

無機材研ニュース

第165号

平成9年9月

目次

結晶破壊のモデル計算	1
$\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ の電子構造	4
バイオミネラルゼーション機構を利用した有機無機複合体の合成	6
受賞コーナー 超伝導科学技術賞「高温超伝導体の平均・局所構造の解析」	8
受賞コーナー セラモグラフィック賞 学術部門 銀賞「フラクタル」ーシェルピンスキーのガスケットー	8
外部発表（投稿）	9
メ モ	10

結晶破壊のモデル計算

第3研究グループ
主任研究官 上村揚一郎



1. はじめに

構造材料として期待されている非酸化物系のセラミックスは、固く大きな破壊強度を有することが特徴的である。これは構成原子同士が方向性と局在性の顕著な、結びつきの強い共有結合によって結びついていることに由来している。この大きな特徴である固さはセラミックスの有用な性質である一方で、脆性破壊の原因ともなり、ひいてはその信頼性の問題に繋がってくる。このように重要な問題でありながら、その破壊機構あるいは、原子的レベルでの破壊現象の理解がまだ殆ど得られていないのが現状である。結晶の破壊はミクロに見れば原子間の結合が破断する現象であり、破壊機構の理解のためには原子レベルでの解析は極めて重要なテーマである。

一方最近の電子計算機の発展は目を見張るものがあり、種々の複雑大規模な系のシミュレーション計算を可能にしている。そこで共有結合性結晶に外力を作用させた場合に結晶内の原子がどのような動きをするのかを実空間で解析することが現実的に可能となってきた。この種の現象を取り扱う計算手法としては、分子動力学を適用するのが一般的であろう。最近では第一原理から出発して、

原子の動きと電子構造を同時に解析する手法の進展が著しい。しかしこの方法で取り扱える計算領域、すなわち対象とする原子集団の大きさには現在まだかなりの制約があり、結晶の破壊のようなマクロ現象を直接的に取り扱える現状ではない。そこで我々はできるだけ多くの原子を含む系を対象としたいことから、比較的計算パラメータの少ない二体間ポテンシャル法をベースにした静的緩和法を採用した。この方法は直感的であり、原子の動きが見やすいことと、種々の実験条件に対応するための工夫が比較的容易に行えるのが特徴である。ここでは簡単にその方法を紹介し、典型的な共有結合物質であるダイヤモンドを例として、この方法で解析した結晶破断の様子を概説する。

2. 計算モデル

詳細な計算手法は文献^{1), 2)}を参考にさせていただきとしその要約を紹介する。この計算モデルは二体間ポテンシャル法と呼ばれる近似法が基本となっている。この近似法は古典的な分子動力学におけるものと同じであり、対象とする結晶全体のエネルギーは、二個の原子間の結

合エネルギーの総和によって表される。我々のモデルの特徴は大きく分けて三つの仮定を行っている点である。

第一の仮定は二体間のポテンシャル関数に関するものである。基本型は強結合近似法と呼ばれ、共有結合性物質を取り扱うのに適したものであるが、従来のポテンシャル関数は二つの原子間の距離が無限遠でなければ結合は切れない形になっている。実際の共有結合物質においては他の原子と結合しない結合手（これを不對結合と呼んでいる）を持った原子の存在が確認されており、共有結合性結晶の破壊においては、この不對結合手の生成、すなわち結合の破断が重要な役割を演じていると考えられることから、有限の原子間距離と結合角で不對結合手が生成するように、ポテンシャルの一部改良を行なった。これは結合している原子間の結合角や距離に依存したカットオフ関数の組み込みとして理解される。

第二の仮定は原子を緩和させる場合の取り扱い方法において設定される。共有結合の特徴である強い方向性と局在性を考慮して次のような仮定をおこなった。すなわち、各原子をその原子の sp^3 混成軌道の作る正四面体に置き換える。そして緩和過程においてはこの四面体が形を変えることなく、空間的な三次元の変位と、剛体としての三次元空間での回転の計 6 次元の自由度を考え、それぞれの自由度に対応した力を計算し、その値に依存して正四面体を変位させ、その状態でまた各原子のエネルギーと力を求める。この繰り返し計算を実行することにより、対象としている全ての原子に働く全ての力がゼロとみなせる状況になったとき、結晶が平衡状態に緩和したと判定する。この緩和過程は分子動力学ではニュートンの運動方程式を解いて行うものであるが、我々のモデルでは回転の自由度を考慮していることから、通常的手法での分子動力学は適用が困難であり、そのため静的緩和による方法を採用した。この正四面体を設定するモデル化によって、エネルギーや力等を計算する際のパラメータをかなり減少させることができ、通常のワークステーション規模のコンピュータを用いて、かなりの数の原子を含む結晶を対象とすることが出来る。

第三の仮定は境界条件に関するものである。分子動力学法では境界条件として周期境界条件を設定することが多いが、これは対象とする計算領域が十分な大きさを有しないこと及び議論の中から表面の特異性を排除するための手当である。しかしながら物質の性質は結晶の非完全性を起点として発生していることが多く、表面もそのような物性を決定する要因の中の重要な要素である。ここでは仮想的な周期境界条件を採用せずに、対象領域を一個の結晶と見なし実験と対応する形での境界条件の設定を行った。計算における 3 次元の直交軸と結晶方位との関係は、 X 軸をダイヤモンド構造の $[112]$ 方向とし、 $[110]$ を Y 軸方向とする。また一軸性の応力をかける

方向を $[111]$ とし Z 軸とする。 X 軸方向の境界条件は両端を切り離した自由端とし、 Y 軸方向には結晶自身の持つ周期性を考慮して周期境界条件を設定した。一軸性の応力方向である Z 軸方向に関しては表面上の原子を完全に固定した場合と、内部の原子と同様自由に緩和させる場合の 2 種類のケースを検討した。この境界条件の設定は前者が初期条件として全ての原子に様な歪みを与えることに対応しており、後者が初期条件として Z 軸方向の表面原子に一定の力を与えることに対応している。ここでは一軸性応力を対象としていることから、その対応性は完全ではないが、この設定法は分子動力学における体積一定及び圧力一定条件でのモデル計算に対応していると考えられる。ここで述べる計算では、計算対象の直方体に含まれる原子数を約 4,000 個としたが、約 10,000 個の場合も基本的な計算結果は同じであった。計算時間を問題にしなければ、このプログラムを用いて 1 ギガ程度のメモリーを有するワークステーションで約 100,000 個程度の原子を含む結晶領域を計算することも可能であった。

また欠陥を持たない様な結晶の他に、中心部に空孔を有する場合、或いは (111) 双晶面を有する結晶等も対象とし、表面を含む結晶欠陥構造が結晶の破壊にどのような影響を及ぼすかについても検討を行った。

3. 1 応力が小さい場合

初期条件として与えた歪み量あるいは応力が小さいときは、原子間のどの結合も切れないで平衡状態に達する。このような状況で得られた応力と歪み量の関係を図 1 に示した。ただし圧縮応力の方向を Z 軸の負の方向にとっており、従ってそのときの歪み量も負になる。この図では便宜上圧縮応力と引っ張り応力を同じ象限に移行してある。歪み量が極く小さいときはそれらの傾きはほぼ同じ直線で表され、この傾きは $[111]$ 軸方向のヤング率に対応している。歪み量が大きくなるにつれて圧縮応力と引っ張り応力で曲率が逆になり、破壊強度に対応する近傍では同じ歪み量に対して、前者が後者の約 2 倍になっている。この図で示された応力と歪み量の関係は何れの場合も三次の多項式で良く近似する事が出来る。

またこの図において、C で示されている点はこれより大きな初期歪み量あるいは応力を与えると結晶が安定な平衡状態に達することが出来ずに、破断を生じる臨界点である。従ってこのときの応力の値はその結晶の破壊強度に対応している。この臨界強度は初期条件として歪みを与えるか、力を与えるかによって異なる。

3. 2 応力が大きい場合

上で述べた破壊強度以上の応力あるいは初期歪み量を与えると、対象とする系は単調には平衡状態に達するこ

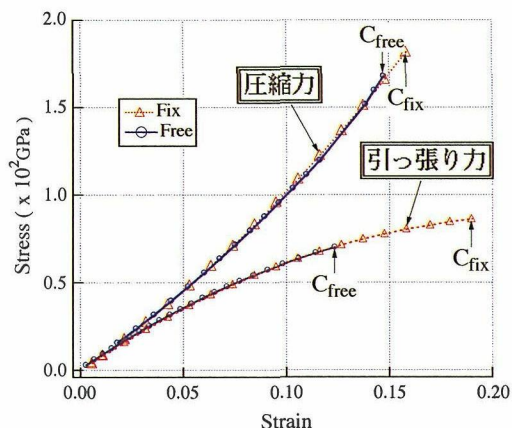


図1 空孔を含まないダイヤモンド結晶の応力-歪み曲線

とが出来なくなり、結合の切れる原子対が発生し始める。さらに繰り返し計算を継続すると相次いで結合破断が伝播して亀裂となり結晶破壊に至る。9個の点空孔が連なった結晶に初期条件として応力を与えた場合の大きな引っ張り応力下での破壊過程を図2に示した。図の中で*印は空孔の位置を示しており、各原子の径の大きさはその原子の持つエネルギーの大きさに対応している。この図は原子間結合が破断し不対結合を生成することにより、大きなエネルギーを持った原子群が空孔近傍に出現し、繰り返し計算回数の増加に伴い応力方向と垂直な(111)面に沿った亀裂が[112]方向に伝播していることを示している。次に2個の点空孔を含む結晶に大きな

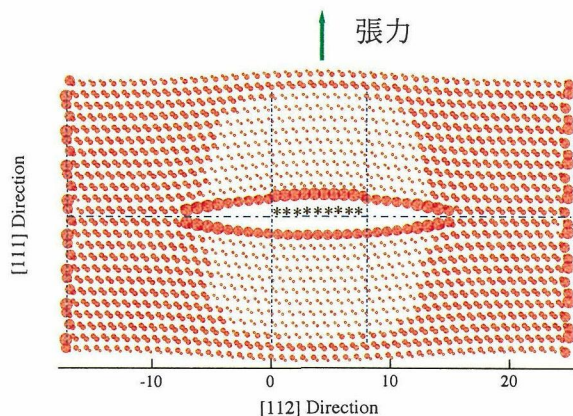


図2 9個の空孔を持つダイヤモンド結晶の引っ張り応力下での亀裂破壊。直径の大きさはその原子のエネルギーに対応している。応力=+80GPa、繰り返し計算回数=6,000。*印は空孔の位置を示している。

圧縮応力を加えた場合の結果を図3に示した。この場合は応力方向と約20度傾いた、(111)面に沿ったの劈開亀裂によって結晶が破断されているが、この結果は、初期条件として歪み量を与えた場合と同じであった。ただし表面上の原子の動きには差があり、自由な境界条件で行った結果では表面に(110)方向のステップの発生が見られる。

また点空孔とともに(111)双晶面が共存する場合の破壊過程も興味のある結果を示した。図3で示したよう

に、大きな圧縮応力の下では空孔近傍から(111)面に沿ったの劈開亀裂が発生するが、それらは双晶面が存在する場合、そこで止められてしまい、それ以上進展しない。これは双晶面が劈開による結晶破壊をくい止め、破壊強度を大きくしうるものであることを示唆している。また我々のモデルでは、炭化ケイ素のような二原子系の対象を取り扱うことも可能であり、破壊強度の多型依存性を見積もることが出来る。我々の計算では³⁾炭化ケイ素の場合、3C多型の破壊強度が、他の六方晶型の多型に比べて小さいが、これは劈開亀裂による結晶破壊が生じることに起因している。また六方晶型の多型の中ではc軸方向の周期が一番小さい2H多型が最も大きな破壊強度を示した。

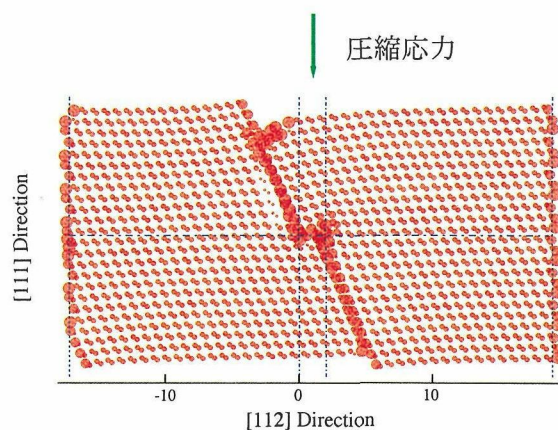


図3 2個の空孔を持つダイヤモンド結晶の圧縮応力下での破壊過程。応力=-130GPa、繰り返し計算回数=8,000。

4. 結論

ここでは共有結合性結晶の破壊問題を原子レベルで理解するための計算モデルを紹介し、それを用いてダイヤモンドの破壊過程をシミュレートした結果について述べた。もちろん構造材料セラミックスの破壊は結晶内部の割れだけでなく、粒界での割れの問題も重要である。ここでの取り扱いは原子レベルでの破壊現象理解のための第一歩に過ぎないが、セラミックスの信頼性を高めるために必要なステップであると考えている。今後方位の異なる結晶接合境界での破壊の伝達の仕方とか、巨視的なグリフィスの理論との比較等、実際の問題に対応できるように、対象とする結晶の大きさ、あるいは考慮すべき原子の数を飛躍的に増大させるべくモデル改良の検討を行っている。

参考文献

- 1) Y.Uemura, *Phys. Stat. Sol.*, (b) 167, (1991) 51
- 2) Y.Uemura, *Phys. Rev.*, B49 (1994) 6528
- 3) 上村揚一郎, ニューセラミックス, 10巻5号 (1997) 1

Sr_{14-x}Ca_xCu₂₄O₄₁の電子構造

未知物質探索センター

主任研究官 新井 正男

1. はじめに

昨年、鎖型と梯子型構造を有する化合物 Sr_{14-x}Ca_xCu₂₄O₄₁ が高压下で超伝導になることが報告された [1]。この化合物は図 1 に模式的に示した Cu と O からなる 2 種類の層が Sr、Ca を挟んで積み重なった構造をしている。図 1 (a) では Cu が 2 個の O を介して一次元的に配列した鎖型構造をしているのに対して、(b) では Cu と O からなる 2 本の 1 次元鎖が O を介して結合するために梯子型構造となる。

Sr₁₄Cu₂₄O₄₁ は絶縁体になるが、Sr を同じ価数の Ca で置換すると電気伝導度が増加し、Sr_{0.4}Ca_{13.6}Cu₂₄O₄₁ に 1.5 ~ 3 GPa の高压を印加すると超伝導転移を引き起こす。転移温度は 12 K 程度であり、一連の「高温超伝導体」と比べると低く、また、「高温超伝導体」には共通に存在する CuO₂ 面もこの化合物には存在しない。しかし、絶縁相でスピングャップ（スピン励起に対するエネルギーギャップ）を持つことや、Cu、O で構成される低次元構造が超伝導に関与している点が「高温超伝導体」と似ている。

梯子型構造に電子、正孔等のキャリアを導入すると超伝導体になる事が理論的に予想され、Sr_{0.4}Ca_{13.6}Cu₂₄O₄₁ の超伝導がこの予想を実現している可能性があるために注目を集めている。また、この化合物を研究する事によりスピングャップと超伝導の関係を解明することができると期待されている。現在までに、多くのグループにより実験、理論の両面から研究が行なわれている。無機材研内でも超伝導転移が確認され、精密な構造解析が行なわれた [2]。

本稿では、Sr_{14-x}Ca_xCu₂₄O₄₁ の電子構造を非経験的計算により研究した成果について報告する [3]。これらの化合物の電子構造に対する疑問は、Sr と Ca の比率によらず Cu の形式価数は +2.25 であり既に正孔がドーピングされた系であるにも関わらず、絶縁体になるのはなぜかという事である。また、Ca 置換、高压が電子構造に対してどのような影響を与えているのか、という事が重要な問題である。これらの疑問に対して、実験、理論の双方から、Sr₁₄Cu₂₄O₄₁ ではほとんどの正孔が鎖上に存在し Ca 置換と高压により正孔が梯子へと移動するというシナリオが提案されている。Sr₁₄Cu₂₄O₄₁ で鎖上に存在する正孔は、電荷整列、電子間の強い相関のために動けなくなり、局在していると考えられている。Sr を Ca に置換すると鎖上の正孔が梯子型構造上に移動し、スピングャップ系に正孔がドーピングされた事になり超伝導体になると考えられている。本研究ではフェルミエネルギー近傍の電子状態

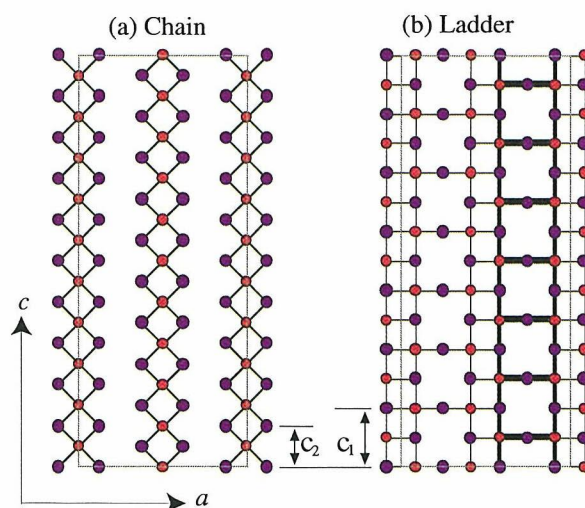


図 1 Sr₁₄Cu₂₄O₄₁ の構造。赤丸が銅、青丸が酸素原子を表す。
(a) 鎖型構造、(b) 梯子型構造。太線部分が 1 つの梯子を形成する。

の特徴、正孔の存在位置についての解析を行なった。

2. 計算方法

密度汎関数法に対する局所密度近似を用いて計算を行なった。この手法は分子、固体の電子構造を計算するために広く用いられ多くの成功を収めている。交換相関エネルギーとして Barth-Hedin による関数形を採用した。

図 1 にも示したように Sr₁₄Cu₂₄O₄₁ は Sr₂Cu₂O₃（梯子型構造と Sr）と CuO₂（鎖型構造）の 2 つの不整合周期の構造からなる複合結晶と考えることができる [2, 4]。構造解析の結果によるとこれらの周期の比は 1.436 である [4]。この値を 10/7 と有理数近似すると Sr₁₄Cu₂₄O₄₁ という組成の単位胞を構成することができる。また、近似は悪くなるが 7/5 という簡単な有理数を用いると、前者よりも小さい Sr₁₀Cu₁₇O₂₉ という単位胞を構成することができる。本研究ではこの 2 つの単位胞を用いて計算を行なった。

現実の物質では変調構造が観測されているが、本研究では簡単のために変調構造を無視して理想的な平均位置に原子を配置した。この計算を開始した時点では Ca 置換後の精密な構造解析 [2] は存在しなかったため、Ca 置換後も原子の内部座標は不変に保ち、格子定数の変化だけを考慮して計算を行なった。

3. 電子構造の特徴

図 2 に計算によって得られた状態密度を示す。9 eV

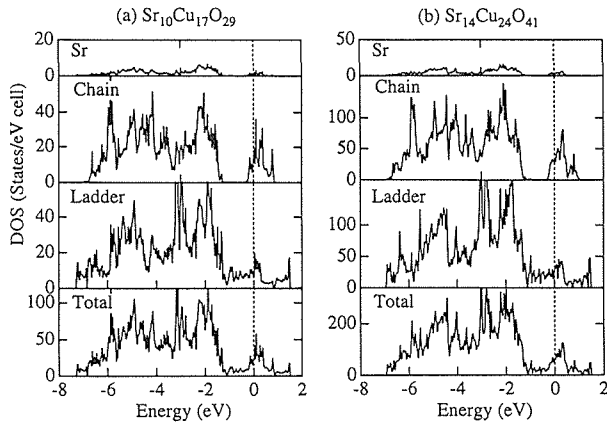


図2 状態密度。(a) $\text{Sr}_{10}\text{Cu}_{17}\text{O}_{29}$ 、(b) $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 。上側よりそれぞれ、Sr、鎖型構造、梯子型構造の部分状態密度、全状態密度を表す。破線はフェルミエネルギーを示す。

程度のエネルギー範囲に鎖、梯子双方から派生する状態が広く分布している。フェルミエネルギーでの状態密度が有限に残るため、計算では金属になってしまっている。実験で観測される絶縁体としての性質を再現するためには、磁気秩序や電荷整列を取り込むか、電子相関の効果を考慮する必要があると考えられる。全体のバンド幅と状態密度の大まかな形は光電子分光の結果と定性的に一致する。

物性に重要な役割を果たすフェルミエネルギー近傍の状態に注目しよう。これらの状態は鎖型構造、梯子型構造それぞれから派生しており、主にCuのd軌道とOのp軌道の反結合軌道から構成される。これらの状態の性質を調べるためにフェルミエネルギー近傍のエネルギーバンドを計算した(図3)。 Γ -Zは鎖、梯子に平行な方向、 Γ -Xは面内で梯子、鎖に垂直な方向、 Γ -Yは面に垂直な方向の分散を表す。フェルミ面近傍のバンドは Γ -Y方向に分散をほとんど持たない。このことは、各面間の相互作用が非常に弱いことを示す。 Γ -Z方向の分散が最も大きく、 Γ -Y方向にも分散を持つことから、面内で隣り合う鎖、梯子間に弱い相互作用がある擬1次元的性質を持つことがわかる。

波動関数の各面上での重みを計算することにより、梯子から派生する状態と鎖から派生する状態へと分類することができる。各々分類された状態に対するエネルギーバンドは、擬似的に鎖、梯子の基本周期に対する構造を持っている。このことを明らかにするために、図4では拡張ブリリアン形式でエネルギーバンドを図示した。梯子から派生したバンドはひとつの強結合コサインバンドが折り畳まれたことにより構成されていることがこの図から読みとれる。エネルギーバンドの分散関係から梯子に平行方向と垂直方向の飛び移りエネルギーの大きさを求めて、電子構造の異方性を見積もると5~20%となる。

SrをCaに置換しても状態密度に定性的な変化はない。原子間距離が短くなることにより軌道間の混成が強くなるために、バンド幅がわずかに増加する。

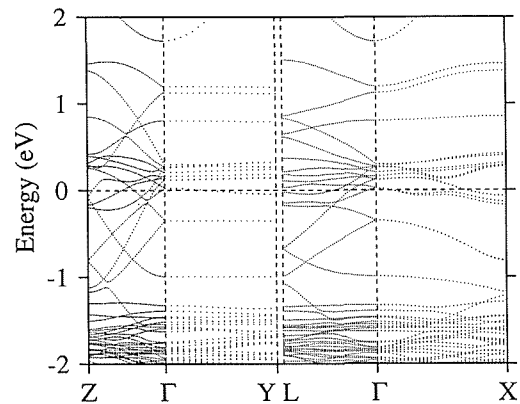


図3 $\text{Sr}_{10}\text{Cu}_{17}\text{O}_{29}$ のエネルギーバンド。 Γ : (0, 0, 0), X : ($\frac{2\pi}{a}$, 0, 0), Y : (0, $\frac{2\pi}{b}$, 0), Z : (0, 0, $\frac{2\pi}{c}$), L : ($\frac{\pi}{a}$, $\frac{\pi}{b}$, $\frac{\pi}{c}$)

4. 正孔の分布

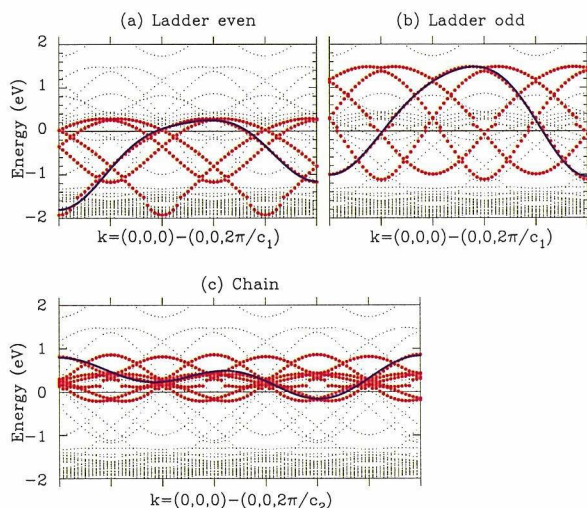
部分状態密度より鎖、梯子への正孔の分布を見積もった。鎖内のCuのd軌道とOのp軌道から構成されるフェルミ面近傍の状態の数は、鎖内のCu原子数の2倍に等しい。この状態が半分占有された場合にCuの「価数」を+2、すべて占有されているなら+1、完全に空なら+3として、Cuの「価数」で正孔の量を表す。表1に得られた結果をまとめる。梯子型構造に対しては反結合軌道によるバンドと他のバンドが完全に分離していないため同様の計算を行なうことは不可能なので、鎖型構造のCuの価数と平均の形式価数から見積もった。

鎖型構造のCuの価数が2から大きくずれているのに対して、梯子型構造のCuの価数は2に近い値をとる。これはほとんどの正孔が鎖型構造の上に存在していることを示唆している。SrをCaに置換すると鎖型構造のCuの価数が減少し、梯子型構造のCuの価数がわずかに増加している。このことはCa置換により鎖型構造上の正孔が梯子型構造へとわずかに移ることを示している。しかしながら、梯子型構造のCuの価数の変化は光吸収の実験から示唆された値に比較すると小さい[5]。この不一致はCa置換による構造変化を無視したために生じたと考えられる。

5. まとめ

非経験的計算によって、梯子型超伝導体 $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ の電子構造を調べた。フェルミエネルギー近傍の状態は擬1次元的性質を持ち異方性は5~20%程度である。 $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ では正孔のほとんどが鎖上にあると考えられる。Ca置換によって正孔が梯子構造に移動する傾向が見られるが、光吸収等の実験から得られた値に比べると変化量は非常に小さい。この不一致はCa置換による構造変化を無視していることによると考えられ、現在、変調構造を考慮した計算を進めている。

なお、本研究は筑波大学の常次宏一助教授との共同研究である。



band.extend.f: L02M03

図4 $\text{Sr}_{10}\text{Cu}_{17}\text{O}_{25}$ のエネルギーバンド。梯子、鎖それぞれのバンドを図1に示した基本周期 c_1 、 c_2 に対応する拡張ブリアンゾーンで示す。赤丸は (a)、(b) ではの梯子上の状態を表し、(c) では鎖上状態を表す。(a)、(b) は鏡映に対してそれぞれ偶、奇の対称性を持つ状態である。青線は強結合近似の式によるフィットである。

表1 Cu価数の見積もり。

	平均	鎖	梯子
$\text{Sr}_{10}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$	2.235	2.67	1.93
$\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$	2.25	2.64	1.97
$\text{Ca}_{10}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$	2.235	2.62	1.97
$\text{Ca}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$	2.25	2.62	1.99

参考文献

- [1] M. Uehara, T. Nagata, J. Akimitsu, H. Takahashi, N. Môri, and K. Kinoshita, J. Phys. Soc. Jpn., 65, 2764 (1996).
- [2] T. Ohta, F. Izumi, M. Onoda, M. Isobe, E. Takayama-Muromachi, and A.W. Hewat, J. Phys. Soc. Jpn, 印刷予定.
- [3] M. Arai and H. Tsunetsugu, Phys. Rev. B, 印刷予定.
- [4] K. Ukei, T. Shishido, and T. Fukuda, Acta. Cryst. B50, 42 (1994).
- [5] T. Osafune, N. Motoyama, H. Eisaki, and S. Uchida, Phys. Rev. Lett. 78, 1980 (1997).

バイオミネラリゼーション機構を利用した有機無機複合体の合成

第10研究グループ

科学技術特別研究員 趙 晟伯

1. はじめに

生体内で無機鉱物が作られる現象をバイオミネラリゼーション (Biomineralization) と呼ぶ。私たちの身体の中で起きている典型的なバイオミネラリゼーションは骨形成である。骨は無機鉱物・アパタイトが70%、有機物・コラーゲンが30%からできた有機無機複合体であり、私たちの身体支え、生理的にも重要な役割を担っている。

骨の有機成分であるコラーゲンは1次(アミノ酸配列)から4次(繊維組織)にいたる階層的な立体構造をとっており、それに対してアパタイト結晶が規則的に並んでいる。このため、生体骨は有機物の柔らかい性質と無機物の硬い性質がナノ領域から複合化されて、他の材料では見られない粘弾性という特異な性質をしめす。私たちはこの骨の性質に着目して、生体に倣って骨に近い機械的性質を持つ有機無機複合体を開発しようとしている。つまり、生体骨に近い性質をもった有機無機複合体の作製は、生体環境下でのコラーゲンとアパタイト相互作用を明らかにすることによって実現されたと考え、バイオミネラリゼーションについて調べている。

2. 研究内容

コラーゲンは生体内にたくさん存在するタンパク質である。多くのアミノ酸からできていて長さはおよそ300nmであり、その表面にはカルボキシル (-COOH)

基やアミン (-NH₂) 基などの官能基が繊維の外側の方向を向いて存在している。それら官能基がアパタイトの核形成に関与していると考えられているが、一体官能基の内のどれがどのような働きをするかについては未だ明らかにされていない。

2. 1 バイオミネラリゼーションのモデル実験

官能基の並び方とアパタイトの核形成・結晶成長の関係を調べるため、(図1のように)ラングミュアブロッジェット (LB) 法を用いて官能基の並びを精密に制御した有機単分子膜を作製した。特に、官能基としてカルボキシル基をもつアラキジン酸 (C₁₉H₃₉COOH) に着目して、それを純水表面に展開し、その中に疎水化処理したスライドガラスを徐々に入れることによりガラス基板表面に単分子膜を累積させた。さらに基板を取り出し、単分子膜表面に水溶液中から無機結晶を析出させる実験を行った。水溶液としては、生体環境での無機結晶の成長を再現させるため、無機イオン濃度がヒトの血漿とほぼ等しい擬似体液 (Na⁺142.0, K⁺5.0, Ca²⁺2.5, Mg²⁺1.5, Cl⁻148.8, HCO₃⁻4.2, HPO₄²⁻1.0, SO₄²⁻0.5mM) を用いた。この擬似体液中に単分子膜のついた基板を浸漬し、恒温槽 (36.5℃) で1日以上保持した。

一定時間毎にガラス基板を擬似体液から取り出し、基板表面を調べた結果、疎水化処理をただけの基板の表

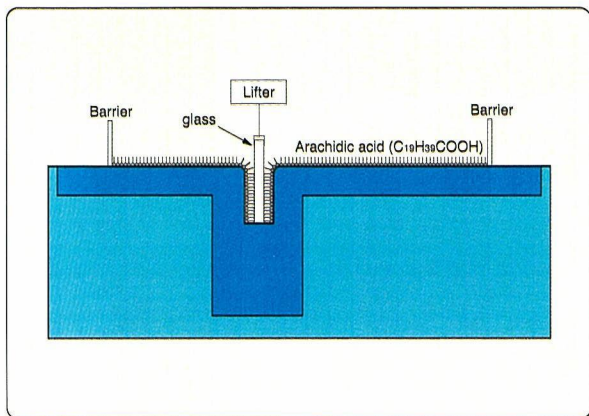


図1 ラングミュアプロジェクト (LB) 法による有機単分子膜作製方法。

面は何の変化も起こらなかったが、アラキジン酸単分子膜を累積した基板表面には炭酸イオンを含んだ生体骨類似のアパタイトが成長していた。

擬似体液中ではアパタイトのイオン活動度積は 2.1×10^{-96} である。一方、アパタイトの溶解度積は37℃の水溶液中で 5.5×10^{-118} である。したがって、擬似体液はアパタイトに対して過飽和の状態であり、通常のガラス基板上にはアパタイトが析出しない。しかし、アラキジン酸単分子膜を累積した基板表面には擬似体液からアパタイトが形成するという実験結果は、アラキジン酸単分子膜、とりわけカルボキシル基がアパタイトの核形成を誘起することを意味している。

核形成に関してゼータ電位を測定したところ、アラキジン酸単分子膜を累積した基板と累積しない基板のゼータ電位は、それぞれ-60.8mVと-45.5mVであった。したがって、カルボキシル基が存在することによって界面エネルギーが下がることがわかる。これらの結果から、カルボキシル基は体液環境下で界面エネルギーを低くし、アパタイトの核形成を誘起することが明らかになった。

図2は、擬似体液中に一日浸漬した表面を原子間力顕微鏡で観察した結果である。アラキジン酸単分子膜上に無機結晶が成長しているのがわかる。成長した結晶は少

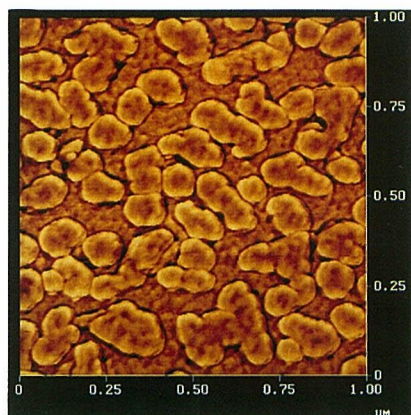


図2 LB単分子膜上に配向成長したヒドロキシアパタイトの原子間力顕微鏡写真。

し不定型な形をしているが、個々の結晶は六角形に近く、その辺の向きは特定の方向を向いている。このことは平面3角形に整列しているアラキジン酸の分子配列がその上に成長するアパタイト結晶の形態と配向に影響していることを示している。

2. 2 有機無機複合体の作製

有機コラーゲンと無機アパタイトの複合体を共沈法とCIP処理を組み合わせで作製した。コラーゲンは40℃以上で変成するため、圧力を用いて室温で複合成型体を作製する必要がある。得られた試料の一例を図3に示す。このコラーゲン／アパタイト複合体の機械的特性を測定すると、3点曲げ強度が60MPa、ヤング率が4 GPaであり、生体骨のおよそ1/3であった。アパタイトのみをCIP処理した後の試料は複合体の1/5程度あることから、有機無機の複合化によって機械的強度が著しく増加することが分かる。

さらに、透過型電子顕微鏡で観察した結果、アパタイト結晶がコラーゲン繊維に沿って配向していることが分かる。したがって、コラーゲン上の官能基がアパタイトの核形成と結晶成長に影響を与えた結果としてコラーゲンとアパタイトの間に配向が起き、できたヘテロ界面に有機無機相互作用が存在して機械強度が増加したと考えられる。



図3 CIP処理で作製したアパタイト／コラーゲン複合成型体。

3. 今後の課題

生体内では種々の官能基が存在している。それらの並び方や距離は材料毎に異なり、また体液中の無機イオンとの相互作用も官能基によって違うと考えられる。その違いが生体内でのバイオミネラリゼーションに影響しているであろう。今後、いろいろな官能基をもった有機単分子膜をLB法で作製し、その表面にアパタイトが成長する速度や機構を調べることによって生体内での石灰化機構を明らかにできると考えられる。そして得られた実験結果は有機物の化学修飾や複合化の条件にフィードバックでき、新しい生体活性な材料設計の指針につながると期待される。

受賞コーナー

第1回超伝導科学技術賞

「高温超伝導体の平均・局所構造の解析」

第4研究グループ 主任研究官 泉 富士夫
第4研究グループ 主任研究官 松井 良夫

1986年のBednorzとMüllerによる高温超伝導体の発見以来、泉と松井は、一連の新超伝導体の「平均構造解析」および「局所構造解析」にそれぞれ携わってきた。

高温超伝導体の精密構造解析では粉末中性子回折が中心的な役割を果たした。粉末回折データの解析法としてリートベルト法の知名度が急上昇したのも超伝導フィーバーのたまものである。泉はTOFおよび角度分散型粉末中性子回折とリートベルト解析の組み合わせを(1)新超伝導体の構造解析、(2)結晶・欠陥構造と超伝導特性との関係、(3)低温あるいは高圧下での構造変化という三つのタイプの研究に縦横無尽に活用し、多くの注目すべき成果を挙げた。なかでも超伝導フィーバーの初期における $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ の構造解明は大きな反響を呼び起こした。さらに、わが国で初めて発見された蛍石型・炭酸塩ブロックを含む超伝導体、高圧下で合成された新超伝導体、はしご型複合結晶などの構造解析にも取り組み、詳細な結晶化学的特徴を明らかにした。強力中性子源のないわが国の現状を打破するために、ANL、ORNL、NIST、ILLとの国際共同研究を積極的に展開するとともに、粉末中性子回折分野における日米欧共同研究のパイプ役としても活躍した。この間、TOF粉末中性子回折装置グループの主要メンバーとしての献身的活動、RIETANの配布、粉末構造解析に関する教育・啓蒙を通じ、粉末中性子回折およびリートベルト法の普及と進歩のためにも精魂を傾け、それらの高度利用とイメージアップに尽力した。

一方、酸化物超伝導体の局所構造の研究においては、透過型電子顕微鏡(TEM)による電子線回折と高分解能電顕像の観察が、きわめて重要な役割を担うことに

なった。電子顕微鏡では電子ビームを $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下に絞ることができるため、ほとんどの試料を単結晶的に扱うことが可能である。新たに発見された高温超伝導体は多くの場合、焼結体であり、時には不純物が混在し、しかも変調構造、超構造あるいはインターグロースなどを含むことが多く、TEMによる局所構造の直接観察が大いに威力を発揮した。松井はマルチコア・プロジェクトで導入した1300kVの超高分解能超高压電子顕微鏡などを駆使して、各種の高温超伝導体の局所構造を精力的に解析した。とくにピスマス系超伝導体における特異な変調構造を捉えた高分解能電顕像は大きな話題を呼んだ。また高圧合成で得られた新超伝導体、とりわけ炭酸イオンを含む超伝導体における炭酸基の配列の解析にも高分解能電顕法は大きな役割を果たし、Ba-Ca-Cu-C-O系新超伝導体の同定、TlBa-Sr-Cu-C-O系における新しいタイプの超構造の発見など、数多くの成果を挙げた。この他、所内外の多くの有力研究者との連携を通じ、超伝導体を中心とする種々の無機材料の局所・欠陥構造を積極的に研究し、この分野の発展に貢献した。

中性子回折と高分解能電顕は酸化物超伝導体の構造解析において競合するのではなく、相互に補完するものである。事実、泉、松井両名の共同研究はかなりの数に達している。両手法を徹底的に活用し、超伝導体の構造に関する詳細かつ正確な情報を提供し続けた無機材研の研究実績が高く評価されたことが、今回の受賞にむすびついたと言えよう。最後に、興味深い超伝導体試料を提供していただいた共同研究者、中性子回折装置や電顕を用いた実験に協力していただいた方々に深く感謝する次第である。

受賞コーナー

セラモグラフィック賞 学術部門 銀賞受賞

フラクタル ―シェルピンスキーのガスケット―

第10研究グループ 総合研究官 田中 順三
科学技術特別研究員 趙 晟佰

(太陽誘電) 関口 象、(延世大学) 姜 敏求、
(無機材研) 趙 晟佰、田中順三

図1は原子間力顕微鏡で観察した SrTiO_3 (111) 表面のパターンで、高温で熱処理して得られた原子スケールの再構成表面です。また、図2は「シェルピンスキーのガスケット」として有名なフラクタル図形です。この二つのパターンはよく似ていて SrTiO_3 基板の(111)面は、大小さまざまな3角形が重なり合って、フラクタル図形

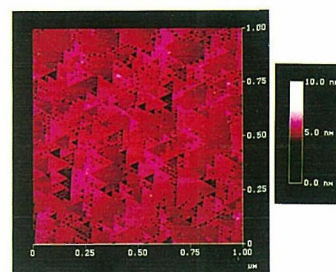


図1 熱処理を行った SrTiO_3 基板の(111)面

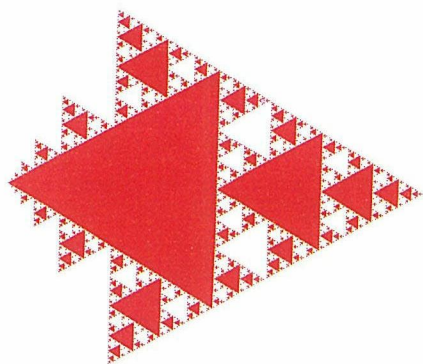


図2 シェルピンスキーのガスケッ
(フラクタル図)

を構成していることがわかります。それぞれの三角形のテラスの高さは異なっていますが、隣り合った三角形の高さの差は $\sqrt{3}a$ (a は SrTiO_3 の格子定数)が単位となっていることが特徴です。

SrTiO_3 の $\langle 111 \rangle$ 方向は Ti^{4+} 層と SrO_3^{4-} 層が交互に積層することによって構成されています。このため、電荷中性の原理によって表面で格子緩和が起きることが予想されます。その結果として、「シェルピンスキーのガスケット」と同じパターンが得られたということは、表面構造の形成が次のように起こったことを意味しています。

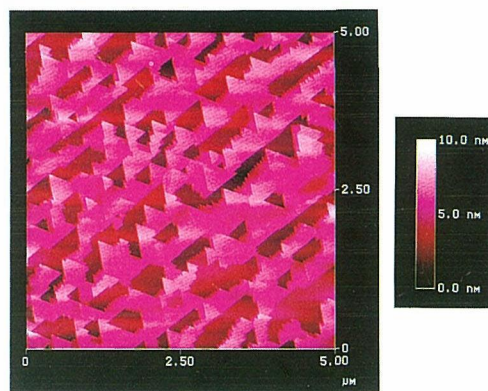


図3 熱処理条件を変えて作製した SrTiO_3 基板の $\langle 111 \rangle$ 面

$$a_i(n) = a_i - 1 \quad (n-1) + a_i \quad (n-1) \bmod 2$$

ここで、 i は格子点、 n は時間です。

$\bmod 2$ は $a_i(n)$ を2で割ったときの余りを取るという意味です。ある時間 $(n-1)$ に格子点 (i) とその周りの格子点 $(i-1)$ にいますとします。それらを足して1になったら格子は変形します。しかし、0のときには通常の格子位置を原子が占めます。詳しい原子配置は省略しますが、図1の表面のフラクタル図形から格子緩和による表面再構成のメカニズムを推定できます。また、その延長上として図3のような変わったパターンが得られます。

外部発表

投稿

登録番号	題 目	発 表 者	掲 載 誌 等
4400	Potassium adsorption on the polar Nbc $\langle 111 \rangle$ surface : core-level photoemission study	小澤 健一・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 357-358 , 350-354, 1996
4401	酸素の森を酔歩する粒子たち—酸化物固体中の拡散	羽田 肇	セラミックス 31 , 899-904, 1996
4402	Flow in oxide melts in a high magnetic field	宮沢 靖人・森田 章二 関和 秀幸	Journal of Crystal Growth 166 , 286-290, 1996
4403	The microstructure of humic acid-montmorillonite composites	大橋 弘子・中沢 弘基	Clay Minerals 31 , 347-354, 1996
4404	An empirical correlation between the electrical conductivity and the thermal conductivity for elements : a refinement of the Wiedemann-Franz law	田村 脩蔵	Journal of Materials Science Letters 15 , 1752-1753, 1996
4405	The growth of $(\text{TbxGd}1-x)$ AlO_3 single crystals by the Czochralski method	森田 章二・渡辺 俊哉 船山 正宏・宮沢 靖人 関田 正實	Journal of Crystal Growth 166 , 370-374, 1996
4406	X線導管光学系とその応用	中沢 弘基	ぶんせき 927-934, 1996
4407	Solid solution hardening and atomic displacement parameters in $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{B}_6$ crystals	M.M.Korsukova・V.N.Gurin 大谷 茂樹・石澤 芳夫	Solid State Communications 99 , 215-219, 1996
4408	The incorporation of convection in 1D models of float zone and traveling solvent techniques.	Oleg A.Louchev 大谷 茂樹・石澤 芳夫	Journal of Crystal Growth 167 , 333-334, 1996
4409	Crystal growth and thermionic emission properties of boron-rich LaB_6 and CeB_6	大谷 茂樹・左右田龍太郎 石澤 芳夫	Journal of Ceramic Society of Japan 104 , 1088-1090, 1996
4410	Synthesis of cubic diamond in the graphite-magnesium carbonate and graphite- $\text{K}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$ systems at high pressure of 9-10 GPa region	谷口 尚・A.P.Jones D.Dobson・R.Rabe H.J.Milledge	Journal of Materials Research 11 , 2622-2632, 1996

登録番号	題 目	発 表 者	掲 載 誌 等
4411	Phase equilibria in the system $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$; no possibility of $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ stabilization	渡辺 昭輝	Solid State Ionics 86-88, 1427-1430, 1996
4412	科学技術庁のセラミックスに関するプロジェクト	田中 英彦	セラミックス 31, 985-988, 1996
4413	Neutralization of a proton at adsorbate-covered metal surfaces	加藤 政彦・D.J.O'Connor 山本 一雄・左右田龍太郎	Surface Science 363, 150-155, 1996
4414	Crystal structure model of a low-temperature phase (phase II) of argyrodite-family compound Ag_7TaS_6	小野田みつ子・和田 弘昭 石井 紀彦	Solid State Ionics 86-88, 217-222, 1996

メ モ

人事異動

沢田 勉 (第13研究グループ主任研究官)

研究開発局総合研究課材料開発推進室に併任

石垣 隆正 (先端機能性材料研究センター主任研究官)

研究開発局総合研究課材料開発推進室の併任を解除
(平成9年7月1日付)

小見波正隆 (管理部技術課長)

辞職 (平成9年7月31日付)

青柳 祥昭 (管理部研究支援室長)

管理部技術課長に配置換

小林美智子 (管理部企画課国際研究協力官)

管理部研究支援室長に昇任

中村 誠 (管理部企画課長)

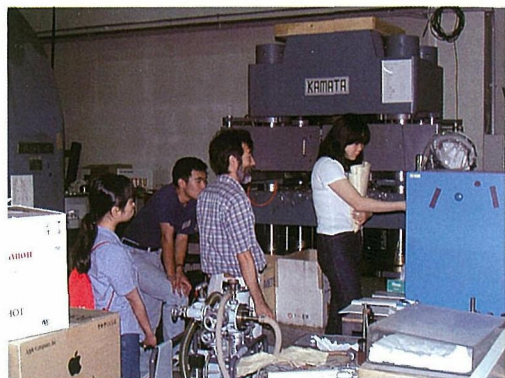
管理部企画課国際研究協力官に併任
(平成9年8月1日付)

研究会

年月日	研究会名	題 目
9. 6. 10	第9回生体活性材料研究会	生体活性ガラスの人工骨への応用について
9. 7. 15	第70回結晶成長研究会	フォトリフレクティブ効果の研究動向について
9. 7. 16	第12回希土類多ホウ化物研究会	多ホウ化物 YB_{100} (100) および HfB_2 (0001) の表面構造と化学
9. 7. 18	第3回マルチコア構造解析コア研究会	高温超伝導体の研究およびNPLにおける超伝導マグネット系の開発について

サイエンス・キャンプ'97

7月29日(火)～7月31日(木)にサイエンス・キャンプ'97が開催され、高校生10名が参加してダイヤモンド、光るガラスおよびキャッツ・アイの合成および各種顕微鏡での観察等を行った。



ご案内

第5回先端材料国際シンポジウム (ISAM '98)

日 時：平成10年3月1日(日)～5日(金)

場 所：無機材質研究所内

問合せ先：(株)アイシーエス企画 (03-3263-6474)

homepage：http://www.nirim.go.jp/isam98/

発 行 日

平成9年9月1日 第165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

