, $(\text{Ge}_z\text{Cu}_{1-z})\text{Sr}_2\text{Ca}_{2-x}\text{Y}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$ ((Ge, Cu)-1223) prepared under high pressure	アンドレイ マトヴィフ J. Ramirez-Castellanos 松井 良夫 室町 英治 小松正二郎	Physica C • 262 • 279-284 • 1996
4375	Stable anionic site on hydrogenated (111) surface of diamond resulting from hydrogen atom removal under chemical vapor deposition conditions		Journal of Applied Physics • 80 • 3319-3320 • 1996
4376	Cs adsorption on a polar NbC (111) surface; photoemission and auger electron spectroscopy studies	小澤 健一 石川 茂 徳光 秀造 関根 理香 宮崎 栄三 枝元 一之 加藤 博雄 大谷 茂樹	Surface Science • 364 • L 612-L616 • 1996
4377	薄片状酸化チタン微粒子の合成とその性質	佐々木高義 渡辺 遵	セラミックデータブック '96 • • 54-57 • 1996
4378	Shock compressions, turbostratic structure and high pressure phase	小林 敬道 田代 優 関根 利守 佐藤 忠夫	Proceedings of The 3rd NIRIM International Symposium on Advanced Materials • • 20

メ モ

人事異動

葛葉 隆 (第2研究グループ主任研究官)
辞職
(平成8年12月26日付)

室町 英治 (第11研究グループ主任研究官)
管理部企画課の併任を解除

大谷 茂樹 (第12研究グループ主任研究官)
管理部企画課に併任
(以上、平成9年2月3日付)

研究会

年月日	研究会名	題 目
8. 12. 18	第5回生体活性材料研究会	有機無機複合体の医学応用について
8. 12. 18	第4回超微細構造解析研究会	新炭素系材料の作製と軟X線スペクトルによる構造評価およびイオン空孔を含むペロブスカイト型酸化物の構造と電気性質
9. 1. 10	第48回高圧力研究会	レーザーと物質の相互作用—高圧下での物質合成とスペクトロスコピー—
9. 1. 16	第5回ペロブスカイト研究会	マンガン・ペロブスカイトにおける協調格子ひずみによる電荷の局在化

発行日 平成9年3月1日 第162号

編集・発行 科学技術庁 無機材質研究所



NATIONAL INSTITUTE FOR RESEARCH IN INORGANIC MATERIALS

〒305 茨城県つくば市並木1丁目1番

電話 0298-51-3351

FAX 0298-52-7449