

# 中央分析センター報告

— 第 5 号 —

REPORT

OF

THE CENTER OF ADVANCED INSTRUMENTAL ANALYSIS

KYUSHU UNIVERSITY

NUMBER 5

1987

九州大学  
中央分析センター

# 目 次

## 機器分析学の進歩

ヘッドスペースガス分析法によるコーヒー香気の評価	島 豊	3
ラングミュア膜の構造と機能発見	斎 藤 省 吾	5

## 研究報告

1. ヘキサン・ヘプタン・イソオクタンの電子衝撃発光スペクトル	小河 吉	川 済 留	楨 一郎	6
2. 電解水素吸収による炭素鋼の損傷	羽 林	木 秀 安	博 俊 史	樹 徳
3. プラスチックフィルムに対する香気成分の吸着関係 因子測定法	松 下 篠	井 田 島	利 満 郎	哉 豊
4. 2-メチル-2-アルケン-1-オール構造のヒドロキシンメチル基の <sup>1</sup> H-NMR化学シフトについて	加 竹 岩	藤 下 別	修 久	雄 齊 克
5. 高感度2波長多光子イオン化検出装置の開発と溶液試料への応用	山 田	山 田		淳
6. 齒牙エナメル質のフッ素とりこみに及ぼすレーザー照射の影響	田 森	笠 岡 篤	祥 俊 子	夫
7. オンラインポストカラム蛍光-高速液体クロマトグラフィーによるラット脳組織中エンケファリネースA及びBの活性測定	大 甲 大	野 斐 倉	正 雅 洋	博 亮 甫
8. 酸化物超伝導体 BaPb <sub>1-x</sub> BixO <sub>3</sub> における一次構造相転移とスケーリング則	堀 深 間	江 見 瀬	雄 正	二 武 一
9. K <sub>2</sub> ZnCl <sub>4</sub> と[N(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> CuCl <sub>4</sub> の整合・不整合相転移	町 岡 小 須	田 崎 林 原	光 正	男 篤 正 彦
10. KMnF <sub>3</sub> の186K構造相転移の熱膨張係数と自発歪み	坂 大 岡	下 濱崎	寛 順	文 彦 篤
11. CdSe蒸着膜の結晶成長および光導電特性へ及ぼす熱処理の影響	坂 西	下 山	寛 宣	文 昭
中央分析センター機器の利用状況(その5)				79
A. エスカ・スキヤンニングオージェ表面分析装置(筑紫地区)				
B. 蛍光X線分析装置(筑紫地区)				
C. 集中法粉末X線回折計(筑紫地区)				
D. 4軸型自動X線回折計(筑紫地区)				
E. フーリエ変換赤外分光光度計(箱崎地区)				
センター業務記録				85

中央分析センター講演会（第5回）が筑紫農業大学農学部 篠島豊教授（農学部）と斎藤省吾教授（総理工）を講師として迎え、昭和62年12月10日筑紫地区共通管理棟大会議室において午後3時30分より開催されました。この講演要旨を以下に掲載いたします。

## ヘッドスペースガス分析法によるコーヒー 香気の評価

九州大学農学部 篠島 豊

日 時 限 定 するこ とが可 能にな る  
を お こ な せ

食品を“健康を維持し、健全な生活を営み、同時に健全な子孫を残すに必要不可欠な物料”と定義すると、食品の具備すべき特性、即ち品質は栄養性とおいしさ（嗜好性）そして安全性によって評価される。安全性については今更論ずる必要はない。栄養性とおいしさは本来表裏一体をなすものであるが、前者が栄養素の種類と含量によって客観的に評価されるのに対し、おいしさは色、味、香り、感触など官能によって主観的に評価される点において根本的に異なる。飽食の時代にあって、毎日の食事を食物と料理に区別するとすれば前者は栄養性に、後者はおいしさに重点を置くといえよう。

おいしさを支える各因子の中で色と感触は機器分析データによってほぼ評価し得るようになり、味も甘味、酸味、塩味といった単独な味については或る程度までは分析値との対比が可能になっている。しかしながら、香りに関しては今日なお模索の段階が続いている。それは、(1) GC (FID) の感度が $> 1 \text{ ppb}$ に対し、閾値（においとして感知可能な最低濃度）は $10 \text{ ppb}$ と大差がある。(2) 香り関連物質は1つの食品に対して数十～数百種にも及び、総濃度でも $< 100 \text{ ppm}$ と微量である。(3) 各成分は極めて不安定であり、かつ低沸点物から高沸点物まで連続的に分布している。(4) 香りの性質は各成分の種類と相対濃度によって大きく変化する。(5) 香りの強さは濃度に依存するが、各成分の閾値には、エーテル $1 \text{ ppm}$ 、メルカプタン $10 \text{ ppb}$ と大差がある。(6) 1つの食品の香りの特徴や違いを表現する言葉が5～6種と少ない。(7) 香りの評価が熟練した専門家により絶対的に行われる。などに起因している。

食品を嗅いだときの香りを aroma、口に含んだときの風味を flavor と区別すると、香り

は食品のヘッドスペース（上面空間）中に揮発して来た成分ガスによってもたらされる。従って、ヘッドスペースガスを試料とする分析法は香りの官能的評価に直接対応し得る手法といえよう。

コーヒーの香りに関係する成分は大変多く、600種近くが報告されている。しかしながら、ロブスタ種の異臭をもつ重い香りとアラビカ種の軽やかな豊醇さ、“貴婦人のような”モカと“甘く圓やかな”コロンビアの違いに直接結びつく成分はない。豆の種類による香りの違いは何処から生まれるのであろうか。ローストの違いは貴婦人の魅力をどのように変えるのであろうか。ブレンドはどのような粋おいと魅力を生むのであろうか。

# ラングミュア膜の構造と機能発現

九州大学総合理工学研究科 斎藤省吾

有機分子の機能を活かして光・電子機能材料をつくり上げるには、固体中の分子凝集構造をコントロールして機能発現の最適化をはからなければならない。夢の提案である分子的回路や分子的デバイスは、きわめて厳密な分子配列を実現することができて、はじめて概念の正当性と適用制限をチェックすることが可能になる。

有機薄膜を対象にするならば、ラングミュア～プロジェクト（LB）膜は機能性分子の配列を規制するための有力な手段である。この場合の研究展開のステップは以下の通りである。

・膜構成分子の設計と合成

・いろいろなタイプのLB膜累積を行う装置の開発

・累積膜中の分子配列の評価

・累積膜の機能評価

ステアリン酸のような単純な両親媒性分子でなく、機能発現を期待する原子団を含む分子の累積は必ずしも容易なことではなく、膜中の分子配列は慎重に決定しなければならない。中央分析センター機器はここに有効に活用されている。われわれが現在関心を持っている薄膜の機能を次表にまとめる。

機能	LB膜の利点
光 → 電気（光電効果）	高い電子移動度をもつ場の作製
（焦電効果）	p-n接合薄膜 大きな自発分極をもつ場の作製
電気 → 光（電界発光） （非線形導電性）	色素分子のJ会合体の実現 高い耐電圧をもつ場の作製
光 → 光（非線形光学効果）	反転対称中心をもたない場の作製
光 → 色（可逆感光性）	分子の光反応性、熱反応性の制御

# ヘキサン・ヘプタン・イソオクタンの 電子衝撃発光スペクトル

九州大学総合理工学研究科

小川禎一郎、河渕 博文、吉留 俊史

Emission Spectra of Hexane, Heptane and  
Isooctane by Controlled Electron Impact

Teiichiro Ogawa, Hirofumi Kawazumi  
and Toshifumi Yoshidome

Graduate School of Engineering Sciences,  
Kyushu University

## 1. 序

脂肪族炭化水素の蛍光は 180 – 250 nm 付近に見られるが強度が非常に弱く、その蛍光量子収量は  $10^{-3}$  –  $10^{-4}$  程度、蛍光寿命は  $10^{-9}$  s 程度である。<sup>1)</sup> このように蛍光が弱いため、脂肪族炭化水素の分光学的研究は少ない。

電子は分光の光学許容励起状態のほか光学禁制励起状態をも効率よく励起することができる。<sup>2)</sup> 芳香族分子はその分子自身の励起状態からの特有の電子衝撃発光スペクトルを示す。<sup>3)</sup> ベンゼンのスペクトルの振動構造には光学禁制の 0 – 0 遷移が強く現れており電子による分子の励起には特異性があることが示された。<sup>4)</sup> また、シクロヘキサンやデカリンなどの環状炭化水素も弱いながら電子衝撃により幅広い発光スペクトルを示すことが最近報告された。<sup>5)</sup>

本報告では脂肪族の直鎖炭化水素などを電子で励起したと見られる発光スペクトルについて報告する。

## 2. 実験

測定装置は電子分子衝突室と高感度発光計測装置からなる。装置の略図を Fig. 1 に示す。衝突室はステンレススチール製で液体窒素トラップ付きの 4" の油圧散ポンプで排気し、測定中で  $10^{-3}$  Pa 程度の真空である。タンクステンフィラメントからの熱電子は電子レンズで収束させ、衝突領域をへてファラデーカップでモニターされる。試料ガスはマルチチャンネ

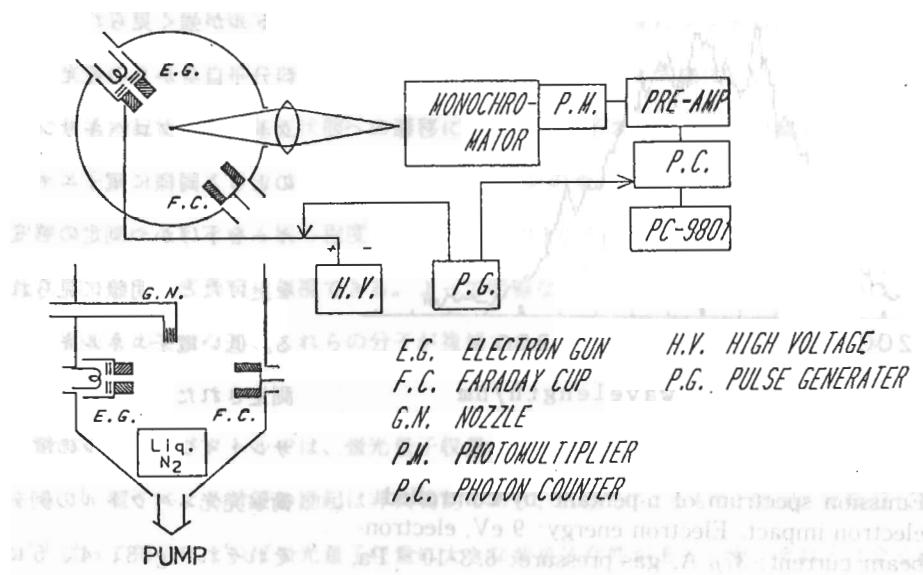


Fig. 1 Schematic diagram of the apparatus.

Side view of the collisions chamber is shown in bottom left.

ルノズルより噴出させられ、そこで電子ビームと衝突し励起される。

衝突領域の発光スペクトルは石英窓をとおして SPEX 1670 型分光器（回折格子 1200 本、

ブレーズ 300 nm）により光電

測光され、光子計数された。装

置は NEC PC8800 マイクロ

コンピュータにより制御された。

標準重水素ランプを測光して

えられた分光計測部分の感度曲

線を Fig. 2 に示す。実測スペク

トルをこの縦軸で割れば較正さ

れたスペクトルとなる。

Fig. 2 Wavelength response of the optical system.

### 3. 結果と考察

脂肪族炭化水素分子を数十 eV 以上 の電子エネルギーで電子衝撃するとシクロヘキサンの場合<sup>5)</sup>と同様に励起水素原子からのバルマー線や CH・C<sub>2</sub> などのフラグメント種の発光スペ

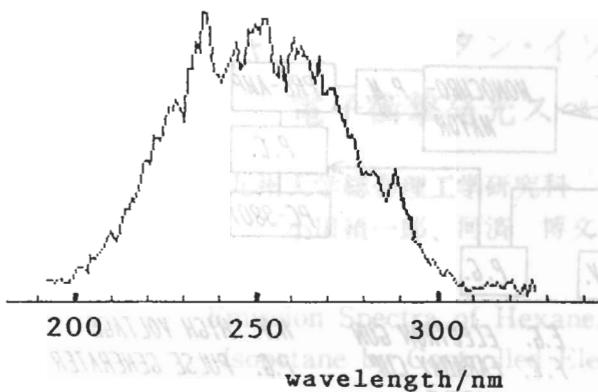


Fig. 3

Emission spectrum of n-pentane by controlled electron impact. Electron energy: 9 eV, electron-beam current:  $37\mu\text{A}$ , gas pressure:  $6.3 \cdot 10^{-3}\text{ Pa}$ , optical resolution: 5 nm.

クトルが強く見られる。試料分子自身からの発光スペクトルはシクロヘキサン等のときと同様に電子エネルギーを下げかつ測定の感度を上げたとき明瞭に見られる。低い電子エネルギーで測定されたペンタン・ヘキサン・イソオクタンの電子衝撃発光スペクトルの例をそれぞれFig. 3、4、5に示す。測定のさいの光学的分解能は5 nmである。若干見られる構造は少し現れてきたフラグメント種によるものかも知れない。

この三つの分子について、測定のさいの電子ビーム電流と試料ガス圧を掛けたものの積がほぼ一定 (1.0 : 0.8 : 1.05) であるので、

Fig. 3 - 5 のスペクトルの大きさの比はほぼこれら三分子の電子励起による発光強度の比になっている。

これらのバンドはいずれもピークが250 nm付近にあり、液相の光励起によるものと波長領域がほぼ一致

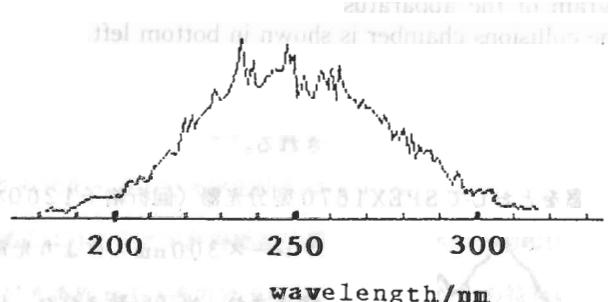


Fig. 4 Emission spectrum of n-hexane by controlled electron impact. Electron energy: 17 eV, electron-beam current:  $70\mu\text{A}$ , gas pressure:  $2.7 \cdot 10^{-3}\text{ Pa}$ , optical resolution: 5 nm.

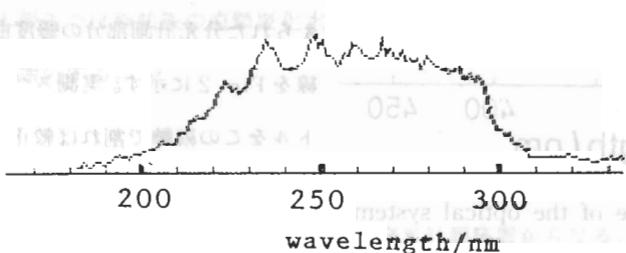


Fig. 5 Emission spectrum of iso-octane by controlled electron impact. Electron energy: 17 eV, electron-beam current:  $76\mu\text{A}$ , gas pressure:  $3.2 \cdot 10^{-3}\text{ Pa}$ , optical resolution: 5 nm.

している。装置の分光感度を補正すると図のピークは短波長側にシフトし、発光ピーク位置も一致する。よってこれらの発光バンドは、純液体の場合<sup>1)</sup>と同様に、いずれもそれぞれの分子の最低励起状態から基底状態への遷移にもとづく発光スペクトルに帰属できる。

n-ペンタンの蛍光寿命は0.3 ns、n-ヘキサンの蛍光寿命は2.0 nsと報告され<sup>1)</sup>ており、イソオクタンのそれも同じ程度とすると、圧力 $10^{-3}$  pa程度で測定が行われているので、励起状態での分子間衝突は無視できる。よって明確な振動構造が見られなかったのは、衝突緩和によるものではなく、これらの分子が複雑で多くの振動構造が重なりあったためと考えられる。

純液体の蛍光スペクトルでは、蛍光量子収量が短波長にいくほど小さくなることが知られている。<sup>1)</sup> 電子による分子の励起は非共鳴的であり、白色光によるものと原理的に類似している。<sup>6)</sup> 従って電子によれば蛍光量子収量に大きな波長依存性があつても、それとは全く関係なく効率よく励起することができる。

#### 4. 結論

このように、電子で励起する方法によれば脂肪族炭化水素のように蛍光量子収量の小さい分子でも比較的容易に励起し、その発光スペクトルを観測することができる。新しい高感度な計測法を発展させることは、いろいろな試料を効率的に分析する方法の基礎として重要であり、ここにも電子による分子の励起ダイナミクス研究の意義がある。

#### 参考文献

- 1) F. Hirayama, S. Lipsky, J. Chem. Phys. **51**, 3617 (1969); W. Rothman, F. Hirayama, S. Lipsky, ibid. **58**, 1300 (1973).
- 2) T. Ogawa, Eng. Sci. Repts. Kyushu Univ. **7**, 231 (1986).
- 3) T. Ogawa, N. Yamami, M. Tsuji, Y. Nishimura, Bull. Chem. Soc. Jpn. **54**, 1203 (1981).
- 4) H. Kawazumi, T. Oomori, N. Yamami, T. Ogawa, Chem. Phys. Lett. **106**, 351 (1984).
- 5) H. Kawazumi, T. Uchida, T. Ogawa, Bull. Chem. Soc. Jpn. **58**, 58 (1985).
- 6) R. L. Platzman, Vortex **23**, 372 (1962).

置ひ

めほ

## 電解水素吸収による炭素鋼の損傷

九州大学工学部 羽木 秀樹, 林 安徳

Damage of Carbon Steels by Cathodic Hydrogen Charging

Hideki Hagi, and Yasunori Hayashi

Faculty of Engineering, Kyushu University

### 1. 緒 言

水素によって伸びや絞りなどの機械的性質が著しく劣化するいわゆる水素脆性は、とくに各種の鉄鋼材料において工業的に大きな問題となっている。鉄鋼材料中の水素の挙動は、拡散係数、固溶量として近年多くのデータが蓄積されつつあり、種々の格子欠陥の水素に対するトラップ（捕捉）作用によって、低温での水素の拡散係数は高温からの外挿値よりも小さく、水素固溶量はその外挿値よりも大きくなることが知られている<sup>1)</sup>。つまり鋼材中の水素濃度は均一ではなく、格子欠陥の内部あるいはその近傍で高濃度になっている。水素の挙動に影響を与える格子欠陥としてこれまでに報告されているものには、析出物界面、転位などがある<sup>1)</sup>。

一方、多量の水素を鉄鋼材料中に導入すると、鋼材内部にクラックが発生すること（水素損傷）が知られている<sup>2)</sup>。クラックの発生と成長は鋼材の機械的性質を劣化することになるので、水素吸収に伴うクラックの発生を調べることは水素脆性の機構の解明のためにも重要なことである。

そこで本研究では、鉄鋼材料の基本的鋼種である炭素鋼における水素損傷と固溶水素の挙動について調べることとした。また水素吸収に伴うクラックの発生場所と固溶水素濃度の分布とに対する析出物の形状の影響を調べるために、熱処理温度を変えたフェライト／パーライト組織とセメントタイト球状化組織の異なる炭素鋼を試料とした。このような炭素鋼試料にカソード電解法で多量の水素を吸収させて、水素吸収に伴って発生するクラックを観

微鏡観察するとともに、固溶水素量をグリセリン置換法と高温抽出法によって測定し、試料組織と固溶水素の分布との関係を調べた。

## 2. 実験方法

0.1% C、0.3% C、0.6% C の 3 種類の炭素鋼を冷間圧延（約 0.5 mm）－成形後、973 K で 28.8 ks または 1223 K で 3.6 ks 真空焼鈍し、その後炉冷した。973 K と 1223 K の熱処理によって、セメンタイト球状化組織とフェライト／パーライト組織の試料とした。

試料に水素を吸収させる方法には、カソード電解法を用いた。電解液には、水素吸収促進剤としての  $\text{NaAsO}_2$  ( $10 \text{ g/m}^3$ ) を含む  $\text{CH}_3\text{OH}$  (69.8 vol %) +  $\text{H}_2\text{O}$  (27.8 vol %) +  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (2.4 vol %) 溶液を用い、カソード電流密度は  $100 \text{ A/m}^2$  とした。

試料の組織とクラックの観察は走査型電子顕微鏡を用いて行なった。水素を吸収させた後試料表面を適当にエメリー研磨、バフ研磨し、その後ピクルールでエッチングした。

水素を含む試料から放出される水素量の測定には、グリセリン置換法と高温抽出法を用いた。すなわちグリセリン置換法では、カソード分極によって水素を吸収させた後できるだけ早く試料をグリセリン中に投入し、室温（280 K～300 K）で約 600 ks 放置後放出された水素ガスの体積を測定した。高温抽出法では、水素を吸収させた後 323 K で約 170 ks 大気中に放置した試料を  $0.083 \text{ K/s}$  の昇温速度で加熱して、放出される水素を質量分析型真空計で検出した。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 水素吸収に伴うクラックの発生

水素吸収に伴って炭素鋼試料中に発生したクラックの観察結果の一例を Photo. 1 に示す。この写真からわかるように、外部応力を付加しない状態で水素を吸収させたフェライト／パーライト組織の炭素鋼試料では、パーライト中またはその近傍でクラックが発生する。このクラックの発生場所は、試料中の炭素量によって変化しない。セメンタイト球状化組織の試料では、フェライト／パーライト組織の試料に比べてクラックの数は極めて少なく、その発生場所はフェライト粒内であった。

試料の降伏応力以下の種々の外部応力を付加しながら水素を吸収させた場合でも、クラックの発生場所は外部応力を付加しない場合と変わらなかった。

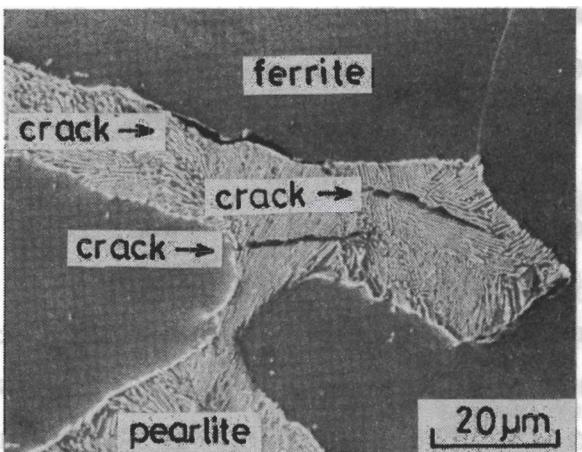


Photo. 1 Scanning electron micrograph showing hydrogen-induced cracks in 0.1% carbon steel with ferrite-pearlite structure.

化組織の試料では明らかでないが、フェライト／パーライト組織の試料ではクラックの発生に対して、パーライト／フェライト界面またはパーライト中のフェライト／セメンタイト界面が大きな影響を持っていることがわかる。さらに、外部応力を付加しなくともクラックが発生し、試料が塑性変形を起こすということは、水素吸収に伴って降伏応力以上の応力が発生することを意味する。

これまで、水素の拡散係数の測定結果やトリチウムオートラジオグラフィーの結果などから、種々の界面は水素に対する有力なトラップ位置であることがわかっている<sup>1)</sup>。またカソード電解法で導入される固溶水素と平衡する水素ガスの圧力によって、鉄鋼材料が塑性変形を起こす可能性も充分にある<sup>3)</sup>。このような従来の報告を考慮すると、本実験のフェライト／パーライト組織の試料で認められたクラックは、界面に偏析した固溶水素が水素ガスとして析出し、降伏応力以上の大きな応力が発生することに起因すると推測される。そしてクラックの発生に対する外部応力の効果は小さく、水素析出によって発生する応力が支配的な影響を持つものと思われる。さらに界面と同様に水素に対して有力なトラップ位置であると従来報告されている転位は、クラックの発生場所に対してはあまり大きな影響を持たないことになる。

歪を与えた後、外部応力を付加しない状態で水素を吸収させた試料においても、前述のクラックの発生場所は変化しなかった。  
このようにクラックの発生場所は試料組織の影響を強く受けるが、外部応力の付加と予歪の効果はあまりないと見える。

また、セメンタイト球状

### 3.2 炭素鋼中の水素の固溶状態

約 10 ks カソード分極して水素を吸収させた後、室温に放置すると、水素が放出され、約 600 ks で水素の放出は認められなくなった。この放出された水素量をグリセリン置換法によって測定した。各種の炭素鋼試料におけるこの測定値を Fig.1 に示す。水素放出量は炭素

量に対して複雑な依存性を示しており、炭素量の増大すなわち界面の面積の増大とは単純に関係づけられない。

グリセリン置換法によって水素放出量を測定した後の試料を、高温加熱に基づく固溶水素量の測定装置（九州大学分析センター）によって水素分析しても、その装置の測定精度（数 mass - ppm）では残存水素を検出できなかった。つまりカソード電解法で試料中に導入された水素の大部分は、室温で放出される程度の比較的小さな結合エネルギーを持つ格子欠陥にトラップされた水素である。

しかしながら従来の報告<sup>4)</sup>によれば、室温時効ではほとんど試料から放出されない水素の存在も予想されるので、その

測定装置よりも水素の検出感度の良い方法によって水素分析を行なった。すなわち水素を含む試料を真空容器中に入れ、真空ポンプで排気しながら試料を一定の昇温速度で加熱し、放出される水素の量の変化を質量分析型真空計の圧力変化として測定する。この方法では放出水素量の絶対値はわからないが、放出水素が高感度で検出できる。また結合エネルギーの大きな格子欠陥にトラップされた水素は高温で放出されるので、放出水素量の温度スペクトルから各種格子欠陥と水素との結合エネルギーが議論できる。

この方法（高温抽出法）によって測定した放出水素量の温度スペクトルの一例を Fig.2 に示す。フェライト／パーライト組織の 0.1 % 炭素鋼試料では 400 K 付近にピークが現われ、0.6 % 炭素鋼試料ではそのピークが小さくなる。セメンタイト球状化組織の試料ではピーク

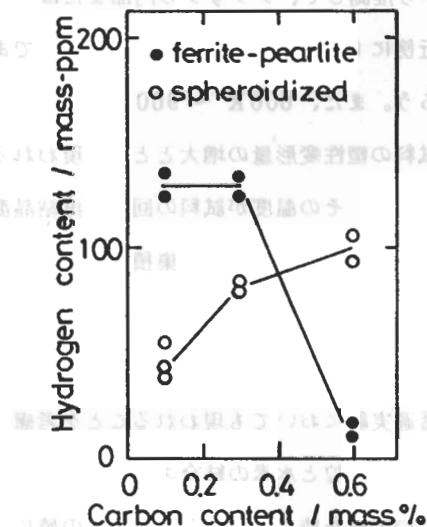


Fig. 1 The content of hydrogen gas evolved from various carbon steels at room temperature.

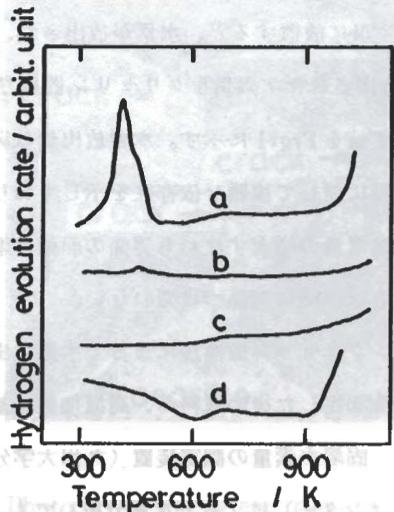


Fig. 2 Hydrogen evolution curves for 0.1% C steel with ferrite-pearlite structure (a), 0.6% C steel with ferrite-pearlite structure (b), 0.1% C steel with spheroidized structure (c), and 30% pre-strained 0.1% C steel with ferrite-pearlite structure (d).

は認められない。また予張（30 %の引張変形）を与えた試料では、600 K - 900 K にプロードで小さなピークが現われる。400 K のピークは、水素吸収に伴うクラックの発生が顕著な試料ほど大きくなることから推測して、クラックの内部またはその近傍にトラップされた水素によるものであろう。また、600 K ~ 900 K のピークは、試料の塑性変形量の増大とともに現われることと、その温度が試料の回復、再結晶温度と一致することから、集積した転位にトラップされた水素に起因するものであろう。さらに転位のトラップ効果は室温での水素透過実験においても現われることを考慮すれば、転位と水素の結合エネルギーはある1つの値を持つのではなくて、その値にはある幅が存在するものと推測される。

水素吸収に伴って発生するクラックは、界面に偏析した固溶水素の析出に起因すると前に述べたが、これらの水素分析実験からは界面での水素濃度と結合エネルギーの値を求められなかった。

#### 4. 結論

水素吸収に伴って炭素鋼中に発生するクラックは、試料の組織とくに種々の界面の影響を強く受けることと、カソード電解法で導入された水素の大部分は比較的結合エネルギーの小さな格子欠陥にトラップされることがわかった。しかしクラックの発生の原因となる水素の固溶状態については現在のところ不明であり、今後の研究が必要である。

## 参考文献

- 1) R. A. Oriani: Acta Met., 18 (1970), 147.
- 2) 羽木秀樹, 浅野 滋, 大谷南海男: 名古屋工業大学学報, 26 (1974), 273.
- 3) 羽木秀樹, 林 安徳, 大谷南海男: 日本金属学会誌, 42 (1978), 124.
- 4) T. Takeda: Supple. to Trans. JIM, 21 (1980), 237.

## 第 1 回 豊 誠道

Mesuring Method of Some Solubility  
溶度測定装置の構成と各部の機能をFig. 1 に示す。  
Factors of Alloys Combinations to Plastic Pipe  
アルミニウム合金の塑性管への溶解度測定装置を構成する必要があることから、ガスクロマトグラフ(標準)  
Temperature Meter, Miniature Spindles and Yarns-Oscillators  
温度計, ミニチュアスピンドル, シンスルヤーン振動子  
Electrode Assembly for Kyno-type Filter Papers  
ケイノー型フィルタペーパー用電極組合せ

## 言 1. 計 品

本研究は、融解度測定装置の構成と各部の機能を示す。また、各部の構成とその作用について述べる。試験用アルミニウム合金の溶解度測定装置の構成と各部の機能を示す。また、各部の構成とその作用について述べる。

本研究は、融解度測定装置の構成と各部の機能を示す。また、各部の構成とその作用について述べる。試験用アルミニウム合金の溶解度測定装置の構成と各部の機能を示す。また、各部の構成とその作用について述べる。

本研究は、融解度測定装置の構成と各部の機能を示す。また、各部の構成とその作用について述べる。

試験用アルミニウム合金の溶解度測定装置の構成と各部の機能を示す。

1. NV<sub>2</sub>; flow control valve, V, three

2. FID<sub>2</sub>; flame ionization detector

# プラスチックフィルムに対する香氣成分 の収着関係因子測定法

九州大学農学部 松井 利郎・下田 満哉・  
筒島 豊

Measuring Method of some Sorption  
Factors of Aroma Compounds to Plastic Film

Toshiro Matsui, Mitsuya Shimoda and Yutaka Osajima

Faculty of Agriculture, Kyushu University

## § 1. 緒 言

液体食品の容器として最近急激な普及を遂げた紙容器、パウチ等のいわゆる軟包装容器では、その内張り（内面材）として、各種のプラスチックフィルムが使用されている。しかしながら、食品は内面フィルムと直接に、しかも長期にわたって接触することからこの間に香氣成分の内面フィルムへの溶解（収着）がおこる。<sup>1)</sup> 一般的に、食品フレーバーは特定のにおい成分によってもたらされるのではなく、その食品に含まれる多種類のにおい成分の微妙なバランス（量比）が正常に保たれることにより、はじめて発現される。<sup>2)</sup> 従って、内面フィルムへの香氣成分の収着はそのバランスを崩し、<sup>3)</sup> 食品香氣の変質、すなわち劣化を引き起こす。

食品衛生法<sup>4)</sup>により、内面材として使用可能なプラスチックフィルムとして10種類が許可されているが、加工性に及ぼす最も重要な因子であるヒートシール性の難易により、最内面フィルムとしてはポリオレフィン系樹脂、すなわちポリエチレン並びにポリプロピレンが多用されている。

本研究では、先ずガスクロマトグラフを利用した香氣成分の透過実験法を考案し、香氣成分のポリエチレンフィルムへの収着挙動を明らかにすることを試みた。

## § 2. 実験

出典の煙毒実験・香氣・透達

### (1) フィルム

厚さのみが異なる中密度ポリエチレン (MDPE,  $\rho = 0.9367 \text{ g/cm}^3$ , 昭和電工製) フィルムを用い、フィルム厚は膜厚計 (Peacock G-6 No. 8 尾崎製作所製) により、 $\mu\text{m}$  オーダーまで正確に測定した。

### (2) 装置及び方法

新たに考案した気相系における香気成分の透過度測定装置を Fig. 1 に示した。ガラス製透過セルは正確に温度制御する必要があることから、ガスクロマトグラフ (島津 GC-8 A) のオープン内に配置し、フィルムをその透過セルで挟みクランプで固定した。なお、透過係数が  $1 \times 10^4 \mu\text{g/sec} \cdot \text{cm} \cdot \text{mmHg}$  以下のときはフィルム面積  $3.8 \text{ cm}^2$ 、セル容量  $3.0 \text{ cm}^3$  のものを、透過係数がそれ以上のときは各々  $0.78 \text{ cm}^2$ 、 $0.8 \text{ cm}^3$  のセルを用いた。

測定は先ず、上流側より一定蒸気圧の香気成分を含む窒素ガス流を直接 FID<sub>1</sub> へ導入し、その蒸気圧 ( $P_{i1}$ ) をモニターした。次に、バルブ (V) を回転させることによりその窒素ガス流を上流側透過セル内に送り込み、フィルムに溶解、拡散し、下流側へ透過してきた香気成分をキャリヤガスで FID<sub>2</sub> へ導き連続的にモニターした。なお下流側では、窒素ガスをフィルム面に吹き付けることにより、下流側フィルム面での香気成分濃度が常に 0 となるよう流量を調節した。実験は上流側の流量を  $30 \sim 60 \text{ ml/min}$ 、下流側の流量を  $30 \text{ ml/min}$  とし、透過セル部温度  $25^\circ\text{C}$  定温下で行なった。

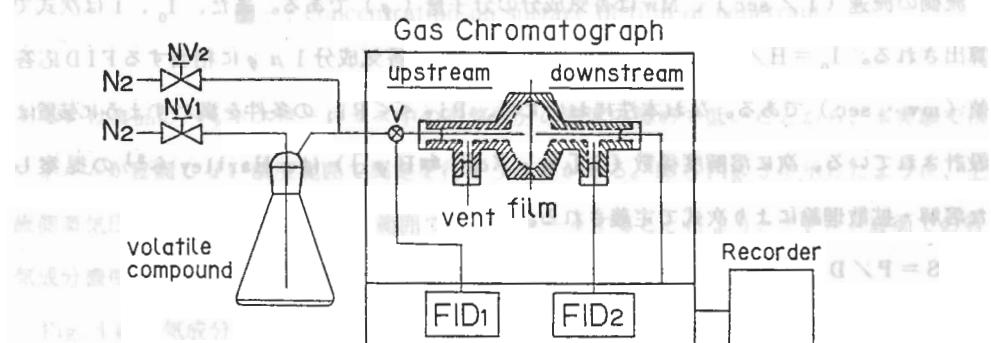


Fig. 1 Diagram of the measuring system for permeation experiment  
NV<sub>1</sub>, NV<sub>2</sub>; flow control valve, V; three-way valve,  
FID<sub>1</sub>, FID<sub>2</sub>; flame ionization detector.

### (3) 拡散・透過・溶解度係数の算出

本法により得られる微分透過曲線を Fig. 2 に示した。拡散係数 ( $D [cm^2/sec]$ ) は、フィルムが均一でかつ下流側の濃度を 0 とみなし得る場合に次式により算出される。

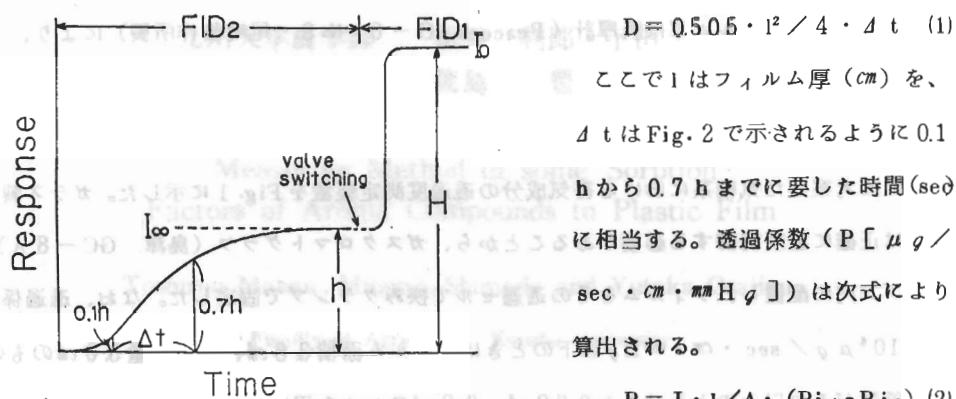


Fig. 2 Typical differential permeation curve of volatile compound obtained by FID.

ここで  $I$  は、定常状態になったときの下流側の窒素気流中の香気成分の流量 ( $\mu g/sec$ )、 $A$  はフィルム面積 ( $cm^2$ ) を示す。蒸気圧 ( $mmHg$ )  $P_{i1}$ 、 $P_{i2}$  は次式により算出された。

$$P_{i1} = I_0 \cdot R \cdot T / (M_w \cdot V_1) \times 760 \times 10^6 \quad (3)$$

$$P_{i2} = I \cdot R \cdot T / (M_w \cdot V_2) \times 760 \times 10^6 \quad (4)$$

ここで  $R$  は気体定数 ( $1 \cdot atm \cdot deg$ )、 $T$  は絶対温度 (K)、 $V_1$ 、 $V_2$  は各々上流側、下流側の流速 ( $1/sec$ )、 $M_w$  は香気成分の分子量 ( $g$ ) である。また、 $I_0$ 、 $I$  は次式で算出される。 $I_0 = H/k$  (5)、 $I = h/k$  (6)  $k$  は香気成分  $1 \mu g$  に相当する FID 応答値 ( $mv \cdot sec$ ) である。なお本法においては、 $P_{i2} \ll P_{i1}$  の条件を満たすように装置は設計されている。次に溶解度係数 ( $S [\mu g/cm \cdot mmHg]$ ) は、Hartley ら<sup>5)</sup> の提案した溶解・拡散理論により次式で定義される。

$$S = P / D \quad (7)$$

### § 3. 結果及び考察

本法は等圧法による透過度測定装置であり、両セルともにはば大気圧であるため、セルの接合部からの香気成分の漏れを最小限に抑えることができるばかりでなく、フィルムの支持も何等必要としなかった。また、測定時間も数分から数 10 分とかなり迅速であった。食品中

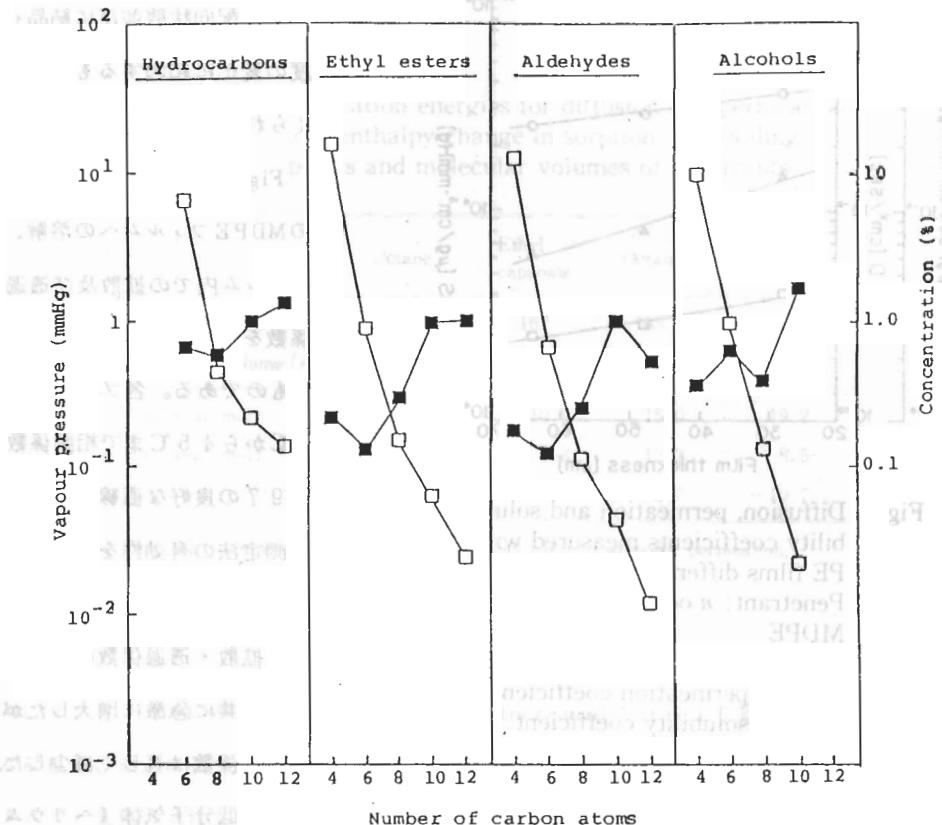


Fig. 3 Vapor pressure in upstream and concentration of penetrant on surface of film in each experiment

—□—; Vapor pressure

—■—; concentration on surface of film of penetrant.

あるいは食品のヘッドスペースガス中の香気成分の濃度は極めて低いことから、本実験ではフィルムが膨潤しない濃度範囲で測定を行なう必要がある。即ちFig. 3に示したように、上流側蒸気圧を $10^{-2} \sim 10^1 \text{ mmHg}$ の範囲でコントロールすることにより、フィルム表面での香気成分濃度が $0.1 \sim 1.0\% (\text{V/V})$ の範囲で実験を行なった。

Fig. 4に香気成分（ペネトラン）としてn-オクタナールを用いたときの溶解（吸着）、拡散及び透過に及ぼすフィルム厚の影響を示した。各フィルムは、同一ロッドのポリエチレンを原料として成形されていることから、各係数値はフィルム厚に影響されず一定の値となることが予測されるが、拡散・透過・溶解度係数はいずれもフィルム厚の増加に伴い若干減少した。これは、成形過程での延伸率及び冷却速度の違いによるフィルム物性の変化、即ち

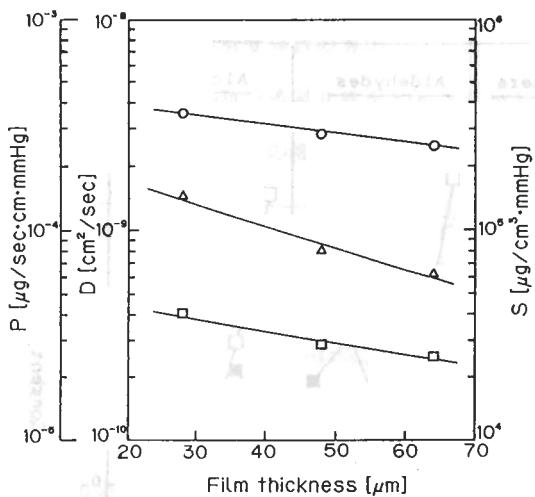


Fig. 4 Diffusion, permeation and solubility coefficients measured with PE films different in thickness  
Penetrant; *n*-octanal, polymer; MDPE  
 —○—; diffusion coefficient,  
 —●—; permeation coefficient,  
 —●—; solubility coefficient.

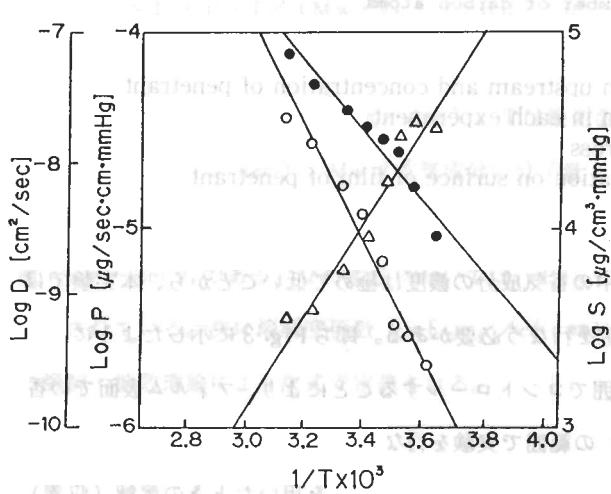


Fig. 5 ARRHENIUS plots of diffusion, permeation and solubility coefficients  
penetrant; *n*-octanal, polymer; MDPE  
 —○—; diffusion coefficient,  
 —●—; permeation coefficient,  
 —△—; solubility coefficient.

分子の配向状態並びに結晶化度の変化に起因するものと考えられる。

Fig. 5は*n*-オクタノールのMDPEフィルムへの溶解、フィルム内での拡散及び透過係数をアレニウスプロットしたものである。各プロットは1℃から45℃まで相関係数0.97の良好な直線となり、本測定法の有効性を十分に示唆するものであった。すなわち、拡散・透過係数は温度の上昇と共に急激に増大したが、溶解度係数は著しく減少した。一方、低分子気体（ヘリウム、メタン、エタン、プロパン）では、拡散・透過係数は温度の上昇と共に増大するが、溶解度係数は温度の影響をほとんど受けないことが知られている。<sup>6)</sup>従って香気成分の溶解度係数が温度の低下と共に顕著に増大したのは、気体に比べて沸点が高く、かつPE分子との親和性が高いことに起因するものと考えられる。

Table 1にオクタン、エチルカブロエート、オクタナー

Table 1 Activation energies for diffusion and permeation and enthalpy change in sorption, and boiling points and molecular volumes of penetrants

	Octane	Ethyl caproate	Octanal	Octanol
Boiling point (°C)	126	167	163	195
Molecular volume ( $\text{\AA}^3$ )	149	160	150	156
$E_D$ (kcal/mol)	14.6	10.5	15.0	19.2
$E_P$ (kcal/mol)	5.5	2.3	12.3	8.5
$\Delta H$ (kcal/mol)	-9.1	-8.2	-2.7	-10.7

$E_D$ ; activation energy for diffusion,  $E_P$ ; activation energy for permeation,  
 $\Delta H$ ; enthalpy change in sorption.

ル、オクタノールの沸点、体積増分（Volume Increment）法により算出された分子体積<sup>7)</sup>及び拡散、透過に要する活性化エネルギー（各々  $E_D$ 、 $E_P$  [ kcal/mol ]）、溶解のエンタルピー変化（ $\Delta H$  [ kcal/mol ]）を示した。拡散に必要な活性化エネルギーは、オクタノールが 19.2 kcal/mol と最も高く、逆にエチルカプロエートは 10.5 kcal/mol と最も低い値となった。一般的に高分子中における分子の拡散は、高分子セグメントの熱運動により生じる“hole”を次々にジャンプすることにより起こる<sup>8)</sup>と考えると、 $E_D$  はフィルム内でのペネトラント分子の占有体積に比例すると考えられる。しかしながら、 $E_D$  と分子体積の間には相関がないことから、分子体積と占有体積の間には直接比例関係がなく、フィルム内でのペネトラントの占有体積はその分子形態により大きく影響を受けることが示唆された。すなわち、エチルカプロエートの分子体積は 160  $\text{\AA}^3$  と最も大きいにもかかわらず、PE 分子内ではエステル結合部位で折れ曲がるため占有体積は小さくなり、このことが  $E_D$  の値を最も小さくしている原因であると考えられる。一方、PE フィルムへの溶解に対するエンタルピー変化はすべて負の値となり、香気成分のフィルムへの溶解はいずれも発熱過程であることが明らかとなった。特に、オクタノールで最もエンタルピー変化が大きかったのは、沸点が 195 °C と最も高く気相中の化学ポテンシャルが高いためであると考えられる。一方、オクタンはその沸点が 126 °C と低いにもかかわらず PE 分子との高い親和性のために、その

エンタルピー変化は大きかった。またエチルカプロエートとオクタナールの沸点はほぼ等しいにもかかわらず、オクタナールのエンタルピー変化は-2.7 kcal/mol と最も小さかった。これは、オクタナールとPE分子との親和性がエチルカプロエートに比べて低いためであると考えられる。以上のことから、気相中での香気成分のフィルムへの吸着には、沸点、フィルムとの親和性及びフィルム中の占有体積が大きいに関与していることが明らかとなった。

## § 4. 結 言

本測定法により、香気成分を吸着し難いフィルムの選択が可能となるのみならず、香気成分のフィルムへの溶解、フィルム内での拡散及び透過現象を熱力学的に考察することにより、香気成分を吸着し難い食品容器用内面材フィルムの特性をある程度明確にし得るものと考えている。

## 参考文献

- 1) 下田満哉・二反田貴浩・門田直明・太田英明・末綱邦男・篠島 豊：日食工誌，31，697(1984)
- 2) Gianturco, M. A., Biggers, R.E. and Ridling, B. H.: *J. Agric. Food Chem.*, 22, 758(1974)
- 3) Shimoda, M., Ikegami, T. and Osajima, Y.: *J. Sci. Food Agric.* 投稿中
- 4) 昭和57年2月16日 厚生省告示第20号
- 5) Hartley, G. S. and Crank, J.: *Trans. Faraday soc.*, 45, 801(1949)
- 6) Macdonald, R. W. and Huang, R. Y. M.: *J. Appl. Polym. Sci.*, 26, 2239(1981)
- 7) Slonimskii, G.L., Askadskii, A. A. and Kitagorodskii, A. I.: *Vysokomol. soyed.*, A 12, 3, 494(1970)
- 8) Kusumoto, S., Sano, S. and Motozato, Y.: *Polymer*, 17, 448(1976)

# 2-メチル-2-アルケン-1-オール構造のヒドロキシメチル基の<sup>1</sup>H-NMR化学シフトについて

九州大学機能物質科学研究所

加藤 修雄、竹下 齊\*

三栄化学工業㈱ 岩渕 久克

On the <sup>1</sup>H-NMR Chemical Shifts of

Hydroxymethyls of (E)- and (Z)-2-Methyl-

2-alken-1-ols : Spectral Differentiation

of Geometrical Isomerism

Nobuo KATO, Hitoshi TAKESHITA\*

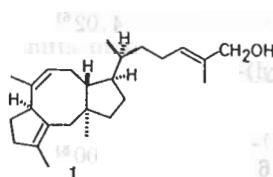
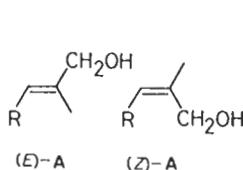
Institute of Advanced Material Study, Kyushu University

Hisakatu IWABUCHI

SAN-EI Chemical Industries, Ltd., Toyonaka, Osaka, 561

## 1. 序

2-メチル-2-アルケン-1-オール構造(A)は、テルペノイドを中心として多くの天然有機化合物中に存在する。最近我々は、<sup>1)</sup> この構造を有するceroplastol II(1)の全



合成に成功したが、そのヒドロキシメチル基の<sup>1</sup>H-NMRにおける化学シフト値( $\delta$  4.00 ppm/ $CDCl_3$ )が、天然品に対して報告されている<sup>2)</sup> 文献記載値( $\delta$  3.86 ppm/溶媒の記載なし)と一致しないという事実に遭遇した。誘導体を含め他の物理データは合成品、天然品が同一であることを示唆しており、この不一致の原因を究明する意味で、この部分構造におけるヒドロキシメチル基の化学シフト値を精査した。その結果、この不一致が測定溶媒の相違によることを解明するとともに、ヒドロキシメチル基の化学シフト値が、Aの幾何異性体((E)-Aあるいは(Z)-A)の特定に有効であることを確認できたので報告する。

2.  $CDCl_3$  中と  $CCl_4$  中の化学シフト値の比較

1 の文献値が  $CDCl_3$  中の測定結果でないとすると、 $CCl_4$  が溶媒として使用された可能

性が高い。そこで、(E)-A構造を持つ化合物の両溶媒中におけるヒドロキシメチル基の化学シフト値を調べ、表1にまとめた。

表中、同一物質に対して複数のデータが存在し、測定機種の相違等によるバラツキが見られる。しかし、この化学シフト値が両溶媒で顕著に異なることは明らかである。(E)-A部分構造が他の骨格部分と近接する(21)場合、あるいは、近傍に異方性の強い官能基が存在する(7)場合を除くと、 $\text{CDCl}_3$  中では 4.0、 $\text{CCl}_4$  中では 3.85 ppm が標準的な値と言える。したがって、我々の合成品1の $\text{CDCl}_3$  中での測定結果、4.00 ppm という値は極めて妥当なものであり、一方、天然品に対する文献値 3.86 ppm もまた、 $\text{CCl}_4$  中の測定結果であると考えれば極く平均的な値であることが判った。そこで、合成品に対して $\text{CCl}_4$  中で測定した結果、3.88 ppm という値を得た。完全に同一の値ではないが、この程度の相違は表1の結果に照らし許容範囲である。他の物理データを総合的に判断し、両者の同一性に疑いないと判断した。

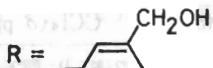
Table 1. Chemical shifts of hydroxymethyls of (E)-2-methyl-2-alken-1-ols in  $\text{CDCl}_3$  and  $\text{CCl}_4$ .

	$\text{CDCl}_3(\delta \text{ ppm})$	$\text{CCl}_4(\delta \text{ ppm})$
2-methyl-2-butene-1-ol (2)		3.85 <sup>3)</sup> , 3.83 <sup>4)</sup>
2-methyl-2-penten-1-ol (3)	3.92 <sup>5)</sup>	
2-methyl-2-hepten-1-ol (4)	4.02 <sup>6)</sup>	3.89 <sup>7)</sup>
2-(5-hydroxy-4-methyl-3-pentenyl)-2-methyl-1,3-dioxolane (5)		3.84 <sup>4)</sup>
4-[2-hydroxy-5-(1-methylethenyl)-phenyl]-2-methyl-2-butene-1-ol (6)	4.00 <sup>8)</sup>	
4-(2,5-dibenzyl-3,4-dimethoxy-6-methyl phenyl)-2-methyl-2-butene-1-ol (7)		3.75 <sup>9)</sup>
(6E)-2,6-dimethyl-2,6-octadien-1-ol (8)	4.00 <sup>10)</sup>	3.84 <sup>11)</sup>
(6E)-2,6-dimethyl-8-hydroxy-2,6-octadien-1-ol (9)	3.96 <sup>12)</sup> , 3.97 <sup>13)</sup> 3.99 <sup>14)</sup>	
(6E)-8-acetoxy-2,6-dimethyl-2,6-octadien-1-ol (10)	3.96 <sup>15)</sup> , 4.00 <sup>16)</sup>	3.83 <sup>4)</sup> , 3.92 <sup>17)</sup> 3.81 <sup>18)</sup> , 3.86 <sup>19)</sup>
(6Z)-8-benzyloxy-2,6-dimethyl-2,6-octadien-1-ol (11)		3.79 <sup>4)</sup>
lyratol (12)	4.05 <sup>20)</sup>	3.90 <sup>21)</sup>
(6E, 10E)-12-hydroxy-2,6,10-tri-methyl-2,6,10-dodecatrien-1-ol (13)	3.98 <sup>22)</sup>	
neotorreyol (14)		3.83 <sup>23)</sup> , 3.88 <sup>24)</sup>

	CDCl <sub>3</sub> (δ ppm)	CCl <sub>4</sub> (δ ppm)
nuciferol (15)		3.85 <sup>3)</sup> , 3.82 <sup>23)</sup> 3.82 <sup>24)</sup> , 3.82 <sup>25)</sup>
lanceol (16)	3.96 <sup>26)</sup> , 3.96 <sup>27)</sup>	(3.88) <sup>28, 29)</sup>
α-santalol (17)	3.99 <sup>30)</sup> , 3.99 <sup>31)</sup>	3.88 <sup>32)</sup>
β-santalol (18)		3.80 <sup>33)</sup> , 3.85 <sup>34)</sup>
epi-β-santalol (19)	4.00 <sup>35)</sup> , 3.99 <sup>36)</sup>	
sirenin (20)	3.98 <sup>37)</sup> , 3.95 <sup>38)</sup> 3.96 <sup>39)</sup> , 3.97 <sup>40)</sup> 4.00 <sup>41)</sup>	
isosirenin (21)	3.71 <sup>40)</sup>	
trans-bergamonta-2, 12-dien-14-ol (22)	4.03 <sup>42)</sup>	
2-(4-hydroxy-3-methyl-2-butenyl)-β-ionone (23)	4.02 <sup>43)</sup>	
(20S)-dammar-24-ene-3β, 20, 26-triol (24)	4.01 <sup>44)</sup>	
cycloart-24-ene-3β, 26-diol (25)	3.96 <sup>45)</sup>	
2, 2'-bis(4-hydroxy-3-methyl-2-but enyl)-β, β-carotene (26)	4.03 <sup>46)</sup>	
ceroplastol II (1)	4.00 <sup>1)</sup>	3.88 <sup>1)</sup> , (3.86) <sup>2)</sup>

Table 2. Chemical shifts of hydroxymethyls of (Z)-2-methyl-2-alken-1-ols in CDCl<sub>3</sub> and CCl<sub>4</sub>.

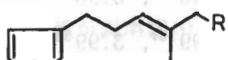
	CDCl <sub>3</sub> (δ ppm)	CCl <sub>4</sub> (δ ppm)
2		3.96 <sup>47)</sup>
3	4.08 <sup>5)</sup>	3.97 <sup>47)</sup>
4		4.00 <sup>7)</sup> , 3.97 <sup>47)</sup>
5		4.10 <sup>6)</sup>
6	4.28 <sup>8)</sup>	
8		3.98 <sup>11)</sup>
11		3.91 <sup>48)</sup>
12	4.11 <sup>49)</sup>	
15		3.94 <sup>23)</sup>
16		(4.02) <sup>28, 29)</sup>
17	4.13 <sup>31)</sup> , 4.10 <sup>50)</sup>	
18	4.12 <sup>51)</sup>	4.00 <sup>33)</sup> , 4.06 <sup>34)</sup>
19	4.14 <sup>35)</sup> , 4.10 <sup>36)</sup>	



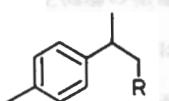
for Table 1 :  $R = \text{CH}_2\text{OH}$  for Table 2



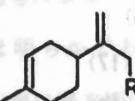
12



14



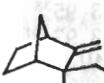
15



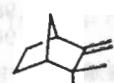
16



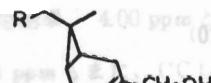
17



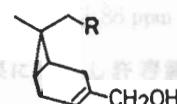
18



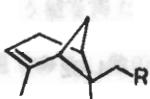
19



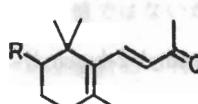
20



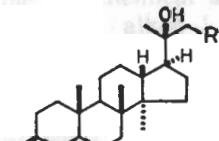
21



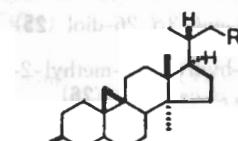
22



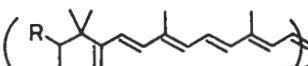
23



24



25



26

### 3. 幾何異性体の化学シフト値の比較

表2に(*Z*)-A構造中のヒドロキシメチル基の化学シフト値をまとめた。表1、表2を比較して明らかのように、*Z*-体では*E*-体に比べ、0.15 ppm程度の低磁場シフトが観測される。前項でも問題にした特殊な例を除けば、CDCl<sub>3</sub>中では*E*-体の4.0に対して*Z*-体では4.15 ppm、CCl<sub>4</sub>中では*E*-体の3.85に対して*Z*-体では4.0 ppmを標準的な値とすることができる。

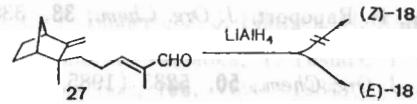
古くから、この種の二重結合の立体化学の決定法として、アルコールをアルデヒドに酸化し、そのアルデヒド水素の化学シフト値を用いる方法<sup>5)</sup>、アルコール体におけるアリルメチル基の化学シフト値を用いる方法<sup>23)、52)</sup>が知られている。しかし、*Z*-アルデヒドは不安定で、容易に*E*-体へ異性化し、酸化剤によっては*E*-体しか得られない場合もある。<sup>23)</sup>ま

た、一般に、アリルメチル基のシグナルは骨格の多くのメチレン水素と重なって現れ、特に、非環状ポリイソプレノイドにおいては、相当するメチル基の特定自身にさえ問題がある。一方、ヒドロキシメチル基は、他の水素のシグナルからは孤立して存在する場合が多い。したがって、幾何学決定の根拠としては、このヒドロキシメチル基の値を用いる<sup>53)</sup>のが最良と考える。ただ、ここで注意すべきことは、アリルメチル基、ヒドロキシメチル基のいずれもZ-体の方がE-体より低磁場に吸収を持つ点である。したがって、このシフト差を<sup>13</sup>C-NMRで論じられる<sup>54)</sup>立体圧縮効果のみに帰することはできない。

#### 4. $\beta$ -santalolの立体化学に関する文献上の混乱

ヒドロキシメチル基の化学シフト値が幾何異性体の構造決定に有効であることが明らかとなつたが、測定溶媒を特定した上で議論でなければならないことは、第2項の結果から明らかである。測定溶媒を無視したことによる混乱が過去の文献にもみられるので、一例を挙げて簡単に言及する。

W. Hoffmannらは合成中間体27のLiAlH<sub>4</sub>還元によって(Z)- $\beta$ -santalol(18)を得たと報告している。<sup>55)</sup>しかし、還元によって二重結合の異性化が起こることは考え難く、



実際、C. H. Heathcockらも成書中に  
おいてこの点を指摘している。<sup>56)</sup>しかし、

Heathcockらも、Hoffmannらの得た $\beta$ -santalolのヒドロキシメチル基の化学シフト値(4.02 ppm)は、E-体よりZ-体に対する文献値に近いと言及し、HoffmannらのZ-体であるとする結論を否定しきれていない。この混乱は、測定溶媒の相違に起因している。 $\beta$ -santalolに対するそれまでの文献値はすべてCCl<sub>4</sub>中のものであった。一方、Hoffmannらの測定溶媒はCDCl<sub>3</sub>である。したがって、表1の結果から明らかなように、彼らの得た $\beta$ -santalolがE-体であることは疑いなく、彼らの提起した反応中に異性化したという結論は誤りであると断定できる。

## 5. まとめ

化学シフト値が溶媒によって異なることは広く知られた事実である。それにもかかわらず、溶媒の記載のない報告が少なからず見られることは問題である。一般的には、 $\text{CDCl}_3$  と  $\text{CCl}_4$  はかなり似通ったシフト値を与えるとされ、その相違は無視されがちだが、ここで問題としたヒドロキシメチル基の例からも明らかのように、異なる溶媒であるという事実から逃れ得るものではない。

また、第3項で明らかにしたように、ヒドロキシメチル基の化学シフト値は二重結合の幾何学的決定に有効である。現在は、 $^{13}\text{C}$ -NMR、あるいは、核Overhauser効果の測定などからより確実な情報が得られるが、簡便に構造を予見するに十分な信頼性を持っていると考える。<sup>57)</sup>

## 参考文献

- 1) N. Kato, H. Kataoka, S. Ohbuchi, S. Tanaka, H. Takeshita, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, in press.
- 2) T. Ríos, L. Quijano, *Tetrahedron Lett.*, **1969**, 1317. 本文献中では、1に対して、誤って(Z)-A構造式が与えられている。
- 3) J.-C. Depezay, Y. le Merrer, *Bull. Soc. Chim., Fr.*, **1981**, II-306.
- 4) Y. Masaki, K. Hashimoto, K. Kaji, *Tetrahedron*, **40**, 3481 (1984).
- 5) K. C. Chain, R. A. Jewell, W. H. Nutting, H. Rapoport, *J. Org. Chem.*, **33**, 3382 (1968).
- 6) J. D. White, K. Takabe, M. P. Prishylla, *J. Org. Chem.*, **50**, 5233 (1985).
- 7) U. T. Bhalerao, H. Rapoport, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 4835 (1971).
- 8) J. de Pascal-T., I. S. Bellido, M. S. Gonzalez, M. R. Muriel, *Phytochem.*, **20**, 2417 (1981).
- 9) Y. Masaki, K. Hashimoto, K. Sakuma, K. Kaji, *Chem. Pharm. Bull.*, **32**, 3952 (1984).
- 10) P. G. M. Wuts, R. D'Costa, W. Butler, *J. Org. Chem.*, **49**, 2582 (1984).
- 11) A. F. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 3281 (1969).
- 12) S. Uesato, K. Kobayashi, H. Inouye, *Chem. Pharm. Bull.*, **30**, 927 (1982).
- 13) J. R. Williams, C. Lin, D. F. Chodosh, *J. Org. Chem.*, **50**, 5815 (1985).
- 14) H. Fretz, W.-D. Woggon, *Helv. Chim. Acta*, **69**, 1959 (1986).
- 15) 上里、松田、井上、薬学雑誌、**104**, 1232 (1984).
- 16) C. Arm, R. Schwabe, H. Pfander, *Chimia*, **40**, 58 (1986).
- 17) K. Sato, S. Inoue, A. Onishi, N. Uchida, N. Minowa, *J. Chem. Soc., Perkin I*, **1981**, 761.
- 18) W. Eshenmoser, P. Uebelhart, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta*, **66**, 82 (1983).
- 19) I. Kitagawa, S. Tsuji, F. Nishikawa, H. Shibuya, *Chem. Pharm. Bull.*, **31**, 2639 (1983). (1983).

- 20) F. Bohlmann, U. Fritz, *Phytochem.*, **18**, 1888 (1979).  
21) R. G. Gaughan, C. D. Poulter, *J. Org. Chem.*, **44**, 2441 (1979).  
22) R. Kasai, H. Fujino, T. Kuzuki, W. Wong, C. Goto, N. Yata, O. Tanaka, F. Yasuhara, S. Yamaguchi, *Phytochem.*, **25**, 871 (1986).  
23) T. Sakai, K. Nishimura, Y. Hirose, *Bull. Chem. Soc., Jpn.*, **38**, 381 (1965).  
24) Y. Masaki, K. Hashimoto, K. Sakuma, K. Kaji, *J. Chem. Soc., Perkin I*, **1984**, 1289.  
25) P. A. Grieco, R. S. Finkelhor, *J. Org. Chem.*, **38**, 2245 (1973).  
26) J. A. Katzenellenbogen, A. L. Crumrine, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 4925 (1976).  
27) B. M. Trost, A. C. Lavoie, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 5075 (1983).  
28) R. J. Crawford, W. F. Erman, C. D. Broaddus, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 4298 (1972).  
29)  $\text{CDCl}_3$  中との記載があるが、他の文献値との比較から  $\text{CCl}_4$  中の値と考えられる。  
30) R. G. Lewis, D. H. Gustafson, W. F. Erman, *Tetrahedron Lett.*, **1967**, 401.  
31) K. Sato, S. Inoue, Y. Takagi, S. Mori, *Bull. Chem. Soc., Jpn.*, **49**, 3351 (1976).  
32) S. Y. Kamat, K. K. Chakravarti, S. C. Bhattacharyya, *Tetrahedron*, **23**, 4487 (1967).  
33) H. C. Kertschmar, Z. J. Barneis, W. F. Erman, *Tetrahedron Lett.*, **1970**, 41.  
34) P. A. Christenson, B. J. Willis, *J. Org. Chem.*, **44**, 2012 (1979).  
35) P. A. Christenson, B. J. Willis, *J. Org. Chem.*, **45**, 3068 (1980).  
36) R. L. Snowden, P. Sonnay, G. Ohloff, *Helv. Chim. Acta*, **64**, 25 (1981).  
37) E. J. Corey, K. Achiwa, J. A. Katzenellenbogen, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 4318 (1969).  
38) P. A. Grieco, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 5660 (1969).  
39) K. Mori, M. Matsui, *Tetrahedron*, **26**, 2801 (1970).  
40) U. T. Bhalero, J. J. Plattner, H. Rapoport, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 3429 (1970).  
41) T. Ono, T. Tamaoka, Y. Yasuda, T. Matsuda, J. Nokami, S. Wakabayashi, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 7890 (1984).  
42) B. Maurer, A. Grieder, *Helv. Chim. Acta*, **60**, 2177 (1977).  
43) J.-P. Frezou, M. Julia, *Tetrahedron*, **41**, 1277 (1985).  
44) H. Kizu, M. Koshijima, M. Hayashi, T. Tomimori, *Chem. Pharm. Bull.*, **33**, 1400 (1985).  
45) V. Anjaneyulu, K. Prasad, K. Ravi, J. D. Connolly, *Phytochem.*, **24**, 2359 (1985).  
46) A. G. Andrews, S. Liaaen-Jensen, *Tetrahedron Lett.*, **25**, 1191 (1984).  
47) J. G. Duboudin, B. Jousseau, A. Bonakdar, *J. Organometal. Chem.*, **168**, 227 (1979).  
48) K. Sato, O. Miyamoto, S. Inoue, F. Furusawa, Y. Matsuhashi, *Chem. Lett.*, **1983**, 725.  
49) R. Näf-Müller, W. Pickenhagen, B. Willhalm, *Helv. Chim. Acta*, **64**, 1424 (1981).  
50) E. J. Corey, H. A. Kirst, J. A. Katzenellenbogen, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 6314 (1970).  
51) D. Solas, J. Wolinsky, *J. Org. Chem.*, **48**, 1988 (1983).  
52) R. B. Bates, D. M. Gale, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 5749 (1960).  
53) Rapoport ら<sup>5)</sup>, Corey ら (*J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 226 (1970)) もこの値の有効性を示唆している。

- 54) J. B. Stothers, "Carbon-13 NMR Spectroscopy", 伊東、竹内、佐藤、友田 訳、廣川、東京 1978. p. 434.
- 55) M. Baumann, W. Hoffmann, *Lieb. Ann. Chem.*, 1979, 743.
- 56) C. H. Heathcock, S. L. Graham, M. C. Pirrung, F. Plavac, C. T. White, "The Total Synthesis of Natural Products. vol. 5", J. ApSimon, Ed., John Wiley & Sons, New York 1983. p. 259.
- 57) その後、天然ceroplastol I の 3,5-dinitrobenzoate から酸異性化により ceroplastol II の 3,5-dinitrobenzoate を得、合成品との直接同定を行い、両者の同一性を確認した。ceroplastol I の 3,5-dinitrobenzoate を御恵与下さった I. T. Harrison、S. Harrison 両博士(米国 Palo Alto 市 Harrison Research 社)に深謝致します。

# 高感度2波長多光子イオン化検出装置の開発と溶液試料への応用

九州大学教養部 山田 淳

Design and Construction of a Two-Color Multi-Photon Ionization Spectrometer and its Analytical Application in Solution

Sunao Yamada

College of General Education, Kyushu University

## 1. 緒 言

新しい高感度高機能化学計測法の開発は、材料科学・環境科学・生命科学など広範な分野にまたがる極めて重要な研究課題である。画期的に明るくコヒーレントな光であるレーザーの出現により、従来より数々の機器分析法に飛躍的な発展がもたらされている。また、レーザーに特有の性質を用いてはじめて実現できる分光分析や計測の手法も相次いで提案され、様々な分野で応用されている。

その一つにレーザー多光子イオン化がある。即ち、高密度レーザーを原子・分子に照射すると、複数個の光子が瞬時に吸収され原子・分子のイオン化が起こる。この現象は、光を吸収するすべての物質に起こりうる。またイオン化の効率は電流信号としてとらえることができ、蛍光法や吸収法と異なり光検出器は必要としない。従ってこの方法は、蛍光法に比べて実用性・汎用性の面で有望である。

最も簡単な二光子イオン化法は溶存有機分子の新しい高感度検出法として有用であるが<sup>1)</sup>、蛍光性分子については依然蛍光法の方が高感度である。そこで本研究では、紫外レーザーにより分子を二光子でイオン化し、生成したイオン対を更に赤外レーザーで励起してイオン化率を高め検出感度を向上させるという、二波長多光子イオン化法の可能性について検討した。

## 2. 装置の試作と操作

試作装置の概略を Fig.1 に示す。YAG レーザー（カンテル YG 580A、パルス幅 10 ns）

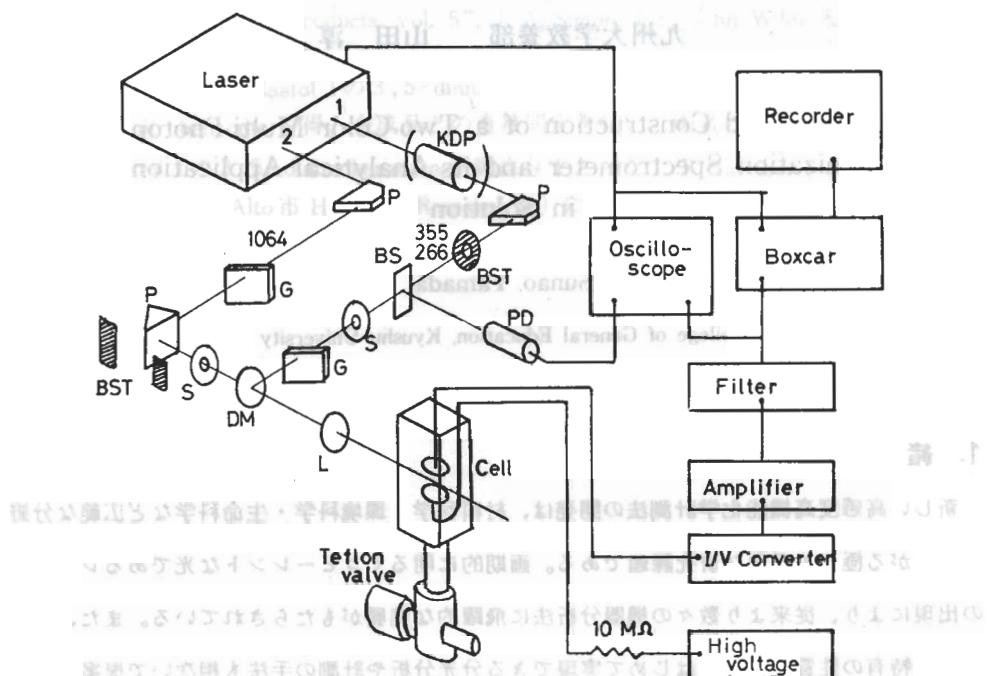


Fig. 1 Schematic diagram of the experimental apparatus: KDP, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> crystal; P, prism; BS, beam splitter; BST, beam stop; S, slit; DM, dichroic mirror; L, lens; G, glass; PD, photodiode.

の出口 1 (Fig.1 参照) より 3 倍波 (355 nm) をとり出した。4 倍波 (266 nm) は、出口 1 からの 2 倍波 (532 nm) を KDP 結晶に通した後プリズムにより分光しとり出した。一方基本波 (1064 nm) は、出口 2 からの混合レーザー光をプリズムで分光することにより得た。レーザーはアパー・チャ (S) を通してそれぞれ直径 3.5 mm のビームとし、ダイクロイックミラー (DM) により同一光路上にあわせ、レンズ (焦点距離 6 cm) を通して光イオン化セルに導いた。レーザー強度はフォトダイオード (PD) (浜松ホトニクス S 1722-02) 及び体積吸収型カロリメーター (フォトンコントロール 25 V-VIS) で測定した。

光イオン化セル (Fig.1 の中央下部) はため込み式である。石英製枝付きセル (1 × 1 × 4 cm) の底部をとり除いてさかさにし、下側の枝にテフロンバルブをとり付けた。直径 0.5 cm のしんちゅう製ディスク電極を挿入し固定した。下側の電極には抵抗 (10 MΩ) を通して

直流高電圧（0.5–2.5 kV）をかけ、上側の電極から電流信号をとりだした。

電流信号は自作 I/V コンバーター（ $10^7$ ~ $10^9$  V/A）で電圧に変換し、アンプ（エヌエフ P-61）及びフィルター（エヌエフ P-84）で処理した。得られた信号はオシロスコープ（岩通 SS-6122）で観測しつつボックスカーナンバー（エヌエフ BX-530A）で積算・平滑化を行い、レコーダー（理化電気 R-02）で記録した。レーザー発振は本体内蔵のトリガー信号を用いて測定系との時間的同期をとった。

溶媒はヘプタン（キシダ化学、HPLC用）を用いた。他の試薬は市販特級品をそのまま用いた。ストック溶液（ $10^{-2}$ ~ $10^{-3}$  M）を希釈して所定濃度の試料溶液を調整し、その4~5 mLを光イオン化セルに移し測定した。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 紫外レーザーの比較

二光子イオン化用レーザーとして4倍波（266 nm）及び3倍波（355 nm）を用いることができる。光子数が一定（ $2.7 \times 10^{15}$  photons/pulse）の条件下で両波長における検出感度を比較した。アントラセン（ $1 \times 10^{-6}$  M）の信号は355 nmの方が強く現われた。266 nmではアントラセンの光解離（分解）が優先するものと考えられる。更に266 nmではヘプタン（イオン化のしきい値 8.5~9 eV<sup>2)</sup>）の二光子イオン化（ $4.66 \times 2 = 9.32$  eVに相当）が起り<sup>3)</sup>、プランク信号が著しく強くなった。従って S/N 比が著しく悪化し、検出限界（S/N=3）は~ $1 \times 10^{-7}$  Mであった。一方、355 nmでは溶媒の二光子イオン化は起こらない。従ってプランク信号は非常に小さく、S/N 比は3桁程度高かった。

#### 3.2 二波長多光子イオン化検出法

液相において、二光子イオン化による電流信号を大きくするには、イオン化によって初期に生成するカチオニー電子イオン対をいかに引き離しより多くのフリーイオン・電子を得るかがキーポイントである。電極間の電場を高めるとフリーイオン・電子の量は増えるが、プランク信号も増える傾向が見られるし、印加できる強度にも限界があり有効な方法ではない<sup>4)</sup>。そこで、基本波（1064 nm）でイオン対（の電子）を励起し、フリーイオン・電子を増やす方法<sup>4)</sup>について検討した。

ピレン（ $1 \times 10^{-6}$  M）の場合についての結果を Fig.2 に示す。3倍波と基本波を同時に照射すると、3倍波だけの場合に比べ信号は約5倍強くなった。基本波だけでは信号は何ん

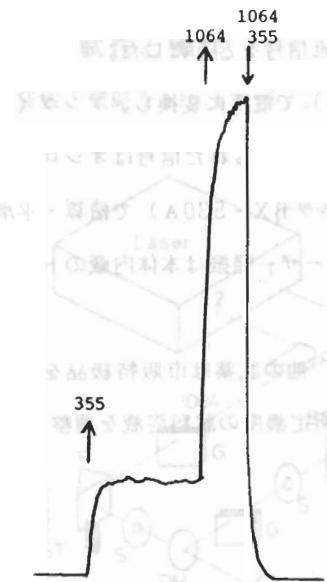


Fig. 2 Multi-photon ionization signal of pyrene ( $1 \times 10^{-6}$  M) in heptane: laser power, 2 mJ at 355 nm; 30 mJ at 1064 nm; arrows, ↑ laser on, ↓ laser off.

ら観測されなかった。また 355 nm におけるプランク信号は、基本波 ( $\sim 30$  mJ) あるいは 2 倍波 ( $\sim 6$  mJ) のレーザーを照射しても若干大きくなる程度であった。一方 266 nm では、溶媒のイオン化によりプランク信号は著しく増大した。以上の結果から、3 倍波、基本波を各々照射した場合のみならず、同時に照射した場合にも直接的多光子イオン化の確率は無視できる。従って、Fig. 2 の結果は、3 倍波の照射で生じたイオン対（の電子）が基本波で励起され、フリーイオン・電子の量が増えたことによるものと考えられる。

### 3.3 検出感度

二波長多光子イオン化法により検出感度がどの程度向上するかを調べた。ピレンについての結果を Fig. 3 に示す。プランク信号は基本波の照射により若干大きくなるが、その標準偏差はあまり変化しなかった。一方、ピレンが低濃度の場合においても、基本波の照射で信号はかなり大きくなつた。Fig. 4 に検量線を示す。ダイナミックレンジは 2 衡程度であり、基本波の照射により信号は 5 ~ 7 倍大きくなつた。検出限界は 3 倍波だけの場合で  $6.8 \times 10^{-10}$  M、3 倍波及び基本波を用いた場合では  $1.4 \times 10^{-10}$  M となつた。

## メル質のフッ素とりこみに及ぼす

## 照射の影響

## EPMによる分析

1064  
355

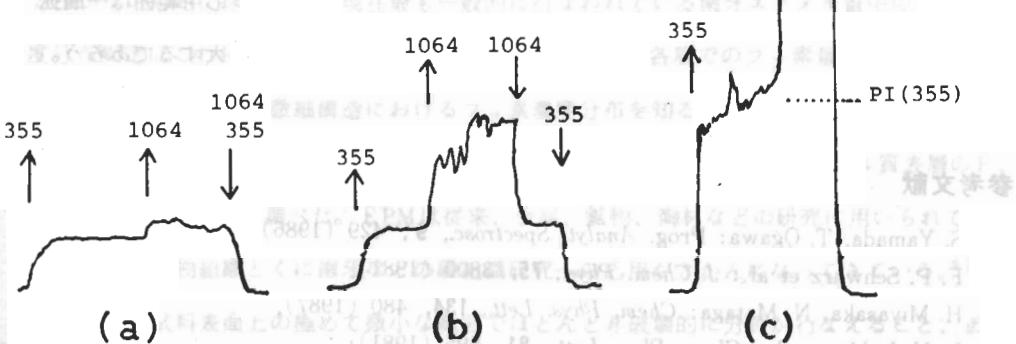
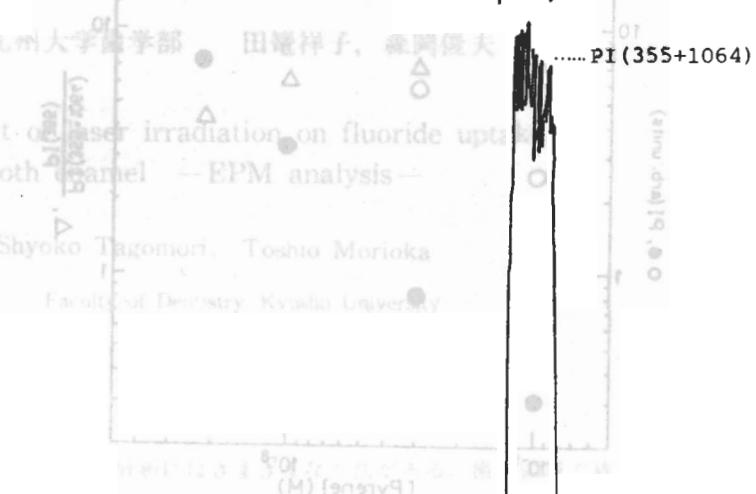


Fig. 3 Multi-photon ionization signals of pyrene and blank signal in heptane: (a), blank signal; (b),  $1 \times 10^{-9}$  M pyrene; (c),  $1 \times 10^{-8}$  M pyrene: laser power, 2 mJ at 355 nm; 25 mJ at 1064 nm: arrows, ↑ laser on, ↓ laser off.

## 4. 結 言

新しい高感度高機能化学計測法として、紫外・赤外の二波長を用いる多光子イオン化検出法を提案した。溶液系について良好な結果が得られた。固体や界面系への適用も期待できる。また、波長が自由に変えられる色素レーザーを用いれば、本法の応用範囲は一層拡大するであろう。

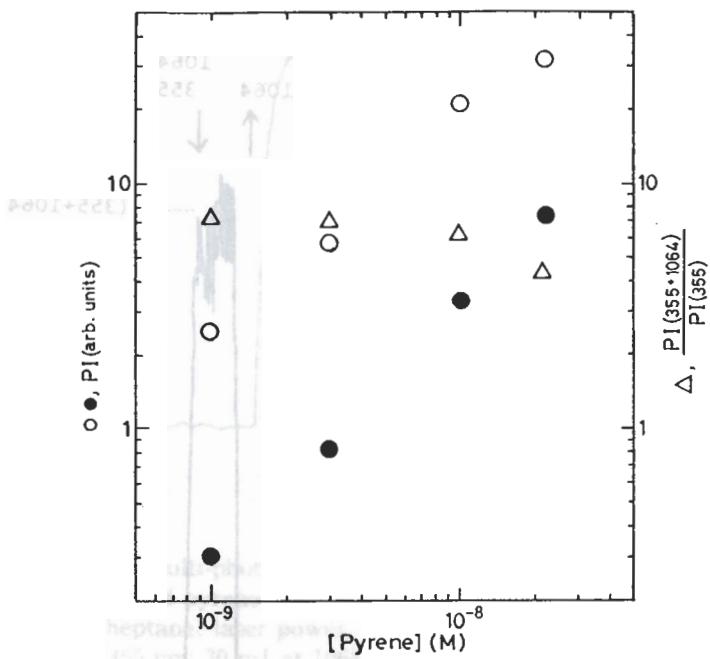


Fig. 4 Plots of photoionization signal (PI) versus concentration of pyrene: ○, PI(355+1064); ●, PI(355); △, PI(355+1064)/PI(355).

## 参考文献

- 1) S. Yamada, T. Ogawa: *Prog. Analyt. Spectrosc.*, **9**, 429 (1986).
- 2) F. P. Schwarz et al.: *J. Chem. Phys.*, **75**, 3800 (1981).
- 3) H. Miyasaka, N. Mataga: *Chem. Phys. Lett.*, **134**, 480 (1987).
- 4) L. V. Lukin et al.: *Chem. Phys. Lett.*, **81**, 595 (1981); C. L. Braun, T. W. Scott: *J. Phys. Chem.*, **87**, 4776 (1983).

## 謝 辞

本研究を行うにあたり、総合理工学研究科小川精一郎、教養部進野勇の両教授には格段の御援助・御配慮を賜った。心よりお礼申し上げる。

# 歯牙エナメル質のフッ素とりこみに及ぼす レーザー照射の影響

## — EPMによる分析 —

九州大学歯学部 田籠祥子, 森岡俊夫

Effect of laser irradiation on fluoride uptake  
in tooth enamel —EPM analysis—

Shyoko Tagomori, Toshio Morioka

Faculty of Dentistry, Kyushu University

### 緒 言

生物組織とくに硬組織内の元素分析にはさまざまな方法がある。歯科領域で我々が研究試料として用いる歯牙の元素分析方法には、従来、化学的な方法として一定面積の歯牙表面を酸によって段階的に脱灰し、各層から溶出した元素を定量して歯質中の元素分布を測定する方法が用いられてきた。<sup>1,2)</sup> 現在最も一般的に行なわれている歯牙エナメル質中のフッ素濃度分布測定はこれによるものである。しかしこの方法では各層でのフッ素量の平均値のみが得られるため、試料の微細構造におけるフッ素濃度分布を知ることはできない。

そこで著者らは電子線マイクロアナライザー（EPM）を用いて歯牙エナメル質表層のF、P、Caの濃度分布を調べた。EPMは従来、金属、鉱物、陶材などの研究に用いられてきたが、近年、生物組織とくに歯牙などの硬組織研究への応用がさかんになってきている。<sup>3)</sup> この方法は、試料表面上の極めて微小な範囲ではとんど非破壊的に分析が行なえること、また元素の検出感度が高いうえに検出可能な元素の種類も多いなど利点が多い。<sup>4)</sup> さらに最近、従来の線分析、面分析に加えてわずかな濃度差を2次元的に判定できるカラーマッピング法も用いられている。

今回、著者らは健全な歯牙エナメル質にレーザー照射を行なった後フッ化物を作用させ、通常行なわれているフッ化物塗布と比較してエナメル質内へのフッ素のとりこみにどのような差があるかをEPMを用いて検索した。

# 実験方法

## 1) 試 料

ヒト抜去歯牙は抜去後直ちにホルマリン固定し、その後表面を清掃して蒸留水中に保存した。歯牙エナメル質はFig 1のようく3個に分割した後、表面にフッ化物塗布、レーザー照射などの処理を行なった。その後試料をエタノール脱水し、スチレンモノマーに24時間浸漬後ポリエステル樹脂（Rigolac 2004とRigolac 70 Fを7:3の割合で混合したもの）に包埋、重合し、歯牙表面に垂直になるように切断した。歯牙断面は鏡面研磨の後カーボン蒸着を施した。

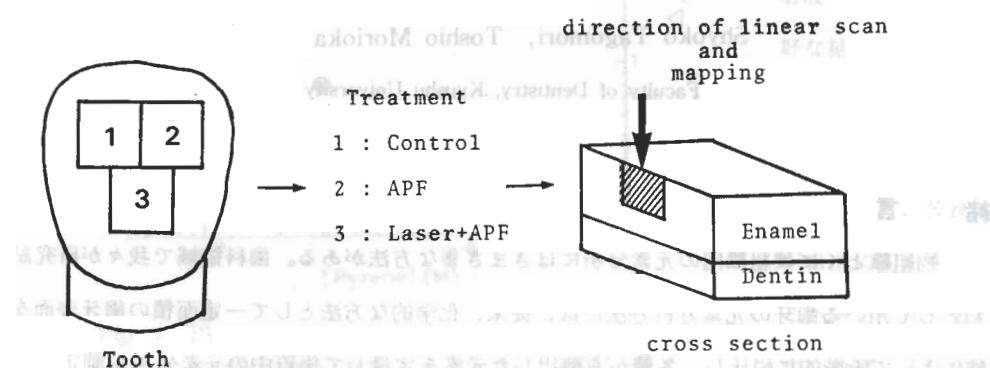


Fig. 1 Preparation of enamel specimen for EPM analysis (Schematic representation).

## 2) 歯面処理条件

歯牙表面にエネルギー密度約 $50\text{J}/\text{cm}^2$ のノーマルパルスNd-YAGレーザー照射後酸性フッ素リン酸溶液（APF: 2% NaF、0.68 M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>）に24時間浸漬、あるいはAPF浸漬のみの各処理を施した。APF浸漬とレーザー照射をいずれも施さない試料をコントロールとした。

## 3) 装 置

元素分析装置は島津EPM 810 Qシステムを用いた。測定条件はTable 1に示すとおりでF、P、Caの分析を行なった。

線分析では歯牙表面から深さ方向へスキャニングした。面分析では、従来用いられているX線イメージと、カラーマッピングを用いた。X線イメージは電子線走査法によりX線強度をブラウン管上に表示するもので、カラーマッピングは電子線スポットを試料上をステップ状に送り、試料上の各位置でのX線強度を計数し、コンピューターを使って各点の濃度を段階的に色

Table 1 Experimental conditions of electron probe microanalysis

Acceleration Voltage	20	kV		
Specimen Current	20	nA		
Electron Beam Diameter	1.0	$\mu\text{m}$ $\phi$		
Scanning Speed	50	$\mu\text{m}/\text{min.}$		
Chart Speed	5	cm/min.		
Characteristic X-ray	Analysing Crystal	Time Const. [sec.]	Full Scale [cps]	
Ca	K $\alpha$	LiF	0.5	5 k
P	K $\alpha$	ADP	0.5	5 k
F	K $\alpha$	RAP	2	1 k

分けしてブラウン管にカラー表示する方法である。この方法では、元素のわずかな濃度差を判定することができる。

## 結果および考察

### 1) 線分析によるF、P、Caの分布

エナメル質表面にレーザー照射後APFを作用させた場合のフッ素のエナメル質内へのとりこみをEPM線分析を用いて測定し、APF単独あるいはコントロールと比較した。レーザー照射後APF処理したものでは明らかにエナメル質表層でのフッ素濃度が高いことが示された。Caのプロファイルでは表層において小さなピークが認められた。PについてはFやCaのプロファイルとは逆に表層で濃度が著しく低く、さらに深部でもやや濃度が低くなる傾向があった。このF、P、Caのプロファイルは一般に歯面に高濃度のフッ化物を作用させて歯牙表面にCaF<sub>2</sub>が生じたときにみられるパターンと一致しており、この場合もおそらくエナメル質表層には極めて多量のCaF<sub>2</sub>が生成されていることが推測された。一方、APF単独の場合も表層にフッ素のとりこみが認められたが、レーザー照射後APFを作用させたものよりもその濃度は低かった。

### 2) 面分析によるF、P、Caの分布

1)と同様にレーザー照射後APF処理したエナメル質の断面を2次元的に元素分析を行なった。Fig. 2はF、P、CaのそれぞれのX線強度をブラウン管上に表示したもので、写真

## 実験方法

### (1) 試料

上段上切牙は抜去  
等々の実験は Fig.  
処理を行なった。そ  
の上、歯科 (Rigol)  
1. 齒表面に塗布

2. 電子顕微鏡観察

3. X線分析 (EDX)

4. チューブ内観察

5. 磨き面観察

6. 表面酸化度測定

7. 表面強度測定

8. 表面硬度測定

9. 表面吸着性測定

10. 表面細胞活性化

11. 表面細胞活性化

12. 表面細胞活性化

13. 表面細胞活性化

14. 表面細胞活性化

15. 表面細胞活性化

16. 表面細胞活性化

17. 表面細胞活性化

18. 表面細胞活性化

19. 表面細胞活性化

20. 表面細胞活性化

21. 表面細胞活性化

22. 表面細胞活性化

23. 表面細胞活性化

24. 表面細胞活性化

25. 表面細胞活性化

26. 表面細胞活性化

27. 表面細胞活性化

28. 表面細胞活性化

29. 表面細胞活性化

30. 表面細胞活性化

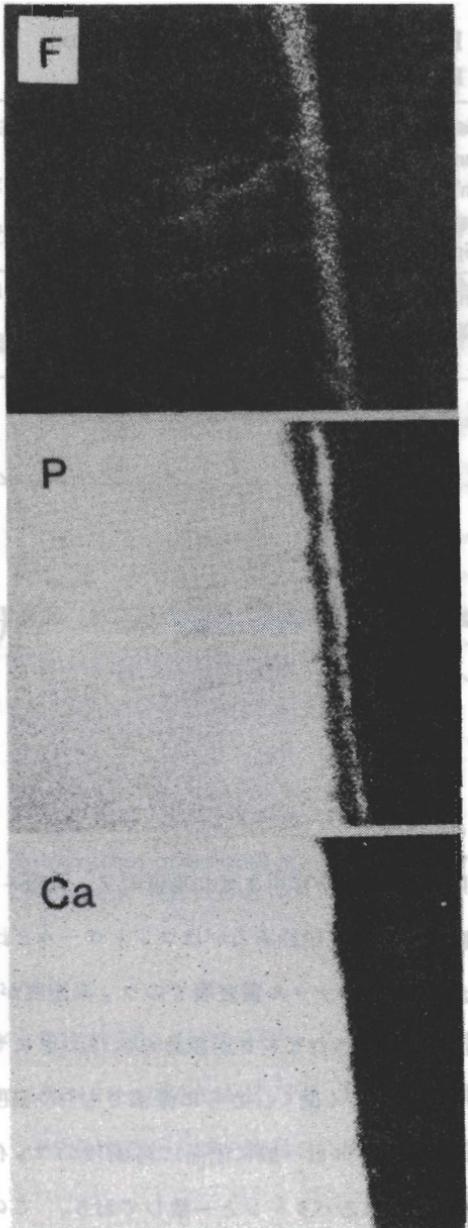


Fig. 2 Distribution of F, P and Ca in

部材では歯表面から離れた位置で見られる。歯表面から離れた位置で見られる。

tooth enamel treated with APP

after laser irradiation.

(EPM X-ray Image,  $\times 700$ )

右端のエナメル質表面から写真左の深部に至る断面のF、P、Caの分布状態を示している。とくにFの分布では歯牙表面に多量のFのとりこみがみられ、さらに部分的に深部まで濃度の高い箇所がみられた。逆にPは表面と深部の一部分で濃度が低いことが示された。Caについては表面と深部の濃度差は認められなかった。これらの2次元的なF、P、Caの分布は、レーザー照射時に歯面に生じた形態学的変化と一致しており、歯牙表面のエナメル質の溶融した部分と極めて微細な亀裂の部分に多量のFがとりこまれていることが示唆された。さらに同じ試料をカラーマッピング法で分析した。通常元素の濃度が相対的に20～30%以上変化しているときに濃度差が判別可能であるため、図2のCaの分布のように濃度差が小さい場合には判定が困難である。しかし、カラーマッピングにより表示することで分布状態をよくとらえることができ、エナメル質表層に濃度の高い部分があることが確認された。

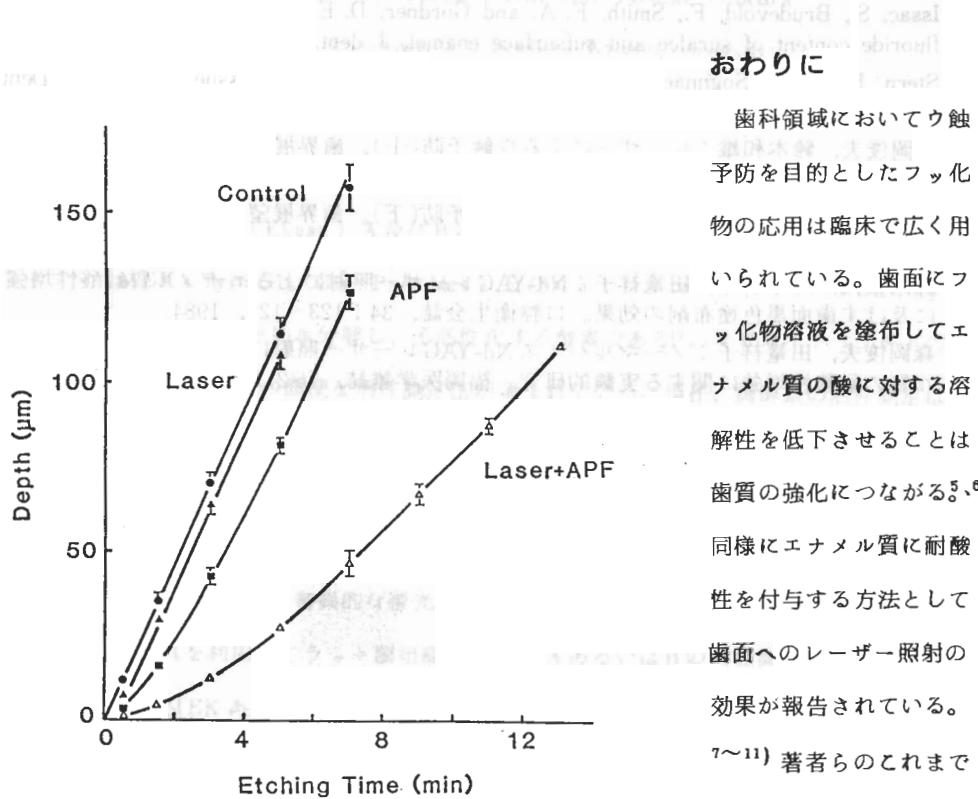


Fig. 3 Acid solubility of tooth enamel. The depth of dissolved enamel was calculated from the amount of  $\text{Ca}^{2+}$  released from the enamel surface into 0.5 M  $\text{HClO}_4$  solution.

## おわりに

歯科領域においてウ歫予防を目的としたフッ化物の応用は臨床で広く用いられている。歯面にフッ化物溶液を塗布してエナメル質の酸に対する溶解性を低下させることは歯質の強化につながる。<sup>5,6)</sup> 同様にエナメル質に耐酸性を付与する方法として歯面へのレーザー照射の効果が報告されている。<sup>7～11)</sup> 著者らのこれまでの研究から、これら2つの方法を併用することによりさらに高い耐酸性が得られることも確認され

ている (Fig 3)。その併用効果をフッ素のとりこみの面から解明していく手段のひとつとして EPM は非常に有用であった。

## 参考文献

- Brudevold, F., Gardner, D. E., and Smith, F. A.: The distribution of fluoride in human enamel, *J. dent. Res.*, 35 : 430~437, 1956.
- Weatherell, J. A., and Hargreaves, J. A.: The micro-sampling of enamel in thin layers by means of strong acids, *Arch. oral Biol.*, 10 ; 139~142, 1965.
- 市ノ川竹男：X線マイクロアナライザーによる定量分析。応用物理, 34 : 858~873, 1971.
- 須賀昭一, 田熊庄三郎, 佐々木哲: 歯の研究法。医歯薬出版, 262~295, 1973.
- Volker, J. F.: Studies on the acid solubility of human enamel, *J. dent. Res.*, 19 : 35~39, 1940.
- Issac, S., Brudevold, F., Smith, F. A. and Gordner, D. E.: Solubility rate and natural fluoride content of surface and subsurface enamel, *J. dent. Res.*, 37 : 254~263, 1958.
- Stern, R. H. and Sognnaes, R. F.: Laser effect on dental hard tissue, *J. S. Calif. Dent. Dent. Assn.*, 33 : 328~329, 1965.
- 森岡俊夫, 鈴木和雄: レーザーによるウ蝕予防(上)。歯界展望, 62(3) : 529~537, 1983.
- 森岡俊夫, 鈴木和雄: レーザーによるウ蝕予防(下)。歯界展望, 62(4) : 787~796, 1983.
- 森岡俊夫, 鈴木和雄, 田篠祥子: Nd-YAG レーザー照射によるエナメル質耐酸性増強に及ぼす歯面黒色塗布剤の効果。口腔衛生会誌, 34 : 123~129, 1984.
- 森岡俊夫, 田篠祥子: ノーマルパルス Nd-YAG レーザー照射によるハムスターエナメル質の耐酸性増強に関する実験的研究。福岡医学雑誌, 76(2) : 49~53, 1985.

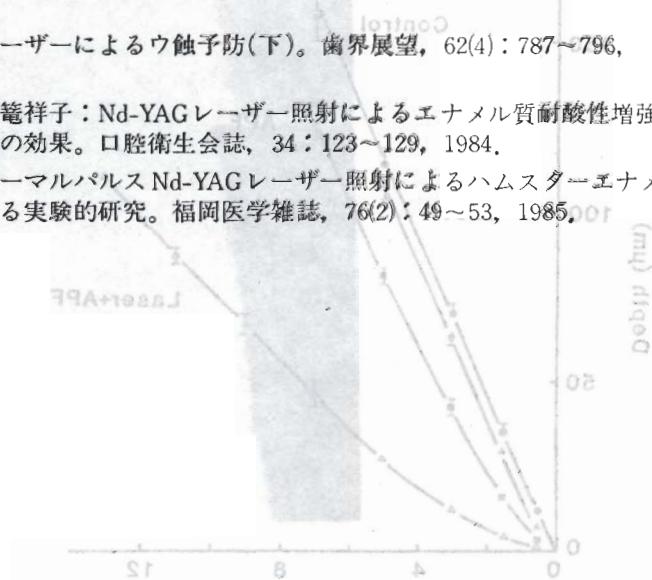


Fig. 3 Acid solubility of tooth enamel was calculated from the rate of dissolution of enamel. The amount of  $\text{Ca}^{2+}$  released from the enamel surface into 0.05M  $\text{HClO}_4$  solution

# オンラインポストカラム蛍光—高速液体クロマトグラフィーによるラット脳組織中エンケファリネースA及びBの活性測定

九州大学薬学部 大野正博, 甲斐雅亮  
大倉洋甫

Assay for enkephalinases A and B in rat brain tissues by high-performance liquid chromatography based on on-line post-column fluorescence detection

Masahiro Ohno, Masaaki Kai and Yosuke Ohkura

Faculty of Pharmaceutical Sciences, Kyushu University

## § 1. 緒論

エンケファリネース(Ekase)A及びBは、オピオイドペプチドであるメチオニンエンケファリン(MEK; Tyr-Gly-Gly-Phe-Met)及びロイシンエンケファリン(LEK; Tyr-Gly-Gly-Phe-Leu)を加水分解し、不活性化する酵素である<sup>1)</sup>。オピオイドペプチドの代謝研究のために、両酵素の簡便な活性測定法が望まれている。現在、両酵素の活性測定は、 $[^3\text{H}-\text{Tyr}]$ -MEKあるいは $[^3\text{H}-\text{Tyr}]$ -LEKを基質用い、それぞれ生じる. $[^3\text{H}]$ -Tyr-Gly-Gly及び $[^3\text{H}]$ -Tyr-Glyフラグメントを高速液体クロマトグラフィー(HPLC)で分離したのち、放射能を測定するラジオアッセイ法が報告されている<sup>2,3)</sup>。我々は、N-末端チロシン含有ペプチドに特異的な蛍光反応<sup>4)</sup>を用いたオンラインポストカラム蛍光HPLCを開発し<sup>5)</sup>、これを利用してラット脳組織中Ekase AあるいはBの活性測定を試みた。

Ekase Aは、MEKあるいはLEKのGly-Phe結合を開裂しTyr-Gly-GlyとPhe-Met(Leu)を生成する反応を触媒する。また、Ekase BはそのGly-Gly結合を開裂しTyr-GlyとGly-Phe-Met(Leu)を生成する反応を触媒する。従って、我々が開発したポストカラムHPLC<sup>5)</sup>は、N-末端にチロシンを有する化合物のみを蛍光検出することができる。これらの生成物のうちTyr-Gly-Gly及びTyr-Glyを容易に分離検出でき、しかも、生体に存在する他の酵素によって生成し得るTyrやTyr-Gly-Gly-Pheの検出も容易にできる。

## § 2. 実験

### 1) 試薬

合成ペプチドは、ペプチド研究所（大阪）またはSigma社（St. Louis, MO, U.S.A.）より購入した。チロシンは半井化学薬品株（京都）より、カプトプリルは三共株（東京）より購入した。ベスタチンは微生物化学研究所（東京）より入手した。他の試薬は市販の特級品である。水は脱イオン水を蒸留して使用した。

### 2) HPLC システム

Fig.1にオンラインポストカラム蛍光HPLCシステムの概略図を示す。

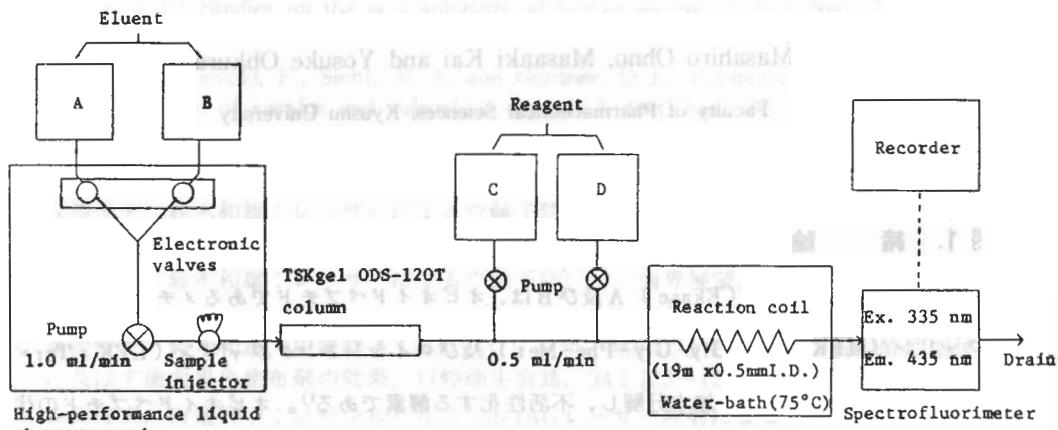


Fig. 1 Schematic diagram of post-column fluorescence derivatization HPLC for the N-terminal tyrosine-containing peptides

Eluent A:  $\text{CH}_3\text{CN}\text{-}0.3 \text{ M}$  sodium phosphate buffer (pH 2.3)- $\text{H}_2\text{O}$  (1:20:79, v/v)

Eluent B:  $\text{CH}_3\text{CN}\text{-}0.3 \text{ M}$  sodium phosphate buffer (pH 2.3)- $\text{H}_2\text{O}$  (3:1:1, v/v)

Reagent C: 40 mM  $\text{NH}_2\text{OH}$ -0.1 mM  $\text{CoCl}_2$  (1:1, v/v; final concentrations, 20 mM and 0.05 mM, respectively)

D: 0.3 M sodium borate buffer (pH 11.4)

MEK、LEK並びにそれらのN-末端チロシン含有フラグメントの分離は、逆相分配カラム（ $200 \times 4 \text{ mm}$  I.D.；充填剤 TSKgel ODS-120T、粒径  $5 \mu\text{m}$ ）を用い、アセトニトリル、0.3 M リン酸塩緩衝液（pH 2.3）及び水の混液である溶離液 A 及び B を日立 638-30 高速液体クロマトグラフ（グラジェント操作プログラム装置内蔵）で送液（流速  $1.0 \text{ ml/min}$ ）す

ることによって行われた。移動相中のアセトニトリル濃度 ( $v/v$ ) は、溶離液 A 及び B の混合比を自動的に調整することによって Fig.2 に点線で示したように変化させた。カラム温度は室温 (22~28 °C) であった。

蛍光反応システムでは、ヒドロキシルアミンーコバルト(II) 混液 (試薬 C) 及び 0.3 M ホウ酸塩溶液 (pH 11.4) (試薬 D) をそれぞれ日立 633 耐薬品性試薬送液ポンプにより流速 0.5 mL/min でカラム溶出液に導入し、PTFE 反応コイル (19 m × 0.5 mm I.D.) 中 75 °C で加熱した。試薬 C 及び D は使用前に常法により十分脱気した。N-末端チロシン含有ペプチドからの蛍光は、18 μL のフローセルを備えた日立 650-10 LC 分光蛍光光度計により励起波長 335 nm、発光波長 435 nm (両スリット幅 10 nm) で検出した。

### 3) 酵素試料の調整

ラット脳組織約 100 mg を水 1 mL でホモジナイズし 700 g で 10 分間遠心した。上清を捨て沈殿物に 1% Triton X-100 溶液 1 mL を加え、充分攪拌したのち、1 時間氷水中に放置した。2000 g で 10 分間遠心し、その上清を酵素試料とした。蛋白定量は Lowry らの方法<sup>6)</sup> に従って行った。

### 4) 酵素反応

酵素試料 30 μL に 0.5 M トリス-塩酸緩衝液 (pH 7.4) 50 μL、1 mM ベスタチン 50 μL、10 mg/mL カプロトプリル 20 μL 並びに基質として 100 nmol/mL MEK 50 μL を加え、37 °C で 30 分間インキュベートした。100 °C、1 分間の加熱により酵素反応を停止し、2000 g、25 分間遠心し、上清 50 μL をクロマトグラフに注入した。

## § 3. 結果と考察

### 1) N-末端チロシン含有ペプチドの定量

Fig.2 A は EKs 及びその N-末端ペプチドフラグメント標品のクロマトグラムである。また Fig.2 B はラット脳の線条体組織を酵素試料として用いたとき、MEK から得られる分解フラグメントのクロマトグラムである。これから、本酵素反応条件では、MEK から生じるフラグメントは主に Tyr-Gly-Gly 及び Tyr-Gly であり、またわずかにアミノペプチダスによって生じると思われる Tyr の生成も認められた。

本 HPLC システムにより、生成する Tyr、Tyr-Gly 及び Tyr-Gly-Gly を定量した場合、検出限界 ( $S/N = 2$ ) はそれぞれ 20、5 及び 5 pmol/HPLC 注入量であり、それらは酵

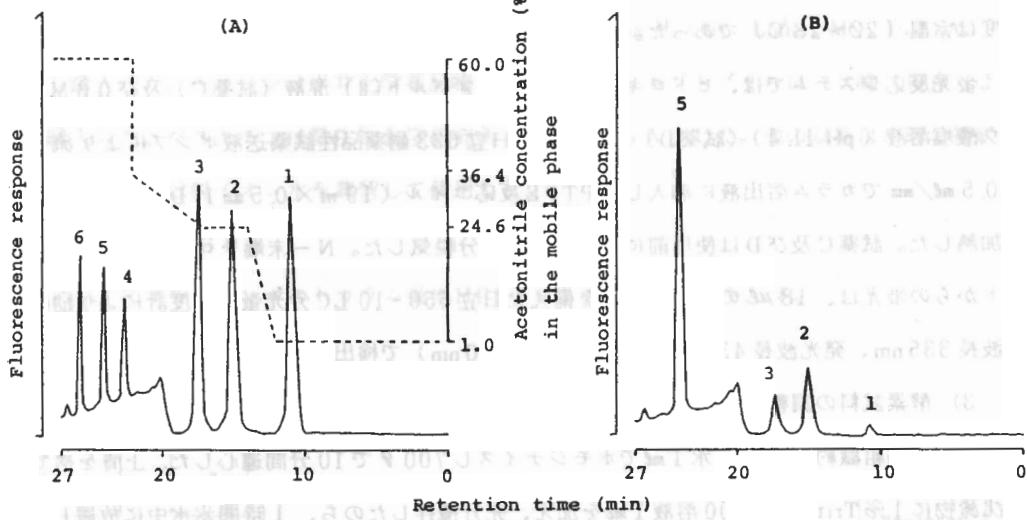


Fig. 2 Chromatograms obtained with the fluorescence detection of (A) standard mixture of six peptides and (B) reaction mixture after enzymatic degradation of MEK.

Peaks : 1, Tyrosine; 2, Tyr-Gly-Gly; 3, Tyr-Gly; 4, Tyr-Gly-Gly-Phe;  
 5, MEK; 6, LEK

素反応液 (200  $\mu\text{L}$ ) 中 250、305 及び 605 pmol の生成量に相当する。また、Fig.2 B の試料を続けて 10 回分析したときの各ピーク高さの変動係数 (C. V.) は 1.5 ~ 5.6 % であった。

## 2) 酵素反応条件

EKase A 及び B は膜結合性酵素なので、組織の細胞を水で破壊したのち、細胞断片の分画を界面活性剤 Triton X-100 によって可溶化した<sup>7)</sup> ものを酵素試料とした。本酵素試料は -80 °C で凍結保存した場合、少なくとも 1 週間は一定の酵素活性値を示した。なお、酵素反応条件の検討には線条体組織を使用した。酵素反応時にベスタチン (アミノペプチデース阻害剤)<sup>8)</sup> を添加しない場合、Tyr の生成が多くみられ Tyr-Gly 及び Tyr-Gly-Gly の生成はほとんど観察されなかった。そのため、アミノペプチデースの阻害剤としてベスタチンを添加した。また、EKs はアンギオテンシン変換酵素 (ACE) によっても分解され、Tyr-

Gly-Gly を生成することが知られている<sup>9)</sup>。そこで、ACEを選択的に阻害する阻害剤としてカプトプリル<sup>10)</sup>を添加した。ACEを十分に阻害する量のカプトプリルの添加によって、Tyr-Gly-Gly 生成量は約 20 % 減少した。酵素試料の液量を 0 ~ 40  $\mu$ l (蛋白量で 0 ~ 4.3 mg) 変化させたとき Tyr-Gly-Gly 及び Tyr-Gly 生成量は直線的に増加した。本法では 30  $\mu$ l の試料量とした。酵素反応時の緩衝液の種類並びに pH の影響を検討した (Fig. 3)。

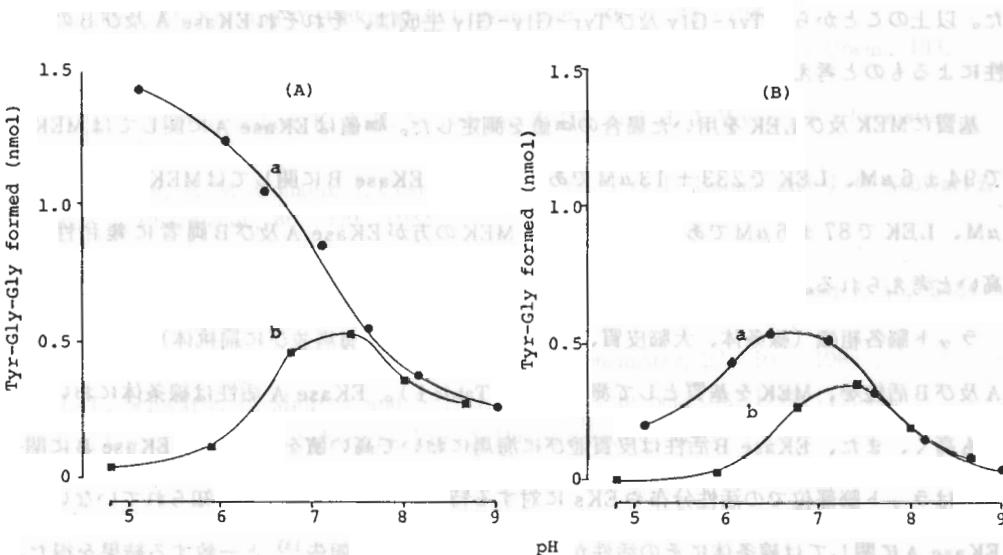


Fig. 3 Effect of pH on the production of (A) Tyr-Gly-Gly and (B) Tyr-Gly  
Buffers (0.5 M, each): a, Tris-HCl; b, Tris-acetate

Tyr-Gly-Gly 生成はトリス-酢酸緩衝液を用いた場合には pH 7.4 付近において最大となつた。しかし、トリス-塩酸緩衝液を用いた場合、酸性になるほど生成量は増加した。これは、Cl<sup>-</sup>イオン量の増加により ACE 活性が増加<sup>11)</sup>したためと考えられる。Tyr-Gly の生成は pH 7.0 付近において最大であった。一方、カプトプリルの ACE 活性阻害は pH 7.4 のときに最大となつた。本法では、pH 7.4 の 0.5 M トリス-塩酸緩衝液を用いた。

酵素反応温度及び時間の影響を検討した。25 °C, 37 °C, 50 °C 並びに 60 °C で検討したところ、Tyr-Gly-Gly 及び Tyr-Gly の生成速度は両者とも 37 °C で最大であり、30分まで生成量は反応時間と直線相関を示した。また、60 °Cにおいては生成がほとんど観察されなかつたことから、熱に不安定な酵素と考えられる。本法では、37 °C, 30 分間酵素反応を行

い、反応は、100°C、1分間加熱することにより停止した。

本酵素反応条件では、MEK及びLEKの基質からTyr-Gly-Gly-Pheの生成はあらゆるインキュベーション時間において認められなかった。この結果は、ラット脳中でのEKsの分解には、カルボキシペプチデースは関与しないと報告されている<sup>12)</sup>ものと符号する。また、Tyr-Gly-Gly及びTyr-Glyを基質とした場合、生成フラグメントは認められなかった。以上のことから、Tyr-Gly及びTyr-Gly-Gly生成は、それぞれEKase A及びBの活性によるものと考えられる。

基質にMEK及びLEKを用いた場合のkm値を測定した。km値はEKase Aに関してはMEKで94±6μM、LEKで233±13μMであり、また、EKase Bに関してはMEKで48±4μM、LEKで87±6μMであった。よって、MEKの方がEKase A及びB両者に親和性が高いと考えられる。

ラット脳各組織（線条体、大脳皮質、下垂体、視床下部、海馬並びに扁桃体）中のEKase A及びB活性を、MEKを基質として測定した（Table 1）。EKase A活性は線条体において最も高く、また、EKase B活性は皮質並びに海馬において高い値を示した。EKase Bに関してはラット脳部位での活性分布やEKsに対する特異性などがあまりよく知られていないが、EKase Aに関しては線条体にその活性が多くみられるという報告<sup>13)</sup>と一致する結果を得た。

Table 1 Activities of enkephalinases A and B in various tissues of rat brain

Substrate (MEK)	Activity (pmol/min/mg protein)					
	Striatum	Hippocampus	Amygdala	Pituitary	Cerebral cortex	Hypothalamus
EKase A	191	81	80	75	74	54
EKase B	95	153	111	78	157	79

本研究は初めてポストカラム蛍光HPLCによってEKase A及びBの活性を測定したものである。本法は、クルードな酵素試料を用いても簡単に両酵素の活性測定ができ、感度も2-10 pmol/注入量と高感度である。

## 参考文献

- L. B. Hersk, Moll. Cell. Biochem., 47, 35 (1982).
- S. D. L. Baume, C.-C. Yi, J.-C. Schwartz, P. Chaillet, H. M.-Collado and J. Costentin, Neuroscience, 8, 143 (1983).
- B. Horsthemke, B. Hamprecht and K. Bauer, Biochem. Biophys. Res. Commun., 115, 423 (1983).
- M. Kai and Y. Ohkura, Anal. Chim. Acta, 182, 177 (1986).
- M. Ohno, M. Kai and Y. Ohkura, J. Chromatogr., 421, 245 (1987).
- O. H. Lowry, N. J. Rosebrough, A. L. Farr and R. J. Randall, J. Biol. Chem., 193, 265 (1951).
- J. G. C. V. Amsterdam, K. J. H. V. Buuren, J. Dik and H. J. Wynne, J. Chromatogr., 258, 165 (1983).
- P. Chaillet, H. M.-Collado, J. Costentin, C.-C. Yi, S. D. L. Baume and J.-C. Schwartz, Eur. J. Pharmacol., 86, 329 (1983).
- C. Gorenstein and S. H. Snyder, Life Sci., 25, 2065 (1979).
- D. N. Cushman, H. S. Cheung, E. F. Sabo and M. A. Ondetti, Biochemistry, 16, 5484 (1977).
- P. Bünning, B. Holmquist and J. F. Riordan, Biochemistry, 22, 103 (1983).
- J.-C. Schwartz, B. Malfroy and S. D. L. Baume, Life Sci., 29, 1715 (1981).
- C. Llorens and J.-H. Schwartz, Eur. J. Pharmacol., 69, 113 (1981).

# 酸化物超伝導体 $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ における 一次構造相転移とスケーリング則

九州大学理学部 堀江雄二, 深見 武, 間瀬正一

## First Order Structural Phase Transition in Oxide Superconductor $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ and the Scaling Law

Yuuji Horie, Takeshi Fukami and Shoichi Mase

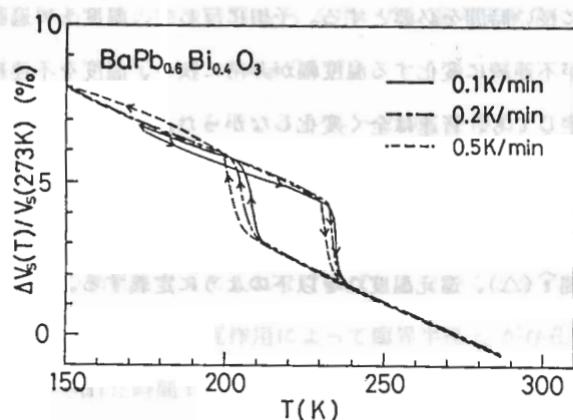
Faculty of Science, Kyushu University

### 1. はじめに

酸化物超伝導体  $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$  (以下 BPBO と略す) は  $x = 0.25$  で最高の超伝導遷移温度  $T_c \sim 12$  K を示すが、この物質は高温超伝導体  $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{CuO}_4$  ( $x = 0.07$  で  $T_c \sim 38$  K)、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  ( $T_c \sim 93$  K) 等の発見の先駆けとなつたいわく付きの物質である。他の多くの論文で報告されているように<sup>1)</sup>、BPBO の結晶構造は Bi の割合  $x$ 、温度  $T$ のみならず試料の作成条件にも依存する。このことはこの物質の結晶構造が上記の条件に対して不安定であることを示している。そしてこの格子不安定性がこの物質の特異な性質<sup>2)</sup>、例えばフェルミ面付近での電子の状態密度が低いにもかかわらず比較的高い  $T_c$  を持つこと、また  $x \sim 0.35$  付近で金属-半導体転移を引き起こすことなどにもなんらかの関連があると考えられる。更に、上に挙げた高温超伝導体もまた BPBO とよく似た結晶構造を持つことより、同様の性質を持つことが予想される。

この物質における格子不安定性と弾性的性質との相関<sup>3)</sup> を調べる目的で、超音波の音速と X 線回折パターンの温度依存性の測定を行っている途中で、 $x = 0.40$  の試料において非常に特徴的な一次構造相転移が現れることを見つけた。現在の段階では顕著な結果は 1 つの試料についてしか得られていないが、このことは BPBO の格子不安定性に対する重要な知見を我々に与え、また一次相転移におけるスケーリング則の適用<sup>4)</sup> の良い例であると考えられるのでここに報告する。

## 2. 超音波測定の結果



(図を説明する)

Fig. 1 Temperature dependence of the change of the ultrasound velocity in  $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$  ( $x=0.4$ ) at three different speeds of varying temperature.

Fig. 1 に機械的共振法を用いて測定した音速変化の割合  $\Delta V_s/V_s$  の温度依存性を示す。温度上昇・下降の両方の過程において、音速の不連続なとびがみられ、ヒステリシスを生じている。

さらにこのとびの生ずる温

度は温度の上昇・下降の速度

に依存する。温度下降時にいくつかの点で温度を固定すると Fig. 2 に示したよう

に、 $\Delta V_s/V_s$  の不連続な

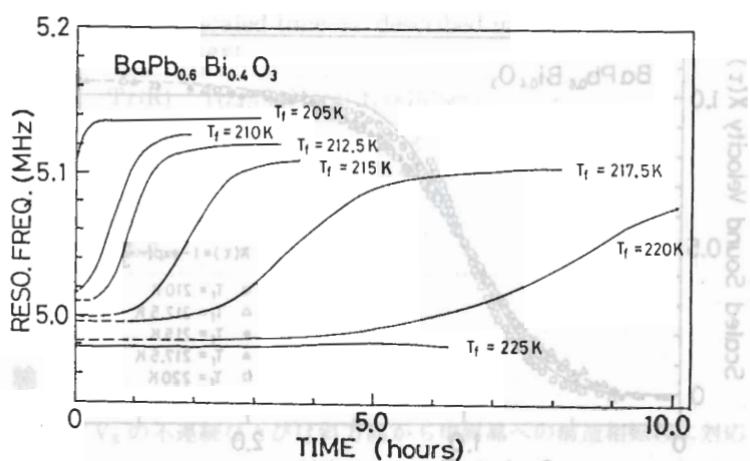


Fig. 2 Time dependence of the mechanical resonance frequency at some fixed temperatures in the cooling process. The resonance frequency is nearly proportional to the sound velocity.

転移の時間依存性がはっきりと見られる。図よりわかるように固定温度  $T_f$  をある値  $T_c$  に近づけるに従って、転移を完了するのに長い時間を必要とする。予想に反して、温度上昇過程においては状況は全く異なり、音速が不連続に変化する温度幅が非常に狭く、温度を不連続点の近くで長時間（数時間以上）固定しても、音速は全く変化しなかった。

### 3. 解析

先ず還元時間  $\tau$ 、系に特徴的な時間  $\hat{\tau}(\Delta)$ 、還元温度  $\Delta$  を以下のように定義する。

$$\tau = t / \hat{\tau}(\Delta)$$

$$\hat{\tau}(\Delta) = (R w^3)^{1/4}$$

(1)

$$\Delta = (T_f - T_c) / T_c$$

ここで  $R$ 、 $w$  はそれぞれ核生成の確率と核成長速度である。ここでもし Kolmogorov<sup>5)</sup> と Avrami<sup>6)</sup> によって 3 次元核成長の場合に得られたスケーリング関数

$$X(\tau) = 1 - \exp(-\pi/3 \cdot \tau^4)$$

を用いると、ほぼ転移の完了している  $T_f = 205$  K と転移に要する時間が非常に長い  $T_f = 225$  K の場合を除き全ての曲線は、Fig.3 に示されるように、(2)で表される 1 つの曲線に還

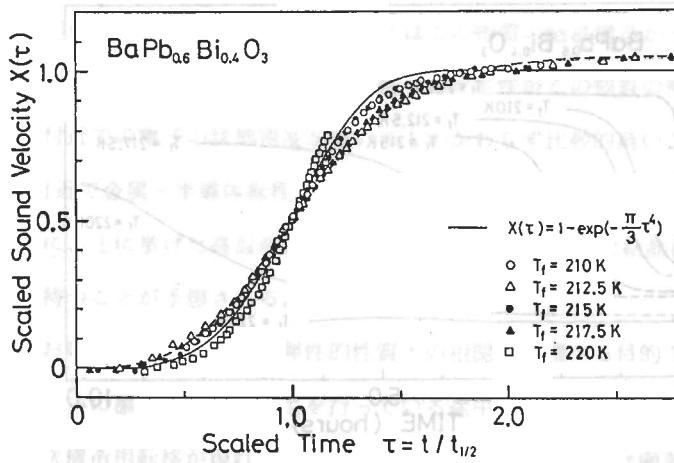


Fig. 3 Results of fitting the experimental curves in Fig. 2 to eq. (2) (solid line). Dashed line is the theoretical curve of eq. (4) with the parameters in the case of  $T_f = 212.5$  K given in Table 1.

元できる。この図中で我々は  $X(t/t_{1/2}) = 1/2$  で定義され、 $\hat{t}(\Delta)$  と  $\hat{t}(\Delta) = 1.11 t_{1/2}$  の関係がある他の特徴時間  $t_{1/2}$  を用いた。参考文献 7 によれば、

$$\hat{t}(\Delta) \propto \exp(\Delta^{-2}) \quad (3)$$

の関係があるのでこれを用いると  $T_c \sim 240$  K を得る。この値は温度上昇時の音速の不連続なとびの生じた温度とほぼ一致している。Fig.3 の曲線を更に詳しくみると、我々の超音波のデータは特に長時間側 ( $\tau \geq 2.0$ ) で実線の理論曲線からずれていることが分かる。このずれは以下の効果を考えに入れなければならないことを示唆している。すなわち、参考文献 8 にあるように核間の相互作用によって臨界半径  $r_c$  が存在し、それは臨界時間  $t_c = r_c/w$  とスケールされた時間  $\tau_c = t_c/\hat{t}(\Delta)$  で表される。これらを用いれば、次のような式が我々の実験結果を説明するのに適当である。

$$X(\tau) = 1 - \exp(-(\pi/3)((\tau + \tau_c)^4 - \tau_c^4)/(1 + p\tau^2)) \quad (0.2 < p < 1.0) \quad (4)$$

この式を用いて  $T_f = 212.5$  K の場合に得られた曲線を Fig.3 に破線で示す。また各  $T_f$  における  $\hat{t}(\Delta)$ 、 $t_c$ 、 $\tau_c$  の値を Table 1 に示す。

Table 1 Values of the characteristic time  $\hat{t}(\Delta)$ , the critical time  $t_c$  and the scaled time  $\tau_c$  described in the text.

$T_f$ (K)	$\hat{t}(\Delta)(\times 10^3 \text{ sec})$	$t_c(\times 10^3 \text{ sec})$	$\tau_c$
212.5	2.73	0.18	0.066
215.0	7.15	0.45	0.063
217.5	10.3	0.65	0.063
220.0	~30	—	—
225.0	$\infty$	—	—

参考

#### 4. 議論

上で述べた  $\Delta V_s/V_s$  の不連続なとびは斜方晶から単斜晶への構造相転移に対応することを、とびの得られた同一試料における粉末 X 線回折によって確かめた。測定は中央分析センターの回転対陰極型 X 線発生装置（最大 60 KV - 200 mA）及びシンチレーションカウンターを用いて、角度幅 0.01 deg ステップの  $\omega - 2\theta$  スキャンで行った。Fig.4 に (002)、(220) 回折線の回折角  $2\theta$  と半値幅の温度依存性を示す。今の場合  $2\theta$  の変化が非常に小さいのでデータのはらつきが大きい。しかし、(002) 回折線の  $2\theta$  に対する結果は  $\Delta V_s/V_s$  /

$V_s$  のとびと同じ温度範囲で同じ様なタイプのとびを示しているように見える。少なくとも  $\Delta V_s / V_s$  対  $T$  曲線でヒステリシスのある温度範囲でなんらかの構造変化があることがわかる。一方、(220) 回折線の  $2\theta$  の温度依存性は小さい。この(220)回折線は斜方晶から单斜晶への構造相転移においては2本にスプリットしなければならないが、この測定においてはスプリットは認められなかった。従って厳密に言えば、 $2\theta$  の温度依存性の結果はただ単に斜方晶の  $c$  軸の長さが音速のとびのある温度付近で不連続的に変化し、その温度以下で

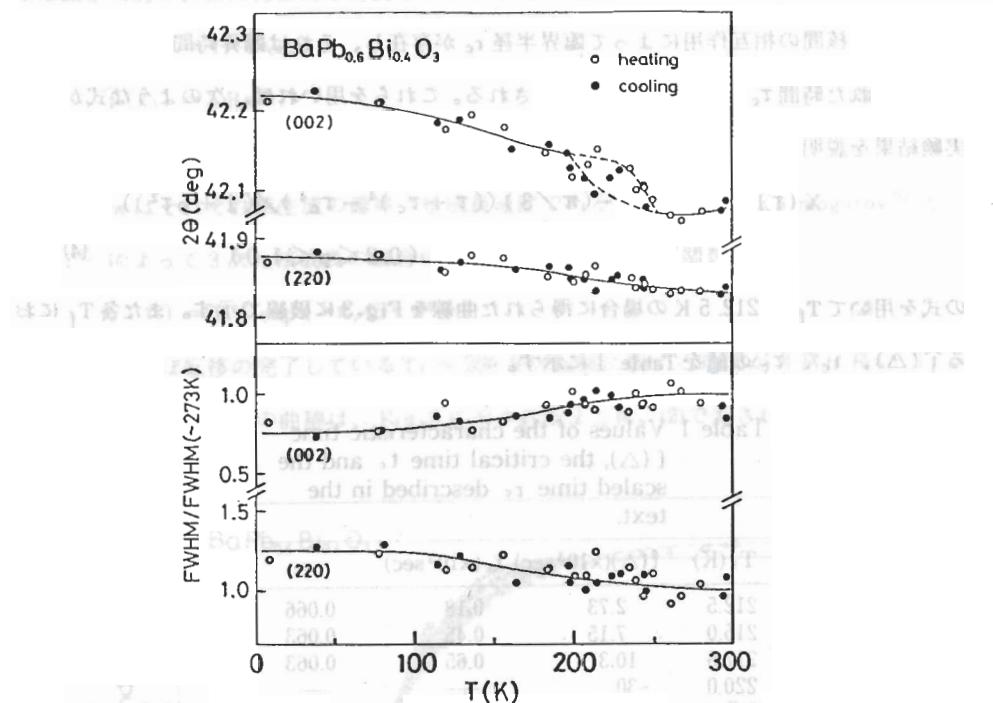


Fig. 4 Temperature dependence of the Bragg angle and the full-width at half maximum of the (002) and (220) lines.

も  $a$ 、 $b$  軸に比べて強い温度依存性を持っていることを示していただけであるが、(002) 回折線とは逆の傾向を示している。また、格子定数の不連続的な変化は結晶の対称性のなんらかの変化を伴っているものと予想されるから、我々は低対称の相は单斜晶ではないかと考えた。

Fig.1と2で示したように、ヒステリシスのある温度領域で温度を  $T_f \sim T_c$  で固定した場合には相転移を起こすのに非常に長い時間を必要とする。しかし、この性質は試料の作成条件に非常に敏感で、すぐに失われる。この事実は室温では正方晶とほとんど区別のつかなくなる斜方晶と单斜晶の自由エネルギーの差が非常に小さく、特に音速に明確な不連続などびがない試料においてはこれらの3つの相が広い温度範囲で共存し、準安定状態を作っているのではないかと考えられる。実際に室温で上記装置と中央分析センターの集中法粉末X線回折法を用いて行った綿密な測定によると、上記のような音速のとびのあった試料においてさえも結晶構造の場所依存性が見つかった。上で述べたようにとびの温度以下では(002)の2θは(220)のそれに比べて大きく変化しており、このことから斜方晶から单斜晶への構造相転移がとびの温度付近で完全に行われるのではなく、それ以降も断続的に続いていることが予想される。さらに以前我々は  $x = 0.40$  の試料における超音波減衰係数の温度依存性の測定において、温度上昇時には  $T = 250\text{ K}$  付近に非常に幅の広いピーク ( $T \sim 60\text{ K}$  から  $280\text{ K}$  付近まで) があることを報告した。以上のような結果から、このとびを示した試料においては一次相転移は二次相転移的な性質も持っているのではないかと予想される。(2)式からの長時間側でのそれはこの一次相転移の不完全性から生じたものと考えることも出来るかもしれない。

最後に、なぜ温度上昇と下降時で音速の時間依存性にこの様な違いが生じるのかの説明は困難である。しかしその様な非対称性は、例えば形状記憶合金の電気抵抗の温度依存性などの場合にもみられる。

## 参考文献

- 1) M. Oda, Y. Hidaka, A. Katsui and T. Murakami, Solid State Commun. **55**, 423 (1985).
- 2) T. D. Thanh, A. Koma and S. Tanaka, Appl. Phys. **22**, 205 (1980).
- 3) S. Mase, T. Fukami, Y. Horie and M. Hidaka, Solid State Commun. **57**, 227 (1986).
- 4) Y. Yamada, N. Hamaya, J. D. Axe and S. M. Shapiro, Phys. Rev. Lett. **53**, 1665 (1984).
- 5) A. N. Kolmogorov, Bull. Acad. Sci. (USSR) **3**, 355 (1937).
- 6) M. Avrami, J. Chem. Phys. **7**, 1103 (1939); **8**, 212 (1940); **9**, 177 (1941).
- 7) 山田 安定, 固体物理 **20**, 151 (1985).
- 8) Y. Ishibashi and Y. Takagi, J. Phys. Soc. Jpn. **31**, 506 (1971).

**$K_2ZnCl_4$  と  $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$  の整合・不整合相転移****—変調波に関する研究—**

京都大学原子炉実験所 町田 光男

九州大学理学部 岡崎 篤

北陸大学薬学部 小林 正

金沢大学理学部 須原 正彦

**Commensurate-incommensurate phase transition** $K_2ZnCl_4$  and  $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$ **—Study on modulation wave—**

Mitsuo Machida

Research Reactor Institute, Kyoto University

Atsushi Okazaki

Faculty of Science, Kyushu University

Tadashi Kobayashi

School of Pharmacy, Hokuriku University

Masahiko Suhara

Faculty of Science, Kanazawa University

**1. 緒言**

$K_2ZnCl_4$  (potassium tetrachloro-zincate) と  $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$  (tetramethyl-ammonium tetrachloro-cupurate) は整合・不整合相転移を含む逐次相転移する (Table 1, 2)<sup>1), 2), 3)</sup>。これらの物質のノーマル相 (N) は相転移の基本となる構造をもち、空間群は  $Pnam$  ( $Z = 4$ ) である。不整合相 (INC) は、基本構造が波数ベクトル  $\mathbf{q} = (\frac{1}{3} - \delta) \mathbf{a}^*$  ( $\delta$ : misfit parameter) で変調された構造をもち、対称性は超空間群  $P_{iss}^{Pnam}$  で表わされる。整合相 (C) では、波数ベクトル  $\mathbf{q}$  は  $\frac{1}{3} \mathbf{a}^*$  となり、 $a$  軸がノーマル相の 3 倍になった超

Table 1. Normal-incommensurate-commensurate phase transition in  $K_2ZnCl_4$ .

Phase	Space group	Modulation wave vector	Transition temperature
N	$Pnam (Z=4)$		$T_i = 553K$
INC	$P_{iss}^{Pnam}$	$\mathbf{q} = (1 - \delta) \mathbf{a}^*$	
C	$Pna2_1 (Z=12)$	$\mathbf{q} = \mathbf{a}^*/3$	$T_c = 403K$

Table 2. Normal-incommensurate-commensurate phase transition in  $[N(CH_3)_4]_2 CuCl_4$ .

Phase	Space group	Modulation wave vector	Transition temperature
N	Pnam ( $Z = 4$ )		$T_i = 297 K$
INC	$P_{\text{iss}}$	$\mathbf{q} = (1 - \delta) \mathbf{a}^*/3$	$T_e = 281 K$
C	$P_{21/a}$ ( $Z = 12$ )	$\mathbf{q} = \mathbf{a}^*/3$	

格子構造をもつ。この相では、 $K_2 ZnCl_4$  の場合、強誘電性を示し<sup>2)</sup>、空間群は  $Pna2_1$  ( $Z = 12$ ) となる。一方、 $[N(CH_3)_4]_2 CuCl_4$  では、空間群は  $P_{21/a}$  ( $Z = 12$ ) となり強弾性を示す<sup>3)</sup>。

本稿では、整合・不整合相転移の機構を調べるため、これらの物質のX線構造解析を不整合相と整合相で行い、両相における変調波の位相差を超空間群の理論に基づき考察した結果を報告する。

## 2. 実験

X線回折強度は中央分析センターに設置されている Enraf-Nonius CAD-4 を用いて測定した。使用したX線はグラファイトモノクロメータで単色化した  $MoK\alpha$  ( $0.71073 \text{ \AA}$ ) である。試料の温度制御は、 $K_2 ZnCl_4$  については Nonius 高温装置を用い土  $1 K$  で、 $[N(CH_3)_4]_2 CuCl_4$  については同社の低温装置を用いて土  $0.2 K$  で行った。

### 3.1 不整合相と整合相の解析

$K_2 ZnCl_4$ 、 $[N(CH_3)_4]_2 CuCl_4$  の不整合相における消滅則は、

$0 k 1 0$  に対し  $k + 1$  奇数,  $h 0 m$  に対し  $m$  奇数,  $h 0 l m$  に対し  $h + m$  奇数, である。これより超空間群を、

$$P_{\text{iss}}$$

と決定した。各原子の変調波は Fourier 成分の 1 次の項だけを考慮し、次に示す形で解析した。

$$U_i(\vec{x}_4) = a_i \sin(2\pi \vec{x}_4) + b_i \cos(2\pi \vec{x}_4) \quad (1)$$
$$i = 1, 2, 3, 4$$

整合相の構造は 2 種類の方法で解析した。1 つは 3 次元空間群を用いる通常の解析方法であり、 $K_2ZnCl_4$  に対し空間群  $Pna2_1$  ( $Z = 12$ ) を、 $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$  に対し空間群  $P2_1/a$  ( $Z = 12$ ) を用いた。もう 1 つは超空間群を用いる解析方法であり、不整合相と同様に変調波は Fourier 成分の 1 次の項だけを考慮した。

### 3.2 整合構造の高次元記述

超空間群は不整合構造の対称性だけでなく、3 次元の対称性を有する整合構造（超格子構造）の対称性を表わすのにも有効であることが Dam と Janner<sup>4)</sup> によって示されている。ここではそれを簡単に記す。後に、この方法を実験結果に適用して整合・不整合相転移について考察する。

結晶構造を 4 次元超空間を用いて記述する場合、原子座標は、

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_0 + U(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_0 + \mathbf{t}), \quad (2)$$

で表わされる。ここで  $\mathbf{r}_0$  は基本構造における原子座標、 $U$  は基本構造からの変位を表わす変調波、 $\mathbf{t}$  は 4 次元表示にするために導入された phase parameter である。

超空間群の対称要素は、基本構造の対称操作を  $\{R | \tau\}$  とすると、

$$\{R | \tau\} = \{R, \varepsilon_4 | \tau, \tau_4\} \quad (3)$$

で表わされる。ここで  $\varepsilon_4$ 、 $\tau_4$  はそれぞれ 4 次元対称操作の回転部分と並進部の 4 番目の成分である。この対称操作を  $\mathbf{r}_0$  と  $\mathbf{t}$  をひとまとめにした 4 次元座標に作用すると、

$$\begin{pmatrix} \mathbf{r}'_0 \\ \mathbf{t}' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} R \mathbf{r}_0 + \tau \\ \varepsilon_4 \mathbf{t} - \mathbf{q} \cdot \tau + \tau_4 \end{pmatrix} \quad (4)$$

となる。整合構造の対称性は 3 次元空間群で表わすことができるので、4 次元対称操作による変換は同一の 3 次元空間で行われる必要がある。従って、整合構造の場合は、変換により  $\mathbf{t}$  は不変という条件が付け加わることになる。

4 次元対称操作は  $\varepsilon_4 = 1$  と  $\varepsilon_4 = -1$  の 2 種類に分けることができる。前者は変調波の波数に、後者は  $\mathbf{t}$  の値に制限を与える。

### 3.3 整合相の超空間群

$K_2ZnCl_4$  は整合相で斜方晶系に属している。また、この相で強誘電性を示すことから基本構造の空間群は  $Pna_{21}$  となる。従って、超空間群は、



となる。一方、 $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$  の場合は、整合相は单斜晶系に属し、ノーマル相と同じ軸のとり方をすると  $b$  軸が unique axis となる。このことから基本構造の空間群は  $P2_1/a$  となり、超空間群としては、



が妥当であると考えられる。

## 4. 結果と考察

$K_2ZnCl_4$  と  $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$  の解析結果をそれぞれ Table 3 と 4 に示す。整合相の解析は 2 種類の方法で行ったが、超空間群による解析の方が R 因子は大きな値になっている。これは、超空間群による解析では原子座標に関する変調だけを考慮し、温度因子の変調を無視したからである。しかし、この 2 つのモデルから得られた原子座標には有意的な差はない。

$K_2ZnCl_4$  と  $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$  の不整合相の基本構造をそれぞれ Fig.1 と 2 に示す。独立な構造の単位は、 $K_2ZnCl_4$  については 2 つの  $K$  と  $ZnCl_4$  で、 $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$  については 2 つの  $N(CH_3)_4$  と  $CuCl_4$  である。そして、これらの構造の単位は  $z = 1/4$  と

Table 3. Space groups and R factors for the incommensurate (INC) and commensurate (C) phases of  $K_2ZnCl_4$ .

Phase	C	INC
Temperature	298 K	418 K
Space group	$Pna_{21}$	$P\frac{Pna_{21}}{I\bar{S}S}$
R (%)	3.0	7.0
Number of reflections	2476	2473
		1317

Table 4. Space groups and R factors for the incommensurate (INC) and commensurate (C) phases of  $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$ .

Phase	C	INC	
Temperature	274 K	293 K	
Space group	$P_{21}/a$	$P_{21}/a$ ss	$P_{\bar{1}}$ $Pnam$ $\bar{1}ss$
R (%)	5.0	6.7	7.1
Number of reflections	4234	4250	1997

### 整合構造の高次元記述

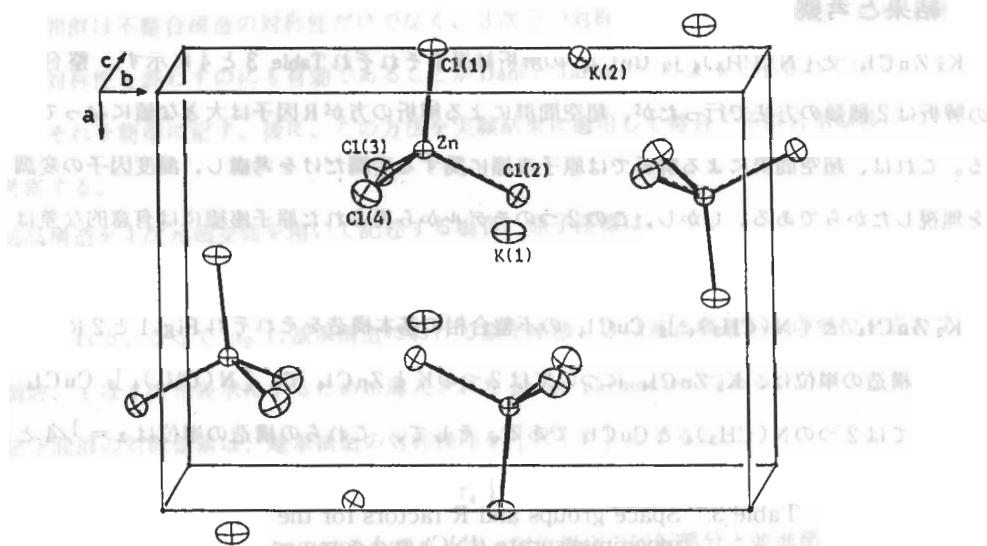


Fig. 1 Fundamental structure of  $K_2ZnCl_4$  in the incommensurate phase.

3/4 のところにあるミラー面上に位置している。

$K_2ZnCl_4$  と  $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$  の不整合相と整合相における各原子の変調波の振幅と位相をそれぞれ Table 5 と 6 に示す。不整合相における変調波の振幅 ( $A_{inc}$ ) と位相 ( $\phi_{inc}$ ) は次式で定義されている。

$$U(\bar{x}_4) = A_{inc} \sin(2\pi\bar{x}_4 + \phi_{inc}) \quad (5)$$

数、後者は

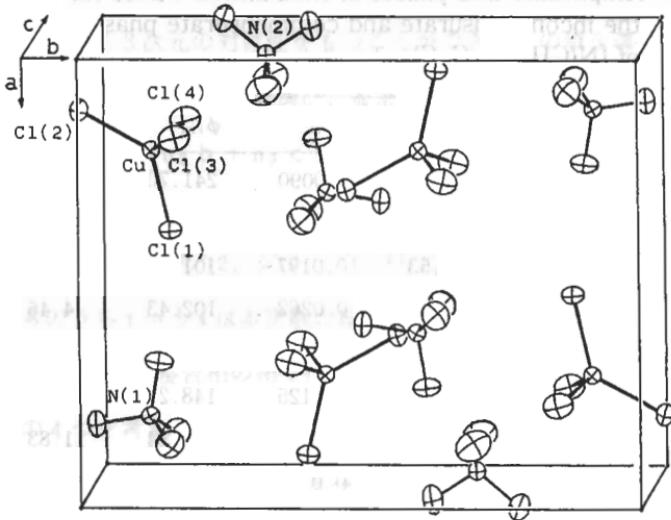


Fig. 2 Fundamental structure of  $[N(CH_3)_4]^2CuCl_4$  in the incommensurate phase.

Table 5. Amplitudes and phases of modulation waves for the incommensurate and commensurate phases of  $K_2ZnCl_4$ .

Atom	$A_{\text{com}}$	$\phi_{\text{com}}$	$A_{\text{inc}}$	$\phi_{\text{inc}}$	$\Delta\phi$
K (1) z	0.0363	34.58	0.0303	-54.24	88.82
K (2) z	0.0419	103.95	0.0362	14.33	89.62
Zn z	<b>0.0249</b>	<b>141.49</b>	<b>0.0213</b>	<b>47.15</b>	<b>94.34</b>
Cl (1) z	0.0879	96.32	0.0831	4.68	91.64
Cl (2) z	0.0965	171.21	0.0895	85.38	85.83
Cl (3) x	0.0459	213.16	0.0384	121.41	91.75
Cl (4) y	<b>0.0376</b>	<b>179.24</b>	<b>0.0359</b>	<b>93.51</b>	<b>85.73</b>
Cl (5) z	0.0141	47.67	0.0155	-45.31	92.97
Cl (4) x	0.0378	32.85	0.0384	-58.59	91.46
Cl (4) y	<b>0.0388</b>	<b>0.73</b>	<b>0.0359</b>	<b>-86.49</b>	<b>87.22</b>
Cl (4) z	<b>0.0160</b>	<b>39.98</b>	<b>0.0155</b>	<b>-45.31</b>	<b>85.29</b>

Table 6. Amplitudes and phases of modulation waves for the incommensurate and commensurate phase of  $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$ .

Atom		$A_{\text{com}}$	$\phi_{\text{com}}$	$A_{\text{inc}}$	$\phi_{\text{inc}}$	$\Delta\phi$
N (1)	z	0.0129	244.47	0.0090	241.70	2.77
N (2)	z	0.0172	43.10	0.0123	42.15	0.95
Cu	z	0.0256	102.53	0.0197	101.26	1.27
Cl (1)	z	0.0341	106.89	0.0262	102.43	4.46
Cl (2)	z	0.0510	78.27	0.0411	78.28	-0.01
Cl (3)	x	0.0097	162.54	0.0125	148.24	14.30
Cl (3)	y	0.0195	129.67	0.0114	117.84	11.83
Cl (3)	z	0.0278	-76.63	0.0213	-66.95	-9.68
Cl (4)	x	0.0108	44.51	0.0090	51.67	-7.16
Cl (4)	y	0.0185	245.64	0.0168	249.21	-3.57
Cl (4)	z	0.0170	140.80	0.0116	137.83	2.97

また整合相における変調波の振幅 ( $A_{\text{com}}$ ) と位相 ( $\phi_{\text{com}}$ ) は、3次元空間群による解析で得られた原子座標と不整合相における基本構造を基にして、次式から計算した。

$$U(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_0) = A_{\text{com}} \sin(2\pi \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_0 + \phi_{\text{com}}) \quad (6)$$

$K_2ZnCl_4$  の場合 (Table 5)、全ての原子の位相差  $\Delta\phi$  ( $\phi_{\text{com}} - \phi_{\text{inc}}$ ) はおよそ 90 度となっている。これは整合相における変調波が  $t = 1/4$  とした不整合相における変調波にはば一致していることを示している。一方  $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$  の場合、各原子の位相差  $\Delta\phi$  は 0 度前後の値になっており、整合相における変調波は  $t = 0$  とした不整合相における変調波にはば一致していることを示している。次に、これらの位相差を超空間群に基づく理論を用いて考察する。

$K_2ZnCl_4$  の整合相の超空間群は  $P_{\text{ISS}, \text{fund}}$  ( $\mathbf{q} = (0, 0, 0)$ ) であり、対称要素として次の 4 つを考える。

$$\{e | 0000\} : (\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}, t) \rightarrow (\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}, t)$$

$$\{\sigma_y | 1/2 1/2 0 1/2\} : (\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}, t) \rightarrow (1/2 + \mathbf{x}, 1/2 - \mathbf{y}, \mathbf{z}, t - 1/2 + 1/2)$$

$$\{n | 1/2 1/2 1/2 0\} : (\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}, t) \rightarrow (1/2 - \mathbf{x}, 1/2 + \mathbf{y}, 1/2 - \mathbf{z}, -t - 1/2)$$

$$\{C_2 z | 00 1/2 1/2\} : (\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}, t) \rightarrow (-\mathbf{x}, -\mathbf{y}, 1/2 + \mathbf{z}, -t + 1/2)$$

これら4つの対称操作のうち  $\{n | \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0\}$  と  $\{C_2 z | 0 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}\}$  が  $\epsilon_4 = -1$  で、

この2つの対称操作から3次元の対称性をもつことができる  $t$  の値を導き出すことができる。

代表として、 $\{n | \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0\}$  を選び、並進、

$$Tn = n_1 a + n_2 b + n_3 c$$

(7) 感謝文

を組み合わせると可能な  $t$  は、

$$t = \frac{1}{12}, \frac{1}{4}, \frac{5}{12}, \frac{7}{12}, \frac{3}{4}, \frac{11}{12}$$

(8)

と求まる。これらのうち  $t = \frac{1}{4}$  は本実験の結果と一致している。

$[N(CH_3)_4]_2 CuCl_4$  の整合相の超空間群は  $P_{\bar{s} s}^{P_{21/a}}$ 、( $q = (q, 0, 0)$ ) である。対称要素として次の4つを考える。

$$\{e | 0000\} : (x, y, z, t) \rightarrow (x, y, z, t)$$

$$\{\sigma_y | \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}\} : (x, y, z, t) \rightarrow (\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, z, t - \frac{q}{2} + \frac{1}{2})$$

$$\{i | 0000\} : (x, y, z, t) \rightarrow (-x, -y, -z, -t)$$

$$\{C_2 y | \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}\} : (x, y, z, t) \rightarrow (\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, -z, -t - \frac{q}{2} + \frac{1}{2})$$

$\{i | 0000\}$  を代表として選び、可能な  $t$  を求めると、

$$t = 0, \frac{1}{6}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2}, \frac{2}{3}, \frac{5}{6}$$

(9)

となり、実験結果を説明することができる。

$K_2 ZnCl_4$  と  $[N(CH_3)_4]_2 CuCl_4$  の不整合相の超空間群は共に  $P_{\bar{i}ss}^{Pnam}$  である。従って、これら2つの物質の不整合相における実際の原子座標を与える  $t$  の値も同じであるとするのが妥当である。従来言われているように、 $t = 0$  が不整合相における実際の原子座標を与えるとすると、整合・不整合相転移は、 $K_2 ZnCl_4$  の場合は90度の位相差を伴い、 $[N(CH_3)_4]_2 CuCl_4$  の場合は位相差を伴わず起こると考えられる。

## 5. 結論

整合・不整合相転移の機構を調べるために  $K_2 ZnCl_4$  と  $[N(CH_3)_4]_2 CuCl_4$  の構造解析を不整合相と整合相で行い、変調波の位相を超空間群の理論に基づき考察した。

空間群  $Pna2_1$  ( $P_{\bar{i}ss}^{Pna2_1}$ ) の整合構造 ( $K_2 ZnCl_4$ ) は  $t = \frac{1}{4}$  とした空間群  $P_{\bar{i}ss}^{Pnam}$  の不整合構造にはほぼ一致している。一方空間群  $P_{21/a}$  ( $P_{\bar{s} s}^{P_{21/a}}$ ) の整合構造 ( $[N(CH_3)_4]_2 CuCl_4$ ) は  $t = 0$  とした空間群  $P_{\bar{i}ss}^{Pnam}$  の不整合構造にはほぼ一致している。従ってこれら2つの整合構造では変調波の位相が90度異なっていると結論できる。また以上のことから、空

間群  $P_{\text{iss}}$ <sup>Pnam</sup> の不整合相から空間群  $Pna_2_1$ への相転移と空間群  $P_{\text{iss}}$ <sup>Pnam</sup> の不整合相から空間群  $P_{2_1/a}$  の整合相への相転移では 90 度異なる位相差を伴って起こると結論できる。

## 参考文献

- 1) K. Gesi, J. Phys. Soc. Jpn., **45**, 1438(1978).
- 2) K. Gesi and M. Iizumi, J. Phys. Soc. Jpn., **46**, 697(1978).
- 3) K. Gesi and M. Iizumi, J. Phys. Soc. Jpn., **48**, 1775(1980).
- 4) B. Dam and A. Janner, Acta Cryst., **B42**, 69(1986).

# KM<sub>n</sub>F<sub>3</sub>の186K構造相転移の熱膨張係数と自発歪み

九州大学中央分析センター

坂下寛文

西南学院大学文学部

大演順彦

九州大学理学部

岡崎 篤

Thermal Expansion and Spontaneous Strain of  
KM<sub>n</sub>F<sub>3</sub> near the 186K Structural Phase Transition

Hirofumi Sakashita

The Center of Advanced Instrumental Analysis, Kyushu University

Nobuhiko Ohama

Faculty of Literature, Seinan Gakuin University

Atsushi Okazaki

Faculty of Science, Kyushu University

## § 1. 緒言

KM<sub>n</sub>F<sub>3</sub>の186.65 K (=T<sub>R</sub>) の立方相から正方相への構造相転移はR<sub>25</sub> soft-mode 凝結によって引き起こされる。<sup>1)</sup> この相転移を特徴づける秩序変数は〈001〉軸のまわりの MnF<sub>6</sub> 八面体の回転角φであり、相転移温度T<sub>R</sub>でわずかな飛びを示す。従って、この構造相転移は弱い1次の相転移であるが、種々の物理量の測定から、臨界領域が存在することが明らかになった。<sup>2,3,4)</sup> 即ち、臨界点近傍 (T≤T<sub>R</sub>) での秩序変数はφ∞(1-T/T<sub>R</sub>)<sup>β</sup>なる温度依存性を持ち、β=1/3なる事が、NMRや複屈折の測定から示された。これはLandau理論（分子場近似）が予測する値β=1/2と大きく異なっている。我々は、高角度2結晶X線回折法 (HADDOX)<sup>5,6)</sup>による格子定数の精密測定を行い、臨界指数βを0.2857±6と決定した。<sup>7)</sup> KM<sub>n</sub>F<sub>3</sub>は空間次元3次元の結晶であり (3D)、秩序変数の次元nは3であることから、この相転移は3D-Heisenbergモデルの universality class に分類され、renormalization groupの計算によるとβ=0.38となる。<sup>8)</sup> ところが、格子定数から決定したβの値は、この理論値とも異なるし、他の実験結果 (β=1/3) とも異なる。しかも、renormalization group理論で予測される isotropic short-range order の相互作用を持つ系の3D-XYモデル (β=0.36) や3D-Isingモデル (β=0.315)の値よりもかなり小さい。我々は、臨界指数βの値が小さいのは、相転移が臨界3重点 (tricritical point) 近傍で起こっているためであると考えた。Kleemanらは、KM<sub>n</sub>F<sub>3</sub>と同じ相転移機構

を持ち、かつ、弱い1次の構造相転移を行う物質群 ( $\text{RbCaF}_3$ 、 $\text{TlCdF}_3$ 、 $\text{CsCaCl}_3$  など) の複屈折の精密測定を行い、 $\beta$ が  $0.21 \sim 0.24$  の範囲にある事を見い出した。<sup>9)</sup> この事は、 $\text{KMnF}_3$  を含めこれらの物質群が、臨界3重点近傍で構造相転移を起こしている事を示唆している。

本研究の目的は、(1)熱膨張係数の臨界指数  $\alpha$  (即ち、熱容量の臨界指数  $\alpha$ ) を決定し、相転移が臨界3重点近傍で起こっているかどうかを確認すること、(2)自発歪みの臨界指数  $\beta$  を高精度で決める事により、複屈折および秩序変数から決められた  $\beta$  との比較を行い、お互いの測定 data ならびに結論が無矛盾であるかどうかを確かめる事である。

熱膨張係数および自発歪みの温度依存性は格子定数測定から決定した。立方相から正方相へ構造相転移を起こすと多くの結晶学的 domain が形成される。この場合、一般の熱膨張測定法はまったく無力となるが、HADOX 法は multi - domain 構造でもまったく支障をきたさないと言う点で特にすぐれた方法である。

## § 2. 热膨張係数と臨界指数 $\alpha$ の決定

図 1 に格子定数の温度依存性を示す。<sup>7)</sup> 格子定数の相対測定精度は  $1 \times 10^{-6}$  であり、試料

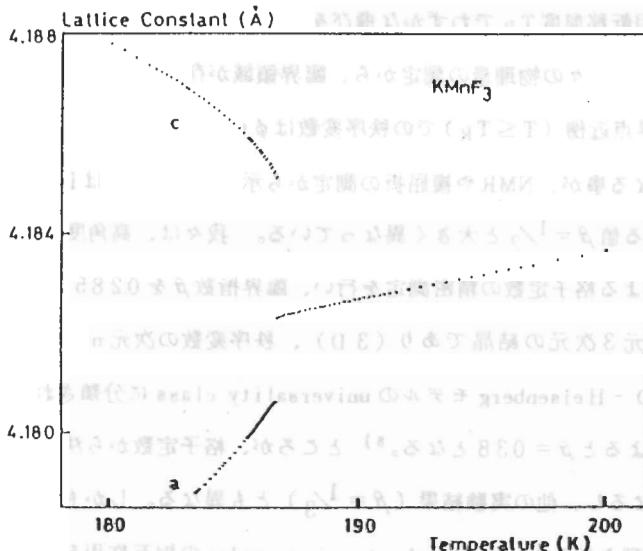


Fig. 1 Temperature dependence of the lattice constant around  $T_R$ . Scatter of the data points corresponds to precision of  $10^{-6}$  of the lattice constant.

温度は  $\pm 3 \text{ mK}$  で制御した。格子定数は立方相では温度とともにほぼ直線的に減少し、 $T_R$  で不連続な飛びを示し、 $a$  と  $c$  に分かれる。飛びの大きさは  $a$  が  $1.680 \times 10^{-3} \text{ Å}$ 、 $c$  が  $2.790 \times 10^{-3} \text{ Å}$  である。HADOX 法の詳細は文献 5, 6, 7 を参照されたい。

このデータから、各結晶軸方向の線熱膨張係数  $\alpha$  (T) を

$$\alpha(T) = \frac{1}{a(T)} \cdot \frac{\Delta a}{\Delta T} \quad (1)$$

より求めた。ここで、温度間隔が  $\Delta T$  の時の格子定数の差を  $\Delta$

$a$  とし、 $\Delta T$  の中間の温度での格子定数を  $a$  ( $T$ ) とした。以下、立方相での熱膨張係数を  $\alpha_{100}^C$ 、正方相でのそれを  $\alpha_{100}^T$ 、 $\alpha_{001}^T$  とする。

図 2 に熱膨張係数の温度依存性を示す。熱膨張係数は相転移温度に近づくにつれて発散的なふるまいを示している。 $T_R$  での  $\alpha_{100}^C$  の値は、 $\alpha_{100}^T$  や  $\alpha_{001}^T$  の値にくらべて約 1 衍程小さい。

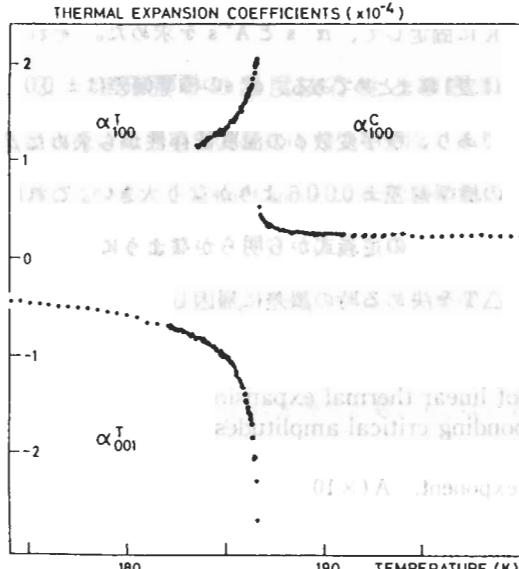


Fig. 2 Anomalous temperature dependence of linear thermal expansion coefficients around  $T_R$ .

$\alpha_{100}^C$  は  $T > 190$  K ではほぼ一定で  $2.1 \times 10^{-5}$  /K であり、190 K 以下で増大を始める。この前駆現象は秩序変数  $\phi$  の時間的空間的ゆらぎに帰因している。<sup>10,11)</sup> 臨界指数  $\alpha$  は、各測度での熱膨張係数の異常部分を次のような関数で最小 2 乗 fitting を行う事によって決めた。

$$\alpha_{100}^C = A |t|^{1-\alpha}, \text{ 立方相 } (T \geq T_R)$$

$$\left. \begin{array}{l} \alpha_{100}^T = A' |t|^{1-\alpha'} \\ \alpha_{001}^T = A'' |t|^{1-\alpha''} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{正方相} \\ (T \leq T_R) \end{array} \quad (2)$$

ここで、 $t = 1 - T/T_R$  (換算温度)

であり、 $A$ 、 $A'$ 、 $A''$  は臨界振幅である。熱膨張係数と  $t$  の両対数プロットをそれぞれ図 3、4、5 に示す。

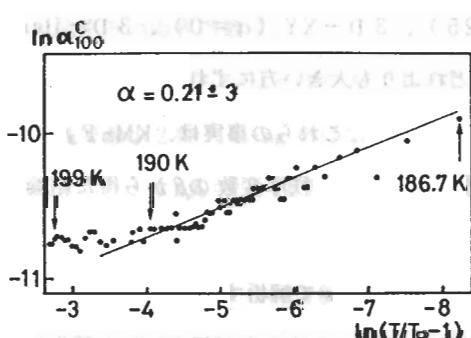


Fig. 3 Plot of  $\ln \alpha_{100}^C$  vs  $\ln |1 - T/T_R|$  in the cubic phase.

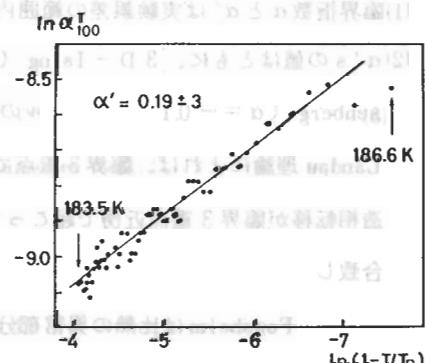


Fig. 4 Plot of  $\ln \alpha_{100}^T$  vs  $\ln(1 - T/T_R)$  in the tetragonal phase.

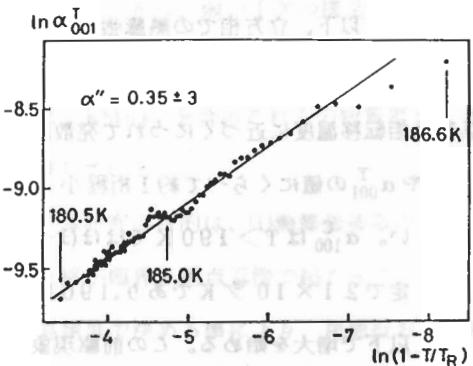


Fig. 5 Plot of  $\ln \alpha_{001}^T$  vs  $\ln(1 - T/T_R)$  in the tetragonal phase.

実線の傾きが各  $\alpha$  に対応する。 $T_R$  は fitting parameter であるが、 $T_R$  を実際の相転移温度から ± 0.1 K の範囲で動かして fitting を行っても、臨界指数の値には何らの感知し得る差異を見出せなかった。従って、 $T_R$  は 186.65 K に固定して、 $\alpha'$ s と  $A$ 's を求めた。それらは表 1 にまとめてある。 $\alpha'$ s の標準偏差は ± 0.03 であり、秩序変数  $\phi$  の温度依存性から求めた  $\beta$  の標準偏差 ± 0.006 よりかなり大きい。これは  $\alpha(T)$  の定義式から明らかなように、 $\Delta \alpha / \Delta T$  を決める時の誤差に帰因している。表 1 か

Table 1 Critical exponents ( $\alpha$ ) of linear thermal expansion coefficients and corresponding critical amplitudes ( $A$ ).

critical exponent.  $A (\times 10^{-5})$

$\alpha$	$0.21 \pm 3$	0.93
$\alpha'$	$0.19 \pm 3$	5.28
$\alpha''$	$0.35 \pm 3$	1.72

ら得られる結論は次の通りである。

(1) 臨界指数  $\alpha$  と  $\alpha'$  は実験誤差の範囲内で等しいが  $\alpha''$  とは異なっている。

(2)  $\alpha$ 's の値はともに、3D-Ising ( $\alpha = 0.125$ )、3D-XY ( $\alpha = 0$ )、3D-Hey-senberge ( $\alpha = -0.125$ ) モデルの理論値のどれよりも大きい方にずれている。<sup>8)</sup>一方、Landau 理論によれば、臨界3重点では  $\alpha = 0.5$  である。これらの事実は、KMnF<sub>3</sub> の構造相転移が臨界3重点近傍で起こっている事を示しており、秩序変数  $\phi$  から得た結論と合致している。

Stokka と Fosseim は比熱の異常部分を解析し、power law で解析すると  $\alpha' = 0.2$  ( $T \leq T_C$ ) になるが Landau 理論 ( $\alpha' = 0.5$ ) で充分記述出来るし、その方が望ましいと報告している。<sup>12)</sup> これは data の処理方法によって臨界指数の異なる値が得られる微妙な一例であるが、基本的には power law で解析すべきである。従って、 $\alpha' = 0.2$  のほうが意味のある値であり、

これは熱膨張係数から求めた  $\alpha$ 、 $\alpha'$  の値とよく一致している。 $\alpha''$  が  $\alpha$  や  $\alpha'$  と一致しないのは、結晶の異方性に帰因していると考えられる。即ち、立方相では 3 個の  $a$  軸はどれも等価で物理量に違いが生ずる事はない。ところが、正方相では  $a$  軸と  $c$  軸とでは異方的になる。この事は、一般化された Pippard 方程式<sup>13</sup>が臨界点近傍で意味があるのかどうかと言う問題ともかかわってくるが、今後に残された課題である。

### § 3. 自発歪みの温度依存性と複屈折

複屈折は臨界現象の研究に有効な手段であり、種々の磁気相転移や構造相転移の研究に利用されている。R<sub>25</sub> soft mode の不安定化によってもたらされる構造相転移の場合、秩序変数のゆらぎを無視した近似では、複屈折  $\Delta n$  は、

$$\Delta n = n_c - n_a = KQ^2 + \frac{1}{2} n_0^3 (P_{12} - P_{11}) \sigma_s, \quad (3)$$

と書ける。<sup>3)</sup> ここで、 $n_c$  と  $n_a$  ( $n_c > n_a$ ) はそれぞれ  $c$  軸、 $a$  軸方向の主屈折率であり、 $K$  は定数、 $P_{11}$ 、 $P_{12}$  は光弾性定数、 $n_0$  は立方相での屈折率、 $\sigma_s$  ( $= c/a - 1$ ) は自発歪みである。Q は F- 原子の立方相位置からの変位であり、秩序変数  $\phi$  と

$$Q = a/2 \cdot \tan \phi, \quad (4)$$

なる関係にある。一方、現象論から、<sup>14)</sup>  $\sigma_s \propto Q^2$  なる事が知られており、  
のような関係式が導き出せる。即ち、 $\Delta n$ 、 $\sigma_s$  ともに同じ臨界指数  $2\beta$  を持たなければなら  
ない。従って、 $\Delta n$ 、 $\sigma_s$ 、 $\phi$  からそれぞれ独立に求めた臨界指数  $\beta$  の値を比較し、各測定が  
無矛盾であるかどうかの判定を下す事が出来る。

$$\alpha_s = c/a - 1 = A (1 - T/T_0)^{2\beta}, \quad (6)$$

なる式で最小 2 乗 fitting を行ない決定した。各 parameter の値は、  
 $T_0 = 187.792 \pm 5 \text{ K}$ 、  
 $2\beta = 0.4248 \pm 8$  ( $\beta = 0.2124 \pm 4$ )、  
 となった。図 6 に自発歪みと換算温度との両対数グラフを示す。 $\beta$  の値は初期の複屈折から得られた値 (0.33) とは異なり<sup>3,4)</sup>、Kleeman らの値 (0.21 ~ 0.24) とよく一致してい  
る。<sup>9)</sup> しかし、秩序変数  $\phi$  から得られた値 (0.2857) とは異なっている。この事は、複屈

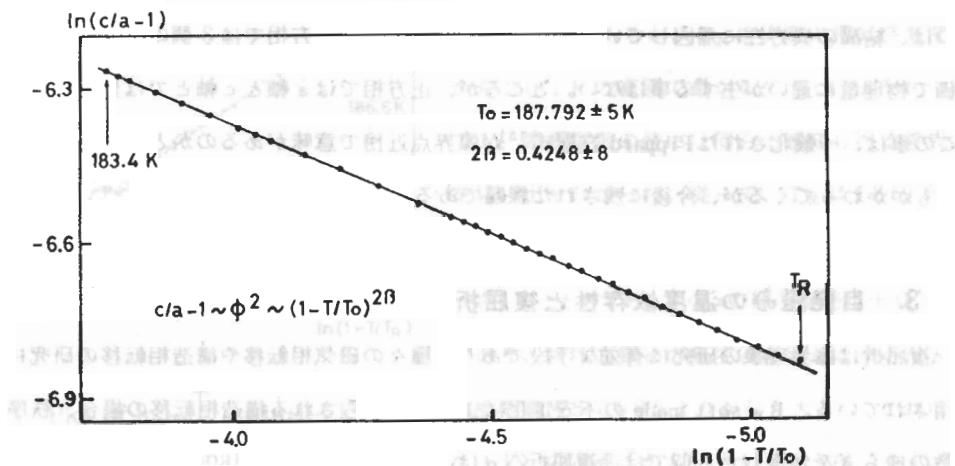


Fig. 6 A double-logarithmic plot of the spontaneous strain vs reduced temperature.

折と自発歪みは比例関係にある ( $\Delta n \propto \sigma_s$ ) が、 $\sigma_s \propto \phi^2$ なる関係は臨界点近傍では成り立たない事を示している。だが、 $\sigma_s$  の  $\beta$  が、0.38、0.36、0.315 よりもさらに小さな値になっていると言う傾向には変わりがない。よって、この事からも、相転移が臨界 3 重点近傍で起こっていると言える。最近、Nicholls と Cowley<sup>15)</sup>は 3 結晶による高分解能 X 線回折を行い、我々と同じ結論を得ている。

#### § 4. 結 論

高角度 2 結晶 X 線回折法 (HADOX) による  $KMnF_3$  の格子定数の精密測定を行い、熱膨張係数および自発歪みの臨界指数を求め、186.65 K の構造相転移が臨界 3 重点 (tricritical point) 近傍で起こっている事を確認した。HADOX 法は格子定数のわずかな変化 (相対精度にして、完全結晶であれば  $1 \times 10^{-7}$ 、モザイク結晶では  $1 \times 10^{-6}$ ) を取らえるには最も有効な手段である。また、相転移で構造変化を伴い multi-domain を形成する物質群では、domain 構造のために、光散乱、dilatometry、超音波吸収、ESR、NMR 等ほとんどの測定手段がその効力を発揮出来なくなるのに対し、HADOX 法は domain 構造であっても積極的に情報の収集が出来る点ですぐれていると言える。

## 参考文献

- 1) V. J. Minkiewicz, Y. Fuji and Y. Yamada: J. Phys. Soc. Jpn. 28 (1970) 443.
- 2) F. Borsa: Phys. Rev. B 7 (1973) 917.
- 3) S. Hirotsu and S. Sawada: Solid State Commun. 12 (1973) 1002.
- 4) D. J. Benard and W. C. Walker: Rev. Sci. Instrum. 47 (1976) 122.
- 5) A. Okazaki and N. Ohama: J. Appl. Crystallogr. 12 (1979) 450.
- 6) N. Ohama, H. Sakashita and A. Okazaki: J. Appl. Crystallogr. 12 (1979) 455.
- 7) H. Sakashita, N. Ohama and A. Okazaki: J. Phys. Soc. Jpn. 50 (1981) 4013.
- 8) M. E. Fisher: Rev. Mod. Phys. 46 (1974) 597.
- 9) W. Kleeman, F. J. Schäfer and J. Nouet: Physica 97B (1979) 140.
- 10) H. Sakashita and N. Ohama: Phase Transitions, 2 (1982) 263.
- 11) N. Ohama, H. Sakashita and A. Okazaki: Phase Transitions, 4 (1984) 81.
- 12) S. Stokka and K. Fossheim: J. Phys. C, 15 (1982) 1161.
- 13) C. W. Garland: J. Chem. Phys. 41 (1964) 1005.
- 14) J. C. Slonczewski and H. Thomas: Phys. Rev. B 1 (1970) 3599.
- 15) U. J. Nicholls and R. A. Cowley: J. Phys. C20 (1987) 3417.

# CdSe蒸着膜の結晶成長および光導電特性へ及ぼす 熱処理の影響

九州大学中央分析センター 坂下寛文, 西山宣昭

Effect of the Heat Treatment on the Crystal Growth  
and the Conductivity of Deposited CdSe Films

Hirofumi Sakashita, Nobuaki Nishiyama

The Center of Advanced Instrumental Analysis, Kyushu University

## 1. 序

CdSe蒸着膜は熱処理条件によって、光導電特性が大幅に変化する。<sup>1)</sup> 蒸着直後のCdSe粒子のサイズは0.05 μm以下であるが、600°Cで20分程度アニールすることにより、微結晶が成長し、粒径は1～2 μmに達する。この熱処理過程で暗導電率( $\equiv \sigma_D$ )が急激に低下し、光導電率( $\equiv \sigma_P$ )との比が6桁以上も変化する。熱処理を行なわない蒸着膜での導電率の比が1桁程度であることから、高温でのアニールがいかに重要であるかがわかる。

本研究の目的は、熱処理条件を変えることによって、CdSe微結晶の成長状態と光導電特性とがどのようなかかわりを持っているかを調べる事にある。

## 2. 実験

CdSe薄膜はガラス基板の上に、クヌードセンセルを用いて真空蒸着を行ない作製した。膜厚のコントロールは水晶発振子による膜厚計を用い、膜厚測定はタリステップで行った。蒸着膜とSeペレットを電気炉の処理管に設置し、2%O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>ガス雰囲気中で15分間、高温度でアニールした。その後、2%O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>ガスで処理管内のSe蒸気を追い出し、そのままガスを流しながら徐冷した。取り出した熱処理膜をX線回折で調べた後に、Crをマスク蒸着して、gap電極を形成した。gapの面積は1×5 mm<sup>2</sup>であり、この部分に緑色(555 nm)の発光ダイオードの光をあて、1 Vの電圧をかけて、光电流・暗電流を微小電流計(KEITHLEY 610C)で測った。

実験条件として、① anneal 時、あるいは冷却時の  $O_2$  濃度、② anneal 時の Se 蒸気の量、  
③ anneal 温度、④ 膜厚等を変えた。

### 3. 結果と考察

#### (1) X線回折パターンの特徴

CdSe は 2 種類の結晶型を取り得ることが知られている。1 つは、立方晶系の ZnS 型であり、他の 1 つは六方晶系のウルツ鉱型である。図 1 に、(a) 原料、(b) 蒸着直後、(c) 2%  $O_2$ /N<sub>2</sub> ガス中での anneal 後 (Se 量 240 mg)、(d) 2%  $O_2$ /N<sub>2</sub> ガス中で anneal 後 (Se 量 0 mg) での X 線回折パターンを示す。ここで、膜厚はともに 1  $\mu m$ 、(c)(d) での anneal 温度は 620

°C である。

(a) では、全部で 17 個のピークが見られるが、それぞれのピークに対応する面間隔を計算し、ASTM カードとの比較を行った。この結果、結晶型は六方晶ウルツ鉱型であり、格子定数  $a = 4.299 \text{ \AA}$ 、 $c = 7.010 \text{ \AA}$  である事が明かになった。また、各ピークの強度比は ASTM カードのそれとよい一致を示し、原料には立方晶 ZnS 型は存在していないことがわかった。

(b) では観測されたピークの数は 6 個であるが、ピーク位置はすべてウルツ鉱型のそれと一致し、ZnS 型のものは見い出されなかった。ここで特徴的な事は 002 反射強度が

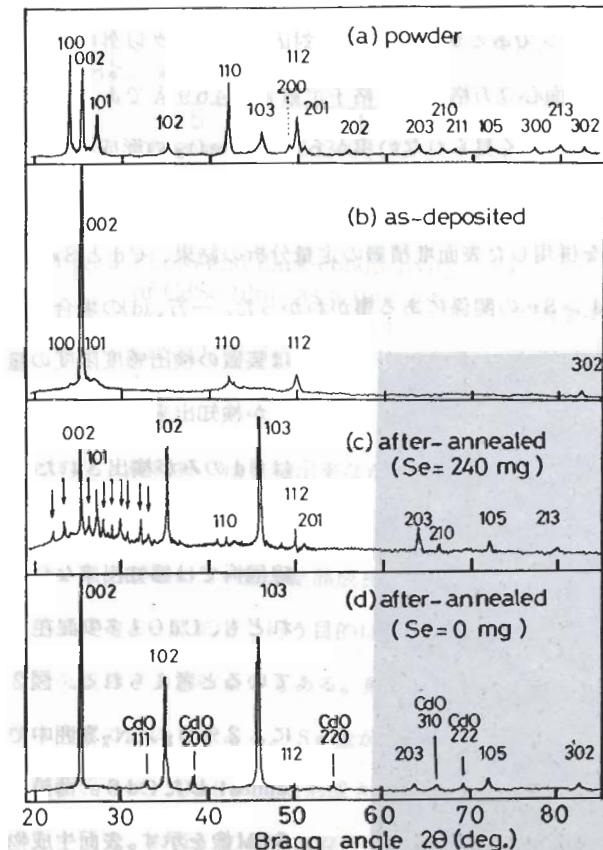


Fig. 1 X-Ray diffraction patterns of CdSe (a) powder, (b) as-deposited, (c) after-annealed (Se=240mg), (d) after-annealed (Se=0mg) samples. Heat treatments were performed for 15 minutes at 620°C in a environment of 2%  $O_2$ /N<sub>2</sub> gas. Film thickness is 1  $\mu m$ .

圧倒的に強い事である。これは最稠密面c面がガラス基板に平行に配向した微粒子がほとんどである事を示している（全試料体積の82%）。

(c)では、002反射の強度が減少し、そのかわり、101、102、…等のピーク強度が相対的に増大している。この事は、蒸着直後ではc軸がガラス基板に垂直な微結晶が大多数であるが、熱処理後はc軸が傾いた微結晶が多数形成されることを示している（ほとんどの微結晶は傾き角11°～30°に達する。）この他に、 $\text{CdSeO}_3$ に対応するピーク（図中矢印で示した。）が多数見られる。SEM観察によると、 $\text{CdSeO}_3$ は $\text{CdSe}$ 膜上に積層する形で存在する。熱処理を $\text{N}_2$ ガスのみで行なうと、この $\text{CdSeO}_3$ はまったく形成されない。即ち、 $\text{CdSeO}_3$ の形成には、 $\text{O}_2$ ガスが不可欠である。

(d)はSeなしで熱処理した回折パターンであるが、 $\text{CdSe}$ に対応するピーク以外に、 $\text{CdO}$ に対応するピークが見られる。 $\text{CdO}$ は面心立方格子で、格子定数 $a = 4.69 \text{ \AA}$ である。ここでは、 $\text{CdSeO}_3$ に対応するピークがまったく見られない事から、 $\text{CdSeO}_3$ の形成には、Se蒸気の存在が不可欠であると言える。

(c)の場合、原子吸光と吸光光度計を併用した表面堆積層の定量分析の結果、 $\text{Cd}$ と $\text{Se}$ のモル濃度比は1:1ではなく、常に $\text{Cd} > \text{Se}$ の関係にある事がわかった。一方、(d)の場合、 $\text{Se}$

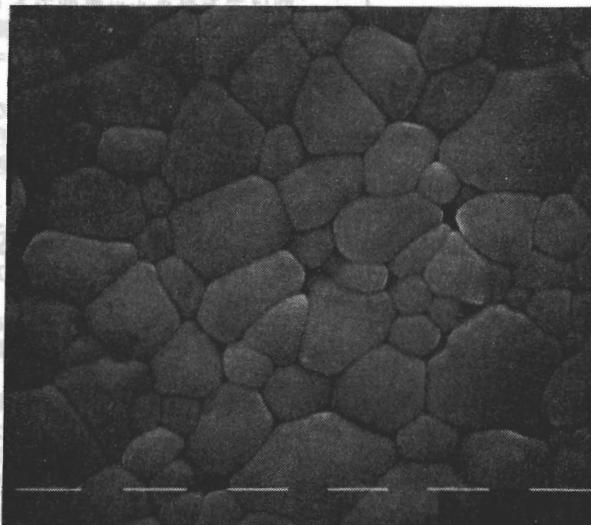


Fig. 2 SEM image of after-annealed  $\text{CdSe}$  film. The condition of the heat treatment is the same as that of (c) in Fig. 1. Bar length corresponds to 1  $\mu\text{m}$ .

は装置の検出感度限度の量しか検知出来ず、ほとんどは $\text{Cd}$ のみが検出された。この事から、(c)の場合、X線回折では感知出来ないけれども、 $\text{CdO}$ も多少混在していると考えられる。図2に、 $2\% \text{O}_2 / \text{N}_2$ 雰囲中でannealした $\text{CdSe}$ 薄膜のSEM像を示す。表面生成物は酢酸によるエッティングで取り除かれている。各微結晶の境界は非常に明瞭である。

## (2) 热处理時の酸素濃度の結晶成長および光導電特性に及ぼす影響

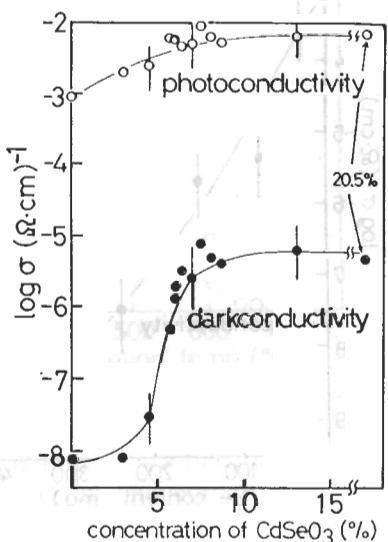


Fig. 3 Photo-and dark-conductivity of CdSe films as a function of the concentration of CdSeO<sub>3</sub>. Film thickness is 1  $\mu$ m.

熱処理時の酸素濃度（0～10%）を増加させると表面生成物（主としてCdSeO<sub>3</sub>）の量が増える。ところが、下地のCdSe微結晶の成長の度合には感知しうる程の変化は見られなかった。即ち、酸素ガスの濃度によって、ある方向の微結晶が成長・抑制される、あるいはstoichiometryから大きくずれると言ったような事はX線回折で見る限り認められなかった。図3に、光および暗導電率をCdSeO<sub>3</sub>量の関数としてプロットしたものを示す。ここで、CdSeO<sub>3</sub>の量はX線回折により、全強度に対するCdSeO<sub>3</sub>強度の比（%）として算出した。 $\sigma_P$ 、 $\sigma_D$ ともに8%程度まではCdSeO<sub>3</sub>の量に比例して増加するが、それ以上では一定となる。特に暗導電率に著しい増加が見られるが、これはCdSe微結晶内のドナー形成と表面生成物(CdSeO<sub>3</sub>とX線回折では検知出来なかったCdO)による表面伝導との2つの効果によるものと考えられる。

## (3) 热處理時のSe量の結晶成長および光導電特性におよぼす影響

熱処理をSe蒸気中で行う目的は、Se欠陥を埋め暗導電率を下げる事にある。これは結晶の質を改善する意味合いもある。熱処理時のSe量は0～400mgの間で変化させた。処理条件は今までと同じである。Se量が0mgでは図1(d)のように、表面生成物としてCdOのみが形成され、CdSeO<sub>3</sub>は形成されない。しかもSEM観察によると、CdSe微結晶の成長は不十分で、お互いの境界は存在しなかった。

図4にCdSe 002と103反射の強度をSe量の関数としてプロットしたものを示す。熱処理前では002反射強度が全強度の6割を占めるが、熱処理によりこの強度が減少し、相対的に他の反射の強度が増加する。従って、002、103反射の強度変化は微結晶の成長度合のモニターと見なす事が出来る。図から明らかのようにSe量0～20mgの間で各強度に急

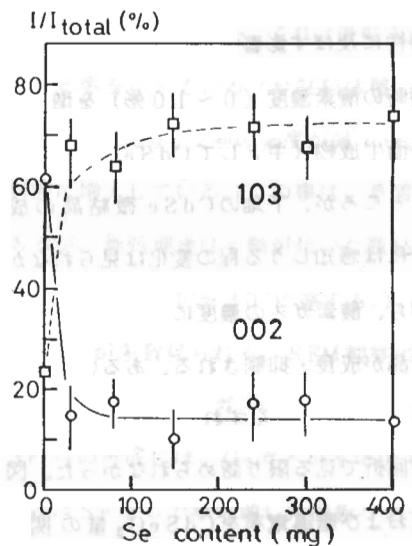


Fig. 4 Relative intensities of 002 and 103 reflections of CdSe films as a function of Se content (mg).

Heat treatments were performed for 15 minutes at 620°C in a environment of 2% O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> gas by varying the Se content. Film thickness is 1 μm.

激な変化が見られる。

図5に、光および暗導電率とSe量の関係を示す。両導電率とともにSe量の増加とともに減少している。Se量0mgの場合は両者の差は小さい。これは、微結晶の成長が不充分である事以上に、CdOによる表面伝導が大きく寄与しているためと考えられる。Se量を増やすと、CdOの生成が妨げられCdSeO<sub>3</sub>の生成が促進される。さらには、Se欠陥が埋まり、不純物準位の数が減少する事が原因でこの図のような傾向をσ<sub>p</sub>、σ<sub>d</sub>が示していると考えられる。

#### (4) 热処理温度の結晶成長および光導電特性におよぼす影響

結晶成長が熱処理温度に強く依存する事はよく知られている。図6に各回折の相対強度と熱処理温度とのグラフを示す。処理は、膜厚1 μm、Se量150 mg、処理時間20分、2% O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>ガス中、なる条件で行った。温度の上昇とともに、002反射強度は急激に減少し、103反射が増加する。102反射はほとんど変化しない。処理ガスをN<sub>2</sub>にかえても、同様のふるまいが観測された。SEM観察によると、400°Cの熱処理では微結晶がほとんど見られないが、500°C以上では、大きな微結晶の成長が見られた。一方、光導電特性は低い温度での熱

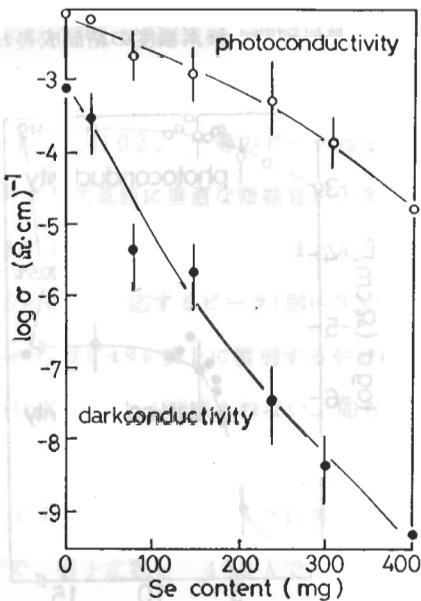


Fig. 5 Photo-and dark-conductivity vs Se content. The condition of the heat treatment is the same as that of Fig. 4.

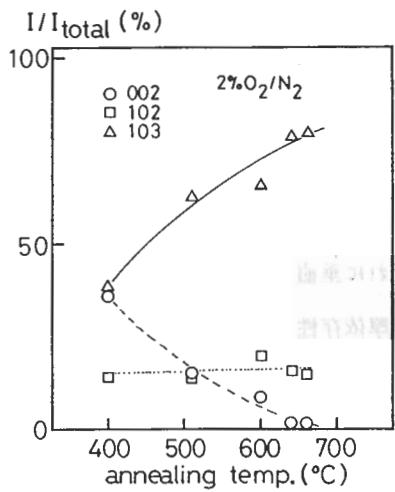


Fig. 6 Relative intensities of 002, 102 and 103 reflections of the CdSe films as a function of the annealing temperature. Heat treatments were performed for 20 minutes in a environment of 2% O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> gas, with Se content 150mg. Film thickness is 1  $\mu$ m.

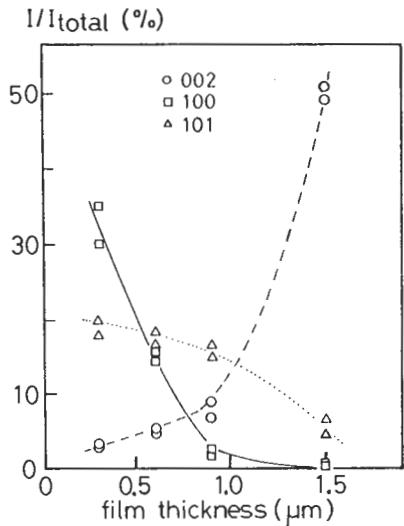


Fig. 7. Film thickness dependence of relative intensities of 002, 100 and 101 reflections of CdSe films. The condition of heat treatment ; annealing time 20 minutes annealing temperature 620°C, gas 1% O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, Se content 240 mg, film thickness 1  $\mu$ m.

処理では悪く (400 °C以下では  $\sigma_p \approx 1 \times 10^{-3}$  ( $\Omega \cdot cm$ )<sup>-1</sup>、 $\sigma_d \approx 5 \times 10^{-4}$  ( $\Omega \cdot cm$ )<sup>-1</sup>)、500 ~ 650 °Cではかなり改善された ( $\sigma_p \approx 2 \times 10^{-3}$  ( $\Omega \cdot cm$ )<sup>-1</sup>、 $\sigma_d \approx 1 \times 10^{-6}$  ( $\Omega \cdot cm$ )<sup>-1</sup>)。また、700 °C以上に上げると CdSe が蒸発し膜厚が大幅に減少した。

#### (5) 膜厚の結晶成長および光導電特性におよぼす影響

今までの考察は 1  $\mu$ m の薄膜のものに限って來た。光電流を増加させるためには、厚膜にし断面積を大きくした方が有利である。表面電流しか光電流に寄与しなければ、厚膜にしても大きな効果

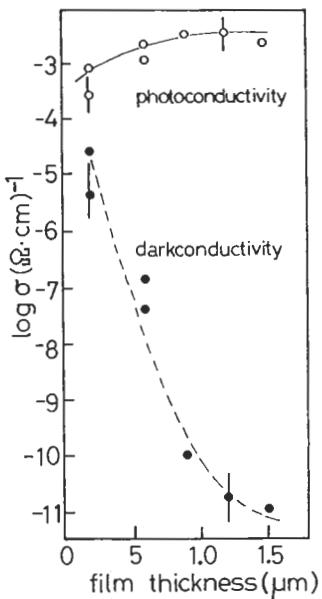


Fig. 8 Photo-and dark-conductivity of CdSe films as a function of film thickness. The condition of heat treatment is the same as that of Fig. 7.

は望めない。一方、微結晶の成長が膜厚と関連があるかどうかも興味ある問題である。図7に回折強度の膜厚依存性を示す。熱処理は $1\%O_2/N_2$ 雰囲気中、Se量240mg、時間20分、温度620°Cで行った。膜厚に比例して002反射の急激な増加、100反射の減少が顕著に見られる。即ち、膜厚が増えると基板に垂直な方向にc軸が向いた微結晶が成長しやすいことを示している。これは、c軸方向の成長速度がそれに垂直な方向の成長速度より大きい事によると考えられる。図8に光および暗導電率の膜厚依存性を示す。 $\sigma_p$ は膜厚によらずほぼ一定である。それに対し、 $\sigma_D$ は大幅な減少を示している。これは結晶性の向上によるドナー準位数の低下によると考えられる。

#### 4. 結論

CdSe蒸着膜の結晶成長と導電率が熱処理条件によってどのような影響を受けるかを調べ概略をつかむ事が出来た。高温で酸素ガスとSe蒸気の混合状態での熱処理のために、化学反応が複雑であり、反応生成物の種類・量ともに完全に同定する事が出来なかったが、光導電率が高く、暗導電率の低い良い性能の光センサーを作るに必要な条件をおさえる事が出来た。電子・正孔のライフタイム、再結合過程、平均自由行程等と熱処理との関係を明らかにする事が残された問題である。

#### 参考文献

- 1) R. H. Bube : Photoconductivity of Solids (John Wiley and Sons, Inc., 1960).