

■ 超重力場を用いた物質研究と今後の展開 (超重力場物質機能研究グループの 発足に際して)

超重力場物質機能研究グループ

■ 真下 茂^{*}、岡安 悟、小野正雄、伊原博隆 ■

On the Starting of Research Group for Materials Science under Mega Gravity Field

Tsutomu MASHIMO, Satoru OKAYASU, Masao ONO, Hirotaka IHARA
Research Group for Mega-Gravity Materials Control Science

Ultra-strong gravitational field (Mega-gravity field) causes sedimentation of even atoms, and changes in the molecular or crystalline state in multi-component condensed matter. It is expected that the sedimentation of atoms will be used as a new materials processing, to control composition, nano structure, impurities, interface structure, etc, and to concentrate isotopes. We developed an turbine-motor type ultracentrifuge to generate strong acceleration field of over 1 million (1×10^6) G at temperature range up to over 350 °C, and for the first time succeeded in realization of the sedimentation of substitutional solute atoms, and the change in structure, stereoregularity or reaction, in some alloys of solid solutions, intermetallic compound, polymers, etc. In the next project, we intend to develop a new high-frequency motor type apparatus to expand the ultracentrifuge conditions (energy, time, temperature, atmosphere), and to make breakthrough in the mega-gravity materials science. For example, if we increase temperature by several 100s degrees, the number of covered materials will increase much even for transition-metal or rare earth metal element system materials, and unforeseen phenomena are expected to be found. In this article, the recent progress in the investigation of mega-gravity materials science is reviewed, and the plan of the next project is described.

1. はじめに

スペースシャトルなどを利用した微小重力場ではマクロ粒子を均一に混ぜることが可能となり、質の高い材料を実現する手段として考えられている。一方、100万Gレベルの極めて強い重力下では僅かな原子質量の違いが原子の配列や濃度に大きな影響を直接及ぼす。

このことをうまく利用すれば原子スケールでの物質制御や同位体の濃縮が可能となり、新たな物質機能開発を目指すことができる。また、100万Gレベルの重力場は白色矮星を越える環境であり、宇宙の物質分化や物質生成の研究にも繋がる可能性も持っている。一方、近年、超高圧力、超強磁場、極低温、微小重力など極限状態を利用する研究が盛んに行われているが、どれ

* mashimo@gpo.kumamoto-u.ac.jp

も欧米を起源としており、日本独自の科学技術の発信が求められている。本グループは100万Gレベルの重力場（超重力場）を高温で発生できる装置を開発し、世界に先駆けて物質の超重力場研究を開始した。これまでに固体中で置換型溶質原子の沈降を初めて実現し、合金系で原子スケールの傾斜分布とそれに付随した構造変化、有機物の重合反応の制御などの成果を上げてきた。しかしながら、現行の装置では対象物質が限られ、達成できる組成や構造の変化もまだ不十分である。本グループはそのような状況を踏まえH17年度から「超重力場物質機能研究グループ」として研究を続行させていただくことになった。

次期研究計画では、超重力場物質研究のブレークスルーを達成するために、前期計画のタービン型装置の開発の経験を活かして、駆動系に磁気軸受型高周波モータを採用し、重力、時間、温度、雰囲気を広げた新しい超重力場発生装置を開発する。重力条件や対象物質を拡大してゆくことにより、新規な物質、物性の発現・発見や新しい同位体濃縮法などが期待できる。本稿では、第二期目の研究グループが発足することを期して、第一期での成果（基礎科学ノート Vol.11.No1 [1]以降）を簡単に紹介し、次期計画と今後の可能性を論じたい。

2. これまでの研究状況

2-1 100万Gレベルの高温超重力場発生装置の開発 [2,3]

前計画では、100万Gレベルの重力場を発生でき、従来の最高性能をもつ熊本大学の試作機の1.5倍以上のエネルギー（回転数：200,000rpm，回転半径：80mm）と2倍以上の試料容量（5mmφ×15mm）を持ち300℃以上までの高温下で長時間安定した実験ができる大容量型高温超重力場発生装置の開発を目指した。このために、セラミックボールベアリングを用いた反転型タービンモーターと直径80mmのチタン合金製ロータを用い、輻射加熱装置を付加した、世界的にも例のない高温超遠心機を製作した（図1参照）。これまでに、常温で最大110万Gの重力場を発生し、250℃で100万G、350℃で80万G以上の重力場を100時間以上安定して発生することに成功した。低い方の温度は冷却装置なしの運転で約60℃である。これによ

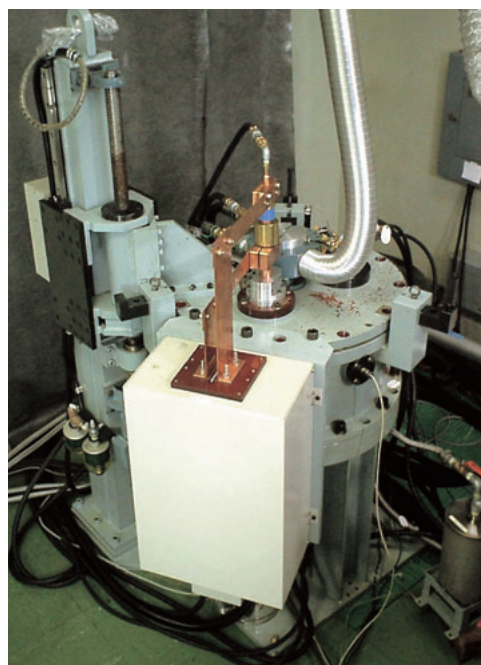


図1 前計画で開発したタービンモータ型高温・超重力場発生装置

り、従来の最高性能をもつ熊本大学の試作機の2倍以上のエネルギーと4倍以上の試料容量を持ち、350℃以上までの高温下で超重力場発生という目標以上の性能を有する超重力場発生装置を開発することができた。本装置の回転バラツキは0.05%以下、温度バラツキは1-2度以下であり、極めてすぐれた安定性を有している。しかしながら、重力エネルギーや温度範囲はまだ狭く、ボールベアリングの寿命で運転時間が制限され、油蒸気が避けられず雰囲気に限界があるなどのデメリットも挙げられる。本装置については基礎科学ノート Vol.11.No1[1]で詳しく紹介した。

2-2 超重力場を用いた組成・構造制御

本グループは、まず、全率固溶系のBi-Sb系で原子スケールの傾斜構造を実現し[4,5]、固体中の置換型溶質原子の沈降を世界で初めて実現した。次いで三相固溶系のIn-Pb系で原子の沈降およびそれに伴う相変態を観察した[6,7]。沈降プロセスシミュレーションと実験結果から、これらの沈降の拡散係数が化学ポテンシャルによる拡散係数に比べて桁違いに大きいことを明らかにした[8]。これら成果については基礎科学ノート

Vol.11.No1[1]で報告した。その後、半導体 Se-Te 系 [9]、金属間化合物系の Bi_3Pb_7 [10]でも原子の沈降と分解反応を観察した。有機物では重合反応の制御によって組成の傾斜や立体規則性の向上[11]などを見出した。また、Bi-Sb や Se-Te 系では、先ず、結晶の微細化が起こり、その後、原子の沈降と共に結晶成長が起こることを見出した[12]。ここでは最近の成果で公表されたものを紹介する。

Bi-Sb 合金で原子の沈降に引き続いて結晶状態を調べた[12]。図2に Bi-Sb (30 : 70 モル%) で最大 100 万 G レベルで、温度を変えて 100 時間の処理した試料断面の偏光顕微鏡写真結果を示す。温度が 94-114°C では結晶状態は初期状態と変わらない(図2-b)が、191-205°C になると数 $10\mu\text{m}$ 以下に微細化する(図2-c)。しかしながら、同位体の存在しない Bi 単体では何も起こらない(図2-d)。従って、超重力場下では質量の異なる同位体が存在すれば単体でも結晶の変化が起こる。

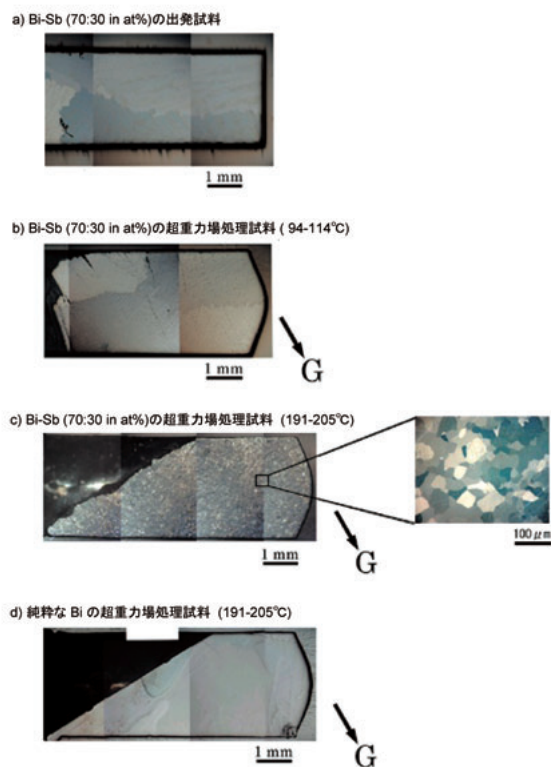


図2 Bi-Sb 合金系 (30:70 モル%) と Bi 単体を最大 100 万 G レベルで、温度を変えて、100 時間の超重力場処理した試料断面の偏光顕微鏡写真結果¹²⁾

これは原子量が異なる原子が隣り合うことによって、超重力場下で各原子にかかる力の差から生じる内部歪みをよるものと考えられる。Cd-Sb 系などでは結晶粒は数 μm 以下まで微細化した。Bi-Sb 合金は温度を 220-240°C (79-96 万 G, 85 時間) まで上昇させると、高重力側に原子の沈降による傾斜構造を形成する[5]。図3にこの試料の偏光顕微鏡写真(a)と傾斜構造が見られる重力方向に細長く成長した結晶部分を FIB 加工により薄く切り出した試料の TEM 観察結果(b)を示す。c 軸が 10 度程度以下で重力方向と一致し、c 軸方向に結晶成長が起こっていることがわかった[12]。これは c 軸方向の拡散係数とその直角方向に比べて大きく、原子の流れにそって結晶成長するものと考えられる。結晶の微細化や傾斜構造は熱電能や光素子などで効果が指摘されており、本結果は超重力場が物質の機能開発にも使えることを示唆している。

次に、半導体の Se-Te 系の結果を紹介しよう。図4に半導体の Se-Te 系固溶体 (モル比 7 : 3) を超重力場処理 (260°C、102 万 G、100 時間) した試料の偏光顕微鏡写真と EPMA 線分析 [9] 及び XPS 分析結果を示す。原子量の大きな Te 原子は重力方向に濃度が増加し、Se 原子の濃度は減少し、また、微小領域 X 線回折測定により、組成の傾斜に対応して格子定数の連続的な変化が確認され、原子スケールの傾斜構造であることが確かめられた。この系でも高重力領域で結晶が微細化し、組成の変化が著しい低重力領域で結晶成長が見られる。これは高重力場領域では圧力が上昇し、融点が高くなることにより拡散係数が下がるので、低重力側から原子の沈降が進行するからである。XPS による結合エネルギーも連続的に変化し、傾斜したバンド構

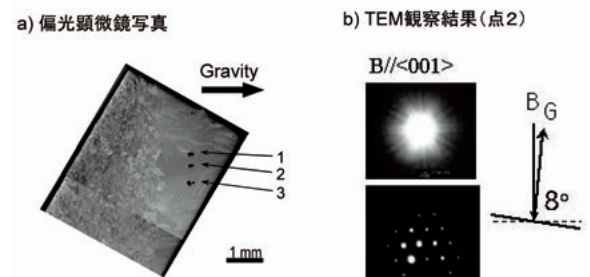


図3 Bi-Sb 合金系 (30 : 70 モル%) を 220-240°C (79-96 万 G, 85 時間) で超重力場処理した試料断面の偏光顕微鏡写真と TEM 観察結果[12]

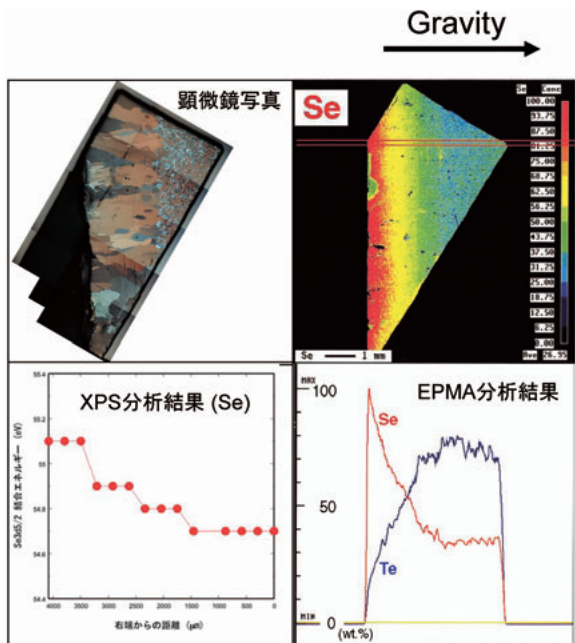


図4 Se-Te系半導体(モル比7:3)を超重力場処理(260℃、102万G、100時間)した試料断面の偏光顕微鏡写真、EPMA組成線分析、XPS分析結果 [10]

造を示唆しており、電子物性が期待される。試料の厚みを小さくしてゆき0.6mm厚の試料(円板試料)では、結晶成長は試料全域にわたり、濃度変化はTeで3桁以上に達した。この時の沈降の拡散係数は沈降の理論を用いて[13]化学ポテンシャルの100倍以上と見積もられた。

次に行った金属間化合物 Bi_3Pb_7 では分解反応が観察された。図5に Bi_3Pb_7 の超重力場実験(最大96万G、温度140℃で90時間)後の試料断面のEPMA組成分析結果[10]を示す。 Bi_3Pb_7 単相の出発試料に濃度変化が見られるが、この場合、先ず、驚くべきことに、原子量の小さなPbが重力側に大きなBiが反対側に移動している。これはPbの原子容がBiのものより小さいからで、この結果は平均場近似の考え方で理解できる。また、微小領域X線回折から、濃度変化が顕著な低重力側にBiが析出しており、金属間化合物 Bi_3Pb_7 の分解が生じたことが確認された。また、試料厚みを0.6mm程度まで小さくすると、三つの相が出現し、中央の相は組成が連続的に変化していることがわかった。現在、これらの構造を調べている。Se-Teでも見られたよう

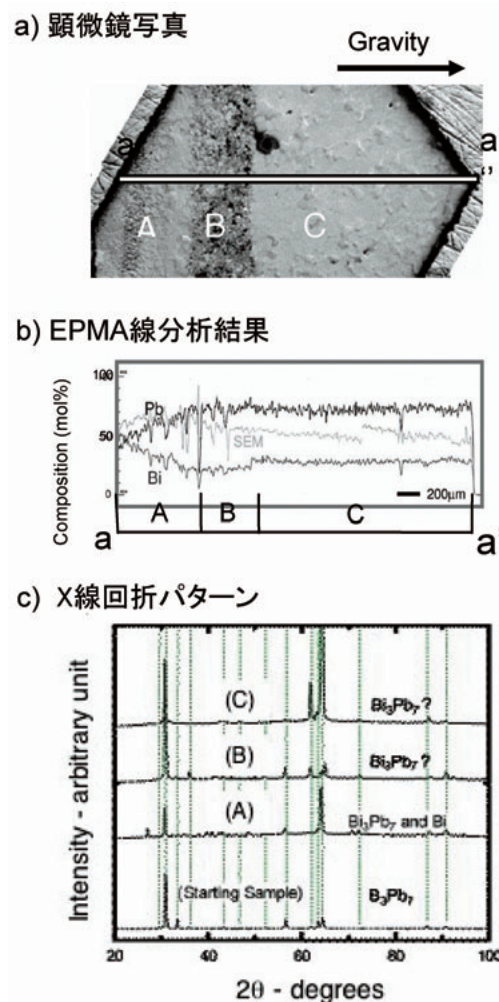


図5 金属間化合物 Bi_3Pb_7 を超重力場処理(最大96万G、温度140℃で90時間)した試料断面の顕微鏡写真、EPMA組成分析およびX線回折結果 [10]

に試料の薄厚化が現象を速めるだけでなく、構造変化にも影響するので、この方向の研究を積極的に進めている。これらの合金や半導体の傾斜物質では特異な電子構造が期待されるので、現在、超伝導や光物性の測定を行っている。

プラスチック産業の主役である高分子材料は、主に石油由来のビニルモノマーを重合させることによって製造されている。得られる高分子の特性はモノマーの化学構造によって異なるが、立体規則性(分子レベルでのモノマー間の結合状態)によっても著しく異なる。

この立体規則性を制御するためには特殊な触媒の開発が不可欠であり、高分子材料を高性能化するための常套手段ともなっている（※代表的なものに Ziegler-Natta 触媒があり、開発者にノーベル賞が授与されている）。そこで本研究では、超重力場をモノマーの重合反応場としてはじめて適用し、無触媒下で高分子の立体規則性を増加させることを目標とした。具体的には、汎用性高分子用モノマーとして代表的なメタクリル酸メチルを選択し、ラジカル重合（図6）を実施した[11]。立体規則性は ¹H-NMR スペクトル（図6-a）によって α -メチルプロトンのトリアッドを用いて決定した。ケミカルシフトは mm（イソタクチック）で 1.2ppm 付近、mr（アタクチック：ランダムに相当する）で 1.0ppm 付近、rr（シンジオタクチック）で 0.85ppm 付近となる。この帰属に基づき、重力場における立体規則性の増加度を評価したところ、イソタクチックが 45 万 G において最大 2 倍程度増大（1 G と比較して）することが明らかになった。なお、増加度は、重合温度やラジカル開始剤の種類に依存することも明らかになり、今後より詳細な検討が必要と思われる。

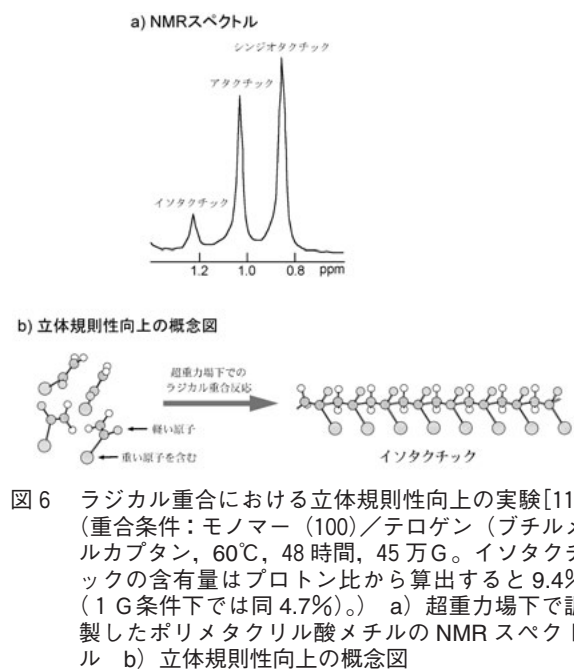


図6 ラジカル重合における立体規則性向上の実験[11]（重合条件：モノマー（100）/テロゲン（ブチルメルカプタン、60℃、48時間、45万G。イソタクチックの含有量はプロトン比から算出すると9.4%（1G条件下では同4.7%）。） a) 超重力場下で調製したポリメタクリル酸メチルのNMRスペクトル b) 立体規則性向上の概念図

3. 今後の展開（次期計画）

これまでに超重力場を用いて合金、半導体、有機物で原子スケールで組成や構造の制御が可能であることが明らかとなった。この他、分離系合金や不定比化合物、高分子、同位体で成果が得られつつある。原子の移動を固体内で実現するには融点に近い温度が必要であるが、温度を100度上昇させると対象となる物質系はネズミ算的に増え、新しい物質や物性の発現の可能性が大きく広がる。また、有機物で反応を制御したり、標準状態でガス状物質の実験では温度を下げる必要がある。次期計画では、超重力場研究のブレークスルーを達成するために、重力、時間、温度、雰囲気等を拡大した新しい超重力場発生装置を開発する。図7に現在計画している次期装置の概念図と目標の性能を表した図を示す。次期装置では、駆動系に磁気軸受を用いた高周波モータを採用することによりこれまでの5倍以上の500時間以上の運転を達成する。また、ロータの大きさを2倍以上まで拡大し、エネルギーを1.5倍以上の拡大し、高周波加熱器と輻射冷却器を付加し、1,000℃以上までの温度とマイナス100℃以下の温度をめざす。また、小型タービンモータとローターの材質、形状を改良し、重力の範囲も130万G以上まで拡

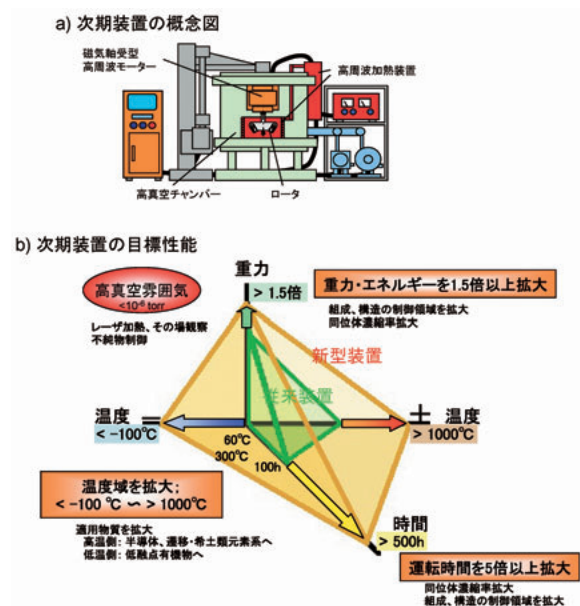


図7 計画中の次期装置の概念図と目標性能を表した図

大する計画である。

温度、重力、時間を拡大することにより、適用物質をこれまでの IVb, Vb, VIb 族の低融点物質系中心から遷移金属や希土類元素系を含む半導体や強相関物質などへ広げるとともに、組成の変化を拡大し、新奇物質、新奇物性の探査をめざす。半導体、超分子の不純物制御、界面制御、高分子の不斉反応も視野に入れる。次期計画では特に物性が重要になるので、良質の試料、微細加工、分析観察、物性評価が不可欠で、単結晶育成や薄膜製造装置や最新の分析・観察装置を導入したり、また、現有の低温物性測定システムに熱物性測定装置や He 再凝縮システムを付加し、物性評価を整備する計画である。

一方、Se-Te の項で述べたように、超重力場下では置換型溶質原子でありながら沈降の拡散係数が化学ポテンシャルによる普通の拡散係数に比べて桁違いに大きいこともわかったが、拡散メカニズムは不明なままである。陽電子消滅実験やカーケンドール効果の実験などによってこの問題を探る計画である。同位体の濃縮の研究は最重要課題の一つである。

4. 終わりに

本グループが世界に先駆けて開始した超重力場を用いた物質研究は基礎科学としてこれまでにない手法を提案しており、また、ナノテク、バイオ、原子力分野など国家戦略的な課題と密接に関連していると考えられる。幸いにも、これまで安岡センター長をはじめとする原研の関係者の方々の懐の深いご支援によって、先端基礎研究センターは独自の研究を推進できる環境にあると筆者は感じている。超重力場物質研究はハイリスクな研究であるが、志の高い研究をめざしていきたいと考えている。

参考文献

- [1] 真下 茂、長壁豊隆、黄 新月生、小野正雄、伊原博隆、毛利信男、先端基礎研究センター基礎科学ノート, Vol. 11, No.1, P.27-31 (2003).
- [2] 真下 茂, Newton 11月号 Vol.24 (12) 96-97 (2004).
- [3] T. Mashimo, X.S. Huang, T. Osakabe, M. Ono, M. Nishihara, H. Ihara, M. Sueyoshi, K. Shibasaki, S. Shibasaki and N. Mori, *Rev. Sci. Instr.* 74, 160-163 (2003).
- [4] T. Mashimo, S. Okazaki and S. Tashiro, *Jpn. J. Appl. Phys.* 36, L498-500 (1997).
- [5] T. Mashimo, T. Ikeda and I. Minato, *J. Appl. Phys.* 90, 741-744 (2001).
- [6] T. Mashimo, M. Ono, T. Kinoshita, X.S. Huang, T. Osakabe and H. Yasuoka, *Philos. Mag. Lett.* 83 (11) 687-690 (2003).
- [7] M. Ono, T. Kinoshita, H. Ueno, X.S. Huang, T. Osakabe and T. Mashimo, *Materials Transactions*, 46 (2) 219-224 (2005).
- [8] M. Ono and T. Mashimo, *Philos. Mag.* A82, 591-600 (2002).
- [9] X.S. Huang, M. Ono, T. Kinoshita, H. Ueno, T. Osakabe and T. Mashimo, *Trans. Mater. Res. Soc. of Jpn.*, 29 (5) 3451-3453 (2004).
- [10] M. Ono, X.S. Huang, T. Kinoshita, H. Ueno, T. Osakabe and T. Mashimo; *Defect and Diffusion Forum*, 237-240 1101-1107 (2005).
- [11] M. Nishihara, K. Teramoto, T. Sakurai, M. Takafuji, T. Mashimo and H. Ihara, *Polymer Journal*, 35 (3), 276-279 (2003).
- [12] X.S. Huang, T. Mashimo, M. Ono, T. Tomita, T. Sawai, T. Osakabe and N. Mori, *J. Appl. Phys.* 96 (3) 1336-1340 (2004).
- [13] T. Mashimo, *Philos. Mag.* A70, 739-760 (1994).

