

# 無機材研ニュース

第85号

昭和59年2月

## リン酸八カルシウム—ジカルボン酸系複合化合物

リン酸カルシウム類、特に水酸アパタイト ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ; 以下HAp) 及びその類似物質は安全性の高い生体関連セラミック材質として人工骨・歯、生体有機質の分離・精製、触媒・酵素担体あるいは生体有害成分の捕捉吸着剤等の基礎・応用研究が進められている。

最近HApに組成・構造的に類似したリン酸八カルシウム ( $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ; 以下OCP) が一連のジカルボン酸 ( $\text{HOOCRCOOH}$ ; R=飽和または不飽和脂肪族炭化水素基) と構造内収容型で複合化することが見い出された。一般にリン酸カルシウム類が有機質を非表面吸着型で複合化しようとは考えられていなかった。唯一の例としてHAp中のOH-筒状部分においてグリシンイオン ( $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COO}^-$ ) がOH-置換して入りうるとの報告がある。OCPは生体硬組織(骨・歯・結石)の主構成物モデルであるHApの析出過程における前駆体のひとつとされ、一般OCPの有機質または無機イオンとの化学的相互作用は生体内での石灰化機構、虫歯(う蝕)及びその予防を考える上での基礎的知見となりうる。

OCP相は水溶液環境でのみ生じる含水含水素化合物で、その合成として $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の加水反応法が用いられてきた。我々はさらに能率のよい方法として $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ の加水反応法をすでに開発している。 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ の基本反応はpHによって

$$\text{pH} < 6 : \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{OH})_2$$
$$\text{pH} 6 \sim 7 : 3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 7\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{OH})_2$$
$$\text{pH} \geq 7 : 10\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 + 2\text{H}_2\text{PO}_4^-$$

の3通りになる。OCPの生成pH条件は狭い範囲内になるので、反応進行に伴ってpHがHAp生成pH領域にまで逸脱しないようにpHを制御する必要がある。OCPへのジカルボン酸の複合化はOCP合成反応系

第15研究グループ主任研究官 門間 英毅

にジカルボン酸を共存させておけばよい。複合化は数多くのジカルボン酸において生じることが判明した。その一部を表1に示す。複合化の有無はOCP

表1 ジカルボン酸複合によるOCPの格子面間隔

複合ジカルボン酸	OCP相の面間隔/Å		
	$d_{100}$	$d_{010}$	$d_{002}$
なし(純粋OCP)	18.7	9.36	3.42
マロン酸 $\text{HOOCCH}_2\text{COOH}$	19.6	—	3.43
コハク酸 $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	21.4	9.39	3.42
グルタル酸 $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	22.3	9.37	3.43
アジピン酸 $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	23.6	9.41	3.42
ピメリン酸 $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$	24.4	9.36	3.42
スベリン酸 $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	26.1	9.38	3.42
メチルコハク酸 $\text{HOOCCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$	20.4	9.36	3.42
マレイン酸 $\text{HOOCCH}=\text{CHCOOH}$	≈19.2	—	—
フマル酸 $\text{HOOCCH}=\text{CHCOOH}$	21.6	9.42	3.42
$\beta$ -ジヒドロムロン酸 $\text{HOOCCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{COOH}$	23.7	9.34	3.42

### 目次

リン酸八カルシウム—ジカルボン酸系複合化合物……1	
第15研究グループ主任研究官 門間 英毅	
層状構造をもつ、 $\text{YbFe}_2\text{O}_4$ 型化合物について(その3)4	
第14研究グループ客員研究官	
(大阪大学理学部)	白鳥 紀一
同総合研究官	君塚 昇
再見、無機材質研究所 ……………8	
第12研究グループ外国人研究生	
中国科学院上海光学精密機械研究所	
	侯 印春

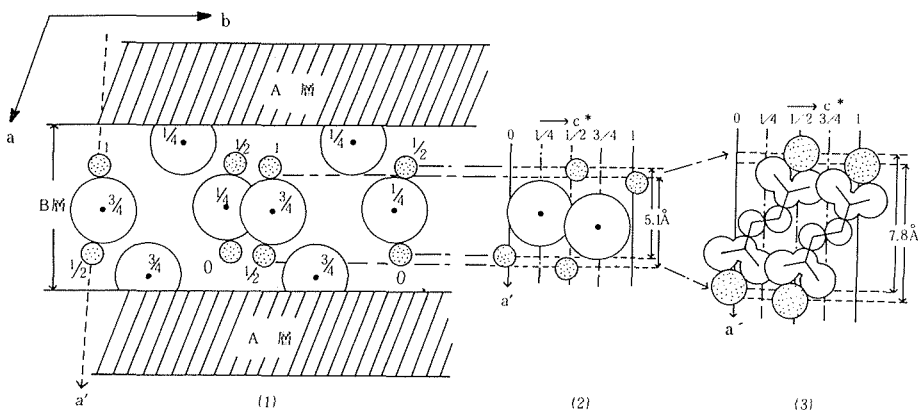


図1 OCPの構造模式図とコハク酸イオン ( $\text{OOC}(\text{CH}_2)_z\text{COO}^-$ ) の配列

○ : Ca, ⊙ :  $\text{HPO}_4$ , a' : ○○○ 鎖をC面上へ投影したときの軸方向C\* : a軸とb軸に垂直な軸 (≈C),

B層内の空白部分 :  $\text{H}_2\text{O}$ 分子 (省略) がつまっている。

(1) C軸投影図, (2) ○○○ 鎖の側面図, (3) コハク酸イオンの配列モデル

の面間隔 ( $d_{100}$ ) が增大する事から判断できる。ジカルボン酸の複合形式は、Ca/Pモル比が純粋OCPの1.33より増加することから、 $\text{HPO}_4^{2-} \rightarrow \text{R}(\text{COO})_2^-$  であると推定される。シュウ酸 ( $\text{HOOC}-\text{COOH}$ ) ではシュウ酸カルシウムが生じてしまう。さらにメチレン基数を増大してアゼライン酸 ( $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ ) セバシン酸 ( $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$ ) になると難水溶性が著しく増加し、複合化が難しくなる。モノカルボン酸であるギ酸、酢酸、乳酸やトリカルボン酸であるクエン酸などでは複合化は生じない。

次にOCPの結晶構造からジカルボン酸の複合形態を考える。OCP構造は比較的堅そうなアパタイト様構造層 (組成 :  $4[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}]$ ; 以下A層) と  $\text{H}_2\text{O}$ 分子を多く含んだ柔らかそうなブルッシャイト組成層 ( $4[\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ ; 以下B層) とが交互に積み重なり層状構造を形成する (図1—(1))。リン酸カルシウム類にはシート状構造を含むものが多い。例えばブルッシャイト構造も  $\text{CaHPO}_4$  波状シート層と  $\text{H}_2\text{O}$ 層との互層積み重ねになっている。しかしこのような層構造には、粘土鉱物やリン酸ジルコニウム ( $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) など層状化合物にみられる有機分子を層間に吸着して層間化合物を形成する、という性格はない。表1の結果より、ジカルボン酸の複合はb軸及びc軸方向への変化を与えずに、もっぱらa軸方向 ( $d_{100}$ ) への変化に対してのみ寄与していると考えられる。同時に前述したようにCa/P比の増加を伴うことを考慮し、B層内の  $\text{Ca}-\text{O}_2\text{HPO}_2-\text{Ca}$  鎖が  $\text{Ca}-\text{O}_2\text{CRCO}_2-\text{Ca}$  鎖に差し換えられたと考えれば都合の良い説明がつく。コハク酸を例にした配列モデルを図1—(3)に示した。  $\text{Ca}-\text{O}_2\text{HPO}_2-\text{Ca}$  鎖の  $d_{100}$  への寄与分は  $5.1\text{Å}$  であるが、

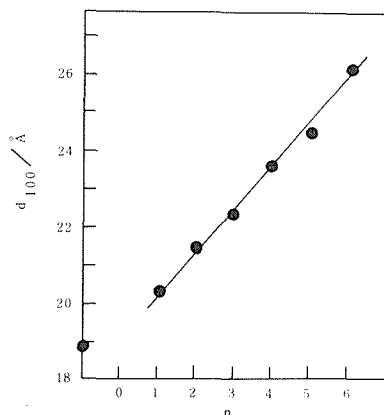
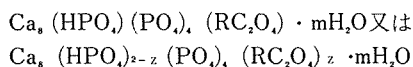
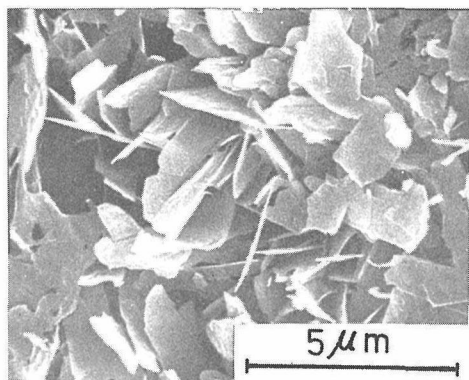


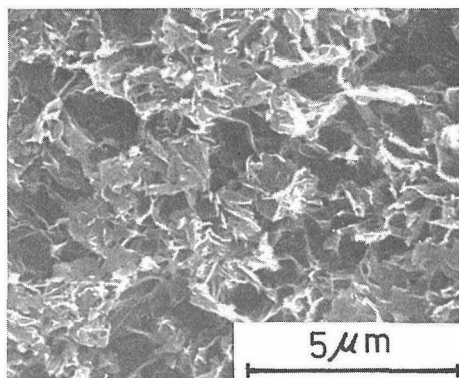
図2 OCPの底面間隔 ( $d_{100}$ ) と飽和ジカルボン酸のメチレン基数 ( $-(\text{CH}_2)_n-$ ) との関係

$\text{Ca}-\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_z\text{CO}_2-\text{Ca}$  鎖では  $7.8\text{Å}$  であることが作図より求まる。すなわちコハク酸複合による  $d_{100}$  の増加分は  $2.7\text{Å}$  になり、これは実測値 (表1) の増加分 ( $21.4 - 18.7 = 2.7$ ) と一致する。同様にして表1中の他のジカルボン酸についても作図したところ、マロン酸 ( $18.5\text{Å}$ ) とマレイン酸 ( $18.4\text{Å}$ ) との系が合致しなかった以外、誤差範囲内で実測値と作図値とは良い一致を示した。飽和ジカルボン酸のメチレン基数 ( $n$ ) と  $d_{100}$  とは  $\Delta d_{100} / \Delta n = 1.3$  の傾きをもって直線関係にあった (図2)。リン酸ジルコニウムや粘土鉱物の場合のような層間有機分子の配列の多様性はOCPにはなさそうである。その理由は有機分子の両端がCaによってしっかり固定された複合化であるためと想像できる。結局、ジカルボン酸複合OCPの化学式は





コハク酸複合



マレイン酸複合

図3 ジカルボン酸複合OCPのSEM像

のように考えられた。前式はABAB…の互層構造をとる場合で、後式はABAAA…のように一部にA層がいくつか連続した場合である。

以下、ジカルボン酸複合OCPの二、三の性質を純粋OCPと対比させて述べる。走査型電顕による形態(SEM)の例を図3に示す。複合体を加熱するとOCP  $\xrightarrow{350^\circ\text{C}}$  アパタイト  $\xrightarrow{700^\circ\text{C}}$   $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、ジカルボン酸複合OCP  $\xrightarrow{300\sim 700^\circ\text{C}}$  アパタイト  $\xrightarrow{800^\circ\text{C}}$   $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、又は  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 、

又は  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  + 炭酸固溶HAp

のように分解していく。ここで炭酸固溶HApとは、HApのOH<sup>-</sup>サイトをCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>が部分的に置換した(Aタイプと呼ばれる)アパタイトである。OCP相の熱安定性はジカルボン酸の複合及びそのアルキル鎖長の増加とともに増大するようである。中間的に生成するアパタイトの熱安定性も増した。最終熱分解生成物は出発試料のCa/Pモル比 (< 1.5, = 1.5, > 1.5) によって上述のような3種類となる。複合体を昇温速度一定で加熱していくと(図4), 純粋OCPにはない400~600°C(I), 700~900°C(II), 900°C~(III)で各減量を示す。Iでは有機質の熱分解とCaCO<sub>3</sub>及びCの生成, IIはCaCO<sub>3</sub>の分解とCの燃焼, IIIは炭酸固溶HApが生成した場合に認められる減量でCO<sub>2</sub>の揮散に、それぞれ対応する。OCP相が安定な温度範囲では、脱水-復水現象及びそれに伴うd<sub>100</sub>の収縮-膨潤が観察される。d<sub>100</sub>の変動幅は複合ジカルボン酸の形状及び大きさによって様々である。純粋OCPでは、d<sub>100</sub> = 18.7 Å (室温~150°C) → 15.5 Å (300°C) の収縮を示したのち、350°CでOCP相は消失してアパタイトになる。約150~200°C 加熱物に復水とd<sub>100</sub>の小さな収縮と回復がみられる。マロン酸, コハク酸, マレイン酸及びフマル酸の各複合OCPでもほぼ同じ傾向を示した。一方グルタル酸, アジピン酸及びβ

ージヒドロムコン酸等の各複合OCPでは大きなd<sub>100</sub>変動を示し、例えばアジピン酸の場合では200~400°Cで23.6 Å  $\xrightarrow{\text{脱水}}$  18.4 ± 0.4 Å  $\xrightarrow{\text{復水}}$  のような可逆的变化を示す。すなわち、加熱脱水-復水によるd<sub>100</sub>の変動幅はジカルボン酸分子が長くなると大きくなり、A層間をH<sub>2</sub>O分子とともに支えている炭素鎖が“直鎖状  $\xrightarrow{\text{脱水}}$  屈曲”すると推定される。その他、触媒活性は、HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> → R(COO)<sub>2</sub><sup>2-</sup> によって酸性度は減じるため、低下する傾向にある。

以上のようにOCPは基本的にはジカルボン酸であれば複合化するという可能性が明らかとなった。現在さらにその種類を広げており、生体内石灰化過程との係りや実用材料としての特性を検討している。

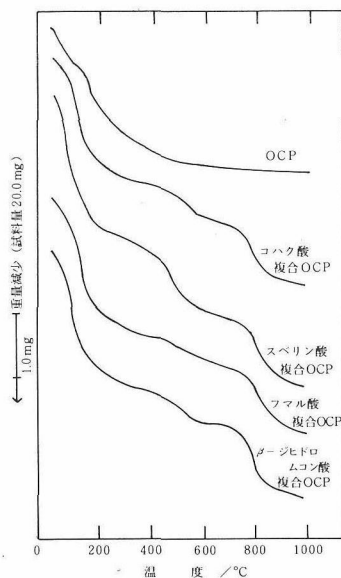


図4 ジカルボン酸複合OCPの加熱重量変化

# 層状構造をもつ, YbFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>型化合物について (その3)

第14研究グループ客員研究官(大阪大学理学部) 白鳥 紀一  
同総合研究官 君塚 昇

一般にアイソマーシフトはイオン結晶で大きく、共有結合性の結晶で小さくなることが知られている。またFe<sup>2+</sup>の方がFe<sup>3+</sup>より大きく、その差はイオン結晶の極限で約0.9 mm/sである。図10のデータは、この差が0.3~0.5 mm/sと小さいことと共に、Fe<sup>3+</sup>と目される小さい値(○)がほぼ一定であるのに対し、Fe<sup>2+</sup>と目される大きい方(●)がLuからYに向かって急激に下がっているのが特徴である。これは、周囲のO<sup>2-</sup>との共有結合性がLu→Yで大きくなる(アイソマーシフトが小さくなる)と共に、Feイオンの状態の差が小さくなっている(アイソマーシフトは大きいものが小さく、小さいものが大きくなる)為と考えることができる。2つの効果がFe<sup>3+</sup>に対しては反対向きに、Fe<sup>2+</sup>には同じ向きに働くことに注意して欲しい。実際、Fe<sup>2+</sup>をMg<sup>2+</sup>で置換したLuFeMgO<sub>4</sub>では1組のダブルレットが観測されるが、アイソマーシフトはLuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の小さい方より更に0.1 mm/s小さいことが確認されている。

従って、LnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>ではFeイオンの荷電状態は2種類あるが、それは2+と3+ではなく、(3-x)+と(2+x)+と考えるべきである。つまり、電子は1つのイオンに局在していない。最近のバンド計算によれば、Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>でも同じらしいことをつけ加えておく。

## 2. 電荷密度の秩序化(Verwey 転移)

Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の低温変態は、VerweyがFe<sup>2+</sup>とFe<sup>3+</sup>の秩序一無秩序変態というモデルを提出して以来、フェルベイ転移と呼ばれる。異なる価数のFeイオンが等価な位置に共存する、という状況を同じくするLnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>でも、同種の転移が発見されている。しかしその様相はかなり違う。

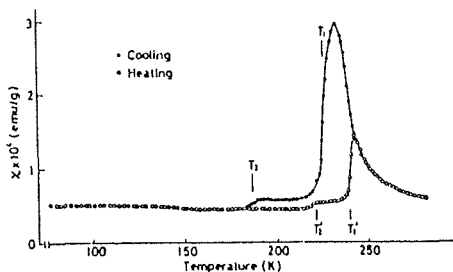


図11 YFe<sub>2</sub>O<sub>4.00</sub>の磁化率の温度変化

転移は最初、正規組成のYFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の磁化率の測定で発見された(図11)その後X線、メスbauer効果電気伝導、比熱などでも観測され、電荷密度の秩序化であることは疑いない。転移は二段で、どちらもヒステリシスを伴った一次転移である。高温側の転移点でスピンの整列する。これは磁気的キュリー点よりずっと低温で起きるのでスピン自由度が全く意味を持たないFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の場合と極立って違う。結晶は変態点で高温相の六方晶系から単斜晶系に、更に三斜晶系に歪む、これは電荷が格子の歪を伴ってポーラロンになっているため、Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>やTi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>と同様である。図12に抵抗と比熱のデータを示す。抵抗の異常はc面内だけで現れ、c軸方向には存在しない。

この転移はLnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>のすべてに現れるわけではない。二段の変態は正規組成のYFe<sub>2</sub>O<sub>4.00</sub>でだけおきる。組成がずれて酸素欠損を生ずると(酸素過剰の化合物はYFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>には存在しない)まず低温側の変態の、続いて高温側の変態の温度が下がりながらぼやけて消える。Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の低温変態も試料の組成に敏感であり、それ自体は不思議ではない。奇妙なことは変態が、

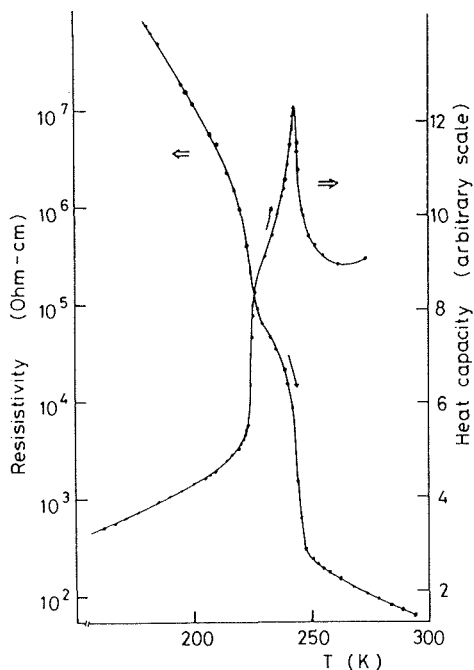


図12 YFe<sub>2</sub>O<sub>4.00</sub>の電気抵抗と比熱の温度変化

(別の層を形成している)希土類元素に強く依存することで、Lu, Yb, Tmでは正規組成に極めて近い試料でも変態が観測されない。HoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>でも観測されないが、これは酸素欠損の多いHoFe<sub>2</sub>O<sub>3.91</sub>までしか得られないせいであろう。ErではErFe<sub>2</sub>O<sub>4.00</sub>の時一段だけ見ついている。また、YFe<sub>2</sub>O<sub>4.00</sub>のYを数% Luで置換すると、酸素欠損の場合と同様に変態がぼやけて消えるが、Dyで置換すると変態点はぼやけず、高温に移る。これらの事実はこの変態が単純なFe<sup>2+</sup>Fe<sup>3+</sup>の規則——不規則変態でなく、強い電子格子相互作用を伴ったMott転移であることを示唆する。

最近、変態をおこす化合物とおこさない化合物では高温相で既にFeイオンの状態が異なることが発見された。図13はYFe<sub>2</sub>O<sub>4.00</sub>(S)とYFe<sub>2</sub>O<sub>3.92</sub>(N)のメスbauer吸収とその差(D)である。変態を示さないNのスペクトルは1で述べたように解析できる。変態するSにはDが含まれるために、上述の解析ができない。Dの強度はSの全強度の約15%である。同様の吸収はErFe<sub>2</sub>O<sub>3.98</sub>でも観測されており、高温でDの吸収を示すFeイオンが存在する時にだけ低温で変態が起きることが確かめられた。これがどんな電子状態なのかはまだ明らかでないが、Verwey転移の機構を微視的に調べる上で極めて興味深い。

### 3. 2次元スピン秩序

層状構造の特徴はスピン構造に最もはっきり現れる。正規組成でないYFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>単結晶で通常のBragg点ではなく、線状の磁気回折が観測された(図14)その位置は( $\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, \ell$ )などであって、c軸方向に構造がないことはスピンのc面内だけで相関を持ち、c軸方向にはバラバラであることを示している。普通の場合と違い、最低温度(4.2K)まで3次元のスピン秩序は出現しない。ただし、Verwey転移を示す正規組成のYFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>では転移に伴って3次元の磁気秩序が出現する。両方の回折線を比較すると、非正規組成の2次元構造は正規組成の3次元の構造がc面内の積層欠陥によってc軸方向の相関を失ったもの、とは考えられない。六方晶系のLnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>と、Verwey

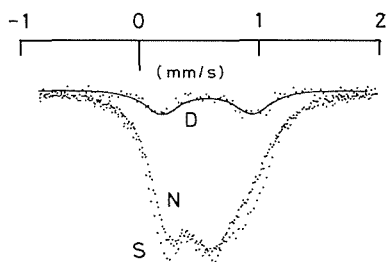


図13 312Kのメスbauer吸収。  
S: YFe<sub>2</sub>O<sub>4.00</sub> N: YFe<sub>2</sub>O<sub>3.92</sub> D = s - N。

転移後の歪んだLnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>とは、スピン系として見た時は別のものと考えなければならない。

既に述べたように、LnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>のFe原子は2枚の三角格子が組合わさった蜂の巣格子を作っている。 $(\frac{1}{3}, \frac{1}{3})$ に磁気反射がでることは、三角格子内の反強磁性相互作用が主要で、格子間の結合は相対的に弱いことを示している。磁気構造は3枚毎に元に戻るの、異方性が小さければ120°づつスピンの向きが変るスクリュウ構造が低温で安定になる。ところが、YFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>のFeイオンのスピンは強い異方性でc軸方向に縛りつけられており、+c方向か-c方向かのどちらかしかむけない。ここで3枚周期を作ろうとすると、どうスピンを並べてもおちつかない部分が出て来て、エネルギー最低の状態が定まらない。このような系はフラストレートしていると呼ばれ、最近興味をひいている。

スピン秩序の2次元性は、Lu<sub>2</sub>Fe<sub>3</sub>O<sub>7</sub>ではもっと顕著である。この化合物ではLuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>と同じく平均Fe<sup>2.5+</sup>と考えられるW層と、Fe<sup>3+</sup>のV層とが交互に並んでいることを前に述べたが、メスbauer効果の測定によれば約250KでW層のスピンが整列した後もV層のスピンは70K付近まで常磁性的である。V層のスピンは上下のW層の整列したスピンの影響を受けないのである。ところが、中性子回折の( $\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, \ell$ )線の強度は70K附近に何の異常も示さず、250K附近で消滅する。中性子回折とメスbauer効果の不一致はLnFeMO<sub>4</sub>でも大きく、たとえばYFeMnO<sub>4</sub>では中性子回折の磁気反射は150K以上から観測されるの

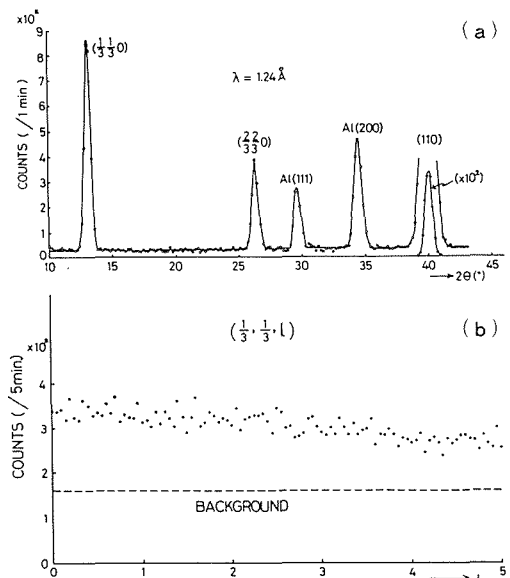


図14 正規組成でないYFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>単結晶の中性子回折。77K。(a): (h, h, 0) スキャン、(b): ( $\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, \ell$ ) スキャン

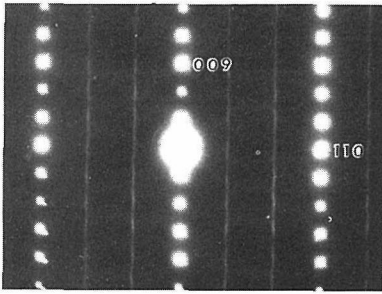


図15 YFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の室温の電子線回折像。  
( $\frac{1}{3}$ ,  $\frac{1}{3}$ , 1) に散漫散乱が見える。

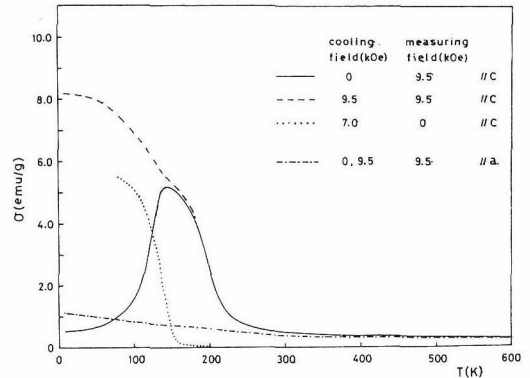


図16 YFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>単結晶の寄生フェリ磁性。

に、メスバウアー効果で副格子磁化が観測されるのは50K 附近からである。スピンの相関が発達しても副格子磁化が出現しないのは低次元磁性体の特徴であるが、三角格子のフラストレーションがそれを更に顕著にしているものと思われる。この場合、スピンの緩和の速度が問題になるが、実際磁気測定データによればスピン系が低温で熱平衡状態にあるかどうか疑問である。動的測定を含めて更に詳しい研究が必要である。

この化合物の2次元性は磁性以外の性質にも現われている。Verwey転移に伴う電気抵抗のとびはc面内でしか観測されない。結晶格子についても、c軸方向に連なる散漫散乱が電子線回折で鮮やかに捉えられている。(図15)この散漫散乱の原因はまだ明らかでない。

#### 4. 磁性

LnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の磁化を測定すると、150~200Kに大きな磁気粘性を伴った異常な磁化過程が存在する。そのために、たとえば室温から77Kまで磁場中で試料を冷却すると、小さな磁気モーメントが誘起される。このモーメントは冷却時の磁場の強さや温度範囲に依存するが、通常の実験条件では分子式当たり1μB以下であり、磁化の方向はスピン軸と一致している。それで、寄生フェリ磁性と名付けられた。

図16にYFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>単結晶のデータを示す。図17は多結晶体の磁気履歴曲線であるが、YFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>では磁場冷却の有無によって違うのにLuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>では磁場を10Tまでかけると一致してしまう。これは磁気粘性がかなり違うことを示す。磁気緩和も希土類元素によってかなり異なるのである。

磁場によって誘起される小さなモーメントの原因については、3で述べた3枚周期のフラストレーションによる、という説と、部分格子の間で交換エネルギーを下げるように電荷の異なるFeイオンが再配列

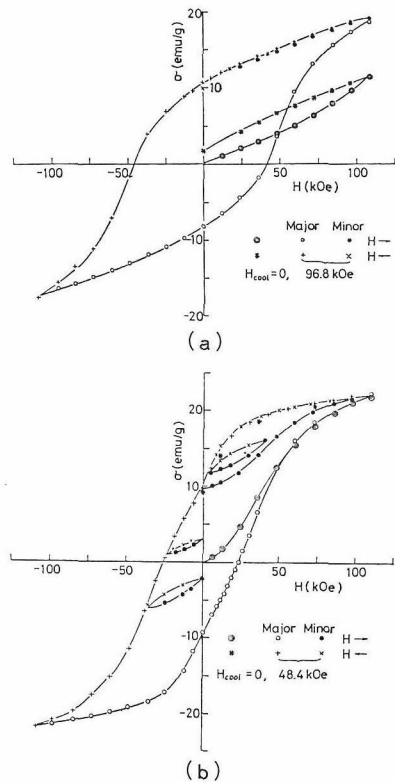


図17 77Kの磁気履歴曲線  
(a) : YFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 多結晶  
(b) : LuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 多結晶

するからだ、という説とがあるが、まだ結論を得ていない。しかしいずれにしてもFeイオン間の電子の移動が重要であることは、Fe<sup>2+</sup>を他の2価イオンで置換した実験から明らかである。図18にLuFeCoO<sub>4</sub>の例を示すが、磁気変態点が半桁以上下り、誘起される磁化も1桁下る。この様相はスピングラス、またはミクト磁性に近い。

図19は240Kから4.2KまでYFeMnO<sub>4</sub>を磁場冷却し



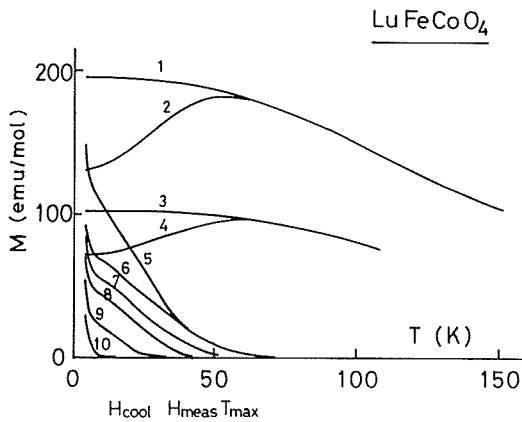


図18 LuFeCoO<sub>4</sub>の熱磁気曲線

	H <sub>cool</sub>	H <sub>meas</sub>	T <sub>max</sub>			
1	11 kOe	11 kOe	150 K	6	11	" "
2	0	"	"	7	"	" 42
3	5.5	5.5	110	8	"	" 33
4	0	"	"	9	"	" 20
5	22	20 Oe	150	10	"	" 4.3

後磁場を切り、昇温降温を繰返しながら測定した磁化の温度変化である。①の点が240～4.2Kで固定された磁気モーメントであるのに対し、たとえば④の点はそれを20Kまで無磁場で昇温し、無磁場で4.2Kの温度範囲で固定された磁気モーメントは解放され、ゼロになったと考えられる。つまり、①—④が20～4.2Kで固定されたモーメントである。③以下

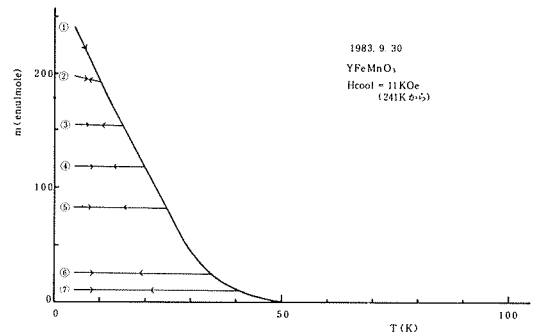


図19 YFeMnO<sub>4</sub>の部分残留磁化

の各点に至る熱磁気曲線が殆ど水平であることは、固定されたスピンのこの温度範囲で殆ど止まっていることを示しており、残留磁化の温度変化はその温度で固定されたスピンの割合を表わしている。従って結晶は磁気的に一様ではなく、熱平衡状態ではないと考えざるを得ない。モーメントの消える温度はメスbauer吸収で内部磁場が発生し始める温度とほぼ一致する。

3と4をあわせると、この系の磁性は平衡状態についても緩和過程についても極めて複雑であることがわかる。それは、低次元性、フラストレーション、スピングラスなど現在の興味の交叉点にこの物質があるからである。

(以上で3回に亘ったこのシリーズを終了します。)

## 無機材研ニュースのバックナンバー (3)

バックナンバー(1)	第72号	第1号～第71号
	56・12	43・10 56・10
バックナンバー(2)	第79号	第72号～第78号
	58・2	56・12 57・2

- 第79号 一次元超イオン導電体プリダイトのNMR, 西独ユーリッヒ原子核研究施設に滞在して, チューリッヒ工科大学に滞在して, マックス・プランク研究所に滞在して, 無機材研ニュースのバックナンバー(2) 特許一覧(2)
- 第80号 昭和58年度研究題目, 新研究グループの研究内容 (酸化ビスマス (Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) に関する研究, アモルファス・プロブスカイト (a-ABO<sub>3</sub>) に関する研究, アルミン酸希土類 (Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・nAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) に関する研究), インド国立物理学研究所へ出張して
- 第81号 YAGレーザー光を用いた高温単結晶X線回折装置, コロラド大学に滞在して, 西ドイツ滞在記
- 58・6
- 第82号 浩宮殿下のご視察, 極高真空電界電子放射測定装置, 中国におけるダイヤモンド合成研究
- 58・8
- 第83号 所長就任に当って, 高性能定炭化チタン冷陰極, 層構造をもつ, YbFe<sub>2</sub>O<sub>7</sub>型化合物について (その
- 58・10 1) 第11回無機材質研究発表会のお知らせ, MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に関する国際集會に出席して
- 第84号 YbFe<sub>2</sub>O<sub>7</sub>型化合物について (その2), シュウ酸エタノール法によるチタン酸バリウムの合成, マサチューセッツ工科大学に滞在して
- 58・12

## 再見 無機材質研究所

第12研究グループ研究生  
中国科学院上海光学精密機械研究所 侯 印春

私は1981年12月22日から1983年12月15日まで、ほぼ二年間にわたり無機材研に留学した、始めて外国にすむことになった私は、慣れていない言葉、他の国の環境、新しい研究テーマ、長い間単身生活などで、多くの印象と感想を得た。

まず、研究活動についてのべる。始めはTiCの表面物理について研究した。表面物理の知識が零に近いので、生活の大変異質の上に、一層困難に感じられた。中国のことわざで、“萬事開頭難”というものがある。これは、新しい仕事をやるときは、どんな時でも始めは非常に難しいが、我慢して頑張ると、だんだんできるようになるという意味である。私はこのことわざを思い出すと、勇気がでてきた。私が参加した12Gの皆様の御協力により、研究が順順に捗っていった。いろいろな機会に研究所で知り合いが多くなった。そしてだんだんわかってきたのは、研究本館、高温合成特殊実験棟、高圧力特殊実験棟、無塵特殊実験棟、超高圧電子顕微鏡特殊実験棟等のなかに優れた最新装置機械が一杯そろえられていることがあった。研究所に備えられた公用器械群は非常に印象的である。私はときどきX線powder diffraction, 蛍光X線とSEMなど器械を自由に利用して、とても便利であった。次にわかったことは、研究所に散在しているきれいな建物のなかに、非常に有能な研究者があつまっているということであった。研究をより効果的にするために無機材研は五年プロジェクトのグループ制を採用している。研究体制には弾力性があり、研究員が各自の欲するタイプの研究に専念できる。いろいろな無機材料について、各グループで研究を精力的に行っている。優れた研究成果が無機材研論文集によく示されている。このことは論文集の頁数が指数関数的に年年増えていることからわかる。

1982年7月からVC単法晶を育成し始めた。floating zone法で単法晶を育成するのは始めてであった。単法晶の育成上、Carbonの分析や、蛍光X線による金属不純物の分析、格子定数の測定、電気抵抗の測定などを行なった。いま中国には器械整備がまだないので、研究者たちは、一般に狭い範囲で研究を行っている。私は無機材研に二年間滞在していろいろな面でもよく勉強になった。その外、多くの職員の方々からの御協力により、私は日本電気、昭和電工、

キャノン取手工場、日立那珂工場と東北金属を見学することができた。日本国をささえる日本の会社のすばらしさを感じてとても印象的であった

次は個人生活について述べる。始めは日本語はわずかしか話せず、生活がもちろん困難に感じられたが、この間、多くの職員の方々からの御援助を受けた。とくに石沢総合研究官の親切な御援助(住居、銀行、外人登録手続、生活用品まで)はいつもうれしく思われた。住人であるところは花室交差点近くの九重小学校であった、家は広い上に家賃が安いので有難かった。すぐそばにショッピングストアが2軒あるので、買物が便利だった。毎日自転車かよった。二年間、私は身体が丈夫で風邪を一度も引かなかった。食物は、日本の料理と中国料理とでは基本的に同じであるが、相違点は日本の方は、色とかたちを強調しているのに対し、中国の方は味が一番重要であるという点だろう、日本の特別料理はたとえば刺身は始めは食べられなかったが、二年たつて、とうとうおいしくなった。しかしコーヒーはいまでもあまりなじめない。研究所にはテニスコート、サッカー場、野球場、プールなどのスポーツ施設があり、あるいはマージャンや中国研究会などの同好会活動が盛んなのが印象的である。とても忘れられないものにぼんおどりと結晶祭の楽しさがある。結語として、無機材研におけるこの二年間、研究の上でも交友や社会的意味でも大いに楽しく生活することができた。所長をはじめ研究所のすべての皆様にお世話になりここに改めて感謝したい。中国にもどったあと、日中交友のために、私は上海光学精密機械研究所と無機材質研究所の科学技術交流と交友往来のために努力したい。(再見(サヨウナラ)



侯 印春



# 外 部 発 表

※ 投 稿

登録番号	題 目	発 表 者	掲 載 誌 等
1321	TEM-electron energy loss spectroscopy study of the diamond particles prepared by the chemical vapour deposition from methane	松井 良夫・松本精一郎 瀬高 信雄	J. Mat. Sci. Lett. 2, 532, 1983
1322	Flux growth and state analysis of ilmenite and pyrophanite	大塚 芳郎・藤木 良規 鈴木 淑夫	J. Japan. Assoc. Min. pet. Econ. Geol. 78, 7, 229, 1983
1323	Numerical calculations of electron Trajectories in the 127° analyzer using a position-sensitive detector under conditions of fringing fields	大島 忠平 R. Franchy H. Ibach	Rev. Sci Instrum. 54, 8, 1042, 1983
1324	EXAFSと局部構造	貫井 昭彦	化学総説, 無機アモルファス材料 41, 62, 1983
1325	3 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・Na <sub>2</sub> O ガラスの構造	呉 基東・森川日出貴 丸茂 文幸・貫井 昭彦	窯業協会誌 90, 5, 270, 1983
1326	Electronegativity of Cr <sup>2+</sup> ion and the role the geometrical feature of the CrO <sub>6</sub> octahedron	大橋 晴夫	J. Japan. Assoc. Min. Per. Econ. Geol. 78, 8, 274, 1983
1327	ファトンファクトリーにおける高压X線回折実験	下村 理	月刊フィジクス 4, 7, 454, 1983
1328	Diamond Synthesis from Gas Phase in Microwave Plasma	加茂 睦和・佐藤洋一郎 松本精一郎・瀬高 信雄	J. Cryst. Growth 62, 642, 1983
1329	Surface Morphologies of Magnesium Vanadium Oxide. Mg <sub>2-x</sub> V <sub>1+x</sub> O <sub>6</sub>	大島 弘蔵	J. Amer. Ceram. Soc. 66, 7, 482, 1983
1330	アルミニウム電解色皮膜の再アノード酸化による微細構造の変化と着色制御	和田 健二・松井 良夫 関川 喜三・下平高次郎	日本化学会誌 10, 1426, 1983
1331	無機材質研究所における表面, 界面研究の現状	上村揚一郎	表面科学 4, 3, 41, 1983
1332	The Stability of the Phases in the Ln <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -FeO-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Systems Which are stable at elevated Temperatures (Ln=Lanthanide Elements and Y)	君塚 昇・山本 昭二 大橋 晴夫・杉原 忠 関根 利守	J. Sol. Sta. Chem. 49, 65, 1983
1333	Behavior of the α⇌β Phase Transformation in Tricalcium Phosphate	門間 英毅・後藤 優	窯業協会誌 91, 10, 473, 1983
1334	Ce化合物の光電子放出と多体効果	藤森 淳	固体物理 18, 9, 493, 1983
1335	粒度分布と粒成長速度定数との相互関係	池上 隆康・守吉 佑介	窯業協会誌 91, 10, 57, 1983
1336	PC-8800のGP-IBと高圧力・透磁率測定	田村 脩蔵	固体物理 18, 9, 525, 1983
1337	Characterization of Insoluble Layers Formed by NaOH Attack on the Surface of a ZrO <sub>2</sub> -Containing Silicate Glass	牧島 亮男・提 正幸 下平高次郎・永田 達也	J. Amer. Ceram. Soc. 66, 8, 139, 1983
1338	多乳質ガラスの応用	牧島 亮男	F. C. Report 1, 10, 1983
1339	カオリナイトからのサイアロン粉末の合成	吉松 英之・三友 護 三橋 久・大森 蕃三 矢吹 達美	窯業協会誌 91, 10, 443, 1983
1340	Stable field electron emission from a tungsten tip under the ultrahigh vacuum of 10 <sup>-10</sup> Pa	大島 忠平・青野 正和 石沢 芳夫 左右田龍太郎	Appl. Phys. Lett 43, 6, 611, 1983

別刷を御希望の方は、管理部企画までお申し込み下さい。(登録番号をお忘れなく)

※ 口 頭

題 目	発 表 者	学 ・ 協 会 等	発表日
セラミックスの合成と機能	守吉 佑介		10月21日
FZによるYIG単結晶の合成	木村 茂行	応用磁気学会	10月21日
示差走直電量滴定法の開発とそのCo-Ni-O系への適用	高山 英治	固体イオンクス ガルバニ電池研究会	10月27日
ホランダイト型構造を持つ一次元超イオン導電体のNMR	小野田義人・藤木 良規 吉門 進三・大鉢 忠 谷口 一郎	固体イオンクス ガルバニ電池研究会	10月28日
六面体ダイヤモンドのセクショントポグラフ	中沢 弘基・田賀井篤平 平井 寿子・佐藤 能雅	フォトンファクトリ リーシンポジウム	11月5日
エチルシリケート40を出発原料としたケイ酸ゲルの粘性経時変化	下平高次郎・毛利 尚彦	高分子学会	11月9日
6-8 アンピルの圧力発生(4)	吉本次一郎	高圧討論会準備 委員会	11月10日
大型装置によるダイヤモンド育成とその問題点	神田 久生・山岡 信夫 福長 脩・大沢 俊一 長島 隆	高圧討論会準備 委員会	11月11日
超高圧による粉末成形	赤石 實・細工藤龍司 山田 信夫・福長 脩	高圧討論会準備 委員会	11月11日
プレストレスト線巻プレスフレームの設計	山岡 信夫・福長 脩	高圧討論会準備 委員会	11月11日
MAX80を用いたX線回折実験	下村 理・山岡 信夫 八木 健彦・若槻 雅男 川村 春樹・青木 勝敏 秋本 俊一・辻 和彦 福長 脩	高圧討論会準備 委員会	11月11日
透光性CBN焼結体の合成とキャラクターゼーション	遠藤 忠・福長 脩 大沢 俊一	高圧討論会	11月11日
NaCl型-CsCl型相転移の熱力学	岡井 敏・藤田 武敏	高圧討論会準備 委員会	11月12日
高圧下におけるNaCl構造のモード不安定	岡井 敏	高圧討論会準備 委員会	11月12日
X線導管を用いた微小部分X線回折(Ti, Sn)O <sub>3</sub> 結晶からの電子散漫散乱	中沢 弘基・金沢 康夫 堀内 繁雄・泉 富士夫 菊地 武・内田 健治	日本結晶学会 日本結晶学会	11月14日 11月14日
斜長石の変調構造	山本 昭二・中沢 弘基 北村 雅雄・森本 信男	日本結晶学会	11月14日
高エネルギー研パルス中性子源単結晶回折計によるFe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> の高温における測定	川田 功・磯部 光正 増田 安次・坂内 英典 芝田 研爾・泉 富士夫 大隅 一政・宮武 浩	日本結晶学会	11月14日
非酸化物セラミックスの焼結	三友 護	金属加工学科 研究会	11月14日
YAGレーザー光を用いて高温X線回折装置によるSiC単結晶の熱膨張測定	井上善三郎・倉地 育夫	日本結晶学会	11月15日
アルミン酸バリウム (Ba <sub>0.75</sub> Al <sub>10.9</sub> O <sub>17.11</sub> )の欠陥構造	井伊 伸夫・井上善三郎 竹川 俊二・板東 義雄 木村 茂行	日本結晶学会	11月15日
1MeV電顕による六方晶アルミン酸バリウムの欠陥構造解析	板東 義雄・松井 良夫 関川 喜三・井伊 伸夫 竹川 俊二・木村 茂行	日本結晶学会	11月15日
β-アルミナ型カリウム、フェライトの電子照射損傷過程の高分解能電顕観察	松井 良夫・板東 義雄 関川 喜三	日本結晶学会	11月16日
数者共存するトリジマイト	貫井 昭彦・O. W. Florke	日本結晶学会	11月16日

※ 口 頭

題 目	発 表 者	学 ・ 協 会 等	発表日
Rietveld解折における収束の安定化 ファインセラミックスの現状と将来	泉 富士夫・川田 功 三友 護	日本結晶学会 東京都立工業技術 センター	11月16日 11月17日
Al-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Ag素子における温度記憶効果 超高圧電子顕微鏡による無機化合物の微細 構造の解折	田中 耕二 堀内 繁雄	電子通信学会 電気化学協会	11月25日 11月29日
電顕用フィラメント及び高分解能EELS エンジニアリングセラミックス 超高電圧電子顕微鏡による結晶構造像 SiCの高温における相転移	大島 忠平 猪股 吉三 堀内 繁雄 井上善三郎	電子顕微鏡学会 東京工業大学 応用物理学会 文部省科研費 総合研究会	12月 4日 12月 8日 12月20日 1月11日
一次元構造チタン酸塩の合成と材料特性	藤木 良規	文部省科研費 総合研究(B)研究会	1月11日
Effect of Hydrostatic Pressure on the Electrical Resistivity and Neel Point of $\alpha$ -Mn up to 2 GPa シンクロトロン放射用マルチアンビル型 高圧X線装置	田村 脩蔵 下村 理・山岡 信夫 福長 脩・八木 健彦 辻 和彦・秋本 俊一 若槻 雅男・青木 勝敏 川村 春樹	日本高圧力技術 協会	1月19日 1月19日
含希土類ケイ酸塩ガラスのイオン伝導度と 組成依存性	渡辺 遵 B. J. Wuensch	超イオン伝導体の 特性の研究会	1月19日
ホランダイト型構造をもつ一次元超イオン 導電体のNMR(II)	小野田義人・渡辺 遵 藤木 良規・吉門 進三 大鉢 忠・谷口 一郎	文部省科研費 総合研究班	1月19日
黒鉛→ダイヤモンド転移の直接観察 高圧下のB1-B2相転移とモード不安定 $\beta$ -サイアロンの強度と原料Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> 粉末の関係	山岡 信夫 岡井 敏 三友 護・長田 真司 小谷 和夫	日本高圧力技術協会 日本物理学会 窯業協会	1月20日 1月21日 1月24日
ZrO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> 3元系の相関係	進藤 勇・竹川 俊二 小須田幸助・鈴木 敏久 川田 泰生	窯業協会	1月25日
チタン酸鉛非晶体の結晶化	高橋紘一郎・雪野 健 白崎 信一・掛川 一幸	窯業協会	1月25日
イットリアコンセントレート含有アルミノ ケイ酸塩ガラスの耐アルカリ性 サイアロンの微構造	牧島 亮男・永田 達也 堤 正幸・下平高次郎 三友 護・板東 義雄 関川 善三	窯業協会基礎 科学部会 窯業協会	1月25日 1月26日

ファインセラミックスフェア'84への出展

当研究所では同フェアに出展協力します。

1. 展示題目 テーマゾーン  
国立研究機関 無機材質研究所の部  
「ダイヤモンドの合成研究」
2. 期 日 2月29日から3月4日まで(5日間)
3. 場 所 名古屋市吹上ホール

## ★ M E M O ★

### 研究会

11月22日 第18回電子放射研究会が「W(110) 表面による低速アルカリ金属イオン及び希ガスイオンの散乱」の議題で開催された。

11月30日 第5回炭化けい素研究会が「プラズマ化学反応の特徴と応用」の議題で開催された。

12月8日～9日 第2回酸化ビスマス研究会が①「無機化合物(主として $ZrO_2$ などの酸化物)の欠陥構造と散漫散乱」②無機化合物(主として $Bi_2O_3$ などの酸化物)の欠陥構造と散漫散乱」の議題で開催された。

12月19日 第29回結合状態研究会が「反強磁性体の電気磁気効果(M. E. 効果)について」の議題で開催された。

### 来 訪

11月11日 岩動道行科学技術庁長官の訪問があった



無機材質研究の説明 所長(右)と岩動長官(上列左)

### 受 賞

受賞者名	受 賞 名	受賞の内容	受賞年月日
青野 正和	第八回熊谷記念真空科学論文賞	低速イオン散乱	昭和58年10月31日

### 学位授与

氏 名	論 文 名	授与年月日	授与大学	学校名
高山 英治	$GeO_2-FeO-Fe_2O_3$ 及びその関連系の相平衡に関する研究	昭和58年11月30日	東京工業大学	理学博士

### 外国人研究者

韓国漢陽大学工学部教授 呉 根鎭を「FZ法による酸化物単結晶の育成に関する研究」のため、昭和59年1月7日から2月15日までの予定で受入れた。

### 外国人の来所

11月17日 鄭 周永を団長とする韓国全経連訪日メンバーの訪問があった。

11月29日 Dr. S. Varadarajanを団長とするインド科学技術調査団の訪問があった。

12月3日 アセアン科学技術関係閣僚会議のメンバーの訪問があった。

12月13日 全 炳植韓国国立工業試験院長の訪問があった。

1月12日 H. G. Drickaman米国イリノイ大学教授の研究所訪問があった。

1月14日 L. V. Johnsonを団長とするカナダ人一行の研究所訪問があった。

1月23日 「高圧下の固体物理」国際集会のメンバーの研究所訪問があった。

### 研究所一般公開について

本年の科学技術週間は4月16日から4月22日まで開催されます。

当研究所では4月18日(水)に所内一般公開及び講演会を予定しています。

なお、詳細は次号(第86号, 59, 4, 1発行予定)をご覧ください。

発行日  
編集・発行

昭和59年2月1日 第85号  
**科学技術庁 無機材質研究所**  
NATIONAL INSTITUTE FOR RESEARCH IN INORGANIC MATERIALS  
〒305 茨城県新治郡桜村並木1丁目1番  
電 話 0298-51-3351