

理化学研究所 ニュース

No. 101

November 1988

炭酸ガスレーザーで超微粒子

エネルギー密度が高く良質の光を出す各種のレーザーが現在いろいろな分野で利用されているが、レーザー科学研究グループは機能性材料等において重要性が高まっている超微粒子をレーザーを用いて作ることに成功した。

一般に、物質はその大きさが小さくなり微細な粒子或は粉体と呼ばれるものになると、物理的・化学的に違った特性を示すようになる。この微粒子或は超微粒子は、その特異性を利用すると、種類の機能を有する新しい素材を開発することができることから強い関心が持たれている。現在、すでに電子、磁性材料や光学材料、ガスセンサー、触媒等として、微粒子は焼結体、薄膜、分散剤等の形で使用されている。これ等の目的に適した微粒子は、粒径が小さく均一な球状であること、粒子の凝集が起らず化学的純度が高いこと等の条件を充たしたものが望まれる。微粒子の一般的な製法としては、粗い粒子を機械的に粉碎する方法と原子・分子からの核生成と成長を経て粒子を形成させる方法がこれまで行われている。後者の気相反応法において反応に必要なエネルギーをレーザーの連続光やパルス光で供給するのがレーザー法

である。

われわれのグループは、炭酸ガスレーザーの強力なパルス光を照射した時に起る赤外多光子解離を利用して、これ迄に水素からウランまでの種々の同位体の分離に関する研究を行ってきた。これは、気体分子が光を吸収する時、その波長が同位体によって僅かに異なることから、レーザー光の波長を調節して同位体選択的な光化学反応を行ない同位体が濃縮された生成物を得るものである。気体試料に炭酸ガスレーザーの連続光又はパルス光を照射した時、熱反応又は光化学反応が起きて固体の生成物ができる場合には微粒子が得られる。いずれの場合も、気体の原料物質はもとより照射光の波長領域に吸収帯を有するものでなければならない。

普通の場合には、ある波長の光を吸収することがなく透過してしまうような物質でも、空間的・時間的にエネルギー密度の高いレーザーのような光を当てると、鋭い音と高い輝度の光を発して照射光はほとんど完全に吸収されてしまう。この現象は気体誘電破壊（ガスブレイクダウン）と云われるものである。その機構はおよそ次のようなもの

である。まず、或種の多光子吸収過程で気体のイオン化が起り、その際発生した電子が光を吸収してエネルギーを得た後、周りの中性分子と衝突してイオンと電子に電離する。ここで発生した電子が前と同様に光の吸収とイオン化を行い、電子雪崩のようにプラズマが増殖していく過程が一瞬のうちに繰返される。そして生成したプラズマ活性種の反応が進行する。このブレイクダウンを誘起するのに必要なレーザーの空間的なエネルギー密度（これをフルエンスと称し、単位は J/cm^2 を用いる）は気体の種類によって決まり、圧力が高くなるとその値は小さくなる。

われわれは、同位体分離の実験に使用してきた典型的な赤外レーザーである炭酸ガスレーザーで誘起されるブレイクダウンの反応を利用して種々の超微粒子を製造することを試みている。その例として高融点、高硬度物質であるホウ素(B)とホウ化チタン(TiB_2)の特性の良い超微粒子が、次に述べ

るような極めて簡単な方法で得られたので紹介する。実験装置は図1に示すように、炭酸ガスレーザー、フッ化バリウム(BaF_2)レンズおよびレーザー光の窓板として臭化カリウム(KBr)を取付けたパイレックスガラス製の反応容器である。この容器内に三塩化ホウ素と水素($\text{BCl}_3 + \text{H}_2$)の混合ガスを導入し、波長約 $10\mu\text{m}$ のパルス光を反応容器的中央部でフルエンスが数百 J/cm^2 以上になるように集光照射するとブレイクダウンが起り、混合気体は反応してホウ素の微粒子が生成する。パルス毎に生成量は増加し下方に沈降して積ってくる。この時反応容器の温度は室温である。原料が四塩化チタンと三塩化ホウ素と水素($\text{TiCl}_4 + \text{BCl}_3 + \text{H}_2$)の混合ガスの場合はホウ化チタンの微粒子が得られる。生成した微粒子をX線回折装置で調べてみると、ホウ素の場合は明確なピークは見られず、電子線回折のハローパターンからこれは高温状態で生成する β -斜方晶型に近い構造をしている非晶質ホウ素であることが判

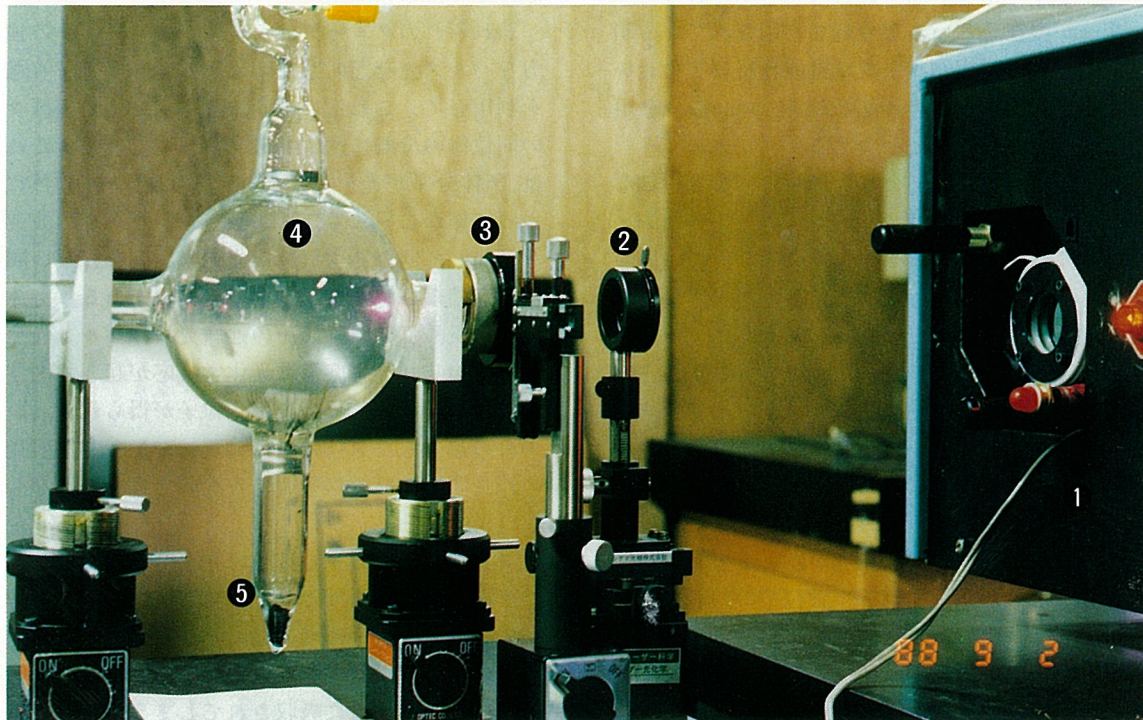


図1 ブレイクダウンによる微粒子生成実験装置
(1:TEA-CO₂レーザー、2:絞り、3:BaF₂レンズ、4:反応容器、5:生成した微粒子)

った。またホウ化チタンは明確なX線回折ピークから確認された。これ等微粒子の走査型電子顕微鏡写真を図2と図3に示す。写真の粒子像の一定方向の長さを測定して求めた粒径分布を図4と図5に示す。平均粒径はホウ素の場合 $0.08\mu\text{m}$ 、ホウ化チタンでは $0.16\mu\text{m}$ で、いずれも粒径分布が非常に狭く、均一な超微粒子が生成したことが判る。現在市販されているホウ化チタン微粒子は、固相反応で生成した粒塊を粉碎法によって微粒子化した

ものであるために粒径分布が広く、粉碎過程での不純物の混入が避けられない。本法では、室温のガラス容器中で微粒子が生成するので、得られる製品の純度はほとんど原料の純度だけに依り、製造過程での汚染の可能性はない。

気体の反応から作られる固体微粒子は、均一核生成と成長による過程を経るために、比較的均一な粒径を有するが、その大きさは生成圧力の増加と共に大きくなる。ホウ素とホウ化チタンの平均粒

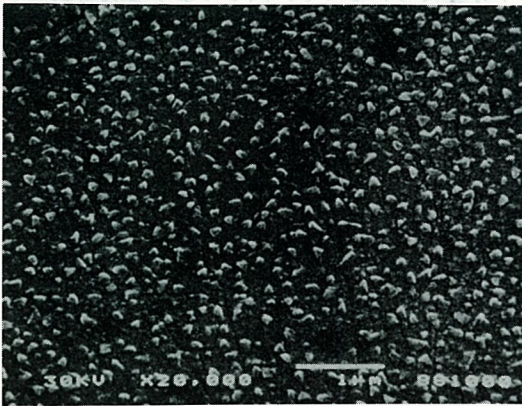


図2 ブレークダウンで生成したB微粒子の電子顕微鏡写真(基準線:1 μm)

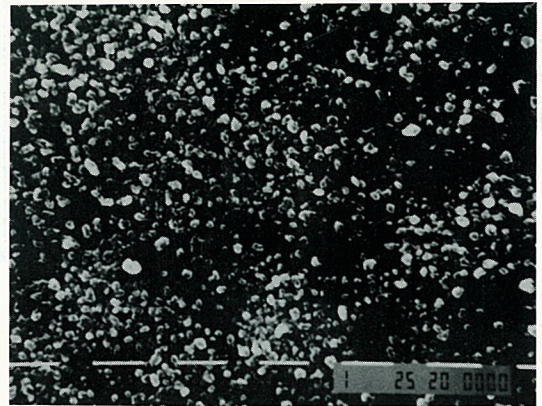


図3 ブレークダウンで生成したTiB₂微粒子の電子顕微鏡写真(基準線:1 μm)

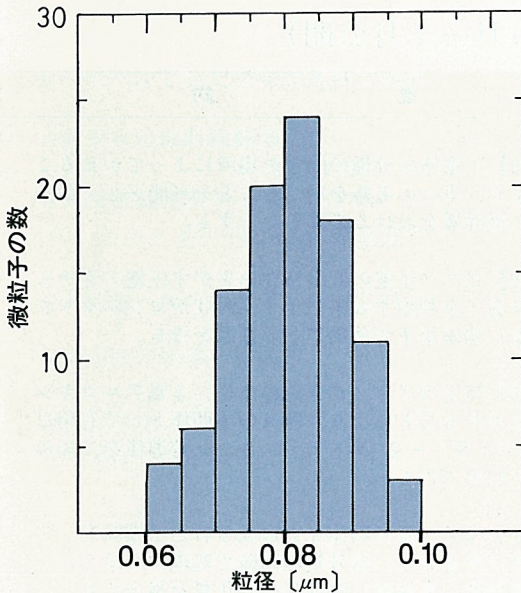


図4 B微粒子の粒径分布

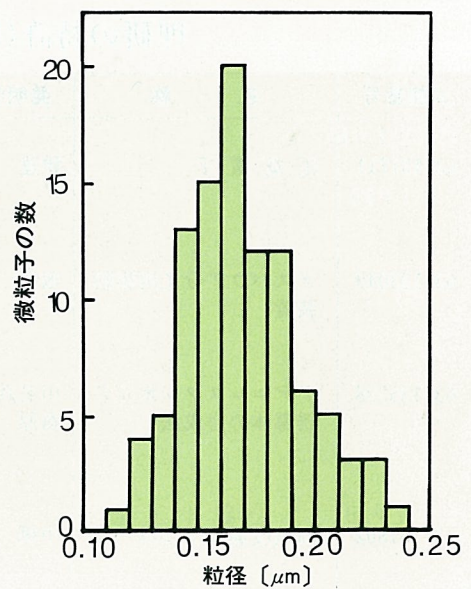


図5 TiB₂微粒子の粒径分布

径について、原料混合ガスの全圧との関係を調べてみると図6のようになった。これは全圧が高くなると生成する粒子径も大きくなることを示しており、粒径を制御して微粒子を生成させることが出来ることを意味している。レーザーのパルスエネルギーを大きくするとパルス当りの粒子生成量は増加するが、粒子の平均径は変わらない。

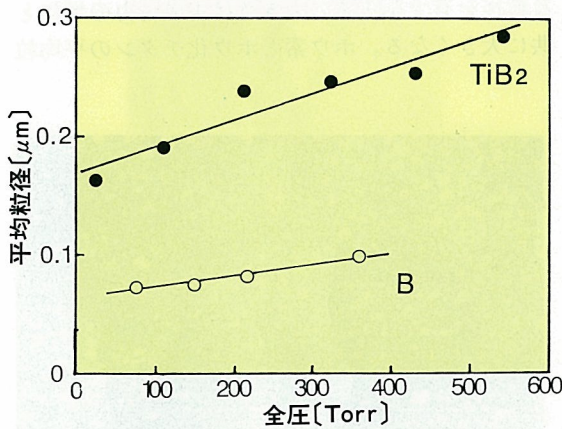


図6 微粒子の平均粒径と原料混合ガス圧力との関係

以上ここで述べたホウ素やホウ化チタンの超微粒子の例のように、炭酸ガスレーザーを用いたブレイクダウンによる微粒子生成法は次のような特長を持っている。気体となる物質はすべて原料として用いることが出来る。光の利用効率が高い。反応器の器壁等からの不純物の混入がない。常温の反応器で高融点物質の製品が得られる。粒径分布が狭い粒子が得られる。反応装置が単純で操作も容易である。

現在はバッチ方式でも、分析に必要な粉体試料は十分量得られるので、図1のような反応装置を使用している。しかし、スケールアップは、流通式の反応容器に原料ガスを流しながら高出力高速繰返しの炭酸ガスレーザーで照射し、生成した微粒子を捕集する装置を使用することで容易であり、現在その検討もすすめている。

レーザー科学研究グループ
 研究員 大山俊之

理研の特許(昭和63年6月～7月公開)

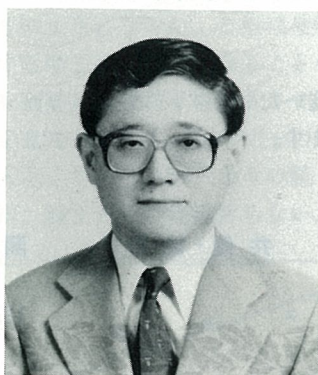
公開番号	名 称	発明者名	要 約
63-131711	圧電素子	伊達 宗宏	【目的】圧電体の分極の向きを場所によってかえることにより、単一の電極を用いることを可能とし、素子表面に絶縁層を設ける必要をなくする。
63-133049	メスバウア分光用駆動装置	坂井 信彦	【目的】ピエゾ圧電の低温特性を生かす圧電アクチュエータ素子を利用する事により、形状がコンパクトで極低温、強磁場下で使用できる装置を得る。
63-135398	アデニンヌクレオシド誘導体の合成法	川名政次郎 葛原 弘美	【目的】特定のアデノシン誘導体を、金属アルコキンドで処理することにより、種々の中間体として有用な3'-デオキシ-2'ケトアデノキシン誘導体を、極めて高い収率で得る。
63-151802	高精度偏光干渉計	中橋 末三	【目的】参照光及び物体光で形成された干渉縞を、アレイセンサを介し、信号処理回路で処理するようにして、高感度、高精度に物理量の変化量を検出する。

昭和63年度理研シンポジウム(12、1月分)

下記のように、理研シンポジウムを開催いたします。
所外の皆様のご参加をお待ちしております。

<u>テ</u> <u>ー</u> <u>マ</u>	<u>担当研究室</u>	<u>共催・協賛</u>	<u>開催日</u>
リングサイクロトロンによる物性材料 ・原子過程・核化学・生物医学の研究	原子過程		12/22.23
微粒子材料の設計と開発(第1回)―複 号化微粒子の生成と機能性の付与―	分離工学	粉体工学会	12/8
レーザー核分光	サイクロトロン 無機化学物理	電気学会 日本物理学会	12/9
第11回「レーザー科学」	レーザー科学 研究グループ	応用物理学会 化学工学協会 電気学会 日本化学会 日本原子力学会 日本物理学会 日本分光学会 レーザー学会	12/6.7
分子レベルで見た突然変異誘発機構	放射線生物学		12/10
宇宙からの放射線観測	宇宙放射線		64年1/23.24
第4回生命現象ダイナミックス―ロド ブシン・ファミリーの機能・構造進化―	生物物理		64年1/9
不安定核二次ビームを利用した研究	リニアック		12/26
不安定核の崩壊と核構造	放射線		12/27
第6回ライフサイエンスシンポジウム 「生物の高次機能(Ⅲ)」	分子腫瘍学		64年1/24
新しい分離プロセス	分離工学	化学工学協会	64年1/26

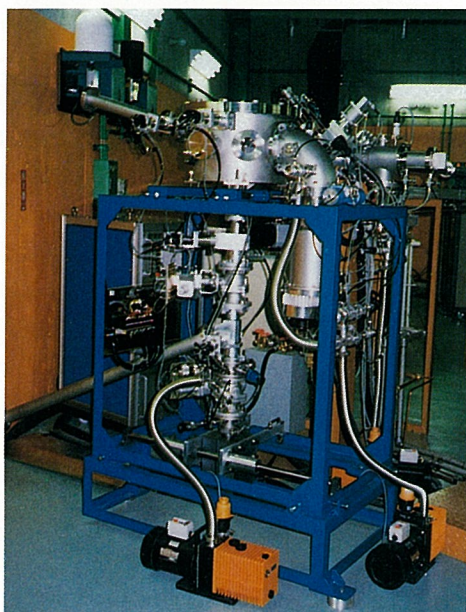
新主任研究員紹介



核化学研究室 安部文敏

学生実験で駒込にあった理研の小型サイクロトロンを使って以来加速器の魅力に取りつかれ、入所後一貫して加速器とピーカー・フラスコ両方を使うRI（ラジオアイソトープ）を中心とした化学に取り組んで来ました。

RI はきちんと取り扱えば非常に有用・安全なものでトレーサとして広く利用されていますが、普通の使い方では量と位置しか分かりません。われわれのグループは原子核と核外電子の相互作用（超微細相互作用—メスbauer効果、ガンマ線摂動角相関など）を利用して原子の存在状態を知ることが主なテーマとして、160cmサイクロトロンを用いる新しいプローベの開発と対象の拡大に努力して来ました。試料としては各種半導体や金属を



リングサイクロトロン of 化学用照射装置

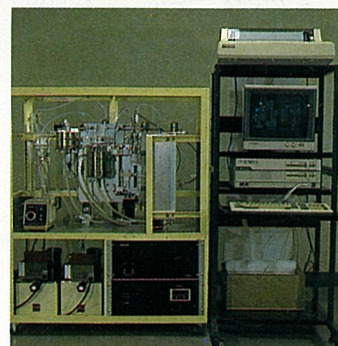
はじめ、中国沙漠の砂や大豆種子のような植物体も扱って来ました。

今後は、近く化学にも利用可能となるリングサイクロトロンによる新しい線源、新しい方法の開発を意欲的に行いたいと思っています。また、建設予定の大型放射光施設では、得られる“光”のエネルギーが高い方では核化学の守備範囲にまで拡がるので、新しい核化学の分野が開けるものと期待され、勉強を始めたところです。

スポットニュース

ポジトロンCTに用いる放射性診断新薬の自動合成装置の開発

当所研究基盤技術部、核化学研究室と国立療養所中野病院は、ポジトロンRIトレーサーにより生体内を画像化するPET (Positron Emission Tomography) に用いる診断薬の自動合成装置の開発を進めていましたが、このほど癌診断薬として有効なピルビン酸-1-¹¹C(CH₃(CO)¹⁸O)自動合成装置を完成しました。

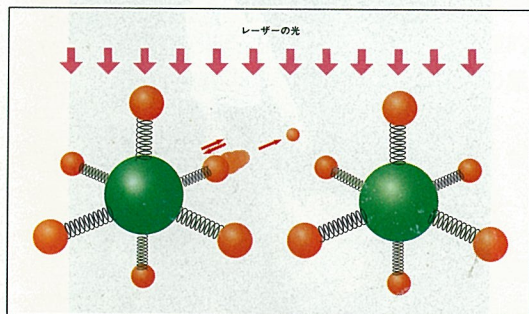


新主任研究員紹介



レーザー科学研究グループ 青柳克信

レーザー科学研究グループは、「重金属同位体分離」、「新レーザー」、「レーザープロセス」、「レーザー分子加工」という分子分光、レーザー開発、プロセス工学、材料科学・計測技術の4つのいわば専門家集団ともいえるグループを設け、このグループが共同して“レーザー誘起化学”への体系的な取り組みとその応用に関する研究を行っているのが一つの大きな特徴です。



レーザー光の優れた単色性と高い光強度を利用することにより、特定の原子や分子を選び出して化学反応を起こさせることができます。このようなレーザー誘起化学反応を用いるとレーザーによる同位体分離、物質の精製や新材料の合成が可能となります。

私自身は、レーザーを使った材料の極限制御と極限計測の仕事を一貫して行ってきましたが、これらの研究でもいろいろな専門家との共同研究が大きな力となったことは見逃せません。理研がいろいろな分野の研究室から構成されている現実を見ると、個々の研究者の独創性を前提としたいろいろな分野の学際的研究こそが、一つの大きな理研での力となりうるのではないかと痛感しています。その意味で、レーザー科学研究グループは、最も理研らしい一つの研究スタイルの例となっているのではないかと考えています。

レーザーの誕生以来25余年の年月が経ちましたが、レーザーの研究は、今いろいろな分野で大きく開花しようとしています。

レーザー科学研究グループでは、今後さらに未踏領域波長の新しい短波長レーザー、あるいは新機能レーザーの開発を行いつつ、精密光化学、紫外光化学による材料創製、高度化レーザープロセッシングなどを展望し、化学結合の形成、切断を自由に意のままに行うボンドマニピレーション化学、ひいてはレーザーによるマテリアルサイエンス、バイオサイエンスの展開を強力に発展させていこうと考えています。

編集後記

理化学研究所ニュースを長らく御愛読いただき感謝します。本号は101号にあたり、表紙の体裁を改め特許の要約やスポットニュース欄を設けるなど、親しみやすい紙面に工夫してみました。今後とも努力を続けたいと思いますので、皆様の御意見・御感想をお寄せ下さるようお願いいたします。

〔開発調査室 ☎0484-62-1111 内線2744〕



—毛糸ドロボウ—

研究生活の楽しみの一つに自分の知らない分野の研究に接する時の新鮮な驚きと緊張があります。今からもうだいぶ前になりますが2年程西ドイツのゲッチンゲン大学の植物生理学研究所で働く機会が与えられました。当時、私は農薬合成第3研究室に所属しており、有機溶媒の臭いがし、分析装置のたち並ぶ実験室で毎日仕事をしていました。それが植物園の真中にある古めかしい研究所に移り、窓からたくさんの小鳥や花をながめる研究生活に変わったのです。庭師によって手入れされている植物園は夏の間中花が咲き乱れ、その根元には学名とドイツ語の名前が表示してありました。この植物園を散歩するうちに異国に住むことから生じる無意識のストレスが消えていきました。

私の新しい仕事はエンドウの未熟種子のなかから植物ホルモンを合成する酵素を取り出し、化学的性質を明らかにすることでした。研究室の大学院生は皆んな女の子で親切です。私にエンドウの花の構造を詳しく説明してくれました。

さて、私の実験の性質上、エンドウの未熟種子が開花後何日目の種子であるか知る必要にせまられました。そこで皆んなに相談してみると、色のついた毛糸で花に印をつければ簡単にわかると忠告してくれました。なる程と思い、さっそく毛糸を買い求めました。アクリルの毛糸やナイロンの混った毛糸もありましたが、これらは畑に落ちた時に微生物に分解されにくいと思われ、無公害の100%ウールマーク付の高級品を買うことに決めました。10色程の毛糸を求め、色はなるべく濃い色にし、太陽の光で脱色されないようにと気を配りました。10cm程に切った毛糸を1本ずつ花につけました。慣れてくると一つの花に約30秒程で印をつけることができます。朝の8時から昼の1時まで休まずつけ、女の子に手伝ってもらい、1日1000本を目標に毎日つけました。実験を開始してから3～4日たち、畑に行ってみると何となく最初につけた毛糸の数が減っているのです。着果する前に花といっしょに地面に落ちたのかと思い土の上を良く調べてみましたが一本

も落ちていません。不思議に思いながらも実験を続けて一週間がたちました。最初の方につけた毛糸が確実に少なくなっています。少し数えただけでも約半分がどこかに消えたことになります。そこで研究室の一番いたずら好きの学生にたずねると、「私ではない。私は実験中の材料にさわるような教育は受けていない」と言われました。疑って悪かったと思い、毛糸ドロボウの真犯人捜しをはじめました。日中、時々畑を見にいても誰もいたずらをしている気配はありません。そこで翌朝早く畑に出ていくと、犯人とてあいました。それはスズメより少し大きい愛すべき小鳥達でした。彼らはエンドウの花につけてある毛糸を口ばして巧みにつまみ出し、どこかへ飛んで行ってしまいますのです。ちょうど彼らの巣作りの時期と私の実験の時期が一致してしまっただけです。彼らはきつと色とりどりの毛糸で巣を作ったことでしょう。それもウールマーク付のやつを、私は残念ながらこの小鳥たちの名前を知りませんが、いつかドイツの愛鳥協会の人から表彰されても良いと思います。私の実験していた3回の初夏の間、彼らは、まかず、からず、勞せずして純毛の巣を作っていたのですから。彼らの巣作りの時期が終ると、ドロボウはいなくなりました。

幸い帰国してからも、この酵素の仕事が続けられることを感謝しています。でも理研の近くでは、幸か不幸か小鳥がじゃまをしないので、正確な開花日数と実験結果が得られます。

植物生活環制御研究室
研究員 神谷 勇治



エンドウ畑と筆者と長男
(サヤに毛糸がついている)

理化学研究所ニュース No. 101, November 1988

発行日・昭和63年11月30日

編集発行・理化学研究所

〒351-01 埼玉県和光市広沢2番1号

電話 (0484) 62-1111 (代表)

編集責任者・佐田 登志夫

問合せ先・開発調査室(内線 2744)