

LABORATORY NEWS

オックスフォード大学・ Physical Chemistry Laboratory (PCL) の R. K. Thomas 研究室に留学して

森 重 国 光

岡山理科大学化学科

〒700 岡山市理大町 1-1

(1984年2月9日 受理)

The Laboratory of Dr. R. K. Thomas in Oxford University

Kunitsugu MORISHIGE

Department of Chemistry, Faculty of Science,
Okayama University of Science
1-1, Ridaicho, Okayama-shi, 700

(Received February 9, 1984)

オックスフォードはロンドンから西北へ “Inter-City 125” と呼ばれる特急列車でちょうど 1 時間（約 100 キロ）の距離にある人口約 12 万人の大学都市である。創立を 13 世紀にさかのぼるオックスフォード大学をかかえたこの都市は、ここからさらに列車で約 1 時間半の所にある文豪シェークスピアで有名な Stratford upon Avonとともに、春から秋にかけて各国の観光客で賑う観光地でもある。両市の間は、Cotswold 地方と呼ばれるイギリス独特のなだらかな丘陵の広がる田舎であり、いたるところで羊や牛、馬の放牧されているのどかな風景を眺めることができる。オックスフォードの北西 11 キロの Woodstock にある Blenheim Palace は元英国首相チャーチルの生まれた所であり、昔のイギリス貴族の権力の大きさをうかがい知るに十分な広さの庭とあわせて、一見の価値がある。オックスフォード駅から地図を片手に、一般の住宅・店舗・大学の建物が混然一体となって独特的の都市美を形づくっている街並を約 20 分ほど歩いていくと、science area と呼ばれる 1 区間にたどりつくことができる。その中に、私が留学した Physical Chemistry Laboratory (PCL) の Thomas 研究室がある。私は 1982 年 5 月から翌年 2 月まで、彼のもとで物理吸着層の X 線および中性子回折の研究に従事することができた。そこで、彼の研究室で行なわれているユニークな界面研究の様子や、留学期間中に 2 度訪れることができたフランスの Grenoble にある仏・独・英 3ヶ国共同出

資による中性子散乱研究施設の Institut Laue-Langevin (ILL) のことなどを紹介してみようと思う。

PCL はオックスフォード大学の物理化学科に相当するものである。所長は液体の統計力学で有名な Prof. Rowlinson で、その下に 2 名の Reader と 15 名の Lecturer がいた。私が研究所を去る時にちょうど欠員補充の公募が行なわれていた。3人の公募に対して 200 人の応募があったとのことで、Academic job を得るのは洋の東西を問わず大変なことである。イギリスではポストドクトル修業を普通 3 回しておかないと permanent なポストに応募できないとのことなので、深刻さは日本以上であるかもしれない。PCL で表面に関した研究を行なっていたのは Dr. J. W. White と私のボス Dr. Thomas の両研究室だけであった。Dr. White はイギリスにおける中性子散乱研究のボスである。彼が 5, 6 年前に上述の ILL へ出向していた間、ポストドクトルとしてそのオックスフォードにおける研究室を取り仕切っていたのが Dr. Thomas であった。PCL には特殊測定装置の製作から液体 He 製造にいたるまでの日常の研究に必要とされるほとんどすべての部門が備わっており、非常に便利にできていた。この研究所が日本の大学の学部や研究所と最も異なる点は、Lecturer といえども各教官が互いに独立した研究室をもち、自由に研究を進めていた点であろう。

オックスフォード大学は 34 の独立した College と専門教育および研究機関としての数多くの研究所とからなる。各教官は College と研究所とにそれぞれ自分の部屋をもち、それぞれの場所で教育および研究指導に当たらねばならない。したがって、みんな忙しそうであった。そのような中で、Dr. Thomas は Lecturer となって 4・5 年目という若さでありながら、ポストドクトル 1 名、博士課程の院生 6 名と学部生 3 名をかかえ、界面に関する諸問題に積極的に取り組んでおられた。彼の研究室のテーマは(1) 中性子散乱による固体表面吸着気体の構造と運動、(2) 中性子臨界反射による液/固、液/液、液/気界面の研究とに大別される。これらのうち中性子を利用した固体表面吸着層の構造の研究は、X 線回折による実験に切り換えられつつあった。私の帰国後、2 台目の X 線装置が入ったとのことなので、今頃は 2 台の回折装置による吸着構造の研究が着々と進みつつあるものと思われる。その当時、X 線回折に 1 名、ポストドクトルの 1 名は Molecular Dynamics 計算を行なう理論屋で、他の学生はすべて中性子散乱の研究に従事していた。中性子散乱実験はオックスフォードから車で約 40 分ほど南下した Harwell の原子炉研究所 (AERE) とフランスの ILL とで行なわれており、したがって彼の研究室内

にはX線装置以外で目立ったものはなにもなかった。通常、予備的な実験を AERE で行ない、最終的な実験を ILL で行なう。中性子散乱の実験はこれら学外の共同利用施設で行なわれるため、年間の限られた期間しか実験ができない。残りの時間も各自自分の部屋や図書館などで専門の勉強にいそしんでいる様子で、研究室内に全員の顔がそろうということは滅多になかった。中性子散乱の基礎的な理解と、量は多くないけれども貴重な測定結果の解析に、研究時間の大半をさいていた。このような研究の在り方は、これまでずっと実験データの蓄積にたよってのみ研究を進めてきた私にとって、深く考えさせられることであった。彼の研究は、従来「熱力学的手法」によって推定されていた界面の構造や吸着分子の分子間力といったものを、より直接的な手法を用いて明らかにしていこうという姿勢に貫かれているように感じられた。

中性子は表面研究によく使われる電子線などと比較すると物質との相互作用が非常に弱い。このことが、中性子散乱を界面の研究に利用する場合の長所と短所となっている。短所は、その高い物質透過能から推察されるように、入射中性子が表面だけでなく試料全体を通して散乱されることである。熱中性子の波長は凝縮相における原子間距離と同程度であり、X線回折と同様に回折実験に利用できる。X線と比較した時の中性子の利点は、その波長が広い範囲にわたって変えられるため、短い分子内の距離にもまたコロイド粒子上の高分子吸着層の厚さに相当する長い距離に対しても回折現象を観測することができるにある。中性子回折の最大の弱点は、原子炉を利用するため各研究者の研究室内で測定を行なうことができないということである。そのため、表面吸着構造の研究に果たした中性子回折法の役割のかなりの部分が最近出現したX線吸着構造解析法にとって変わられつつある。しかし、重水素を含む界面構造の回折実験のようなものには今後とも多用されるものと思われる。熱中性子のエネルギーは振動・回転・拡散などの分子運動のエネルギーと同程度である。したがって、散乱過程において中性子はそれ自身のエネルギーと同程度のエネルギー量を交換するため、そのエネルギー差を容易に測定しうる。いろいろな型の分光器を利用できる現在では、そのエネルギー範囲は $0.0001\sim4000\text{ cm}^{-1}$ ($10^{-5}\sim500\text{ meV}$) と広がっており、赤外・ラマン・EELS・マイクロ波および核磁気共鳴分光法でカバーされる領域と重なる。しかも、中性子散乱はこれらの分光法でまねのできないいろいろな利点を持つ。参考までに 1981 年度の ILL の年報におさめられていた界面に関する実験報告の題名のいくつかを記しておく。

Critical reflection from fatty acid multilayers, Configuration of polymers adsorbed on colloidal particles, Dynamics of molecules adsorbed in synthetic zeolite NaA, The forces between clay platelets, Mobility of ethane adsorbed on graphite, Investigation of intermolecular forces at surfaces using tunnelling spectroscopy, Chemisorption of benzene on Raney platinum, Nucleation of ${}^3\text{He}$, ${}^4\text{He}$ and ${}^{36}\text{Ar}$ on MgO , etc.

私が彼の下で行なった実験はX線回折によるグラフアイト表面へ物理吸着した CO と N_2 の方向性秩序一無秩序相転移の研究と中性子回折による NaF 表面上の D_2O の吸着構造の解析とであった。6月に予定していた ILL での実験が原子炉の故障で駄目になり、代りに ILL から提示された 8月初めの予定も Dr. Thomas の夏季休暇と重なり、さらに翌年 1 月に延期になったため、最初の数ヶ月間は毎日中性子散乱の基礎的勉強に取り組む羽目になった。ほとんど実験もせずに勉強ばかりして過ごすという生活に慣れていた私にはなんとも張り合ひのない毎日であった。8月末になって、Dr. Thomas の好意により ILL の見学旅行が実現した。これまでガラス製の真空装置に囲まれて過してきた私にとって、巨大な原子炉を中心にして高さが 5~6m もあるような数十台の分光器や回折計が並んでいるさまはまるで工場の内部のようで、初めて見る ILL はすべて驚きの連続であった。翌年の 1 月末に再訪した時は、Thomas 研の大学院生である Gill 娘の実験指導の下で上述の測定を行なうことができた。使用した装置は、世界で最高の検出感度をほこるという、64 個の検出器を備えたマルチディテクターシステムの D2 回折計であった。最初訪れた時には驚異を感じた ILL も、実際に測定に参加してみるといろいろ欠点が目につくようになった。使用したクライオスタットの不備もあって、必ずしも満足のいく実験ができなかった。それでも、1 週間の格闘の末に得た差スペクトルには吸着水に基づくと思われる回折ピークが小さく現われていた。測定終了後ひとつ困った事が起きた。それは、日本から持参した NaF 試料が試料中の不純物のため放射能を帯びてしまい、空気カーテンの外へ持ち出すことができなくなったことである。彼女といろいろ相談のうえ、回折計のそばのロッカー内にしまっておき、次に彼女が来た時に持ち出してもらうことにした。

9 月中旬に 1 週間のパリでの夏季休暇を終え戻ってくると、Dr. Thomas が待ち構えていたように X 線回折の実験をやらないかと誘った。帰国してから役に立つという意味で中性子散乱よりもより強い興味をもっていた実験なので、二つ返事で “Yes” といった。その時は、こ

れがもとで土日の休みが全くとれない実験に以後4ヶ月間も縛られるとは思ってもみなかった。バラ色から鉛色の留学生活への転換であった。彼が1台しかない貴重なX線回折装置を使った大事な実験に急に私を当たらせようと思ったのにはそれなりの理由があった。X線装置の改良および調整から制御プログラムの作成までのほとんどすべてを独力で作り上げてきた院生のCliveが、数ヶ月にわたるハードな測定に嫌気がさして、Dr. Thomasと論争の末、自分の博士論文に必要なデータ（グラファイトーKr, Xe系）をとり終わると、さっさと実験から身を引いてしまったことである。Dr. Thomasは、Cliveが彼自身の学位論文に必要だと考えた以上の実験テーマ

を、彼に要求していた。したがって、それが私の行なったX線回折に関する実験となった。教官としてのDr. Thomasの気持ちもわかるし、学生であるCliveの考え方ももっともだと思え、微妙な立場で以後の4ヶ月間を過すこととなった。その間、CliveにはX線吸着構造解析実験の細かな点まで丁寧に教えてもらい、今でも感謝している。なにはともあれ、中性子散乱といい、X線回折の仕事といい、いずれにしても私には全く初めての分野、実験手法であった。とにかく夢中で過したThomas研究室での10ヶ月間は私にとって忘れる事のできない貴重な体験を残してくれた。

特集号発刊のお知らせ

近年コンピューター、自動制御の発展に伴ない、それらに不可欠な各種センサについて関心が非常に高まっています。

本誌におきましてもこの要望に応えて8月初旬にセンサ特集号の刊行を予定しております。次にその主なテーマをお知らせ致しますので、御期待ください。

センサ特集号予告

PREFACE

「表面物性とセンサ」特集号発刊にあたって

宮崎 栄三

OVERVIEWS

(1) 化学センサについて

清山 哲郎

(2) (仮)物理センサ

高橋 清

ORIGINALS

(1) アルミニウム陽極酸化皮膜ガスセンサにおける電気伝導 竹内 学, 南屋 祐幸, 金子富士男, 長坂 秀雄

(2) Sb₂ZrO_x焼結体を用いた温度センサ 定岡 芳彦, 酒井 義郎

(3) (仮) SiO₂系湿度センサにおける伝導機構と感湿特性の経時変化 内川 英興

(4) (仮)Si 圧力センサ 白水 俊次

CURRENT TOPICS

(1) 湿度センサ

山本 達夫

(2) (仮)FETセンサ 松尾 正之, 江刺 正喜

(3) (仮)固体電解質センサ 斎藤 安俊, 丸山 俊夫, 佐々木清裕

(4) (仮)バイオセンサの最近の進歩 相澤 益男

POPULAR SCIENCE

(1) 最近におけるサーミスタの各種の応用 三浦 哲夫

(2) (仮)ガス警報器用センサについて 安形 和俊

LABORATORY NEWS

(仮)半導体バイオセンサ 軽部 征夫

CONFERENCE REPORTS

(1) 化学センサ国際会議 荒井 弘通

(2) 第2回固体センサー・アクチュエーター国際会議報告 神田 洋三

その他