

# 無機材研ニュース

第33号

昭和50年6月

## 中南米諸国における科学技術の現況

所長 田賀井秀夫

総理府科学技術会議は、中南米諸国の科学技術活動とわが国との技術協力が如何にあるべきかを概念的に把握する目的で調査団を結成、派遣することになって、科学技術庁で立案され、私もこれに参加するとともに、これを機会にアメリカにおける無機材質研究の現状を調査してくることとなった。

調査団は、吉識雅夫 日本学術振興会理事長を団長とし、関係各省庁等の担当者8名で構成されたもので、私は、中南米諸国の科学技術の現況及び将来性等の目的で研究教育関係を主として担当することになり、昭和50年3月26日に出発した。

最初に、ワシントンでアメリカにおける関連情報をとらえ、次いでブラジル、メキシコを調査することになった。

先ずアメリカでは、米州機構 Organization of American States の科学部 Department of Scientific Affairs で、現在まで、ブラジル、メキシコに対しアメリカが行ってきた科学技術政策について説明を受け、次いで米州開発銀行 Inter American Development Bank で、銀行のラテンアメリカにおける科学技術活動に関する金融政策、銀行によって援助される研究・開発問題 R&D Research & Development をどのように勉強すべきか、また農業における研究開発の活動について広範な説明を聴取した。更に国務省 Department of State の海洋国際環境科学局で Assistant Secretary of American State の Ray 女史を表敬し、女史等の役割はラテンアメリカの科学技術政策に対し、いつも触媒的な role を持って活動していると、挨拶を受けた。国務省では国立科学財団 NSF National Science Foundation を訪問し、

NSF がアメリカのラテンアメリカに関する科学研究に関して、どのような基金援助を行っているか説明を受けた。総括すれば、アメリカは開発途上のラテンアメリカ諸国に、科学技術発展のためその技術、教育、開発等に精神面でも物質面でも誠意を持って協力しているし、結果としては経済援助的な面も出てくるといった結論であった。

この情報を持って、4日後ブラジルに向い、かなりのタイトスケジュールであるが、リオ・デ・ジャネイロではリオ大学、国家研究会議、科学アカデミー、国立技術研究所を訪れた。

国家研究会議では、その機構やこれが主催するブラジル科学アカデミーの構成、その使命の説明を受けた。こ



ラテンアメリカ諸国代表者と科学技術協力に関する会議  
(アメリカ国務省にて)

興会を併せ具えるような機関で、科学技術の研究・教育・海外との協力を一手に管理し、調査団が科学技術協力の協定を結ぶため来訪したもののようによく考えていたようだった。リオ大学は冶金、金属部門を視察したが、研究態勢や管理の確立は充分と見受けられなかったが、学生はむしろ悠然としていた。

国立技術研究所では、わが国からの技術者、教育者、研究機器の導入計画に対し熱心な関心を示し、日本国とも協定により技術援助が希望されるように思われた。リオ・デ・ジャネイロ州からブラジルの首都ブラジリアに移動し、ここで調査団は二班に分れ、私は農牧研究公社 EMBRAPA 訪問、農業技術、その研究技術開発態勢について長時間の説明を受けた。ブラジルにおける農業の支柱は移住日本人で大きく評価され、今後、農業技術、研究開発も日本との協力を深く希望していた。

ブラジリアでは、企画総合調整省を訪問、ここは経済的な融資等について世界銀行、開発銀行、米州銀行等と交渉を行い、科学技術開発の基本計画を立案、遂行している。その第二次計画ができ上って1975年から具体化するとのことだった。

次にサンパウロに移動し、調査団は二班に分れ、一班はサンパウロ技術研究所、サンパウロ大学を訪問、二班は農務局を訪問した。ここは畜産、農業に関し広範な規模で、それぞれ別々な地域で科学技術研究を行っている。日本に対し、研修生の技術教育、研究資料、費用の協力、基礎及び応用研究に対する優れた人材の来訪を望んでいた。総括的にいえば、ブラジルは未だ技能者の数も少なく、これらの養成、教育のため、多くの技術者、研究者、教育者の日本との交換を、また、その経費、資料も協力的に負担することを望んでいた。

次にメキシコに到着し、先ずメキシコ大学を訪問、土木工学科を参観したが、大学の研究等については特筆すべきことはなかった。メキシコ大学生の東洋事情研究グループからの質問会に招かれ、日本の経済の発展が戦後急速かつ驚異的である原因は何かという点で質されたが吉識団長は、日本政府の国民に対する指導が適切だったからだと言明された。

ここで再び調査団は二班に分れ、第一班は国家科学技術会議、第二班はメキシコシティ郊外40kmの農業研究所を訪問した。同研究所は国立農業大学と一緒にあって、相互に農業の科学技術研究を連携して行っているところで、農業に関する諸研究教育態勢は概ね低調のように見受けられた。

メキシコでは特に農業方面に関しては、わが国との協

定がされ、年間 200名の技術研修生の受け入れが行われているので、この点農業技術についてはあまり問題はないようであった。

総じてメキシコは所謂開発途上にあつて、鉱山、工業の大部分が国有なので、自力で開発を行い、外国からの資金、科学技術等の協力援助を望んでいる。

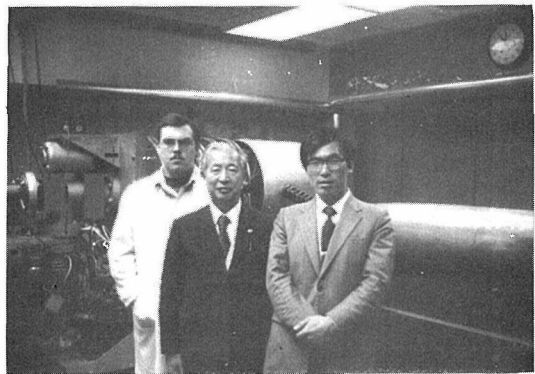
アメリカ、ブラジル、メキシコの調査が終り引続き、アメリカにおける無機材質研究の現状調査のため、私はニューヨークにもどった。ニューヨークでは渡米中の当研究所の研究員井上善三郎博士（ニューヨーク大学ストニーブルック）、千葉利信博士（ニューヨーク大学グリニッチビレッジ）の出迎を受け、ニューヨーク大学では大きなイオン加速器による研究説明があった。次にコーニングガラス会社を訪問、ハッチンス副社長（研究所長）、スミス博士の歓迎を受け、工場、博物館、研究所を歴訪、基礎研究と応用開発研究の接点について意見交換した。

次いでボストンのMITにキングリー教授、コーブル教授（昨年、当無機材質研究所へ来訪）を訪れ、滞在中の守吉祐介博士（東京工業大学）、上松氏、笹沼東一氏の案内で研究室を視察、材料化学部門の詳細な説明を受け、また無機材質の研究に関して多くの意見交換を行った。

更に、サンフランシスコに行き、カリフォルニア大学にパスク教授、フラス教授を訪問し、セラミックス部門の研究の現状について詳細な説明を受け、意見交換を行った。

なお、コーブル教授、パスク教授、フラス教授は、日米科学ゼミナール出席のため六月に来日の予定である。

このように24日間の日程を一気呵成に旅行し、研究に対する見聞を広め得たことは甚だ有意義であった。



ニューヨーク大学（ストニーブルック）のイオン加速器

# 硫酸・燐酸カルシウムの研究

## 第 15 研究グループ

### 硫酸カルシウム

硫酸カルシウムは石こう ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) として大昔から知られ、美しい多結晶体は彫刻材料に、板状にへきかいする透明結晶は窓材に用いられた。石こうを焼いたものは水と練ると固化する性質から多種の用途に使われており、今後の研究により光学材料、蛍光材料などの新しい無機材質としての応用が期待できる。

硫酸カルシウムは、上記のように天然に広く存在し且つ水中に 0.2%位溶解するため、大陸地方では地下水、河川水に溶込んで硬水の主成分の一つになっている。

日本などでは、火山起源のイオウ化合物が酸化されて硫酸カルシウムの結晶となり、伊豆の温泉のように温泉水に相当溶込んでいる例もある。近年、重油などの燃焼ガスの排煙脱硫に伴って硫酸カルシウムが多量に作られている。天然石こうや石油中のイオウ化合物は海水中の硫酸イオンに起因すると考えられているが、空気中のじんあいにも海水のしぶきが蒸発してできた硫酸カルシウムが含まれており、水溶液からの硫酸カルシウムの結晶成長などの研究の際にはかかるじんあいの影響を極力減らす必要がある。貝殻中の炭酸カルシウムや骨中の燐酸カルシウムと違って硫酸カルシウムが生物中に見出されないのは、これが水中に相当溶けるためであろう。

### 燐酸カルシウム

燐は生物にとって 炭素、水素、酸素、窒素に次ぐ重要な元素であるが、この四元素と異なって、ほとんどの場合、燐酸塩又はエステルなどの誘導体として無機化学的ともいえる振舞をしている。また燐酸塩は肥料に使われている。燐酸塩はライフサイエンスで二つの重要な役割をもっている。一つは生体の構成要素として、糖と燐酸がエステル結合で交互に連なって核酸のバックボーンを作り、また燐酸カルシウムとして骨や歯を形成している。他の重要なことは、各種の化合物に燐酸が結合したり、外れたりすることにより、エネルギーが貯えられたり、放出されたりして、エネルギーの伝達をになっている。興味あることにはこの場合に酵素とともにカルシウム、マグネシウムなどの共存を必要としている、幼動物の発育必須成分が乳中にすべて含まれ、血液を通して体内を循環することからも、そこでは燐酸塩やカルシウムなどがイオン又は有機化合物と結合したコロイド溶液としてふるまっていることが考えられる。燐酸カルシウムを人造骨や人造歯といったライフサイエンスの分野の応

用を期待し研究するには有機化合物共存下での研究も必要である。

燐酸カルシウムは天然に各種の燐灰石 (アパタイト) として存在し、水にはほとんど不溶であるが、植物は岩石などから溶けだした燐酸と有効に利用し、海水中では 0.1ppm といった低濃度の燐酸イオンを生物が吸収している。また骨が化石となって残るのは石灰岩地帯であることが多く、古い化石ほど地下水から吸収したフッ素を多く含むことが多い。

### 研究計画

硫酸カルシウムは 2 水和物 (石こう) の他 半水和物、無水物が各種報告されており、燐酸カルシウムも燐酸とカルシウムしか含まぬものの他、水素も含むもの、水酸基を含むもの (ヒドロキシアパタイト、骨の主成分)、結晶水を持つもの、フッ素を含むものなど多種多様であるが、これらはいずれも大きな単結晶の育成が困難なものばかりである。

#### 1. 合成法に関する研究

本研究ではまず石こうとヒドロキシアパタイト [ $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ ] の水溶液からの結晶作成を行う。そのため水溶液の物理的、化学的条件をできるだけ広く変化させてみる。例えば溶液を蒸発させるとか、溶液中で化学反応を行わせて溶存化学成分の濃度を漸次変化させるとか、半透膜やシリカゲルを通じて化学成分を溶液中に浸透させるなどの研究を行い、単結晶育成の最適条件を見出したい。また結晶成長の過程を顕微鏡、ビデオテープなどによって観察し、溶液の化学組成の変化、その他の物理量の変化とともに連続記録することを試みる。ついで水溶液反応以外に、水熱合成法、フラックス合成法、固体気体間の反応を使うなどして各種結晶の合成を試みる。また生成した結晶相互間に起る変化に関する研究、例えば、結晶水の脱水過程とか、硫酸カルシウムと燐酸カルシウムの共存する溶液中での結晶の相互転換の研究を行う。

#### 2. 化学的及び物理的性質に関する研究

出発物質と生成した結晶の正確な化学組成及び化学量論性に関する研究を行い、結晶の諸性質に及ぼす共存化学成分の影響についても調べる。また各種条件下で生成した結晶の物性を熱測定、誘電測定、磁気測定などにより研究し、合成法、化学的性質と関連づけ、以後の研究の資料としたい。

# 化合物中の陽電子消滅

現在では規則正しく原子の配列した固体の示すさまざまな物理的な性質はパラメータを入れれば大体説明できる段階に至っていて、更に統一的にいろいろな現象を説明できなければならない状態であると思われる。結晶構造や組成についても同様であろう。この段階で欠けているのは、結合電子の空間分布に関する実験的知識であると考えて始められたのが陽電子消滅の研究である。これは既に大体わかっていることをより詳しく知るためだけではない。固体というものはまだ限られた使い方がされていなくて、それをよりひろくための一つの方法であると考えられているからである。

## 角度相関

### 1. 非磁性元素の絶縁体：イオンの大きさ。

絶縁体で電子の運動量分布に異方性があるか？ 閉殻構造でエネルギーギャップがあり、かつ構造は異方的で大型単結晶を得られる物質として $Al_2O_3$ を選び、C面内及びC軸方向の運動量分布を調べたのが、図1である。これからわかるように異方性は認められない。すなわちより単位の高い電子状態の混ざりはなく、このような化合物については、例えば酸素の2sや2pが、陽イオンの価数が変わるとどのように空間分布を変えるかという種類の研究が行われる。 $ZrO_2$ や $WO_3$ との比較では $Al_2O_3$ のO2pはそれほど外へ広がっていないと思われる。

### 2. 磁性元素の絶縁体：共有結合性

磁性元素はイオン1個が異方的であるから、当然異方性は期待される。d電子の数が最も多い場合が典型例となるのでNiOを選ぶ。図2にNiOの運動量分布の異方性を示す。

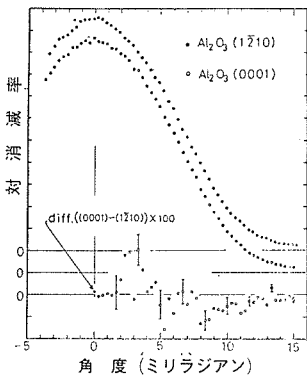


図1  $Al_2O_3$ の角度相関曲線

横軸は各方向への運動量成分。縦軸はその運動量成分を持つ状態の数。

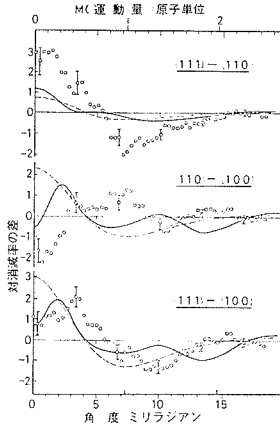


図2 NiOの運動量分布の異方性。

これはNiOの図1のごとき分布曲線の差を表す。これは $Ni^{2+}$ の $(3d)^8$ からくる異方性は点線で示したような結果を与え、実験結果とは一致しない。そこでNiとOの間の共有結合性を考慮すると、実線で示したような結果になり、実験結果に近づく。 $\sigma$ 結合については3.2%、 $\pi$ 結合及び酸素のsの混ざりについては0%の共有結合性を考慮した。 $\pi$ 結合に関して0%の共有結合性を考えるのが妥当かについては、問題がある。一方中性子回折からは $\sigma$ とsの場合の和が3.8%と与えられていて似た結果になるが、陽電子の場合は中性子と違って、スピンの和が零になっていても使えるのが著しい特徴である。同様な解析を、Mijnarends達の $Fe_3O_4$ についての実験に適用すると、八面体位置のFeについては、 $\sigma$ が10%、sが0.3%、 $\pi$ が4%、四面体位置のFe

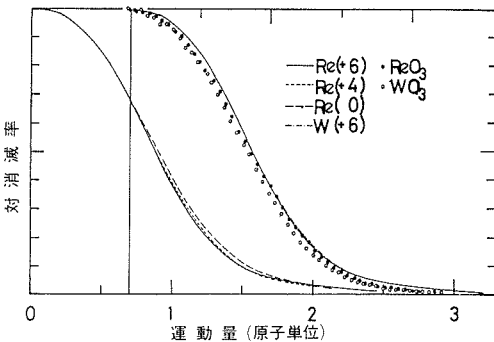


図3  $ReO_3$ と $WO_3$ の運動量分布 (多結晶)。線は $Re^{6+}O_3^{2-}$ 、 $Re^{4+}O_3^{4/3-}$ 、 $Re^0O_3^0$ 、及び $W^{6+}O_3^{2-}$ の計算値。

については $\sigma$ が1%, $\pi$ が3%の共有結合性を考えれば割合うまく説明できることがわかる。ただし、空間的な広がりについては、八面体位置の $\text{Fe}^{2+}$ については $d\epsilon$ にHerman-Skillmanの中性原子の波動関数、それ以外についてはWatsonの $\text{Fe}^{2+}$ の波動関数を使用、酸素についてはWatsonの $\text{O}^{2-}$ の波動関数を使用した。

### 3. 電気伝導性イオン結晶

$\text{ReO}_3$ は銀よりも優れた電気伝導性を示し、伝導電子の数が少ないことにより、赤紫色を帯びた化合物である。

一般にs電子により電流が運ばれている場合は、内殻の寄与を差し引けば角度相関曲線は放物線で近似でき、0になる点がフェルミ運動量を示すが、 $\text{ReO}_3$ の場合図3に示すように、そうはならず $\text{WO}_3$ の運動量分布に非常に良く似ている。 $\text{WO}_3$ は $\text{ReO}_3$ がひずんだ構造を持ち3eV位の $E_g$ のある絶縁体である。 $\text{ReO}_3$ と $\text{WO}_3$ の電子分布が良く似ているということは、強く束縛された電子近似が

単に計算上だけでなく物理的にも良い近似であることを示して、電子の分布からみる限り、 $\text{ReO}_3$ はイオン結晶といってよい。伝導電子にs電子の性格が強い場合には事情に異なってくる。

### 消滅確率

陽電子が固体中で消滅する確率には二つの付加的な問題がある。一つは陽電子は欠陥に敏感で、1価の化合物や硫化物中ではそれらに捕捉され消滅確率が小さくなる場合が多い。酸化物ではほとんどそのような問題はないのが特徴的である。酸化物では正規組成の化合物がつくられやすいのであろう。二つ目の問題は電子と陽電子が引き寄せあって、電子分布がひずめられ消滅確率が変化することである。ところが $\text{V}_2\text{O}_3$ が金属-絶縁体転移を起してもその消滅確率の変化はとらえられなかった。このことは、角度相関で述べたことと一致し、伝導性が生ずることによる電子分布の変化は小さいことを示している。

## — 外部発表 —

### ※ 投 稿

題 目	発 表 者	掲 載 誌 等
Lanthanum Tetraboride	加藤克夫・川田 功 大島忠平・河合七雄	Acta Cryst. B30 12 2933 (1974)
エネルギー分散型測定による非晶質散乱の Compton 成分の実験的除去	島津正司・渡辺昭輝	鉱物学雑誌 12 1 45 (1974)
Effective Elimination of the Compton Component in Amorphous Scattering by Experimental Means	島津正司・渡辺昭輝	J. Appl. Cryst. 7 6 531 (1974)
Experimentelle Technik zur Untersuchung der Metall-Oxid Grenze mit Hilfe der Elektronenbeugung	山口成人	Experimentelle Technik der Physik 4 365 (1974)
Thin Film Cathodes of Lanthanum Hexaboride( $\text{LaB}_6$ )	大島忠平・堀内繁雄 河合七雄	Japan. J. Appl. Phys. 2 1 281 (1974)
$\text{MgO}$ の100面上に生成した $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の構造	高宮陽一・太田千里 田賀井秀夫	窯業協会誌 83 2 16 (1975)
Structural Chemistry of the Polysulfides $\text{Ba}_2\text{S}_3$ and $\text{BaS}_3$	山岡信夫・J. T. Lemley J. M. Jenks・H. Steintink	Inorga. Chem. 14 1 129 (1975)
Positron Annihilations in Polycrystalline $\text{ReO}_3$ and $\text{WO}_3$	津田惟雄・千葉利信	J. Phys. Soc. Japan 38 1 137 (1975)
Gravimetric Determination of Selenium from Perchloric Acid Solution with Hydrazine	大庭茂樹・上野精一	Talanta 22 51 (1975)
Infrared Spectra of Glassy Se Containing Small Amounts of S, Te, As, or Ge	大坂俊明	J. Non-Cryst. Solid. 17 1 121 (1975)

### ※ 口 頭

題 目	発 表 者	学・協会等	発 表 日
一次元円柱座標によるふく射透過固体の非定常温度場の解析	栗山正明・片山功 蔵 長谷川泰	日本機械学会	3月18日
金属酸化物の酸素欠陥の生成過程	白崎信一		3月19日
$\text{VS}-\text{V}_3\text{S}_4$ 系の相平衡	小野田みつ子・中平光興	日本化学会	4月1日
不完全結晶 $\text{LaFeO}_3$ の磁気転移異常	山村 博・大島弘 蔵	日本化学会	4月1日
“ガラス再結晶化”法によるゲルマン酸鉛 ( $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ ) およびシリコン酸ゲルマン酸鉛 ( $\text{Pb}_5\text{Ge}_{3-x}\text{Si}_x\text{O}_{11}$ ) 単結晶の育成	白崎信一・高橋絃一郎 高橋絃一郎・リスリー、 イ、クロスロバート、 イー、ニューナム	日本化学会	4月1日
2価遷移金属のHFA-複素環式塩基系混合配位子錯体の合成と性質	泉富士夫・黒沢亮 子 赤岩英夫・川本 博	日本化学会	4月2日

LaB <sub>6</sub> のドハース・ファンアルフェン効果	石沢芳夫・田中高穂 河合七雄・坂内英典	日本物理学会	4月2日
石油ピッチベンゼン可溶分の炭化初期生成物の検討	加茂睦和・神田久生 佐藤洋一郎・瀬高信雄	日本化学会	4月3日
MgOの酸素拡散に及ぼす添加物の効果	白崎信一・山村博 松田伸一・小松優	日本化学会	4月3日
Ba-Y-Ti-O系の半導体的性質と酸素拡散特性	白崎信一・高橋紘一郎 山村博・大島弘蔵	日本化学会	4月3日
バンド幅の広い縮退磁性半導体における伝導電子の磁気秩序に及ぼす影響	梅原雅捷	日本物理学会	4月3日
希土類ヘキサボライド(RB <sub>6</sub> )の <sup>11</sup> BのNMR	青野正和・河合七雄 山本昭二	日本物理学会	4月3日
Self-Consistent Phonon による相転移の理論Ⅳ熱膨張と弾性率	田中高穂・野崎浩司 石沢芳夫・坂内英典	日本物理学会	4月4日
CrB <sub>2</sub> の電気的・磁気的性質	河合七雄 河合七雄・志水隆一 片岡由行・橋本初次郎	日本物理学会	4月4日
LaB <sub>6</sub> 単結晶TipのT.F.Emission-(1) Tipの作製ならびにEmission Pattern	田中高穂・坂内英典 堀内繁雄・松井良夫	応用物理学会	4月4日
1000kV電顕のComputer Simulation格子像	加藤克夫 小松啓	応用物理学会	4月4日
光学的手段による結晶成長の研究	山口成人	日本物理学会	4月4日
ルビーの静電場ひずみ	松井良夫・堀内繁雄	応用物理学会	4月4日
Critical Voltage法によるMn <sub>1-x</sub> Oの(400)反射消滅電圧の測定	赤羽隆史・松野直	日本物理学会	4月4日
溶融点近傍での陽電子寿命: Bi	津田惟雄	日本物理学会	4月5日
角度相関曲線の異方性: CoO	津田惟雄・千葉利信 赤羽隆史	日本物理学会	4月5日
非晶質InSb, Geの加圧による構造変化	岡井敏・小野田義人 吉本次一郎	日本物理学会	4月5日
LaB <sub>6</sub> の電析	内田健治	電気化学協会	4月5日

## ★ M E M O ★

### 運 営 会 議

3月3日, 第54回運営会議が「昭和50年度予算について, 昭和50年度業務計画について」の議題で開催された。

4月22日, 第55回運営会議が「硼化ランタンに関する研究の進捗状況について」の議題で開催された。

### 研 究 会

ガラス状態研究会(第9回), 3月10日, 「グループ研究活動の結果とその検討」の議題で開催され, 討論が行われた。

不定比化合物研究会(第16回), 3月13日, 「遷移金属不定比化合物研究の現状」の議題で開催され, 討論が行われた。

高圧力研究会(第10回), 3月18日, 「アルビルの多段化による圧力発生」の議題で開催された。

高圧合成研究会(第2回), 3月24日, 「無機材研における高圧合成の現況」の議題で開催され, 討論が行われた。

### 所内一般公開

科学技術週間(4月14日~4月20日)に伴い当研究所は, 4月17日所内を一般に公開した。なお当日は, 講演会・映画会等の行事も行われ多数の見学者が来所した。

### 海 外 出 張

当研究所長田賀井秀夫は, 昭和49年度科学技術会議海外調査団員として, 中南米諸国における科学技術の振興状況, 特に科学技術政策の動向, 研究開発の推進及びアメリカとの研究協力の実情また, 無機材質研究の現状等の調査のため, 昭和50年3月26日から4月18日までアメリカ合衆国, ブラジル及びメキシコへ出張した。

### 来 訪

4月5日, 日米科学委員会 委員長Dr.E.E.David(前米大統領特別科学顧問)他委員8名が来訪して所内を見学した。

4月21日 韓国科学技術処 総合企画室長 Mr.Sang Kun Chun が来訪して所内を見学した。

4月30日 アメリカ ノースカロライナ大学 Mr.C. E. Mckinrey が来訪して所内を見学した。

発行日	昭和50年6月2日 第33号
編集・発行	科学技術庁 無機材質研究所 NATIONAL INSTITUTE FOR RESEARCHES IN INORGANIC MATERIALS 〒300-31 茨城県新治郡桜村大字倉掛 電 話 0298-57-3351