



目 次

センター長挨拶	1
工学分室長就任挨拶	2
分析機器解説シリーズ (21) 希ガス放電アフターグロー装置	3
第 6 回中央分析センター講演会報告	7
粉末 X 線回折計講習会報告	7
昭和 63、64 年度 センター委員	7
お知らせ 超伝導核磁気共鳴装置の測定申し込みについて	10

センター長挨拶

中央分析センター長 加藤 昭夫

岡崎センター長のあとをつぎ、今年4月よりセンター長に就任いたしました。

この2年間のセンターの充実状況から報告します。まず大型機器として、学内で強い要望がありました超伝導高分解能核磁気共鳴装置が設置されました。そして関係各位のご尽力により、筑紫地区センターに500MHzの装置、セカンドデータシステムとして工学分室に400MHzの装置の設置が実現しました。さらに、1,000万円未満の特別設備として超高圧物性測定装置が62年度末に筑紫地区に設置されました。

ところで、センターが借用していました助手1名のポストを61年末に返還しましたが、岡崎センター長のご尽力と全学のご理解により引きつづいて1名の教官(助手)運用を認めていただきましたので、筑紫地区センターのスタッフはセンター発足当時と同じく助教授、助手各1名、事務員1名で運営されております。一方、59年度に設置された単結晶自動X線回折装置は、学内利用者が急増しフル稼働しております。E S C Aや集中法粉末 X線回折装置、その他の装置も利用頻度が高く、2名の教官スタッフではセンター機器の保安全管理、利用サービスと指導、センター事務処理が限界の状態であります。

このような状況から、新設された筑紫地区の核磁気共鳴装置の利用サービスと指導については機能物質科学研究所の竹下研究室にご協力をお願いしなければなりません。自動X線回折装置の利用についても従来通り理学部岡崎研究室のご協力が必要であります。したがって、一部の大型機器の利用については利用者に時間的に不便をかけることがあるかと思いますが、このようなセンターの事情をど理解いただきたいと考えます。

中央分析センターは全学共同利用施設でありますので、必要な教官充実は基本的には専任教官定員増で対処すべきであります。その実現は厳しい状況にあり、現状では学内運用定員と“民活”をお願いせざるを得ません。中央分析センターの有効利用と充実には学内各位のご理解とご援助が不可欠であります。非力ながら利用者の研究に役立つようセンター運営に努力したいと考えますので、ご協力よろしくお願い申し上げます。

工学分室長就任の挨拶

工学部合成化学科 松尾 拓

このたび、はからずも中央分析センター工学分室長に任ぜられることになりました。歴代の工学分室長の御努力と関係各位の御尽力のおかげで工学分室の設備・機能ともに次第に整備され、現在順調に活動が続けられていますが、共同利用センターとしての今後の役割を考えるにつけ責任の重さを痛感する昨今です。

先端分析機器の高度化、大型化に伴い、講座あるいは学科単位でさへも容易に設置できない新鋭装置を導入し、おおかたの御要望に応えるのが重要な使命の一つであることは申すまでもないことと存じます。急速に展開する科学技術の第一線で活躍している研究者にとつては、まさに死活を制する分析装置である場合も多い訳です。幸にして昭和 62 年度の補正予算で設置された超伝導 NMR もその一つでした。つぎには、PPb から PPt の濃度レベルでも元素分析が可能な ICP 質量分析装置がつよく要望されており、概算要求による設置がぜひ早急に実現して欲しいものです。このような大型機器が設置されますと、当然つぎにはそれを大いに活用して立派な成果を挙げることが要求されます。コンピュータ化された所が多いとは云え、先端機器が順調に稼動して威力を発揮するには、関係する講座あるいは専門家グループの積極的支援を得てはじめて可能となる部分が多いのも事実です。利用者の方々を含め、関係各位の深い御理解と御協力を切にお願いしたいと存じます。

また、分析といえどかく化学的色彩が濃くなるのは致し方ない事でしょうが、材料科学をはじめ最近の境界領域の研究では生体系をも含めて種々の状態分析を必要とすることが非常に多くなっております。機器分析のもっとも得意とする分野の一つですが、解析手法に馴染みのない研究者にとつては壁を越えるのが案外大変なようです。分析装置というハードの提供だけでなく、測定方法自身に関する情報と云うソフトの面での要求に応えることも重要になって来たように感じます。大型機器に止まらず、比較的ありふれた分析装置でも使い方によって驚くほどの威力を発揮するものです。そこでまた、依頼者と専門家の対話の有用性あるいは必要性が生じて参ります。専門家も多忙な中を割いての協力ですから非常に大変であることは間違いありません。しかし、このようにして出て来た研究協力により、他では見られない学際的研究成果がつぎつぎと誕生すれば、総合大学における共同利用センターの存在意義も大きく、将来の発展につながるのではないのでしょうか。

おわりに重ねて、関係研究者各位の御協力を心からお願いすると共に、研究の御発展をお祈り申しあげます。

分析機器解説シリーズ(21)
希ガス放電アフターグロー装置

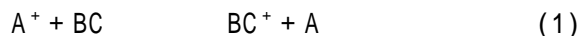
機能物質科学研究所 西村幸雄

1. 緒 論

放電により原子や分子にエネルギーを与えると原子や分子の一部は励起・イオン化し、プラズマ状態が形成される。現在、安定かつ容易に得られるプラズマは0.01Torr～1atmの圧力で生成される弱電離プラズマである。プラズマ中には、活性種として原子、イオン、ラジカル及びそれらの電子励起種を含んでいるが、その温度(活性種の並進エネルギーは圧力に依存する。1atm付近で得られるプラズマが電子温度(T_e)とガス温度(T_g)がほぼ等しい高温の熱プラズマである。これに対して10Torr以下の圧力では $T_e > T_g$ であり、室温に近い非平衡プラズマが生ずる。希ガス放電アフターグロー装置は、0.01～数Torrの圧力条件下に放電により希ガスプラズマを生成させ、プラズマ中の希ガス活性種を高速排気して衝突室(反応室)に導き、希ガス活性種により標的分子の励起・解離・イオン化を起こさせるものである。以下に、この方法の原理と応用について簡単に述べる。

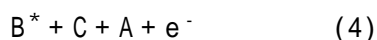
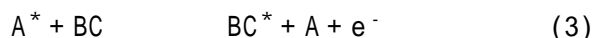
2. 原 理

希ガス放電アフターグロー中の希ガス活性種は希ガスの準安定原子とイオンである。通常、プラズマ生成部と衝突室間の距離が10～15cmであるために、プラズマ中の電子励起種のうち低い項と結合しない準安定原子のみが反応に寄与する活性種となる。希ガス活性種の並進エネルギーは熱エネルギー領域にある。したがって、標的分子の励起・解離・イオン化は希ガス活性種の持つエネルギーのみによって起こる。希ガス活性種のエネルギーの大きさは $He > Ne > Ar > Kr > Xe$ の順序である。このことは、希ガスを選択することによって起こりうる反応を規制できることを意味している。イオンが活性種の場合には電荷移動反応(1)、(2)が起こる。 He^+ 、 Ne^+ では(2)、 Ar^+ 、 Kr^+ 、 Xe^+ では(1)が主反応である。特に、 He^+ は24.59eVの電子再結合エネルギーを有し、電子励起された



(A^+ : 希ガスイオン; BC: 標的分子)

フラグメントイオンが生成される可能性があることは興味深い。一方、準安定原 He^* 、 Ne^* ではペニングイオン化((3)、(4))、



(A^* : 希ガス準安定原子)

Ar*, Kr*, Xe*では励起移動(5)、(6)が主として起こる。

希ガス活性種の生成には直流ホロカソード放電またはマイクロ波(2.45GHz)放電が用いられる。直流ホロカソード放電とマイクロ波放電では準安定原子とイオンの相対濃度に差がみられる。前者では準安定原子に対するイオンの相対濃度は5%以下である。一方、後者ではイオンの相対濃度が大きく、その濃度に圧力依存性がみられる。Fig.1にマイクロ波放電を用いた希ガス放電アフターグロー装置を示した。

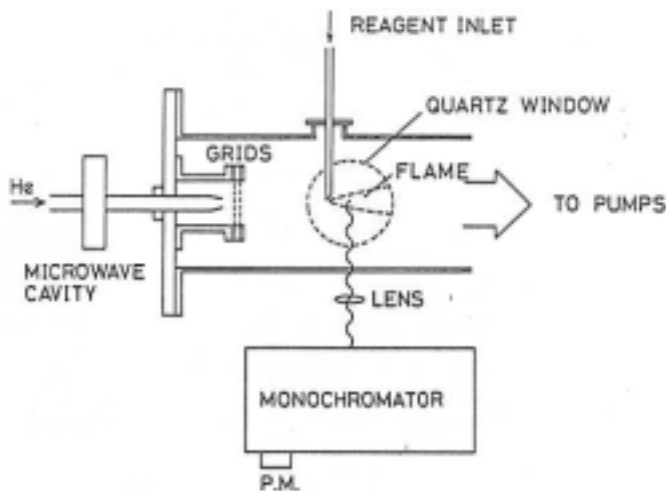


Fig.1 A microwave-excited afterglow apparatus.

Fig.1では生成物の検出・同定に発光スペクトル法を用いている。生成物の検出は、その他にレーザー誘起けい光や質量分析が用いられる。Fig.2は直流ホロカソード放電とレーザー誘起けい光法と組み合わせた装置である。希ガス放電アフターグロー法を用いて実験を行うための必要最小限度の装置は、(1)直流高圧電源ま

たはマイクロ波発生装置、(2)真空ポンプ、(3)検出系(分光器、質量分析計、波長可変レーザーまたはこれらの組合せ)である。操作圧力は0.01~数 Torr であり、真空ポンプとしては油回転ポンプで十分である。しかし、分光法により生成物の同定・解析を行うためには1000l/min以上の排気速度のポンプが必要である。Fig1の系では排気系に100001/minのブースターポンプを使用している。ポンプの排気速度によって希ガス活性種の相対濃度が異なるので、ポンプの選択には注意が肝要である。排気速度が大きいほど衝突室におけるイオン濃度が高くなる傾向がある。操

たはマイクロ波発生装置、(2)真空ポンプ、(3)検出系(分光器、質量分析計、波長可変レーザーまたはこれらの組合せ)である。操作圧力は0.01~数 Torr であり、真空ポンプとしては油回転ポンプで十分である。しかし、分光法により生成物の同定・解析を行うためには1000l/min以上の排気速度のポンプが必要である。Fig1の系では排気系に100001/minのブースターポンプを使用している。ポンプの排気速度によって希ガス活性種の相対濃度が異なるので、ポンプの選択には注意が肝要である。排気速度が大きいほど衝突室におけるイオン濃度が高くなる傾向がある。操

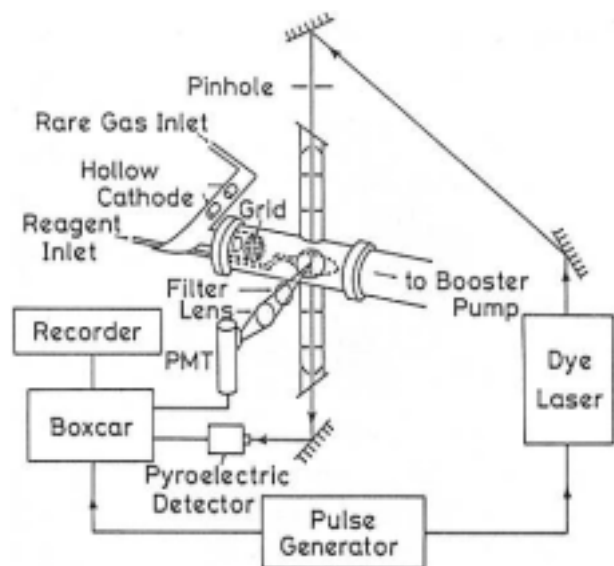


Fig.2 A Hollow-cathode discharge afterglow apparatus with laser-induced fluorescence detection system

作圧力は活性種の相対濃度に大きな影響を与える。例えば、Fig.1 に示す装置では1.2Torr 以下の圧力ではHe(2³S)が主な活性種である。圧力が高くなるにしたがって、He⁺、He₂⁺の相対濃度が増加し、1.4Torr 以上ではHe⁺の方がHe(2³S)より多くなる。したがって、活性種濃度を制御するためにはプラズマの生成条件を厳密に規制する必要がある。最近の装置では、準安定原子とイオンの反応を識別して観測するためにイオン捕集グリッドが設けられている (Fig.1 参照) 準安定原子のみの反応の観測は、イオン捕集グリッドに -20 ~ +20V の直流電圧を印加して行う。他方、イオンとの反応はグリッドにパルス電圧を印加することによって測定される。

3. 応 用

現在、(1)反応速度定数の決定、(2)反応のダイナミックスの分光学的手法による研究、(3)不安定分子のスペクトルの研究に主に用いられている。希ガス放電アフターグロー法の特徴の一つは、熱エネルギー領域の活性種が高濃度で得られることである。そのために、分光学的研究が容易であり、振動・回転状態が分離された高分解能スペクトルの観測が可能である。スペクトルの解析により生成物の振動・回転状態分布が決定され、反応のダイナミックスが議論されている。しかしながら、圧力が0.01 ~ 数 Torr のため、分布に対する衝突緩和が無視できない場合がある。特に、生成物が μsec オーダーの蛍光寿命をもつ場合にその影響が指摘されている。

高エネルギーイオンによる分子のイオン化が垂直遷移であるのに対して、熱エネルギー域のイオンと分子の反応では非垂直遷移が起こりうる。その結果、垂直遷移では励起できないイオン化状態を経由してフラグメントイオンの生成が起こる。このことと高分解能スペクトルの観測が可能なることを利用して、不安定分子、特に分子イオンの分光定数の決定がなされている。

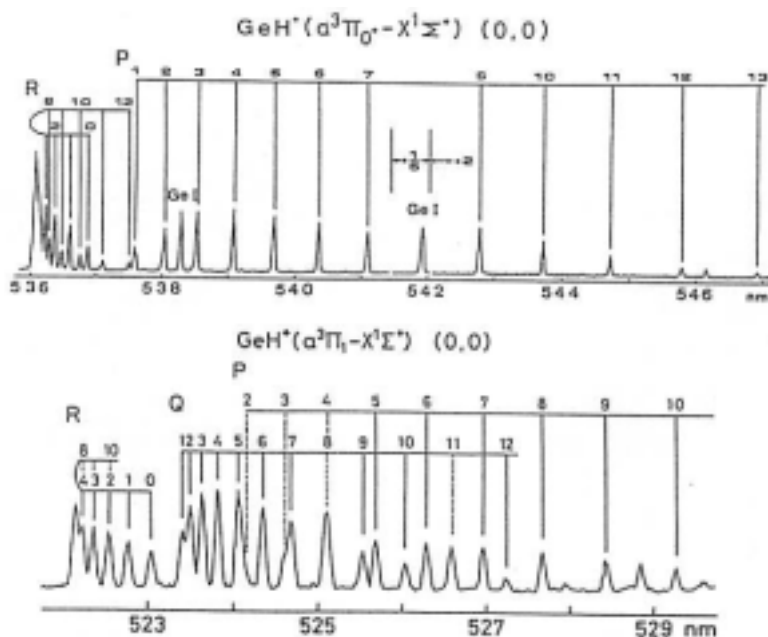


Fig. 3 The (0,0) bands of the GeH⁺ (a³Π₀⁻ - X¹Σ⁺) and GeH⁺ (a³Π₁ - X¹Σ⁺) subsystems.

Fig.3は、ヘリウムアフターグロー中の He^+ と GeH_4 との解離性電荷移動反応により観測された GeH^+ ($a^3_{0,1} - 1^+$)のスペクトルである。このスペクトルはヘリウムアフターグロー中で初めて同定・帰属されたものである。同様にして同定・帰属された分子イオンのスペクトルをTable1に示した。Table1から明らかなように、希ガス放電アフターグロー中で同定された電子遷移に禁制遷移が多いことは特筆される。これらのスペクトルは典型的な垂直イオン化である電子衝撃によるイオン化では観測されていない。

Table 1 Emission systems identified by the flowing afterglow reactions of rare-gases with molecules

Emission system	Molecule	Responsible species
$\text{SO}^+ (A^2\Pi - X^2\Pi)$	$\text{SO}_2, \text{SOCl}_2$	He^+
$\text{S}_2^+ (A^2\Pi_u - X^2\Pi_g)$	S_2Cl_2	$\text{He} (2^3S), \text{He}_2^+$
$\text{CCl}^+ (a^3\Pi - X^1\Sigma^+)$	CCl_4	He^+
$\text{SiCl}^+ (a^3\Pi - X^1\Sigma^+)$	SiCl_4	He^+
$\text{GeCl}^+ (a^3\Pi - X^1\Sigma^+)$	GeCl_4	He^+
$\text{SnCl}^+ (b^3\Sigma^+ - X^1\Sigma^+)$	SnCl_4	He^+
$\text{BBr}^+ (A^2\Pi - X^2\Sigma^+)$	BBr_3	He^+
$\text{CBr}^+ (a^3\Pi - X^1\Sigma^+)$	CBr_4	He^+
$\text{SiBr}^+ (a^3\Sigma - X^1\Sigma^+)$	SiBr_4	$\text{He}^+ (\text{He}^+, \text{Ar}^{+M})$
$\text{GeH}^+ (a^3\Pi - X^1\Sigma^+)$	GeH_4	$\text{He}^+, \text{He} (2^3S)$
$\text{SnH}^+ (a^3\Pi - X^1\Sigma^+)$	SnH_4	$\text{He}^+, \text{He} (2^3S)$
$\text{CS}^+ (B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+, B^2\Sigma^+ - A^2\Pi)$	CS	$\text{He} (2^3S), \text{He} ({}^3P_{0,2})$
$\text{PN}^+ (B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+)$	PN	$\text{He} (2^3S)$

1 atmの高周波プラズマを利用したICP分光法は発光分析法として確立され、各方面で利用されている。最近では、ICP分光法と質量分析計を組み合わせた装置も開発され市販されている。しかし、希ガス放電アフターグロー法を分析に利用した例はほとんどなく、今後の研究課題であろう。現在研究されている分子は気体あるいは低沸点の分子である。分析法として利用するためには、固体試料や溶液の導入技術並びにその検出感度についての検討も必要である。

第6回中央分析センター講演会報告

中央分析センターの第6回講演会が昭和63年3月12日(土)筑紫地区共通管理棟大会議室において、午前10時より開催されました。講演は工学部(応用化学)加藤昭夫教授による「セラミックスとCDV」、総理工(材料開発)森永健次教授による「ニューガラスの開発動向」の2本立てで行われました。ともに研究・技術開発の最新的话题を豊富に取り入れた、わかりやすくかつ説得力のある講演でした。

座長を総理工の沖、山添両教授にお願いし、活発な質疑応答が行われ、岡崎センター長のしめくくりの挨拶で12時20分に終了しました。なお、講演の内容はセンター報告に掲載致しますので、御期待下さい。

集中法粉末 線回折計講習会報告

上記講習会が昭和63年5月21日(土)午前10時より、中央分析センター共同利用研究室にて行われました。集中法の基本的概念の説明のあと、具体的な操作の説明・実習がありました。

昭和63・64年度センター委員

九州大学中央分析センター委員会委員(昭和63・64年度)

委 員	センター長	教 授	加 藤 昭 夫
	工 学 部 長	〃	高 松 康 生
	大学院総合理工学研究科長	〃	赤 崎 正 則
	理 学 部	〃	岡 崎 篤
	〃	〃	稲 津 孝 彦
	工 学 部	〃	石 橋 信 彦
	〃	〃	林 安 徳
	農 学 部	〃	江 藤 守 総
	〃	〃	箴 島 豊
	医 学 部	〃	関 口 睦 夫
	歯 学 部	〃	太 田 道 雄
	薬 学 部	〃	大 倉 洋 甫

教 養 部	教 授	井 手 悌
大学院総合理工学研究科	"	斎 藤 省 吾
応用力学研究所	"	吉 田 直 亮
機能物質科学研究所	"	小 林 宏
工 学 分 室 長	"	松 尾 拓

九州大学中央分析センター運営委員会委員（昭和63・64年度）

委 員 長	センター長	教 授	加 藤 昭 夫
委 員	工学分室長	"	松 尾 拓
	理 学 部	"	岡 崎 篤
	工 学 部	"	高 木 誠
	農 学 部	"	鹿 島 豊
	薬 学 部	"	大 倉 洋 甫
	大学院総合理工学研究科	"	山 添 昇
	医 学 部	"	関 口 睦 夫
	機能物質科学研究所	"	小 林 宏
	中央分析センター	助教授	坂 下 寛 文

九州大学中央分析センター幹事

幹 事 長	センター長	教 授	加 藤 昭 夫
幹 事	工 学 部	"	高 木 誠
	理 学 部	"	岡 崎 篤
	大学院総合理工学研究科	"	山 添 昇
	"	"	沖 憲 典
	機能物質科学研究所	助教授	森 章
	中央分析センター	"	坂 下 寛 文

九州大学中央分析センター工学分室委員会委員（昭和63・64年度）

委 員 長	分 室 長	教 授	松 尾 拓	5625
工学部委員	(土 木 系)	助教授	牧 角 籠 憲	5190
	(建)	教 授	松 藤 泰 典	5256
	(電 気 系)	助教授	松 下 照 男	5365
	(機 械 系)	"	村 瀬 英 一	5466
	(化 機)	"	岩 井 芳 夫	5562
	(応)	教 授	谷 口 宏	5609

工学部委員	(合)	助教授	松 田 義 尚	5631
	(資 源)	"	井 沢 英 二	5676
	(冶)	"	福 島 久 哲	5701
	(鉄 冶)	教 授	林 安 徳	5730
	(造 ・ 航)	助教授	豊 貞 雅 宏	5762
	(原)	"	杉 崎 昌 和	5824
	(理)	教 授	高見沢 徹一郎	5887
理学部委員	地 質 学	助教授	青 木 義 和	4312
	生 物 学	"	太和田 勝 久	4429
農学部委員	農芸化学	教 授	江 藤 守 総	6203
	食料化学工学	"	筈 島 豊	6386
中央分析センター運営委員会工学部委員		"	高 木 誠	5645

九州大学中央分析センター工学分室幹事 (昭和 63 ・ 64 年度)

幹 事 長	分 室 長	教 授	松 尾 拓	5625
	(工 分)	"	石 橋 信 彦	5620
	(応)	"	谷 口 宏	5609
	(")	"	梶 山 千 里	5601
	(合)	助教授	松 田 義 尚	5631
	(鉄 冶)	教 授	林 安 徳	5730
	中央分析センター幹事			
	(合)	教 授	高 木 誠	5645

～～～ お 知 ら せ ～～～

超伝導核磁気共鳴装置の測定申し込みについて

超伝導高分解能フーリエ変換核磁気共鳴装置が中央分析センター(筑紫地区)〔日本電子製 JNM - GSX500, 500MHz〕と中央分析センター工学分室(箱崎地区)〔日本電子製 JNM - GSX400, 400 MHz〕とに設置されました。以下の要領で依頼測定を開始します。

(依頼測定はセンターでは7月1日、分室では6月13日より開始します。)

1. ルーチンの測定

	中央分析センター(筑紫地区)	工 学 分 室(箱崎地区)
装置	JNM - GSX500, 500MHz	JNM - GSX400, 400MHz
測定日	毎週 火、水曜日	毎週 火、水、木、金曜日
測定核種	¹ H : 通常測定(スペクトル測定、積分曲線、簡単なデカップリング測定) ¹³ C : 完全デカップリングのみ、	
試料の調整	依頼者が行う。 5mm 管(管底より 40mm 以上) 10mm 管(管底より 36mm 以上)	
測定管	5mm 管(Wilmad 社製 528pp または 507pp) 10mm 管(Wilmad 社製 513 - 7pp または 513 - 5pp) ともに日電子サービス(電話 411 - 2381)で販売。	
測定溶媒	CDCl ₃ 、C ₆ D ₆ 、D ₂ O、CD ₃ OD、 CD ₃ COCD ₃ 、CD ₃ SOCD ₃	
料金	7月に正式決定の予定。	
測定依頼方法	測定申し込み書に NMR スペクトル(270、100、F T90MHzのもの)を添えて、前週火曜日までにセンター事務室(筑紫地区内線 237)に届ける。 試料は測定日の前日までに届ける。	常時、工学分室にて受付(申し込み書持参内線 5973)。依頼については測定者と打ち合わせの上、試料に添えて 60 ~ 100MHz の NMR スペクトルを測定時に持参のこと。
その他	(1)腐食性、毒性、悪臭の試料は密閉する。 (2)1H デカップリング希望の場合は、照射位置を指定する。 (3)上記指定以外の測定管を使用し、測定中に破損があった場合は、修理調整に要する測定費用は全て負担して頂きます。 (4)測定依頼者の提出した試料が不可抗力によって損害を受けた場合は、賠償はいたしません。 (5)標準濃度は H 測定では、分子量 200 位 2mg/0.6ml、C 測定では 20mg/ml が適当です。また適当な内部標準を含むものとします。内部標準濃度は、試料濃度を考慮して調製下さい。上記標準濃度の場合は TMS0.1mg/ml が適当です。	

2. 高度の測定

生体物質、タンパク質、天然物質、2D などの高度の測定については、研究者の方がオペレーターと一緒に測定を行うこととなります。料金は別途定めます。

4月1日に渡辺美登里助手が、川畑祐司助手(工学部へ配置換)の後任として着任いたしました。よろしくお願ひ致します。