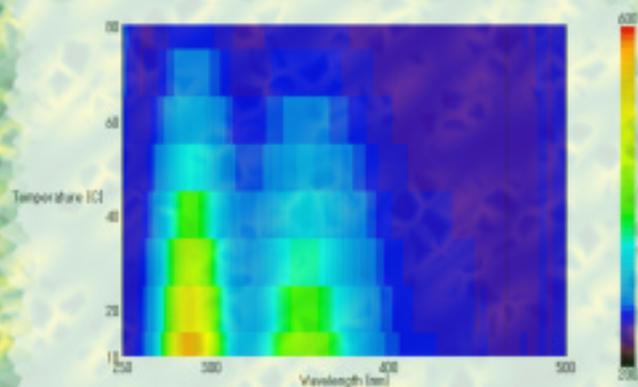
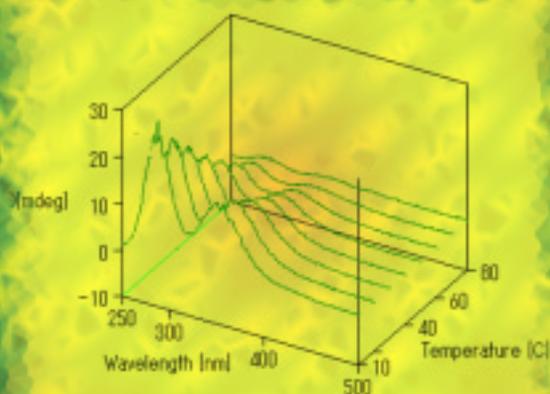
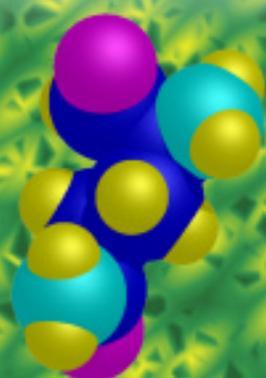
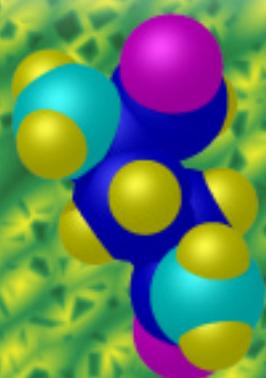


平成13年度

岐阜大学機器分析センター一年報

*Instrumental Analysis Center
Gifu University*

第5号



表紙解説

中央の機器は、今年3月に導入したばかりの円二色性分散計(日本分光 J-820)です。これと温度制御プログラムによって、シクロデキストリンとヨウ素(I_3^-)包接錯体による誘起円二色性スペクトルの温度依存性を示している。

デザイン：工学部機能材料工学科 杉浦 隆

資料提供：機器分析センター 金 継業

目 次

年報 第 5 号

| | |
|---------------------------------------|----|
| 第 5 号発刊にあたって | 1 |
| 大橋英雄 (機器分析センター長) | |
| 3 月に実施した全学へのアンケートの結果報告 | 2 |
| 金 継業 (機器分析センター専任教官) | |
| 1. センターの目的 | 8 |
| 2. 沿革 | 8 |
| 3. 管理運営組織図 | 9 |
| 4. センター員名簿 | 10 |
| 5. 設置機器等一覧および機器の説明 | 12 |
| センター案内図 | 13 |
| 1. 超伝導高分解能フーリエ変換核磁気共鳴装置 (FT-NMR) | 14 |
| 2. 質量分析装置 (MS) | 16 |
| 3. 電子顕微鏡 (TEM, SEM, ED, EDX, &EELS) | 20 |
| 4. 複合型表面分析装置 (ESCA) | 23 |
| 5. 走査型プローブ顕微鏡システム (SPM) | 24 |
| 6. 円二色性分散計 (CD) | 26 |
| 7. ストープットフロー分光計 (SF) | 28 |
| 8. 超高速度現象解析システム | 29 |
| 1) 高速度撮影カメラ・ビデオシステム | 29 |
| 2) 時間分解フォトルミネセンス | 31 |
| 9. 誘導プラズマ発光分析装置 (ICP-AES) | 33 |
| 10. 有機微量元素分析装置 | 35 |
| 11. 分光光度計 (UV-VIS & R) | 37 |
| 12. コールドコンバーター (液体窒素供給装置) | 39 |
| 13. 画像処理システム | 39 |
| 6. 新機種導入 円二色性分散計 | 41 |
| 7. 研究紹介 表面分析特集 | |
| 1. 高分子表面の XPS 分析 | 42 |
| 梶村知之 (工学部応用化学科) | |

| | | |
|-----|--|----|
| 2. | チタンアルコキシドから作製したチタニア薄膜の微構造 | 45 |
| | 大矢 豊 (工学部機能材料工学科) | |
| 3. | ナノハニカム酸化チタンの透過型電子顕微鏡による粒構造解析 | 50 |
| | 杉浦 隆 (大学院工学研究科 環境エネルギーシステム専攻) | |
| 4. | 原子間力顕微鏡による表面力測定 ～アルミナ泥漿の分散性に対する高分子電解質添加の効果～ | 55 |
| | 石黒 亮 (工学部生命工学科) | |
| | 櫻田 修 (工学部応用精密化学科) | |
| | 亀山啓一 (工学部生命工学科) | |
| | 橋場 稔 (工学部応用精密化学科) | |
| | 平松宏一 (工学部生命工学科) | |
| | 塗師幸夫 (工学部応用精密化学科) | |
| 5. | 表面分析における振動スペクトル法 | 59 |
| | 金 継業 (機器分析センター) | |
| | 村瀬由美子 (機器分析センター) | |
| | 汲田江梨 (機器分析センター) | |
| 8. | センター利用の手順 | 65 |
| | 別表1 液体窒素取扱講習会資料 | 67 |
| 9. | 計測機器の利用に関する申合せ | 69 |
| | 別表1 利用者資格 | 72 |
| | 別表2 利用料金 | 75 |
| | 別表3 平成 年度 岐阜大学機器分析センター利用申請書 | 78 |
| 10. | 機器の利用状況 | 79 |
| 11. | 利用者研究論文一覧 (2000年) | 84 |
| 12. | 平成13年度活動状況報告 | 91 |
| | スナップコーナー | 94 |
| | 別表 平成13年度 講習者受講者数 | 95 |
| | 編集後記 | 96 |

表紙のデザインおよび表紙解説

センター職員紹介と内線番号案内 (裏表紙の裏)

年報第 5 号発刊にあたって

機器分析センター長 大橋 英雄

平成 13 年度岐阜大学機器分析センター年報第 5 号の発刊に際して一言、挨拶させていただきます。

機器分析センターは岐阜大学の旧各務原キャンパスにおいて 90 MHz の核磁気共鳴装置だけで始まった小さな共同利用室の時代から数えると、30 年の歴史があります。省令化施設となってからでも 5 年が過ぎました。この間、本センターは岐阜大学の教育と研究のための支援施設として多くの皆様のお役に立ってまいりました。これもひとえに、このセンターを利用いただいていた大変に多くの皆様のご愛顧と、センター員として導入機器類の維持に尽力いただいております多くの先生方のご献身とがあつてのことと考えております。加えて、岐阜大学当局の施設の運営におけるご支援も忘れられません。改めて、こうした皆様方に対して感謝し、お礼申し上げます。

さて、国立大学は現在、独立法人化に代表される国の構造改革という大きなうねりの中にいます。岐阜大学でも、黒木登志夫学長のリーダーシップのもと、教育と研究の効率化と向上に向けていろいろと模索しています。学内の附属施設についても、4 つのセンターとして再編統合する計画案を検討しています。

この再編統合計画案では、機器分析センターは全学附属施設である遺伝子実験施設と放射性同位元素共同研究施設、ならびに医学部附属の動物実験施設と嫌気性菌実験施設の 5 施設とまとまろうとしています。また、新生する組織は民間と積極的な共同研究を進めることなども視野にいれております。関係施設間でこの案の実現に向けて協議していますが、各施設の歩みが違っていたことによる問題も存在します。例えば、設置されて間もない遺伝子実験施設は、生命工学的研究を振興するための施設として位置づけられており、予算処置も十分で、施設はもとより、設備、装置もよく整っています。したがって、学内はもとより、外部との共同研究にも自信をもって対応できる状況にあります。一方、機器分析センターや放射性同位元素共同研究施設は岐阜大学内で自然発生的に始まった施設であり、関係教官の地道な努力があつて今に至っております。これらではセンター員の先生が 15、6 年も前に導入した装置を必死に維持していただいているといった信じがたいこともあります。これは、教育や研究の遂行上必須の装置のいくつかが順調に更新されていないことを意味しています。このような状態では教育と研究、特に民間企業などとの大々的な研究の推進をめざしても、十分な成果をあげることは難しいと思います。したがって、これら施設では必須の設備・装置の整備が当面の最重要事項であります。

本機器分析センターは施設統合に先だつて整備充実が必要だと考えます。これに向けて努力しなくてはなりません。皆様のご理解とご支援を賜りますようお願い申し上げます。また、大学当局におかれましてもこのことをご斟酌いただき、特段のご配慮をお願いする次第でございます。

本年3月に実施した全学へのアンケートの結果報告

機器分析センター 金 継 業

最近の大学を取り巻く社会情勢は厳しく、独立法人化を始め、具体化を急がれている事項が山積しています。本センターにおいても学内共同教育研究施設との併合による改革が求められています。このような情勢の中、本センターは学内共同教育研究施設としての本来の立場を鑑み、大型機器の集中管理・共同利用を中心に、皆様の教育研究に役立つことに努めております。その運営に関して全学から広く意見を集めること、そして全学共同利用施設としてのセンターを全学に広くアピールすること、また今センターが進めようとしている全学の機器集中化と共同管理のあり方について意見を集めることなどを目的として、本年の3月にアンケートを実施しました。お忙しい中、数々の貴重なご意見をお寄せいただきました皆様にこの場をお借りしてお礼申し上げます。ご意見は今後の運営に活かしていくようにいたします。

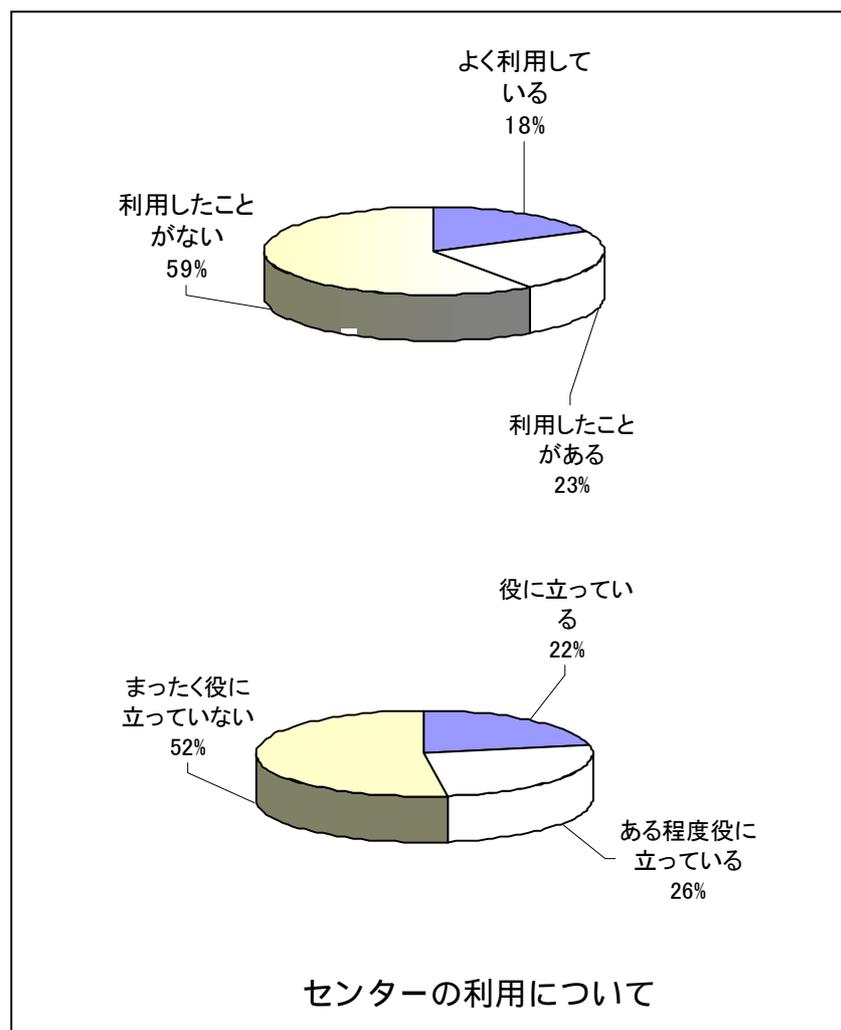
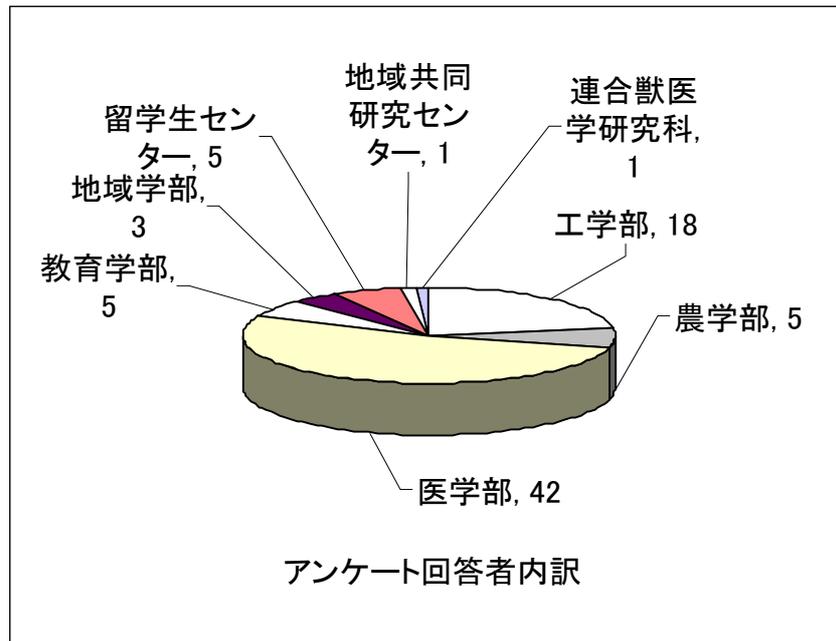
以下に、アンケート結果を掲載いたします。これらの意見は、今後皆様と全学共同利用施設としての本センターのあり方を議論していく上で参考になると思います。また、同時に行いました新規導入機種希望調査では、ご覧いただければ分かりますように、複数の学部から同じ測定機器が希望されている例がいくつかあります。これらの機器の導入は、今後センターが果たすべき役割を示唆しているように思います。当初、各部局、学科さらには各研究室が所有されている主要な機器類について、機器の概要・性能、共同利用の可能性、利用方法などに関する情報を集め、「学内主要機器一覧」としてデータベース化にして、皆様の教育研究遂行上に便をはかることを考えました。皆様もそう思われていると存じますが、残念ながら、今回の回答の結果から見ると、リストに登録できる機種が大変少ない状況です。

センターに現在設置されている分析機器は機械系のものからバイオサイエンスまで及んでいます。加えて、機器の特殊化、精密化による取り扱いの難しさが増しています。限られた職員だけで、多くの装置の全ての使い方に精通し管理することには限界があります。前任教官の沓水先生もよく言われていますが、本センターにとって各機器のセンター委員の方々の献身的なご努力と利用者の方々のご協力は不可欠であると考えています。今後とも、よろしくお願い申し上げます。

現在、センターの「特色」が求められています。アンケート中でもご指摘がありように、研究活動によってセンターの活性化を図ることは重要であると考えています。これから、センターの中で必須な実験設備（ドラフトや試料前処理できる実験室など）を徐々に整備するとともに、物質系、生命系を含めた学際的な研究分野の開拓を目指すことも考えています。

機器分析センターをより積極的にご利用をいただきますとともに、今後の活動に対して皆様のご理解とご協力を賜りますようお願い申し上げます。また、気兼ねされることなく、ご意見、ご要望などを随時お寄せ頂ければ幸いに思います。

2002年3月に実施した全学へのアンケート結果



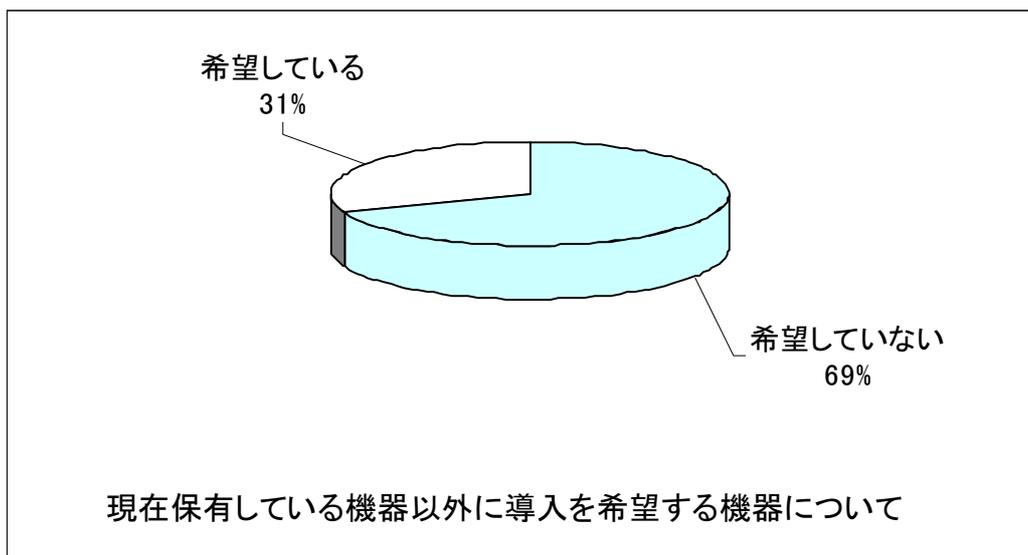


表1 導入を希望する主な分析機器

| 分析機器名 | 予算 | 学部 |
|---|---------|---------------|
| 旋光度計 | 4,000万円 | 教育学部, 工学部, 複数 |
| 生体試料観測用 SEM | 不明 | 教育学部 |
| 複合型表面分析装置 高性能電子顕微鏡, X線解析装置, 蛍光 X線分析装置 | 1億円 | 工学部, 複数 |
| LC-TOF-MS, | 3,600万円 | 工学部, 地域科学部 |
| LC-MS-MS | 不明 | 農学部, 医学部 |
| 熱流束型 DSC (振動モードを含む) | 500万円 | 工学部 |
| 光散乱計 | 不明 | 農学部 |
| 高速アミログラフ分析装置 | 300万円 | 農学部 |
| リアルタイム PCR | 不明 | 医学部 |
| FT-IR | 600万円 | 医学部 |
| 800 MHz NMR | 不明 | 医学部 |
| ラマン分光器 | 1,000万円 | 医学部 |

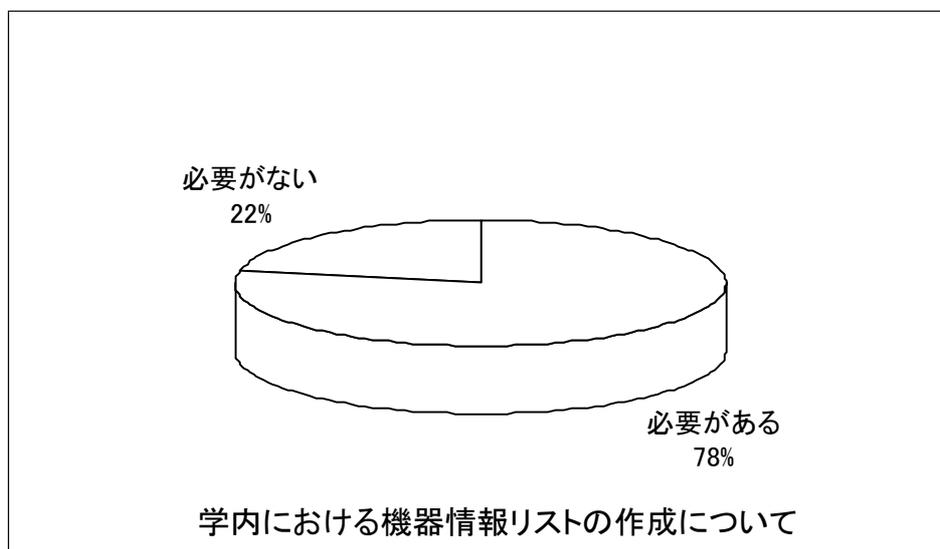
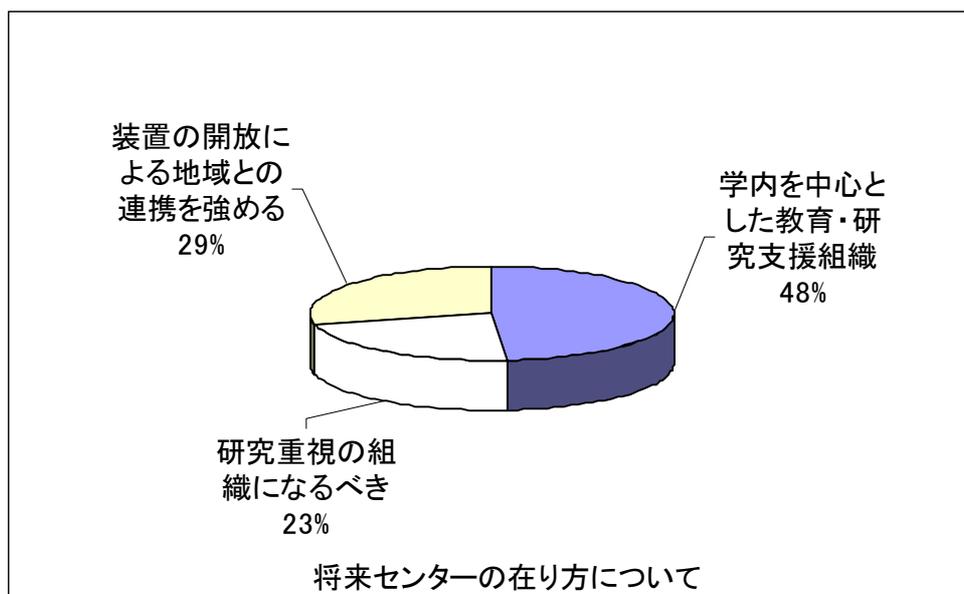


表2 センター運営についてのご意見

| | 主なご意見 |
|-------------|--|
| センターの運営について | (1) 技官(農工などの化学系の)の活用を考えるべきだ。(いま、学部の枠を離れる時でしょう)技官制度ができ、技官の仕事が問われている。これまでのような研究室の手伝いなど助手の代わりみたいな仕事では将来性がないし、所属の教官が退職したら新しい仕事?となるように不安定なものとなっている。本年日本化学会で表彰される東北大の佐々木さん(技官、機器分析センター所属)のように専門技術で大学運営に大きな寄与ができるような体制ができるよう図るべきと考える。例えば、電顕で測定、処方 の 技 量、NMR で 立 体 化 学 決 定 法 の 技 術 な ど で 教 育 ・ 研 究 に 寄 与 で き れ ば 岐 阜 大 学 に と っ て 大 き な メ リ ッ ト と 思 っ う し、そ う い う 方 が お ら れ る な ら 地 域 と の |

| | |
|-----------------------|--|
| | <p>連携も積極的に行えるはずである。</p> <p>(2) 専任教官 いろいろ考えられるが、専任教官の将来を考えると今のような体制で流動化をはかるべきでしょう。スタッフもいない、研究時間も取られる(管理などで)など専任で中途半端な仕事しかできない状態では一般の研究者との業績の競争ができるでしょうか。遺伝子との関連から研究センター的なことも考えられているようであるが、研究センター的に運営されている旧制大(東北、名古屋など)で見られるようにその専任教官の処遇(助教授のまま、流動化できない、等)、あせりなど問題を抱かえている現状をどう見るか。しかもこれらの大学が多くの技官を持ち、その管理を任せられる状況である。一方、岐阜大では学部と関連を切られた専任教官が研究と多数の機器の管理はできない。また、利用者も減少するであろうし、運営の破綻も目に見えている。また、目的の違った多種の分析機器を集めた共同利用センターである。ぜひ、汗を流して、管理し、運転して利用しながら仕事をしている若い先生がたの実態を学長や管理職の方に理解していただきたい。</p> <p>(3) これまで、大型機器を個々の研究室に導入した例ではその管理、利用者数は惨めなものとなっている。そこでどれだけの論文が発表されたか(有効利用されたか)。言い方が悪いが、個人の趣味で導入がなされるべきでない。岐阜大学の教育研究からもっとも必要なものを。特殊な機器で一研究室の利用は個人的な研究費で購入するのが当然である。</p> <p>(4) 今まで通り、学内を中心とした教育研究支援組織の形で結構ですが、地域からの測定依頼や共同研究のための使用のニーズもあり、それらにも対応できるようにして欲しい。専任教授ポストも必要。</p> <p>(5) 今後、益々大学と地域との連携が重要になると思います。</p> <p>(6) 地域への大型装置のある程度の開放は必要と考えられるが、そのためにはそれぞれの機器の操作管理するための人員がいなければならない。また、全面的開放では現在の教育研究に支障を懐と思う。</p> <p>(7) 大きな大学などは、千万単位の機器を研究室ごとに持っていて、無駄もあるし、経費も大変である。岐大の貴センターのあり方はひとつ理想的な姿と思う。</p> <p>(8) 是非継続してより大きな仕事、貢献をして欲しい。</p> <p>(9) 年に数回、各設置機器についての講習会、センター員同士の打合せが必要。</p> |
| <p>サービスの改良点などについて</p> | <p>(1) 週1度は各機器の依頼測定を安い料金でやってほしい。</p> <p>(2) 特定の人を使いやすいような形にしたりノウハウを独占するのは止めてほしい。</p> <p>(3) 壊したり、異常を放置する人がいるなどマナーが低いという問題もある。</p> <p>(4) 他の部局にある機器との兼ね合いを考えてほしい(あるメーカーの独占状態になる野も困るが、同じような目的の機器でメーカーが全く違い使い方を全部覚え直さなければならぬ、共通運用がしにくい。</p> <p>(5) センターにある大型、小型装置を含めて、ユーザーが使う機器が上手に働くように運用していることは第一の役割であるから、センターの「運用力」を高めるには、</p> |

| | |
|-------------------------|--|
| | <p>センター自体の「研究力」を高める必要がある。そのためにも、センターの院生や研究員などが常に機器類の面倒を見たり、新しい使用法を開発したりすることができるようになって欲しい。</p> <p>(6) オペレーターを充実させ、不慣れな者が操作することのないようにして欲しい。</p> <p>(7) ユーザー負担の支払い方法がもっと弾力的になると活用を</p> <p>(8) 液体窒素が高価すぎる。他大学の液体ヘリウム代に近い。コールドコンバータの大容量化によって低価格が望まれる。</p> <p>(9) コールドコンバータを医学部にも設置し、24時間 液体窒素が使用できる体制を</p> <p>(10) 医学部移転により統合後、積極的に利用したい</p> <p>(11) 各機器に専任の技官を置いて、実際の操作は技官にやってもらえば大変助かる</p> <p>(12) 大学院生へのセミナーを定期的にしてほしい。機器を実際に使うかどうかは本人の研究による。大学院生が利用できる方法に熟知しておくことは教育上大切である。</p> <p>(13) 新しい機器を使う際のインストラクターを紹介して欲しい。</p> |
| <p>機器の導入について</p> | <p>(1) 先の生命科学総合実験センター構想の中、生命科学以外の装置のバックアップに注意を払っていただきたい。又、センター員の<u>献身的努力・サポート</u>を評価し、学内外に広く周知せしめることが重要。</p> <p>(2) 継続して機器が更新できるように</p> |

機器分析センター将来運営に関するアンケート

- 1) 本センターの機器利用について
- 2) 本センターが現有保有している機器はあなたの研究教育に役立っていますか？
- 3) 本センターの現有機器以外に導入を希望する機器はありますか？
- 4) 上記3)で「ある」と答えられた方にお伺いします。それはどのような機器でしょうか？
- 5) 将来センターの改組に伴い、現センターの在り方について伺います。
- 6) その他、本センターの運営についてのご要望、ご意見、ご批判などをお聞かせください。
- 7) 現在自然科学系における機器の導入は、部局単位などを窓口として導入されることも多くなってきました。研究が深化、高度化するにつれ、機器の導入、利用において、学内における横の意志の疎通を図ることが必要であると思います。例えば、中、小型機器についても相互に融通しあうことが考えられます。そのため、このような機器の情報リストの作成は必要であると考えますか？
- 8) 上記7)で「ある」と答えられた方に自分の研究室で所持している機器の情報について伺います。

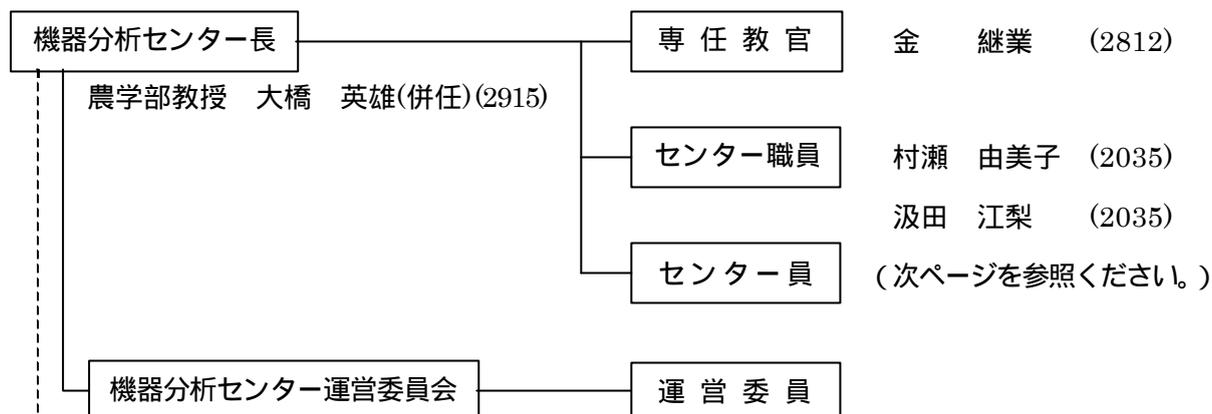
1. センターの目的

センターは、学内共同教育研究施設として、大型分析機器等を集中管理し、岐阜大学（岐阜大学医療技術短期大学部を含む。）における教育及び研究の利用に供するとともに、分析技術の研究、開発等を行うことを目的とする。

2. 沿革

- 昭和 55 年度 岐阜大学統合移転に伴い、学内共同岐阜大学情報・計測センターを設置。
- 昭和 58 年度 岐阜大学計測センター及び岐阜大学情報処理センターに改組。
- 平成 9 年度 省令化に伴い、岐阜大学機器分析センターとして新たに発足。
紫外可視分光光度計（日立 U 4000（特）型）を設置。
- 平成 10 年度 総合情報処理センターの移設に伴い、センター内の一部改装を行う。
機器分析室 5、事務室、センター長室、教官研究室を増設。
超高速現象解析システム（超高速撮影装置ウルトラナック FS501、
高速ビデオ装置コダック・エクタブロ HS-4540-2、堀場製作所・蛍光
寿命測定装置 NASE-700D 等）及び走査型プローブ顕微鏡システム（セ
イコーインスツルメンツ SPI3800 シリーズ，工学部より）を設置。超高
画質フルカラーデジタルプリンター（富士写真フィルム・ピクチャーライ
4000）を設置。
- 平成 11 年度 電子顕微鏡の附属装置、X線分析装置データ処理部 Kevex DELTA PC
接続キット FLAME を設置。
- 平成 12 年度 高分解能二重収束型質量分析装置(日本電子(株)製 GC Mate II GCMS
system，工学部より)及び有機微量元素分析装置(ヤナコ分析工業(株)
製 CHNコーダー-MT-6、酸素分析キット、オートサンプラー-MTA-620)
を設置。

3. 管理運営組織図 ()内は内線番号



| 区 分 | 平成13年度運営委員 | | 平成14年度運営委員 | |
|---------------|------------|-----------|------------|-----------|
| 機器分析センター(委員長) | 大橋 英雄 | (2915) | 大橋 英雄 | (2915) |
| 教育学部 | 吉松 三博 | (2251) | 吉松 三博 | (2251) |
| 地域科学部 | 粕谷 志郎 | (3073) | 粕谷 志郎 | (3073) |
| 医学部 | 小澤 修 | (71-2232) | 諸岡 憲 | (71-2224) |
| 工学部 | 若井 和憲 | (2534) | 橋場 稔 | (2568) |
| 農学部 | 山内 亮 | (2930) | 山内 亮 | (2930) |
| 医学部附属病院 | 飯田 宏樹 | (71-2294) | 飯田 宏樹 | (71-2294) |
| 機器分析センター | 金 継業 | (2812) | 金 継業 | (2812) |

総務部研究協力課

課 長 柳野 友栄 (2010) *

専門職員(研究助成担当) 三宅 良一 (2088) *

*平成14年4月1日より次の組織に変わります。

総務部総務課

課 長 山本 宏 (2006)

課長補佐 河田 壽 (2007)

研究施設係長 早川 田鶴 (2014)

研究施設係 日野 宏江 (2195)

〃 谷崎ルミエ (6563)

4. センター員名簿

は機器取扱責任者

H 1 3 . 1 2 . 1 6

| 機 器 名 | 氏 名 | 電話番号 | 部 局 |
|-----------------------------|----------------|--------------------|--------|
| 電子顕微鏡 (TEM) | 大矢 豊 | 2 5 8 9 | 工学部 |
| | 橋場 稔 | 2 5 6 8 | " |
| | 杉浦 隆 | 2 5 9 0 | " |
| | 大和 英弘 | 2 6 8 2 | " |
| | 櫻井 宏紀 | 2 8 8 6 | 農学部 |
| | 河合 啓一 | 2 9 0 5 | " |
| | 吉崎 範夫 | 2 8 5 3 | " |
| | 山本 欣郎 酒井 洋樹 | 2 9 3 7 2 9 5 7 | " " |
| 生体分子高次構造解析システム (CD・SF) | 杉原 利治 | 2 3 0 6 | 教育学部 |
| | 恵良 聖一 | 71-2225 | 医学部 |
| | 平松 宏一 | 2 5 9 5 | 工学部 |
| | 前澤 重禮 | 2 8 9 8 | 農学部 |
| | 葭谷 耕三 | 2 9 2 3 | " |
| | 下山田 真 | 2 9 2 4 | " |
| 複合型表面分析装置 (ESCA) | 舛村 知之 | 2 6 2 6 | 工学部 |
| | 伊藤 貴司 | 2 6 8 0 | " |
| | 櫻田 修 | 2 5 7 4 | " |
| | 吉田 司 | 2 5 9 3 | " |
| | 窪田 好浩 | 2 6 0 0 | " |
| | 大場 伸也 | 2 8 5 1 | 農学部 |
| 質量分析装置 (QP-1000・9020-DF) | 松居 正樹 | 2 6 0 1 | 工学部 |
| | 北出 幸夫 | 2 6 4 0 | " |
| | 竹内 豊英 | 2 8 0 6 | " |
| | 山内 亮 | 2 9 3 0 | 農学部 |
| | 河合 真吾 | 2 9 2 0 | " |
| 質量分析装置 (GCmate) | 村井 利昭 | 2 6 1 4 | 工学部 |
| | 吉松 三博 | 2 2 5 1 | 教育学部 |
| | 吉田 敏 | 2 6 5 5 | 工学部 |
| | 上野 義仁 | 2 6 3 9 | " |
| | 柳瀬 笑子 | 2 9 1 4 | 農学部 |
| フーリエ変換核磁気共鳴装置 (FT-NMR) | 吉松 三博 | 2 2 5 1 | 教育学部 |
| | 下山田 真 | 2 9 2 4 | 農学部 |
| | 桑田 一夫 | 71-2226 | 医学部 |
| | 石田 勝 | 2 6 1 3 | 工学部 |
| | 窪田 好浩 | 2 6 0 0 | " |
| | 瀧瀬 守 | 2 6 1 9 | " |
| | 満倉 浩一 | 2 6 4 9 | " |
| | 石田 秀治 | 2 9 1 8 | 農学部 |
| | 重松 幹二 | 2 9 2 2 | " |
| | 柳瀬 笑子 | 2 9 1 4 | " |

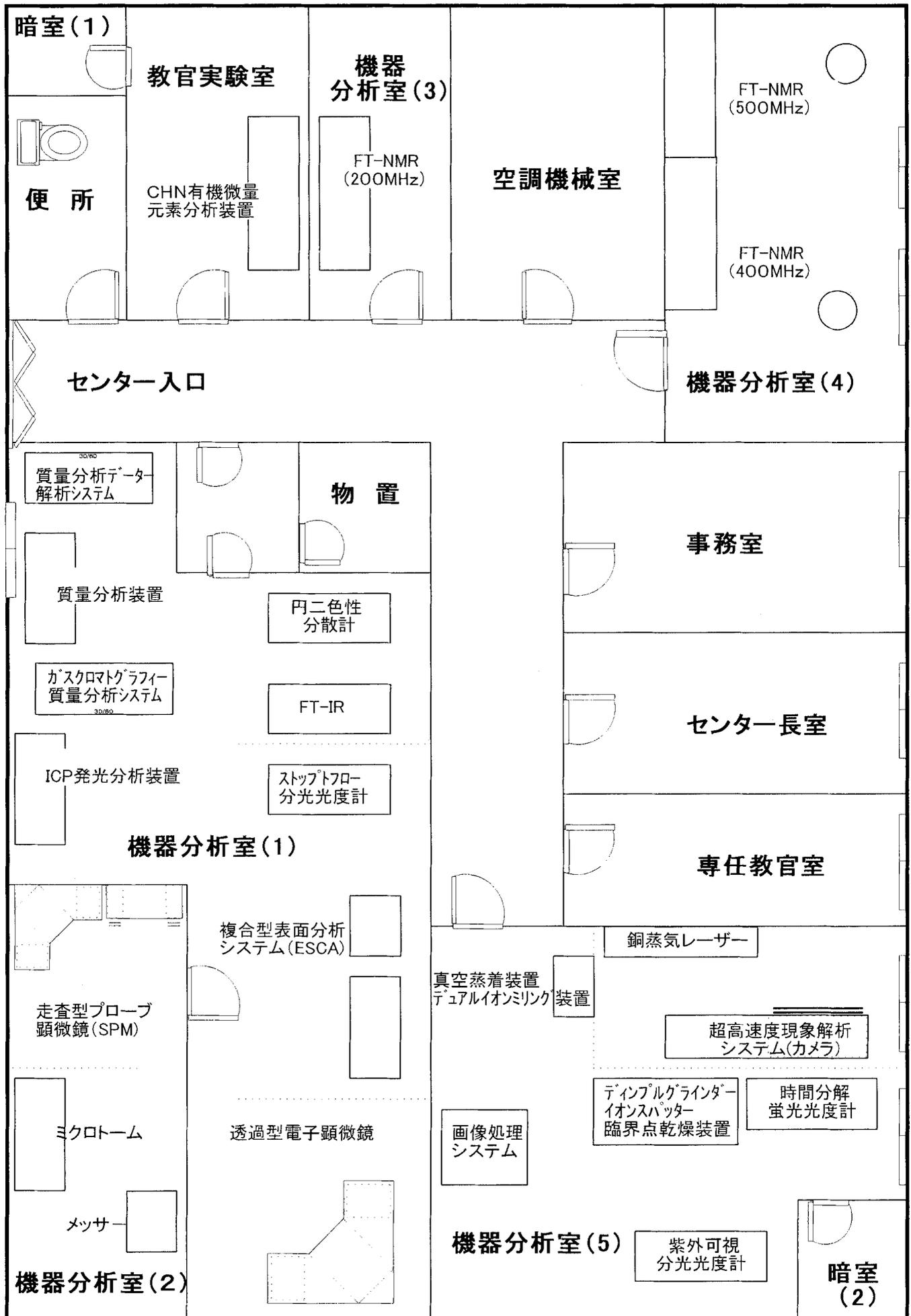
| | | | |
|---|-------|---------|------|
| 誘導結合プラズマ発光分析装置 (ICP) | 櫻田 修 | 2 5 7 4 | 工学部 |
| | 伴 隆幸 | 2 5 8 4 | " |
| | 義家 亮 | 2 5 8 8 | " |
| | 発 正浩 | 2 9 1 2 | 農学部 |
| | 小山 博之 | 2 9 1 1 | " |
| | 金 継業 | 2 8 1 2 | センター |
| 走査型プローブ顕微鏡 (SPM) | 杉浦 隆 | 2 5 9 0 | 工学部 |
| | 桑田 一夫 | 71-2226 | 医学部 |
| | 近藤 明弘 | 2 6 9 3 | 工学部 |
| | 大矢 豊 | 2 5 8 9 | " |
| | 武野 明義 | 2 6 2 9 | " |
| | 石黒 亮 | 2 6 0 7 | " |
| 時間分解蛍光光度計 (NAES) | 山家 光男 | 3 0 5 2 | 工学部 |
| | 林 知也 | 71-2227 | 医学部 |
| | 亀山 啓一 | 2 6 0 8 | 工学部 |
| 超高速度現象解析システム (UHC・HV・II・PG・ CVL・TC) | 高橋 周平 | 2 5 3 9 | 工学部 |
| | 花村 克悟 | 2 5 3 6 | " |
| | 王 道洪 | 2 7 0 2 | " |
| 小型機器 | 沓水 祥一 | 2 5 7 3 | 工学部 |
| | 佐藤 節子 | 2 2 5 4 | 教育学部 |
| | 村山 幸一 | 71-2227 | 医学部 |
| | 石黒 亮 | 2 6 0 7 | 工学部 |
| 有機微量元素分析装置 | 吉松 三博 | 2 2 5 1 | 教育学部 |
| | 船曳 一正 | 2 5 9 9 | 工学部 |
| | 神田 貴宏 | 2 6 1 6 | " |
| | 纈纈 守 | 2 6 1 9 | " |
| | 細谷 孝充 | 2 6 3 7 | " |
| | 上野 義仁 | 2 6 3 9 | " |
| スキャナー・ピクトログラフィー | 山本 欣郎 | 2 9 3 7 | 農学部 |
| | 杉浦 隆 | 2 5 9 0 | 工学部 |
| コールドコンバーター | 金 継業 | 2 8 1 2 | センター |
| | 重松 幹二 | 2 9 2 2 | 農学部 |
| 計測情報システム | 杉浦 隆 | 2 5 9 0 | 工学部 |

5. 設置機器等一覧および機器の説明

H14.3 現在

| 品 名 | 納入年度 | 規 格 |
|--|----------------------------|--|
| 1. 超伝導高分解能フーリエ変換核磁気共鳴装置 (FT-NMR) 内訳: 500MHz 核磁気共鳴装置 固体測定補助装置 反応追跡補助装置 液体窒素製造装置 | H 7年度 | バリアン UNITY INOVA500 (500MHz) バリアン UNITY INOVA400 (400MHz) バリアン GEMINI2000 / 200 (200MHz) バリアン TK30-150NB-K |
| 2. 質量分析装置 (MS) データ処理装置 カラムエージング装置 バイブレーター | S 6 2年度 | 島津 GCMS 9020-DF, GCMS QP-1000 日本電子 GCmate 島津 GCMS PAC1100 ガスクロ工業 KS-5S カラム充填用 |
| 3. 透過型電子顕微鏡 (TEM) 走査電子像観察装置 (SEM) X線マイクロアナライザー (EDX) 電子線エネルギー損失スペクトル (EELS) ガラスナイフ作成器 " 超ミクロトーム " 真空蒸着装置 フリーズレプリカ装置 実体顕微鏡 臨界点乾燥装置 イオンスバッタ 現像装置 引伸し機 乾燥機 デュアルイオンミリング装置 ディンプルグラインダー | H 5年度 S 5 9年度 | 日立 H-8100 日立 H-8010 KEVEX Analyst 8000 日立 H-8020 三慶科学メッセーC ライカ社製 ガラスナイフメーカー EM KMR デュボン MT-1 ライカ社製 ULTRACUT-UCT 日立 HUS-5GB 日立 HFZ-1 ニコン SMZ 日立 HCP-2 日立 E-102, E-201 DOSAKA EM TB-3-75 フジ A-450 FC JRC-33 ガタン 600 N型 ガタン 656 N型 |
| 4. 複合型表面分析装置 (ESCA) 内訳: X線光電子分析装置 二次イオン質量分析装置 走査型オージェ電子分光装置 | S 6 2年度 | 島津 ESCA-850 島津 SIMS-500 島津 SAM-5B |
| 5. 走査型プローブ顕微鏡システム (SPM) AFM, STM, 摩擦顕微鏡, 電気化学 AFM/STM など 真空下および温度変化測定装置 | H 1 0年度 | セイコー SPI3800 シリーズ 多機能型ユニット SPA400 環境制御ユニット SPA300V |
| 6. 円二色性分散計 (CD) | H 1 3年度 | 日本分光工業 J-820P |
| 7. ストップフロー分光光度計 (SF) | S 6 1年度 | 大塚電子 RA-401 |
| 8. 超高速現象解析システム 内訳: 超高速撮影装置 光増幅光学装置 超高速ビデオ装置 レーザー照明装置 熱画像解析装置 時間分解フォトニクス・蛍光分光光度計 (PL) | H 1 0年度 | NAC FS501 NAC ILS NAC HS-4540-2 NAC IS20-30 ニコン LAIRD 3ASH 堀場 NAES-700D, ナ秒ラフ, 窒素-色素レーザーなど |
| 9. 導結合プラズマ発光分析装置 (ICP) | H 7年度 | 日本電子 リーマン PS-1000UV |
| 10. 有機微量元素分析装置 オートサンプラー | H 1 2年度 | MT-6 MTA-620 |
| 11. 分光光度計 フーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR) プレス 錠剤成型機 真空ポンプ 紫外可視分光光度計 (UV-Vis) | H 5年度 H 9年度 | パーキンエルマー システム 2000 日本分光工業 TP-100 10t 日本分光工業 T-100 ヤマト科学 PS-22 日立 U4000S 型 |
| 12. コールドコンバーター (液化窒素貯槽) | | 1,400L |
| 13. 画像処理システム | H 1 0年度 | NEC PC-9821Xp EPSON GT-9000 イメージスキャナ ニコン COOL Print カラープリンター フジ ピクトログラフイー 4000 |
| 14. その他 超音波洗浄器 直示天秤 | | BRANSONIC 220 ザートリウス 2474 |

機器分析センター案内図



1. 超伝導高分解能フーリエ変換核磁気共鳴装置 (FT-NMR)



現在、核磁気共鳴(NMR)は分子の構造や物性を知る最も重要な分析法の一つで、有機化学、物理化学のみならず農学、医学などの生命科学の研究にも広く使われている。さらに、天然物化学への寄与、医療分野でのNMR イメージング (MRT 断層映像) などでも話題になっている。

物質を磁場の中に置いたとき、 ^1H 、 ^{13}C といった原子の原子核の状態はいくつかのエネルギー準位に分裂し、これに共鳴周波数のラジオ波を照射することでその準位間の遷移が起こる。その遷移エネルギー (すなわちラジオ波の共鳴周波数) は原子核の電子状態により微妙に異なっており (これを化学シフトという)。このことから各々の原子の状態、あるいはその原子を含む原子団 (置換基) の化学的性質を知ることができる。

超伝導磁石による高磁場の実現、フーリエ変換法およびコンピュータなどの進歩により、ラジオ波パルスによる測定が可能になり、種々の対象物を容易にかつ高精度に分析することが可能になった。

当センターには、次の3種のFT-NMRが設置されている。

1) パリアン UNITY INOVA 500 (500 MHz) (機器分析室4)

当センターの最高機種として、通常測定 (^1H , ^{13}C , 多核, DEPT, COSY など) はもとより、パルス磁場勾配法 (PGF) を用いることにより、効率的な2次元および3次元の測定やHMBC、HMQCを含むインバース測定などいろいろな測定手法を実施することができる。また、乾燥空気を用いて-60 までの低温で測定することが可能であり、液体窒素を用いることなく簡便に低温下での測定を行うことができる。

2) パリアン UNITY INOVA 400 (400 MHz) (機器分析室4)

上述のUNITY INOVA 500 と相補的に用いられる機種であり、マジックアングル用プローブを装

着することによって、固体 CP/MAS の測定やナノプローブでの微量サンプルの測定が可能である。またオートサンプラー(9 本まで)を用いて、 ^1H 、 ^{13}C 、 ^{19}F 、 ^{31}P を連続して測定することができる。

3) バリアン GEMINI 2000/200 (200 MHz) (機器分析室 3)

当センターでの入門用 NMR であり、簡易自動測定用インターフェイス (GLIDE) を用いれば、数回のアイコンクリックで通常測定 (^1H 、 ^{13}C 、DEPT、COSY、C-H COSY、差 NOE など) ができる。

1. Fourier Transform Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (FT-NMR)

Nuclear Magnetic Resonance (NMR) spectroscopy has become one of the most important tools for investigating the molecular structure and physicochemical properties of the matters in inorganic, organic and biological chemistry. The application of NMR in the medical field is also a current topic (e.g. tomogram by NMR).

NMR is a phenomenon which occurs when the nuclei of certain atoms, such as ^1H and ^{13}C , are immersed in a static magnetic field and exposed to a second oscillating magnetic field. Some nuclei experience this phenomenon, and others do not, dependent upon whether they possess a property called spin. NMR spectroscopy uses radiofrequency radiation to induce transitions between different nuclear spin states of samples in a magnetic field. The utility of this method for structural characterization arises because different atoms in a molecule experience slightly different magnetic fields and therefore transitions at slightly different resonance frequencies in an NMR spectrum. Furthermore, splittings of the spectra lines arise due to interactions between different nuclei, which provides information about the proximity of different atoms in a molecule.

The Center has three FT-NMR spectrometers.

1) Varian UNITY INOVA 500 (500 MHz) (Room 4)

This spectrometer is a high-end model in the Center, and allows not only usual measurements (^1H , ^{13}C , multiple nuclei, DEPT, COSY, etc.) but also all kinds of measurements such as 2D- and 3D-measurement and inverse measurement (HMBC, HMQC) by use of Pulsed Field Gradients (PFG) technique. The measurements at low temperatures to -60 are available without liquid nitrogen.

2) Varian UNITY INOVA 400 (400 MHz) (Room 4)

This instrument is capable of measuring solid CP/MAS, and is employed auxiliary for INOVA 500. A limited amount of sample can be measured by use of a 'nano-probe'. In addition, the auto-sampler system (for 9 samples at maximum) makes it possible to measure ^1H , ^{13}C , ^{19}F , and ^{31}P continuously.

3) Varian GEMINI 2000/200 (200 MHz) (Room 3)

Gemini 2000/200 is an entry model for beginners or for routine analysis (^1H , ^{13}C , DEPT, C-H COSY, NOE etc.). With a simple, auto measurement system (GLIDE), the satisfactory spectra can be easily obtained only by clicking the icons on the operation panel.

2. 質量分析装置 (MS)

質量分析装置は、超伝導核磁気共鳴装置とともに、特に有機化合物の構造解析に威力を発揮する。分析に必要とされる化合物の量は数ナノグラムで、その試料分子をイオン化させて生じるマスフラグメントを測定し、その開裂パターンの様相から、試料の同定、定量を行うことができる。

揮発性試料の分子はイオン化室へ導入され、そこで分子はイオン化されて、またより低分子量のイオン（フラグメントイオン）へと開裂する。プラスに帯電した分子とそのフラグメントイオンは、磁場中で加速、分散されて、各々の質量に従って分別（質量分離）される。それらのイオンはイオン検出部に到達し、電氣的に記録される。各質量のイオンの存在比の記録は、化合物によって固有のパターンを見せるから、既知または未知化合物の同定、分子量の測定、あるいは分子構造の推定ができる。

当センターには、3 台の質量分析計がある。質量分析計はガスクロマトグラフに接続されているので、微量かつ複雑な組成の混合物を定性・定量ができる。また、データ処理装置は情報の検索を行うことも可能である。以下に、それらの仕様について簡単に示す。

1) GCMS QP-1000 システム (島津)、四重極型 (機器分析室 1)



【仕様】:

| | |
|-------|--|
| マスレンジ | : $m/z = 10 - 1000$ |
| 分解能 | : $M / M = 2000$; |
| 感度 | : 1 ng のステアリン酸メチルの $M^+(298)$ を検出可能 (S/N 100) |
| 試料導入 | : 直接導入 (DI) およびガスクロマトグラフ (GC) による導入 |
| イオン源 | : 電子衝撃 (EI) 法および化学イオン化 (CI) 法 |
| 測定モード | : マススペクトル、マスフラグメントグラム、トータルイオンクロマトグラム、マスキロマトグラムなど |

2) GCMS 9020-DF システム (島津) , 二重収束型 (機器分析室 1)



GCMS 9020-DF システムでは GCMS QP-1000 システムより高分解能の測定が可能である。

【仕 様】 :

- マスレンジ : $M/z = 1 - 6000$
- 分解能 : $M / M = 25000 ;$
- 感 度 : 50 pg のステアリン酸メチルの $M^+(298)$ を検出可能 (S/N 10)
- 試料導入 : 直接導入およびガスクロマトグラフによる導入
- イオン化法 : EI、CI、高速原子衝突 (FAB) およびフィールドイオン化 (FD) 法
- 測定モード : マススペクトラム、マスフラグメントグラム、トータルイオンクロマトグラム、マスクロマトグラムなど
- 特殊測定 : MIKES (娘イオン)、メタステーブルイオン、ネガティブイオンおよびミリマス

3) GC Mate II GCMS システム (日本電子) 高分解能二重収束型 (機器分析室 1)



全自動測定、特にルーチン分析の自動化を対象に設計・開発されたベンチトップタイプの GC MS システムである。分析系は小形でユニークな二重収束光学系を基本に、精密質量測定と簡易操作を両立させている。さらに最新の OS (Windows) を採用して、すべてのオペレーションは、コンピュータコントロールされ、イオン源 / 分解能の設定からチューニング・測定・プリントアウトまで全自動で行える。

【仕様】：

| | |
|-------|--|
| マスレンジ | : $M/z = 1 - 1000$ (加速電圧 2.5kV) ; $1 - 2000$ (加速電圧 1.25kV) |
| 分解能 | : 500, 1000, 3000, 5000 (コンピュータコントロール 4 段切換) |
| 感度 | : 30 pg ステアリン酸メチルの $M^+(298)$ を検出可能 (S/N 10) |
| 試料導入 | : EI, CI, 正、負イオン検出、直接導入等 |
| イオン化法 | : EI、CI、高速原子衝突 (FAB) およびフィールドイオン化 (FD) 法 |
| 測定モード | : マススペクトラム、マスフラグメントグラム、トータルイオンクロマトグラム、マスキロマトグラムなど |

4) データ処理装置 GCMS PAC-1100 (島津) (機器分析室 1)

一般的なデータ処理 (記憶, 表示, 3次元表示, バックグラウンド消去, 印刷など), 分析計制御および情報検索 (NBS/NIH/EPA 標準データベースの 39,750 マススペクトル)

2. Mass Spectrometer System (MS)

Mass Spectrometry (MS) is one of the fastest-growing areas in analytical instrumentation. This analysis is usually achieved by degrading a few nanogram of a compound and recording the fragmentation pattern derived from the mass fragmentation processes.

The molecules of the volatile sample are ionized and divided into lower molecular mass ions (fragment ions) in the ionization room. The resulting positive charged molecule and its fragment ions are accelerated into magnetic field unit which separates them in space according to their masses, and the detector responds to the arrival of the ions. The record of ion abundance versus mass, which is usually called a mass spectrum, shows a pattern inherent of the molecule analyzed, and therefore, we can identify the molecule and determine the molecular weight and molecular structure of known or unknown compounds. The use of mass spectrometry in support of synthetic, organic, and pharmaceutical chemistry is well established.

The Center has three mass spectrometers and a MS data processing system. Each mass spectrometer is equipped with a gas chromatograph, and one can analyze a series of compounds in a mixed sample without the separation procedures. The main specifications of the mass spectrometers and the data processing system are as follows:

1) Shimadzu GCMS QP-1000 System, quadrupole type (Room 1)

Specifications:

| | |
|------------|-------------------------|
| Mass range | : $m/z = 10 - 1000$ Da |
| Resolution | : $M/\Delta M = 2000$; |

Sensitivity : 1 ng of methyl stearate M^+ (298) is detectable (S/N ratio 100) .

Sample introduction: Direct injection (DI) and gas chromatograph (GC).

Ionization methods : Electron ionization (EI) and chemical ionization (CI)

Measurement mode : Mass spectrum, mass fragmentgram, total ion chromatogram, mass chromatogram, etc.

2) Shimadzu GCMS 9020-DF System, double focus type (Room 1)

This system makes it possible to measure higher resolution mass spectra than GCMS QP-1000 system.

Specifications:

Mass range : $m/z = 1-6000$ Da

Resolution : 25,000

Sensitivity : 50 pg of methyl stearate M^+ (298) is detectable (S/N ratio 10) .

Sample introduction: Direct injection (DI) and gas chromatograph (GC).

Ionization methods : EI, CI, fast atom bombardment (FAB), and field desorption (FD) method

Measurement mode : Mass spectrum, mass fragmentgram, total ion chromatogram, mass chromatogram, etc.

Others : Measurements of MIKES (daughter ion), metastable ion, negative ions, and millimass are available

3) GC Mate II GC/MS System (JEOL) , high resolution double focus type (Room 1)

The benchtop double-focusing mass spectrometer is connected with a gas chromatograph. GCmate offers high sensitivity, highly reproducible mass spectra and quantitation, as well as high resolution (up to 5,000 at 10% valley) and accurate mass measurement for determining elemental compositions. The system is fully controlled by a computer with easy-to-use window-based user interface.

Specifications:

Mass range : $m/z = 1-1000$ Da (accelerating voltage: 2.5 kV)

$m/z = 1-2000$ Da (accelerating voltage: 1.25 kV)

Resolution : 500,1000, 3000, 5000 (changed by computer)

Sensitivity : 30 pg of methyl stearate M^+ (298) is detectable (S/N ratio 10).

Sample introduction : Direct injection (DI) and gas chromatograph (GC).

Ionization methods : EI, CI, fast atom bombardment (FAB), and field desorption (FD) method

Measurement mode : Mass spectrum, mass fragmentgram, total ion chromatogram, mass chromatogram, etc.

4) Shimadzu GC-MS PAC 1100 (Room 1)

General data procession (saving, display, three-dimensional display, background subscription, printing, and others), instrument control and library search (39,750 mass spectra of NBS/NIH/EPA standard data base)

3 . 電子顕微鏡



当センターに設置されている電子顕微鏡は、日立製の本体 H-8100 に付属装置として走査像観察装置 H-8010 , エネルギー分散型 X 線分析装置 Analyst 8000 (KeveX 社) と電子線エネルギー分析装置 H-8020 を装着しており、医学生物科学および材料科学における試料の総合的分析が可能になっており、下記のような分析が日常的に行われている。

1) 透過像観察 (TEM) (機器分析室 1)

生物材料および非生物材料の超薄切片を 100 倍から 100 万倍に拡大して、その微細構造を観察することができる。分解能は、1.44 (格子像) から 2.1 (点観察像) である。加速電圧は 75 kV から 200 kV までの 5 段階の選択ができるので、いろいろな厚さの切片が使用可能である。像の焦点合わせを含め、すべてがコンピュータで制御されているので、初心者でも即座に十分な観察データをとることができる。生物材料の場合には、通常、切片を種々の金属で染色して観察するが、染色操作を避けたい場合は、走査透過像 (STEM) 機能により、無染色の切片を明視野像または暗視野像として観察することもできる。また、傾斜角度を変えることにより、準超薄切片からステレオ電子顕微鏡写真を作製することも可能である。さらに生きた細胞の内部構造を調べるためのフリーズエッチングや、生体膜の内部構造を調べるためのフリーズフラクチャーも可能である。切片作製のための超マイクローム (機器分析室 2) および真空蒸着装置 (機器分析室 5) もセンターに設置してある。

2) 走査像観察(SEM) (機器分析室1)

厚さ0.5 mmまでの組織、細胞、細菌、ウイルスおよび無機材料の表面構造を3 nmの分解能で観察することができる。試料作製のための臨界点乾燥装置(機器分析室5)とイオンコーティング装置(機器分析室5)もセンターに設置してある。

3) 電子線回折(ED) (機器分析室1)

結晶性の薄膜試料について、制限視野回折法により回折像を得、その試料の結晶学的構造に関する情報を得ることができる。H-8100では、実像と回折像がよく調和するようにコンピュータで制御されている。

4) X線分析(EDX) (機器分析室1)

試料に電子ビームを当て、放出される特性X線のエネルギーをシリコン検出器で受け、含まれる元素の分析を行うことができる(エネルギー分散型)。SEM像、TEM像を観察しながら希望の部位の点分析、線分析および面分析を行うことができ、得られたデータはKevex DELTA社製PC接続キットFLAMEで定性、定量的に処理することができる。また、画像処理により、元素の分布を実像と重ね合わせるなどいろいろな表現方法が可能である。

5) 電子線エネルギー分析(EELS) (機器分析室1)

電子線が試料を通過するときに失うエネルギーを分析し、試料の構成元素を調べることができる。主としてB、C、N、Oなどの軽元素の分析に用いる。エネルギー分解能は4 eVである。

6) ディンプルグラインダー(Gatan Model 656/3) (機器分析室5)

セラミックス、半導体などの透過電子顕微鏡観察用の薄片試料作成のために用いる。試料表面をダイヤモンドペーストあるいはアルミナペーストで研磨し、球面状の窪みを作成することができる。主として次項で述べるイオンミリング処理の前処理に用いる。通常、最小厚さ部分が20 μm~50 μmまで研磨が可能であるが、注意深い操作により5 μmまで薄くすることが可能である。

7) イオンミリング装置(Gatan DuoMill Model 600) (機器分析室5)

主としてセラミックス、半導体などの透過電子顕微鏡観察用試料の作成の最終処理に用いられる。あらかじめ数十μm以下の厚さにした試料表面に、高真空中で加速されたアルゴンイオンを照射し、試料に穴を開ける。この時、イオンビームをある角度で照射すると、穴のエッジ部分が数十~数百nmの厚さとなり、透過電子顕微鏡観察が可能となる。

Gatan DuoMillは、試料室を2つもち同時に2つの試料を処理することができる。

3. Electron Microscope

The Hitachi H-8100 is a high voltage electron microscope designed to meet various modern scientific requirements from materials science to biomedical applications. By conjunction of the H-8100 with the other instruments, e.g., the scanning electron microscope H-8010, the energy dispersing X-ray

analyzer KeveX Analyst 8000 and the electron energy loss spectrometer H-8020, it can perform various functions listed below according to the user's needs.

1) Transmission Electron Microscopy (TEM) (Room 1)

Ultrastructures of biological or non-biological specimens can be obtained by magnifying the ultrathin sections by 100 to 1,000,000 times. The resolution limit for lattice image is 1.44 Å and that for structure image is 2.1 Å. Five steps of accelerating voltages from 75 kV to 200 kV make it possible to observe the sections of a wide range of thickness. Since the H-8100 is computer-controlled, any beginner can get satisfactory data instantly. The biological specimens are usually observed after being stained with various metal solutions. However, the H-8100 can observe a bright or a dark field image of non-stained specimens with a scanning-transmission (STEM) mode. It is also possible to make a stereo pair of photographs by changing the tilt angle of semi-ultrathin sections. The ultramicrotome (in Room 2) and equipment for freeze-etching and freeze-fracture techniques are also available in the Center.

2) Scanning Electron Microscopy (SEM) (Room 1)

The surface of tissues, cells, bacteria, viruses, and non-biological materials whose thickness are up to 0.5 mm can be observed with a resolution of 3 nm. A critical point drying apparatus (in Room 5) and an ion coating apparatus (in Room 5) for the sample preparation are available in the Center.

3) Electron Diffraction (ED) (Room 1)

From the diffraction pattern with selected area diffraction mode, the crystallographic structure of crystalline materials can be analyzed. The H-8100 has a computer-controlled lens that provides the best correlation of selected area image and diffraction pattern for all magnifications.

4) Energy Dispersive X-ray Analysis (EDX) (Room 1)

An elemental microanalysis can be achieved by detecting a specific X-ray energy emitted from specimens on application of the electron beam. Point, line, and area analyses can be carried out by viewing the SEM and TEM images of the specimens. The obtained data can be analyzed qualitatively and quantitatively with a KeveX DELTA software FLAME. Various kinds of expression for digital data imaging are possible with this system, for example, the STEM image can be decorated by elemental mapping.

5) Electron Energy Loss Spectroscopy (EELS) (Room 1)

The H-8100 is capable of performing electron energy loss spectroscopy either in TEM or in SEM mode. The composing elements, mostly light ones like B, C, N and O of specimens can be analyzed by measuring the energy loss of electrons passing through the specimens. The resolution is 4 eV.

6) Dimple Grinder (GATAN Model 656/3) (Room 5)

Dimple grinder is an instrument used for grinding circular dimples of spherical profile in the surface of materials such as ceramics and semiconductors. The fundamental application is to prepare the specimens for TEM observation. This technique is normally used for pretreatment of ion milling. The operator can carefully produce a specimen with the thickness less than 5 μm. However, in most cases, a final thickness between 20 and 50 μm is normally obtained.

7) Ion Milling (GATAN DuoMill Model 600) (Room 5)

The DuoMill is a machine which can “mill” the specimens such as ceramics and semiconductors for TEM observation. Ion milling involves directing a several-keV beam of argon ions at both sides of a specimen. As the ions strike the specimen, the surface atoms are sputtered out, which leads to thin the specimen. GATAN DuoMill has two chambers which contain all the facilities for independent ion-thinning of two specimens.

4 . 複合型表面分析装置 (ESCA) (機器分析室 1)



ESCA(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)は固体の5~50Åの極微表面層の元素およびその結合状態を分析するのに効果的な方法であり、X線光電子分光法(XPS)とも呼ばれている。この方法は軟X線の照射によって放出した電子(光電子)の運動エネルギーを測定することによって、固体表面の束縛電子の結合エネルギーを求める方法である。一般に束縛電子の結合エネルギーは原子核によって固有の値を有する(例えば O_{1s} 電子の場合532 eVである)ので、絶縁物を含むあらゆる固体表面の組成元素の定性、定量分析が可能となる。また、束縛電子の結合エネルギーは原子の化学結合状態によって数eV程度シフトするので、原子価数、酸化数、官能基の種類や量などの極表面での化学状態を明らかにすることもできる。さらに、イオンエッチングを行えば、それらの深さ方向の分析が可能である。軟X線照射の代わりに電子線照射を用いれば、放出するオージェ電子のエネルギーを測定することで、主として導電性固体の表面元素分析を行うことができる(オージェ電子分光(Auger Electron Spectroscopy [AES]))。またアルゴンイオン照射を用いれば、放出するイオン(二次イオン)の質量数を測定することでも、表面の組成分析が可能である(二次イオン質量分析(Secondary Ion Mass Spectroscopy [SIMS]))。

当センターはESCA測定のために島津ESCA-850を保有しており、この装置は上述のAES測定やSIMS測定のための拡張機能も備えている。

4. Conjugated Surface Analysis System (Room 1)

Electron Spectroscopy for Chemical Analysis (ESCA), also known as X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), is an effective technique to detect the elements and their bonding states on the surface layers of solid. The method uses soft X-rays to eject electrons from inner-shell orbitals. The kinetic energy of these photoelectrons is determined by the energy of the X-ray radiation, and the electron binding energy. Because the electron binding energies are dependent on the chemical environment of the atom, it makes XPS useful to identify the oxidation state and ligands of an atom. On the other hand, however, the binding energy may shift (up to several eV) reflecting the chemical state of the atom, it is also possible to get information on the valence number and oxidation number, and the type of functional group present. Moreover, the ion etching technique provides the depth profiling from the surface. If the surface is irradiated not by soft X-ray but by electrons, the determination of the kinetic energies of Auger electrons ejected allows the surface elemental analysis of solids, especially, of conductive solids, which is designated Auger Electron Spectroscopy (AES). If irradiated by argon ions, the masses of the secondary ions ejected will also give the surface information of solids, designated Secondary Ion Mass Spectroscopy (SIMS).

The Center has a Shimadzu ESCA-850 instrument for ESCA analysis. The optional functions for AES and SIMS are also available.

5. 走査型プローブ顕微鏡システム (SPM) (機器分析室2)



走査型プローブ顕微鏡 (SPM) は、測定試料と探針間に働く原子間力またはトンネル電流を検出することにより、試料の表面のミクロな部分の形状、摩擦などの情報を得るものである。当センターの走査型プローブ顕微鏡はセイコーインスツルメンツの SPI3800 で、試料の大きさは 45 mm x 45 mm x 5 mm 程度、面内に 0.2 nm、垂直方向に 0.01 nm の装置分解能をもち、条件によっては原子レベルの観察もできる。ユニットの交換により、原子間力顕微鏡 (AFM)、走査型トンネル顕微鏡 (STM)、摩擦力顕微鏡、電気化学 AFM・STM、マイクロ粘弾性 AFM (VE-AFM) などの測定が可能であり、温度可変 (-140 ~ 300) および真空下で測定できる設備を備えている。

本システムは装置制御とデータ処理を行うプローブステーションおよび2台の測定ユニット、多機能型ユニット SPA400 と環境制御型ユニット SPA300V、からなる。AFM 測定など多くは両方のユニットで測定可能だが、電気化学 AFM・STM は SPA400 で、真空中および温度制御には SPA300V を用いる必要がある。それぞれ、光学顕微鏡を備え、装置の調整、試料の位置合わせが容易にできる。データ処理部 (DELL OptiPlex GXa, DOS/V, Windows95) は高速フーリエ変換 (FFT) を始めとする各種のフィルタおよび画像解析プログラムをもち、視覚に訴える 3 次元画像を作成し、フルカラーでプリント (EPSON PM-750C) することができる。

【測定モード】

コンタクト AFM、液中コンタクト AFM、電流同時測定 AFM、表面電位顕微鏡、DFM (ダイナミックフォースモード、サイクリックコンタクトまたはノンコンタクトモード AFM 測定)、液中 DFM、STM、電気化学 AFM、電気化学 STM、VE - AFM (マイクロ粘弾性測定モード)、FFM (摩擦顕微鏡)、LM - FFM (横振動摩擦顕微鏡)

5. Scanning Probe Microscope System (SPM) (Room 2)

The SPM system detects the atomic force or the tunnel current between the sample surface and the probe tip, and can result a topographic map when the tip is scanned across the sample surface. SPM can image surfaces with atomic-scale resolution, 0.2 nm in the surface and 0.01 nm to the perpendicular direction of the sample. It is possible to do even the observation of the atomic level imaging under the optimal conditions.

By replacement of the unit, it can have the measurement mode of Atomic Force Microscope (AFM), Scanning Tunneling Microscope (STM), Frictional Force Microscope (FFM), Electrochemical AFM, Viscoelastic AFM (VE-AFM) and so on. Measurement at the temperature from -140 to 300, under vacuum, or in liquid (of a volume of 1<mL) is also available.

The system consists of a probe station for a system control, a data processing system, and two measurement units (a multi function-type unit SPA400 and an environment control-type unit SPA300HV). Most of the measurements, such as AFM, can be performed with either of the two units. However, electrochemical AFM・STM measurements are available only with SPA400, and measurements at controlled temperature / or under vacuum conditions are possible only with SPA300HV. Both of the units are equipped with an optical microscope. With that, it is easy to settle a sample and adjust the instrumental conditions. The data processing system (DELL OptiPlex GXa, DOS/V type, Windows95) provides useful various filters such as Fast Fourier Transform (FFT) algorithm and data analysis programs, and you can make a full color 3-dimensional image and print out it by using an EPSON PM-750C printer.

Measurement Modes

Contact AFM, wet-AFM, AFM with electric current measurement, surface electrical potential microscope, dynamic force mode (DFM, cyclic contact mode or non-contact mode AFM), wet-DFM, STM, electrochemical AFM, electrochemical STM, VE-AFM, FFM, lateral modulation (LM)-FFM.

6 . 円二色性分散計 (CD) (機器分析室 1)



分子が鏡に映った鏡像（対掌体）と重ね合わせることができない立体配置をもつとき、その性質をキラリティーといい、その分子をキラルな分子という。この場合、この分子とその対掌体は光学異性体対をなし、一方の立体配置が *R* 配置ならば、もう一方の配置は *S* 配置と呼ばれる。生体物質では、キラリティーをもつ立体配置の一方のみが実現しており、それらを構成する分子鎖が立体的にうまく折り畳まれた状態（高次構造）においてそれらの分子の固有の機能が発現する。代表的な例は、アミノ酸、ホルモン、酵素、タンパク質、核酸、糖類などに見られる。したがって、生体分子の高次構造の解明においてはこれら対掌体のうちのいずれが存在するかを決定すること（絶対構造の決定）は重要である。キラルな分子は、左回り円偏光と右回り円偏光を異なった強度で吸収する。この性質を円偏光二色性（optical circular dichroism [CD]）という。左回り円偏光と右回り円偏光に対する吸光度の差を波長に対してプロットしたものが CD スペクトルであるが、これはその分子の絶対配置に固有のパターンを示し、従って、得られた CD スペクトルを絶対構造既知のスペクトルと比較検討することにより、未知物質の絶対配置の決定が可能となる。平成 14 年 3 月に当センターに日本分光 J-820 円二色性分散計が更新設置された。

【主な仕様】

| | |
|---------|--|
| 光源 | : 450 W Xe ランプ（水冷方式） |
| 波長測定範囲 | : 163 ~ 1100nm |
| 波長精度 | : 163 ~ 180 nm : ±0.2nm ; 180 ~ 250 nm : ±0.1 nm ; 250 ~ 500 nm : ±0.3 nm ; 500 ~ 800nm : ±0.8nm ; 800 ~ 1100nm : ±2 nm |
| 波長走査 | : 1 ~ 10000 nm/min |
| CD スケール | : ±10 mdeg ; ±200mdeg ; ±200 mdeg |
| 入力チャンネル | : 内部入力チャンネル数 : 2 ; 外部入力チャンネル数 : 2 |
| データ処理 | : スペクトル表示、重ね書き、四則演算、差スペクトル、ベースライン補正、微分、ピーク高さ・面積・半値幅算出、スムージング、拡大縮小、ピーク検出、データ変換（JCAMP-DX, テキスト形式）、印刷レイアウト機能（JASCO Canvas）等。 |

その他 : CD と UV スペクトルの同時測定可能 ; ペルチェ式温度コントローラ装
備

6. Circular Dichroic Polarimeter (Room 1)

A chiral molecule is a molecule that cannot be superimposed on its mirror image, where both molecules constitute an optical isomeric pair, and if one has *S*-configuration, the other has *R*-configuration. In natural products, only one type of configurations is present in each chiral center and the characteristic function arises from its own spatial structural arrangement. Many such examples are found in amino acids, hormones, enzymes, proteins, nucleic acids, sugars, etc. Therefore, it is very important to determine which optical isomer is present in a biomolecule (i.e., determination of the absolute configuration of the optical isomer). A chiral molecule absorbs left- and light-circularly polarized radiation with different intensities (I_L and I_R), and such property is called optical circular dichroism (CD). The CD spectrum itself is a record of the difference in intensity ($I_L - I_R$) against wavelength and shows a pattern inherent of the absolute configuration present in a biomolecule and hence, can be used to determine the absolute configuration of optical isomers in unknown compounds. A JASCO J-820 CD Polarimeter was installed in the center on March, 2002.

Specifications:

| | |
|------------------------|---|
| Light source | : 450 W Xe arc lamp (water cooled) |
| Wavelength range | : 163 ~ 1100nm |
| Wavelength accuracy | : 163 ~ 180 nm : \pm 0.2nm ; 180 ~ 250 nm : \pm 0.1 nm ; 250 ~ 500 nm: \pm 0.3 nm; 500 ~ 800nm : \pm 0.8nm; 800 ~ 1100nm: \pm 2 nm |
| Scan speed | : 1 ~ 10000 nm/min |
| CD full scale | : \pm 10 mdeg / \pm 200mdeg / \pm 200 mdeg |
| Input channels | : 2 internal plus 2 external signals can be acquired simultaneously |
| Data processing system | : Display and overlay the spectra, data file arithmetic operations, derivatives, peak detection and processing, smoothing,baseline correction, data file conversion (JCAMP-DX,ASC format), printing layout etc. |
| Others | : CD and UV spectra can be measured simultaneously; |

7. ストップフロー分光光度計 (機器分析室1)



化学反応は一般に非常に速い過程であることが多く、そのような反応のメカニズムの解明にはストップフロー法や緩和法が用いられる。ストップフロー法は、ピストンを素早く引いた後止めることで、2種の溶液を能率よく混合した後、流れをせき止め、測定セル内で進行する反応を、例えば吸収スペクトルの時間変化で追跡し、反応速度定数、反応中間体の生成や消失の速度定数等を求める方法である。これに対して、観測セル内の平衡にある反応系溶液に対してその温度を急速に上昇させる温度ジャンプなどによってその平衡を乱し、その後反応系が新しい平衡に向かって移行する過程を追跡するのが緩和法である。この方法では、緩和時間に関する情報が得られ、別の実験で求めた平衡定数の情報と組み合わせることにより反応速度定数を知ることができる。

当センターには大塚電子製 RA-401 ストップフロー分光光度計が設置されている。上述の生体分子高次構造の決定や生体系の化学反応メカニズムの解明以外にも、たとえば、コレステリック液晶やスメクチックC*液晶を発現する分子(これらはキラルな分子である)の立体配置の決定、あるいはまた酸塩基反応、酸化還元反応、遷移金属錯体の形成反応、有機化学反応、触媒反応といった種々の化学反応の解析にも十分に役立つものである。

【仕様】：

| | |
|--------|---------------------|
| 試料の形態 | ： 液体のみ |
| 測定波長域 | ： 800-200 nm |
| 反応速度 | ： 0.1 ms-30 ms、7段切換 |
| 温度制御範囲 | ： -20 から約 95 まで |

7. Stopped-Flow Spectrophotometer (Room 1)

Chemical reactions in bio-systems are usually very fast. The stopped-flow technique is used in the study of such fast reactions. In this technique, solutions of the reactants are impelled into a mixing chamber as a piston is withdrawn suddenly to a stop. The composition in the chamber is then monitored, for example, by measuring the change of absorption spectra with time. Another method is the relaxation method: When the chemical reaction system which is initially in an equilibrium state is perturbed, such as by a temperature jump, a sudden change to a higher temperature and the composition relaxes to the new equilibrium, which will give information about the relaxation times. In conjunction with information about the equilibrium constants, we can know the rate constants also.

The center has an Otsuka Electronics RA-401 stopped-flow spectrophotometer. This system is useful for the above-mentioned studies, and can be used also in other research fields, for example, conformational analyses of liquid-crystalline molecules showing cholesteric/smectic C* phases, analyses of various chemical reactions such as acid-base, oxidation-reduction, complex formation, organic, and catalytic processes, etc.

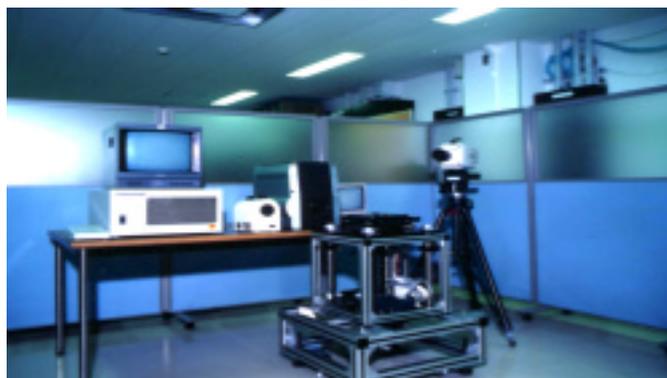
Specifications:

| | | |
|------------------------|---|--------------------------|
| Sample | : | liquid only |
| Range of wavelength | : | 800-200 nm |
| Range of reaction rate | : | 0.1 ms to 30 ms, 7 steps |
| Range of temperature | : | -20 to c.a. 95 |

8 . 超高速度現象解析システム

本システムでは、ナノ秒(ns)オーダーまでの自然界の様々な超高速度現象、たとえば稲妻の伝播過程、材料の破壊過程、乱流の発生過程、さらにはマイクロなレベルでの半導体中の電子-正孔反応などを、光もしくは熱によって、あるいはフォトルミネセンス現象を通してリアルタイムで追跡し、解析することができる。大きく分けて高速度撮影カメラ・ビデオシステムと時間分解フォトルミネセンス・蛍光分光光度計の2つのシステムから構成されている。

）高速度撮影カメラ・ビデオシステム



1) 超高速撮影装置:ウルトラナック標準セット (機器分析室5、持出可)

2,000~20,000,000 fps(frame per sec、したがって時間分解能は0.5 ms~50 ns)、8~24枚のフレーミング撮影および1 ns/mm~3 μs/mmの掃引速度でのストリーク撮影が可能。フレーミング撮影時、露出時間を各フレームごとに10 ns~20 μsの範囲で1 nsステップで設定可能。撮影フレーム間隔は40 ns~320 μsの範囲で5 nsステップで任意に設定可能。レンズはニコンFマウント。撮影はポラロイドフィルムを使用。

2) 高速ビデオ装置:コダック・エクタブロ HS-4540-2 (機器分析室5、持出可)

白黒で、フルフレーム256x256の画素数では4500 fps(したがって時間分解能は222 μs)まで、分割フレームにすることで最高40,500 fps(64x64画素時、時間分解能は25 μs)まで撮影可能。撮影枚数は3072(4,500 fps時に0.68秒間の現象撮影が可能)~49,152枚(40,500 fps時に1.21秒間の現象撮影が可能)。GP-IBで外部コンピュータにデータダウンロード可、Tiff formatで変換保存可能。NTSCで出力することができる。Cマウントまたはアタッチメントを介してFマウントのレンズが装着可能。3の光増幅光学装置、4のレーザー照明装置と組み合わせて使用することにより、高速な現象を高輝度で撮影することが可能。

3) 光増幅光学装置:ILS (機器分析室5、持出可)

直径40 mm、最大光増幅率が10,000倍のイメージンテンシファイヤー。外部同期信号に同期して20 ns~1.2 msの範囲で10 nsステップまたはDC(連続)までのゲート時間設定が可能で、ゲートインターバルは5 MHzの外部同期信号まで対応できる。また、外部信号の各パルスに対して63回までの多重露光の設定が可能。

4) レーザー照明装置:銅蒸気レーザー LS2-30 (機器分析室5、一応持出可)

波長は510.6/578.2 nm(エネルギー比=2:1)、パルス幅は20~30 ns、ビーム直径25 mmで通常10 kHzで発振できる。外部同期信号により超高速ビデオ装置の撮影タイミングに合わせた同期発振が可能。出力は最大20W。また外部回路を設けることにより最高50kHzでのバースト動作が可能。

5) 熱画像解析装置:ニコンサーマルビジョン LAIRD 3ASH (機器分析室5、持出可)

撮影速度は60 fps、検出波長は3 μ~5 μ (PtSi ショットキー型 IR-CCD)。画素は、H768xV494 (シャッター非動作時)、総画素数は41万 (H811xV508)。また、測定可能温度範囲は-20 ~2000 (フィルタにより-20~190、150~500、400~2000 を選択します)。レンズはF1.2, f45mm (Fはレンズの明るさ(の逆数)、fは焦点距離)で、最短撮影距離0.5 mとなっている。出力はNTSC, RS232C, NIKON専用デジタルコネクタと三種類可能。冷却方式はスターリングクーラ(つまり液体窒素などの供給は不要)で、傾斜使用制限が液体窒素使用と比較して大幅に緩い。

この超高速撮影カメラ・ビデオシステムはすべて(ただし4はとても重い)が)可搬型となっている。すなわち、測定を機器分析センターで行うのではなく、これを借り出して各自の実験室で

測定することが可能である。4のレーザ照明装置だけは重量と大きさの関係で、完全に自由に持ち運びできるとは限りませんので、研究室までの搬入がご心配な場合は、センターでご確認下さい)。また、上記の機器のうち、2、5はそれぞれ単独使用するものであり、3と4は1または2のための附属装置である。

）時間分解フォトルミネセンス（PL）（機器分析室5）



フォトルミネセンスは物質が高エネルギーの電磁波を照射されたときにみられる発光現象であり、この現象は照射停止後少なくとも（一般にナノ秒のオーダーの）少しの時間持続する。この過程における吸収と発光の異方性、減衰時間、波長は、励起状態および基底状態の電子構造に依存していて、これらは分子配向や周りの誘電率に対して非常に敏感である。従って、時間分解フォトルミネセンススペクトルは発光デバイスの電子移動過程の追跡に有効であるだけでなく、適当な蛍光プローブを用いることによって分子の動的性質や分子の周りの微視的環境に対する情報を得るのにも有効である。当センターのシステムは、堀場製作所製のNAES-700Dである。以下の二つの光源が装備されている。

1) ナノ秒ランプ (NFL-700) : 200-700 nm の波長範囲で半値幅 2 ns のパルス（従ってこれより遅い発光現象の追跡可能）を周波数 8.5 kHz で発生させることができる。

2) 窒素 - 色素レーザ (NDL-100) : 337.1 nm および 360-700 nm の波長で半値幅約 700 および約 400 ps のパルス（従って、サブナノオーダーの現象追跡可能）を周波数 5-1000 Hz で発生させることができる。

これらによりサブナノ秒のフォトルミネセンスの寿命やナノ秒分解能の時間分解スペクトルの測定が可能である。またクライオスタット (Oxford Instruments 製, Optistat DN-VS cryostat および ITC502 temperature controller) も装備されており、77-500 K の温度範囲での測定が可能である。

8. Analytical Systems for Ultra-High Speed Phenomena

This system is useful to analyze various ultra-high-speed phenomena in nature, such as transfer process of a flash of lightning, destruction process of materials, formation process of turbulent flow, or in more micro-scale level, re-combination of an electron and a positive hole in semiconductors, etc., which are observed *in situ* visually, thermally, or through photoluminescence processes in the time scale up to of the order of nano seconds. This system consists of two analytical systems, a high-speed camera and video system and a time-resolved photoluminescence spectrophotometer.

1) High-Speed Camera and Video Systems

1) Ultra-high-speed camera instrumentation: Ultramac standard set (Room 5, carrying out is possible)

A photographing speed of 2,000-20,000,000 flame per sec with an exposure time of 10 ns-20 μ s and an interflame distance of 40 ns-320 μ s is accomplished, and the time resolution is 0.5 ms to 50 ns. The camera lens is of Nikol F mount and the detector is a fluorescence sheet of 80 mm in diameter, which is transferred onto a black and white film of polaroid type.

2) High-speed video instrumentation: Kodak EktaPro HS-4540-2 (Room 5, carrying out is possible)

The maximum photographing speed in the full flame mode with 256x256 image elements is 4,500 flame per sec with a time resolution of 222 μ s, and when used in the divided flame mode with 64x64 image elements, the maximum speed is 40,500 flame per sec with a time resolution of 25 μ s. The total number of flames is 3,072, applicable to a phenomenon for 0.68 s, in the full flame mode, and 49,152 for 1.21 s in the divided flame mode. The black and white picture of each flame is recorded on a DRAM memory, which can be transformed and saved in Tiff format. Output type: GP-IB and NTSC. This camera can be used with Image intensifier (3) and Laser system (4) to capture high speed phenomena very clearly.

3) Intensified lens system (ILS): Imco (Room 5, carrying out is possible)

This instrument amplifies a very faint light to 100 to 10,000 times, and used with 1 or 2. The diameter of the lens is 40 mm. The gate time can be changed from 10 ns to 1.2 ms by 10 ns step, or to infinity.

4) Ultra-highly bright laser strobe: Copper Vapor Laser illuminator LS2-30 (Oxford Lasers Inc.) (Room 5, carrying out is possible*)

This is a very bright light source, which can generate a light beam of 25 mm in diameter and as a 10 kHz sequential pulse of 20-30 ns width at a wavelength of 570.6/578.2 nm. This is used with 1 or 2, and the generation of the light can be matched to the timing of photographing by using an external trigger signal. This system is also capable of 50 kHz burst mode with external circuits.

* Caution: the laser is very heavy (about 250 kg) and very large (about 150 cm in length).

5) Analytical system for thermal vision image: Nikon Thermal Vision Laird 3ASH (Room 5, carrying out is possible)

This measures the temperature distribution of materials as a thermal vision image and analyzes. The

detector is a PtSi Schottky type Infrared-Charge Coupled Device (IR-CCD), which can detect an electromagnetic wave of a wave length of 3-5 μm , and thus the observable temperature range is -20-190/150-500/400-2000 $^{\circ}\text{C}$, and the photographing speed is 60 frame per sec. The total number of image elements is 410,000 (H811xV508). The type of lens: F1.2, f45mm, where F is inversely proportional to the brightness of the lens and f is the focus distance. The minimum camera distance is 0.5 m. Output type: NTSC, RS232C, and Nikon special digital connector.

II) Time-Resolved Photoluminescence Spectrophotometer (PL) (Room 5)

Photoluminescence is the emission of light when a substance is illuminated with high-energy electromagnetic radiation and which persists, for short times (usually of the order of ns) at least, after the source of illumination is removed. The anisotropy, decay time, and wavelength of absorption and emission during the process strongly depend on the electronic structure of excited and ground states, which are very sensitive to the molecular orientation and the dielectric constant of the environment in the substance. Therefore, time-resolved photoluminescence spectroscopy is not only useful to follow the electron transfer process in an emission device, but also obtain information on the molecular dynamics and micro-environment, using an appropriate fluorescence probe. Horiba NAES-700D is settled in the Center. It is equipped with two incident light sources;

1) Nano second lamp (NFL-700), which can generate 8.5 kHz sequential pulse of below 2 ns half width, at a wave length of 200-700 nm;

2) Nitrogen-dye laser (NDL-100), which can generate 5-1000 Hz sequential pulse of about 700 or 400 ps half width, at a wave length of 337.1 nm and 360-700 nm, to follow processes of the order of subnano seconds.

It is possible to measure the time-resolved spectrum in nano-second order. A Cryostat system (Oxford instruments, Optistat DN-VS cryostat and ITC502 temperature controller), which enables the measurements at the temperature range of 77-500 K, is also equipped.

9 . 誘導結合プラズマ発光分析装置 (ICP-AES) (機器分析室 1)



電子材料、セラミックス、超伝導材料等の先端材料や生体試料中に存在する微量元素、水、土壌、大気など環境中に存在する元素を解明することが、物質の諸性質を研究する上でしばしば必要となる。誘導結合プラズマ発光分析法(ICP-AES)は、このような目的に対して有用である。この方法では多元素を同時に極微量から高濃度までの広い濃度範囲にわたって定性的ならびに定量的に分析することができる。

ICPでは、高周波の誘導コイルを使用してアルゴンガス流中に6,000-10,000 Kの温度に加熱されたアルゴンイオンを作る(誘導結合プラズマ、ICP)。その高温プラズマが原子の励起を促進し、測定感度を向上する。そのため、測定条件を変更することなしに、1 ppb以下の極微量から1000 ppmまたはそれ以上の濃度範囲にある元素を検出可能である。また、高い温度の励起源を用いることで、ほとんどすべての化合物をその構成元素に分解することができるため、他の原子スペクトル法で問題となっていた共存物質の影響や、分子種由来のバックグラウンドの影響を大幅に低減することができる。

観測される発光スペクトルの波長から試料中に存在する元素を特定ができ、その発光強度はその元素の原子数に比例する。それゆえ、個々の波長で光を検出することによって試料の定性分析を、その強度を測定することによって分析対象元素の定量分析を行うことができる。ICP-AESでは、ほとんどの金属元素およびホウ素、炭素、ケイ素、リン、イオウなどのいくつかの非金属元素を含めた70以上の元素を一斉に定性・定量分析が可能である。

ICP-AES Leeman Labs Inc. PS-1000UV
高周波電源部: 周波数 40.68 MHz, 出力 0.7-2 kW
スペクトル検出部: 測定波長範囲 178-808 nm,
検出可能濃度 1ppb-1000 ppm

付属装置

超音波ネブライザー
水素化物発生装置
オートサンプラー
マイクロ波加熱試料分解システム
純水製造装置

9. Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometer (ICP-AES) (Room 1)

It often becomes necessary to explicate elements present in electronic materials, ceramics, and superconductive materials in the research and development of advanced materials, infinitesimal amount of metallic elements existing in organism samples, and elements existing in the circumstances such as water, soil, and atmosphere. Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) is useful for these purposes. This technique makes possible both qualitative and quantitative analysis in a wide range from a trace of to a high concentration of many elements.

In ICP, a radiofrequency induction coil is used to heat argon ions in an argon gas stream to

temperatures of 6,000-10,000 K. Such high temperatures of plasmas lead to a high degree of atomic excitation and thus, to a high sensitivity for detection. As a result, a linear response from 0.1 ppb or below to 1000 ppm or more is easily realized without change of operating conditions. The high temperatures also ensure that virtually all compounds are broken down to their constituent elements and thus, the matrix effects and the background interference from molecular species, which are so often a problem in other atomic spectroscopies, are largely eliminated.

The wavelength of the emission lines can be used to identify a element, and the intensity of the emission line is proportional to the number of the atoms undergoing the corresponding transition. Thus, the detection of emission intensities at a particular wavelength can be used to determine the concentration of the analytes in solution. Over seventy elements, including some non-metal elements such as boron, carbon, silicon, phosphorus, and sulfur, can be detected and analyzed by ICP-AES.

ICP-AES spectrometer (Leeman Labs, Inc., type PS-1000UV)

Specifications:

| | | |
|------------------|---|--|
| RF generator | : | Operating frequency: 40.68 MHz; operating power: 0.7-2 kW |
| Wavelength range | : | 178-808 nm |
| Dynamic range | : | 1 ppb-1000 ppm |
| Options | : | Ultrasonic nebulizer, hydride vapor generation unit and autosampler, microwave sample preparation system and water purification system |

10 . 有機微量元素分析装置 (教官実験室)



有機物は完全に燃焼分解すると、 H_2O 、 CO_2 、 N_2 ガスになる。元素分析装置 CHN コーダーは、試料を完全燃焼分解し、 H_2O 、 CO_2 、 N_2 ガスをそれぞれ熱伝導度検出器で定量し、試料の構成元素 C・H・N 量を測定するものである。その分析結果によって、化合物の純度、組成などを求め、化合物の同定を行う。微量元素分析は化学、医学、薬学及び農学などの方面で広く利用されている。

当センターは平成 12 年度教育研究改革・改善経費にてヤナコ分析工業(株)製 CHN コーダー MT-6 元素分析装置と酸素分析キットを導入した。装置の制御及びデータ処理はコンピュータにより容易に行われ、分析データは Word や Excel などへの貼り付けが可能である。

【仕様】

| | |
|------|--|
| 測定元素 | : 炭素, 水素, 窒素, または酸素 (酸素分析キット装備) |
| 測定範囲 | : 炭素: 3 ~ 2600 µg; 水素: 0.5 ~ 400 µg; 窒素: 1 ~ 1000µg; 酸素: 50 ~ 1000µg |
| 測定精度 | : 絶対誤差 0.3%以内 |
| 試料量 | : 通常 2 mg 前後 微量はかりにて秤量 |
| 分析能力 | : 5 ~ 10 回 / 時, オートサンプラーにより 20 検体の連続分析が可能である |
| 安定時間 | : スイッチオンから約 90 分で分析可能 |

10. Elemental Analyzer (Instructor laboratory)

Determining the Carbon, Hydrogen, Nitrogen and Oxygen content of unknowns is one of the most basic and essential needs for any chemist. The analytical method of CHN Corder is based on the complete and instantaneous oxidation of the organic sample by "flash combustion" which converts all organic and inorganic substances into combustion products. The resulting combustion gases (H₂O, CO₂, N₂) are then detected by a thermal conductivity detector which gives an output signal proportional to the concentration of the individual components of the mixture. Elemental analysis determines the amount (typically a weight percent) of an element in a compound, and therefore is particularly useful in determining the elemental composition, the purity and the empirical formula of the unknown compounds. This method is an essential aspect of chemical characterization in natural products, materials science, organic and inorganic synthesis, pharmaceutical products, etc.

With the aid of the Expenses for Improvement of Education and Research in 2001, the center installed a Yanaco CHN CORDER MT-6 Elemental analyzer with an oxygen determination kit. The instrument controlling and the data processing are performed effortlessly on a Windows 98 platform. Analytical data can be easily handled with MS-WORD or Excel. The technical specifications of the Yanaco CHN CORDER MT-6 are as follows:

Specifications

| | |
|-------------------|---|
| Elements | : C, H, N, S and/or O (with oxygen determination kit) |
| Measuring range | : C: 3 ~ 2600 µg; H: 0.5 ~ 400 µg; N: 1 ~ 1000 µg; O: 50 ~ 1000 µg |
| Accuracy | : < 0.3% absolute |
| Sample size | : 2 mg (weighed with a Sartorius microbalance) |
| Analysis capacity | : 5 ~ 10 times / hour; 20 samples can be continuously determined with an autosampler. |
| Stable time | : 90 min. after switching on. |

1 1 . 分光光度計 (紫外可視・赤外)

1) 紫外可視分光光度計 (機器分析室 5)



物質による紫外及び可視領域 (約 200-700 nm) の光の吸収はその分子内の電子構造に依存しており、電子が基底状態における軌道から高いエネルギーの軌道へ遷移することによりおこる。例として、遷移金属化合物における d - d 遷移や二重結合を有する有機化合物の π - π^* があげられる。そのため、紫外可視吸収スペクトルからそのような化合物の同定や定量が、さらには未知化合物の電子状態の検討が可能である。

当センターには日立 4 0 0 0 U型自記分光光度計が設置されている。この装置は通常の吸収スペクトルの測定以外に反射スペクトルの測定もできるように設計されている。

2) 赤外分光光度計 (機器分析室 1)



物質による赤外線 (約 5000 ~ 300 cm^{-1}) の吸収はその分子の振動構造に依存しているが、1 個の振動エネルギーの変化に伴って多数の回転エネルギー変化が起こるので、振動スペクトルは振動吸収 “帯” として現れる。吸収の振動数あるいは波長は、振動部分の換算質量、化学結合の力の定数および原子の幾何学的配置に依存する。したがって、赤外スペクトルから分子構造を解析することができる。

当センターにはパーキンエルマー システム 2000 型が設置されている。この機器は、マイケルソン型干渉計を用いたフーリエ変換型である。このタイプの装置は、干渉計の制御にレーザー光を、またフーリエ変換という数学的操作を用いることにより高分解能、高い波数確度、高感度が実現でき、スペクトルの積算測定や高速測定が可能となり、またスペクトルの数学的な処理（加減乗除，微分積分など）が容易に行える。また HATR（水平型内部多重反射測定装置）の使用により、従来の赤外分光光度計では測定の難しかった水溶液、ペースト等についてもスペクトルを得ることができる。

11. Spectrophotometer (UV-Vis and IR)

1) UV-visible Spectrophotometer (Room 5)

Absorption of the ultraviolet (UV) and visible (Vis) light with a wavelength of 200-700 nm by a given molecule is dependent on its electronic structure. In other words, the origin of such absorption is a transition of electron in the ground state level to an upper level, and typical examples are the d-d transitions in the transition metal compounds and π - π^* transitions in organic compounds with double bonds. Therefore, UV-vis absorption spectroscopy is used for identification and quantitative analysis of such types of compounds, and sometimes, for getting information on the electronic structure of unknown compounds.

This Center has a Hitachi 4000U UV-Vis spectrophotometer (in Room 5). Both transmission and reflection modes are available.

2) Infrared Spectrophotometer (Room 1)

Absorption of light in the infrared (IR) region (400 - 5000 cm^{-1}) is dependent on the vibrational structure of a molecule. That is, the absorption is due to vibrational transitions accompanied by a number of rotational energy changes, and so, is observed as a vibrational-rotational “band”. The frequency or wavelength of the absorption is closely connected with the mass, force constant, and geometry of the vibrational unit of the molecule. Therefore, IR spectra are useful for the structural analysis of the molecule.

The Center has a Perkin-Elmer System 2000 spectrometer (in Room 1), which is a Fourier Transform (FT) type using a modified Michelson interferometer. FT method and a laser beam system provide more precise and more accurate for the determination of the wavelengths of IR absorption peaks with higher sensitivity, compared to the measurements with a previous diffraction-grating type spectrometer. It is also possible to accumulate the spectral signal and perform time-resolved measurements. Mathematical treatments for the spectra, such as addition, subtraction, multiplication, division, integration, etc. are easily carried out. Furthermore, IR spectra of aqueous solutions are also available by using a HATR (horizontal attenuated total reflectance) accessory.

12 . コールドコンバーター（屋外）



コールドコンバーターは液化ガスを貯蔵し、これからガスや液化ガスを取り出すための装置である。センターのコールドコンバーターは液化窒素専用の貯蔵・取り出し装置（最大貯蔵量は1トン）であり、岐阜大学内のすべてのユーザーは、この装置から、望むときはいつでも必要量の液体窒素を取り出すことができる。液体窒素は便利な冷媒であり、これを用いると-196 という低温を簡単に実現できる。したがって、液体窒素は物理学、化学、生化学、医学ならびに生物科学の広い分野の研究において不可欠な冷媒となっている。また、液体窒素は、冷媒としての用途の他に乾燥窒素ガスの供給源となりうる。コールドコンバーターを通して高純度窒素ガスが容易かつ大量に得られる。

12. Cold converter (Liquid nitrogen supplying system) (Outside)

The cold converter is a system that can store the liquefied gas (max. storage is 1 ton). It is possible for anyone in Gifu University to get the liquid nitrogen whenever he/she needs. Liquid nitrogen is a very convenient cooling medium (coolant) which can easily make a temperature as low as -196 . Therefore, it is used for the studies in the wide field of physics, chemistry, biochemistry, medical, and biological science. In addition, liquid nitrogen is also a convenient source for dry nitrogen gas. Large amount of high-pure nitrogen gas can be obtained easily with the cold converter.

13 . 画像処理システム（機器分析室5）



当センターにはカラーデジタルプリンターとして、フジ ピクトログラフィー 4000 が設置されている。講演等のカラーOHPの作製に便利である。電子顕微鏡写真もエプソン GT-9000 イメージスキャナで画像を取り込めば印刷可能である。コンピュータは Hewlett-Packard Vectra VE (Windows95, DOS/V)である。

13. Image Processing System (Room 5)

A Fujifilm Pictography 4000 is a color digital printer with very high resolution. It is very useful for preparing color OHP sheets for the presentations with high resolution. The SEM photos can also be easily transferred into the computer via an EPSON GT-9000 image scanner. The images can be then decorated with an Adobe Photoshop software. A DOS/V Hewlett-Packard Vectra VE personal computer (OS: Windows 95) is used for the processing.

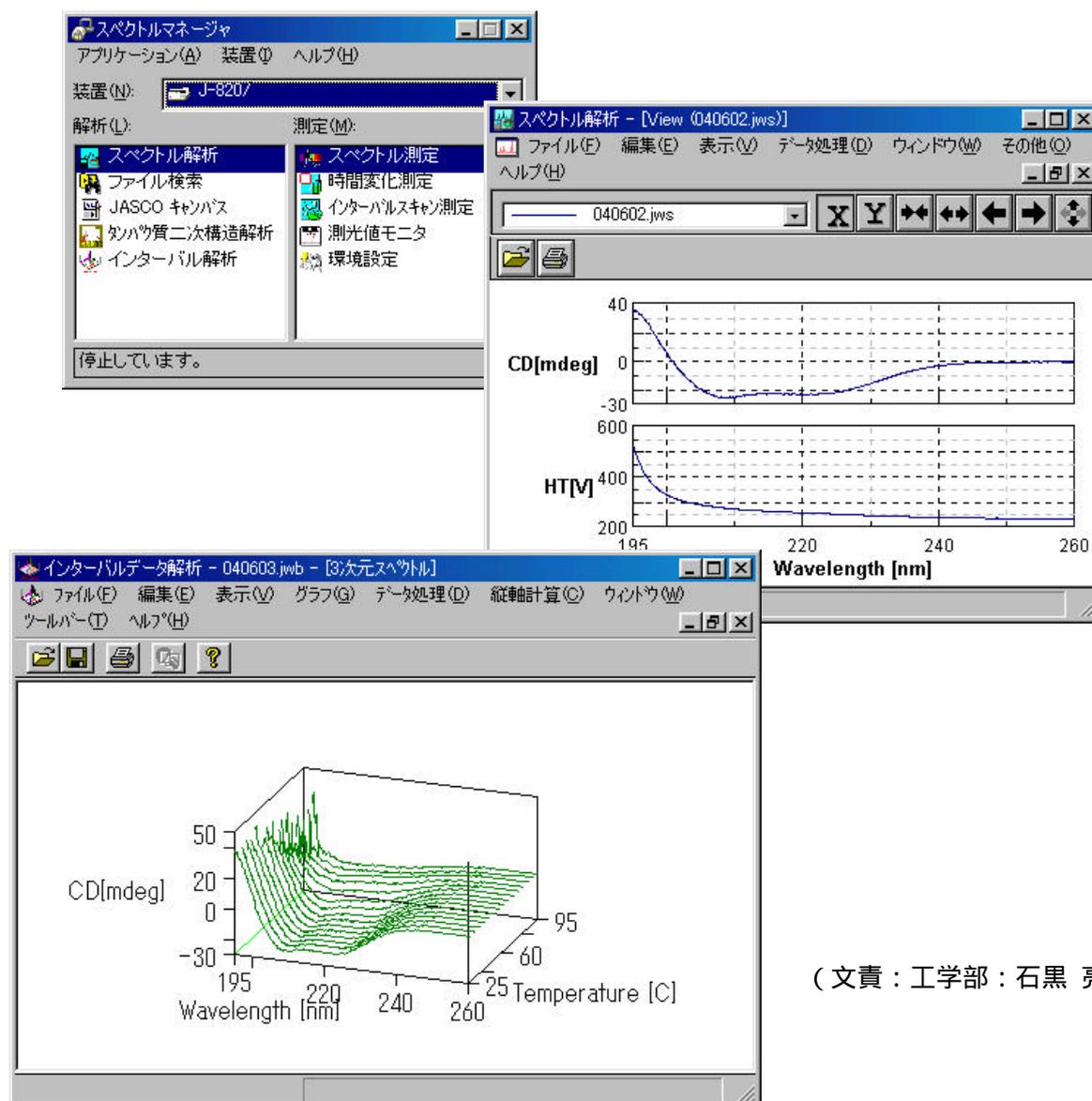
6 . 新機種紹介

円二色性分散計 J - 820 (日本分光)

円二色性分散計が新機種へと更新されました。導入された装置は日本分光(株)製 J-820 です。従来機の J-600 は購入後 15 年経過し、使用中、動作に不安定な点がしばしば見られ、再現性のある結果を得ることができなくなっていました。この更新によって測定結果の信頼性が回復するだけでなく、感度も格段に向上しました(短波長領域でほぼ 10 倍)。

この機器は光学活性をもつ分子の立体構造情報を簡単かつ迅速に得ることができます。特にタンパク質の立体構造解析に関しては、X線結晶解析や NMR などのような詳細な三次元構造情報は得られないものの、ヘリックスやシートなどの二次構造組成や発色団(トリプトファン、チロシン、フェニルアラニン、およびその他のクロモフォア)周辺の光学活性を容易に調べることができ、その簡便性や時間分解能の高さ、温度や添加物など試料の環境を変えやすいこと、などの長所があります。J-820 では 163~1100nm の波長範囲を持ち、ペルチェ式温度コントローラによって -10~110 の測定が可能です。更に 4 チャンネルの同時入力が可能であり、標準仕様の CD UV 同時測定だけでなく、他のプローブを測定系に導入できる拡張性を備えています。また、温度コントローラとも連動したプログラム測定が可能であり、温度スキャンや時間変化の追跡が容易です。

J-820 の制御はすべて Windows 上でおこなわれます。また、得られたスペクトルの定量的な解析や、時間や温度、濃度などの依存性の三次元的な解析、およびタンパク質内の二次構造組成の見積もりを支援するソフトウェアも組み込まれています。



(文責：工学部：石黒 亮)

高分子表面の XPS 分析

紘村知之

岐阜大学工学部応用化学科

〒501-1193 岐阜市柳戸 1-1

Tel & Fax : 058-293-2626

Email:kasemura@apchem.gifu-u.ac.jp

1. はじめに

筆者は本センターに複合型表面分析装置が設置されて以来、主に X 線光電子分光分析 (X-ray Photoelectron Spectroscopy; XPS) を用いて、高分子表面の分析を行ってきた。高分子は主として炭素、酸素、水素からなり、そのほかに窒素、硫黄、珪素、フッ素等を含むものがある。このように構成元素の数は多くはないが、炭素への各元素の結合状態により C_{1s} スペクトルに化学シフトが観測されるので、これを解析することにより、高分子の表面状態に関する有効な知見が得られる。高分子物質は 1000 個以上の炭素原子が鎖状に結合して出来ているものであるが、これが均一な分子構造をとっているとは限らず、ブロック共重合体やグラフト共重合体のように、複数の異なる原子団により構成される多成分系高分子がある。このような多成分系高分子では表面自由エネルギーの最も低い成分が表面に選択的に吸着・配向するので、この状態を分析するのに XPS は非常に有効である。本稿では多成分系高分子の XPS による表面分析に関する筆者らの 2,3 の研究を紹介する。

2. 脂肪族ポリエステル表面分析¹⁾

脂肪族ポリエステルは $[(CH_2)_m-COO]_n$ で示される生分解性高分子である。これらの高分子の C_{1s} スペクトルは CH₂, CO 及び C=O に帰属される 3 つに分離される。主鎖中のメチレン基の数 (m) の変化に伴って、これらのピークの面積比が変化する。図 1 にポリ乳酸 (PLA)、ポリブチレンサクシネート (PBS) 及びポリカプロラクトン (PCL) の C_{1s} スペクトルを示す。筆者らはこれらの高分子が単独では物性が良くないので、互いにブレンドすることによる改質を試みた。PLA に PCL をブレンドしたフィルムの C_{1s} スペクトルを図 2 に示す。PLA/PCL の混合比が 40/60 位まで PLA のスペクトルに近い形状をしており、表面に PLA が偏析していることが示された。

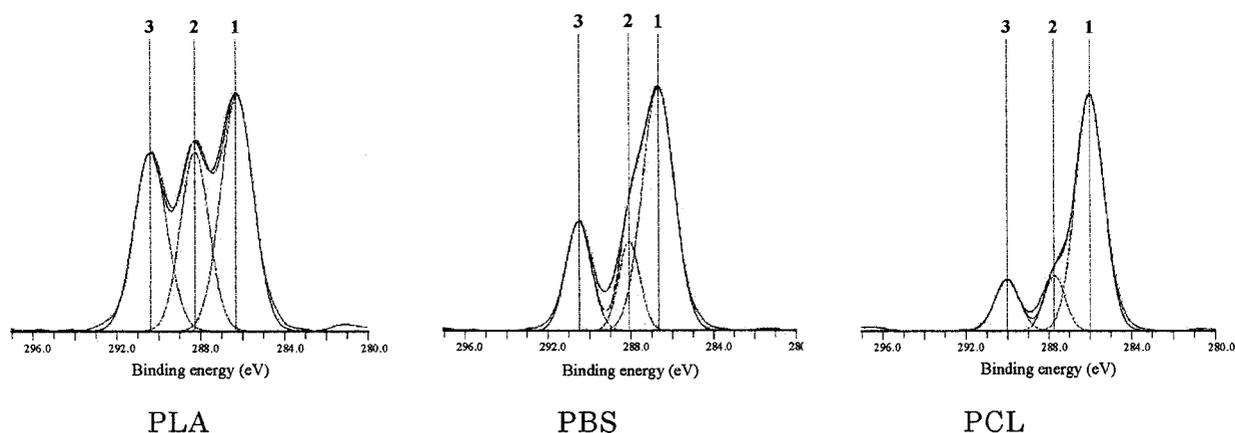


図 1 脂肪族ポリエステルの C_{1s} スペクトル

3. 低表面エネルギーセグメントの導入による撥水性の付与

3.1 低表面エネルギーセグメント

テフロン (PTFE) の γ_c は 18mN/m と非常に低く、強い撥水・撥油性を示すので、電気釜やホットプレートの焦げ付き防止等のための表面加工に用いられている。ポリジメチルシロキサン (PDMS, シリコン) は 22mN/m の低い表面張力の液体であり、それ自身は強い浸透性を持ち、これで覆われた固体表面は強い撥水・撥油性を持つので、離型剤等に用いられている。このような表面エネルギーの低いパーフルオロアルキル基 (Rf) や PDMS が高分子に導入されると、その表面に吸着・配向して、表面層を形成して強い撥水・撥油性を付与する。筆者ら²⁾ がこれらの原子団を持つ高分子改質剤を用いてエポキシ樹脂に撥水/撥油性を付与することを検討した際に、XPS が非常に有効な分析手段となった。

エポキシ樹脂は接着剤、複合材料のマトリックス樹脂など広く用いられているが、これがコーティング剤として用いられるとき、その表面特性はかならずしも良いとはいえない。表面自由エネルギーは比較的高く有機物を吸着しやすく、塗膜表面が汚染されやすいうえに、分子構造上水酸基をもっているため耐水性も良いとはいえない。これらの欠点を改善するために、筆者ら^{2), 3)} は、メチルメタクリレート (MMA)、グリシジメタクリレート (GMA) およびフルオロアルキルメタクリレート (FMA) からなるブロック共重合体 (MMA/GMA/FMA:MGF)²⁾、末端にアミノ基を持つポリジメチルシロキサン (ATPS)³⁾、MMA, GMA および シリコンメタクリレート (SMA) からなるブロック共重合体 (MMA/GMA/SMA : MGS)³⁾、の三種の高分子改質剤をエポキシ樹脂にブレンドし、樹脂表面の XPS 分析をおこなった。以後の記述において、MGF 及び MGS の後に書かれた数字は GMA の含量を示す。たとえば、MGF40 ではフッ素系改質剤で GMA が 40%含まれていることを示す。

3.2 光電子の脱出角変化法によるエポキシ樹脂表面の XPS 分析^{2), 3)}

図 3 に MGF40 を 1phr 添加したエポキシ樹脂表面の C_{1s} スペクトルの光電子脱出角 (ϕ) の違いによる変化を示す。これらのスペクトルは複雑な形をしているので波形分離処理をおこなった。その結果を図中 $\phi = 90^\circ$ のスペクトルに示す。結合エネルギーの高い方から

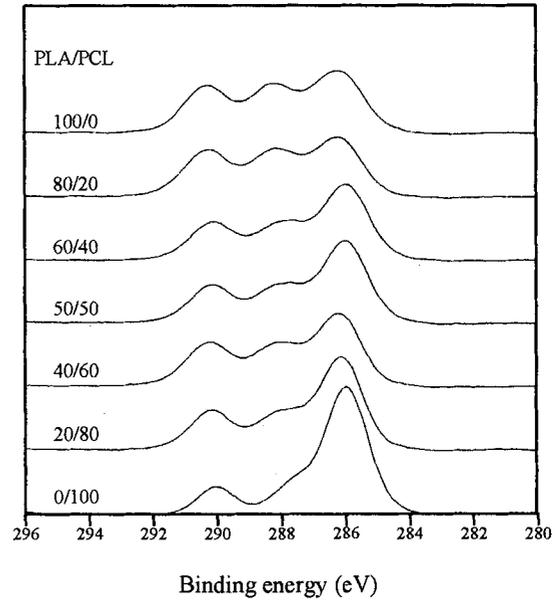


図 2 PLA/PCL ブレンドの C_{1s} スペクトル

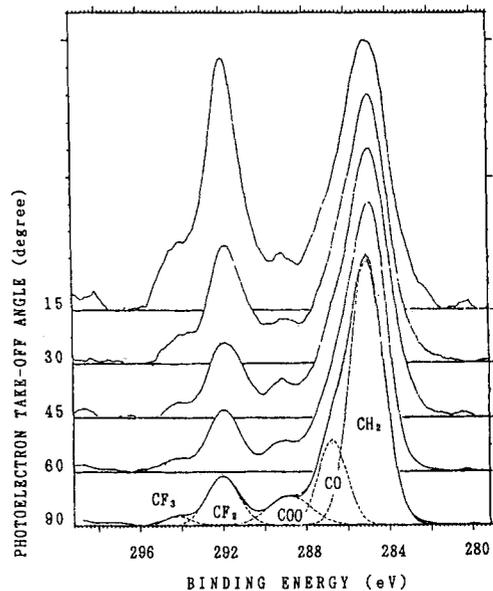


図 3 フッ素化したエポキシ樹脂の C_{1s} スペクトル

順に 294.1eV, 291.8eV, 289.3eV, 287.1eV, 285.0eV の5つのピークに分離されたが、これらはそれぞれ CF_3 , CF_2 , COO , CO , CH_2 の炭素に帰属される。 ϕ が小さくなるにしたがって (即ち、分析深さが浅くなるにしたがって)、 CF_2 のピークが高くなっているのが分かる。これより MGF の Rf がより表面に遍在していることが予測される。そこで、図4に MGF40 を添加したエポキシ樹脂の C_{1s} に対する F_{1s} の元素比と脱出角の関係を、MGF40 の添加量をパラメーターとして示す²⁾。分析深さが浅くなるにしたがって、フッ素の量が大幅に増加する。これから、Rf は XPS による分析される表面層 (約 10nm) 内に均一に分布するのではなく、より薄い表面層 (約 2.5nm 以内) に遍在することが明らかとなった。

図5に MGS を添加した系の Si_{2p} の C_{1s} に対する元素比 (Si/C) と光電子の脱出角 ($\sin \phi$) との関係を示す。Si は $\sin \phi$ の増加とともに減少した。MGS の添加量が 10phr の試料では $\phi = 15^\circ$ で Si/C は 0.5 (PDMS の値) に近づく。 $\phi = 90^\circ$ における XPS の分析深さは 10nm 程度と考えられるので、樹脂表面は 2.5nm 程度の深さまで PDMS が偏析しているものと考えられる。

図6に Si_{2p} の C_{1s} に対する元素比 (Si_{2p}/C_{1s}) と MGS の添加量との関係を示す。 Si_{2p}/C_{1s} は ATPS の増加とともに上昇し、10phr で 0.5 に近づく。このよう MGS が 5phr 以上を添加した樹脂表面には炭素に対する元素比でほぼ 0.5 の炭素と珪素が検出されたことから、改質されたエポキシ樹脂表面には表面自由エネルギーの低いジメチルシロキサンのセグメントが吸着配向し、樹脂表面を被覆していることがわかる。

4. おわりに

以上、高分子表面の XPS 解析についてのごく一部分について解説したが、この装置の応用範囲は極めて広く、性能の改良も飛躍的に進歩しており、この分野の研究の進展が期待され、新しい装置への買い換えが望まれる。

文献 1) 野尻美和, 平成 13 年度修士論文、2) T. Kasemura, et al., J. Adhesion, 47, 17 (1994). 3) T. Kasemura, et al., J. Appl. Polymer Sci., 47, 2207 (1993).

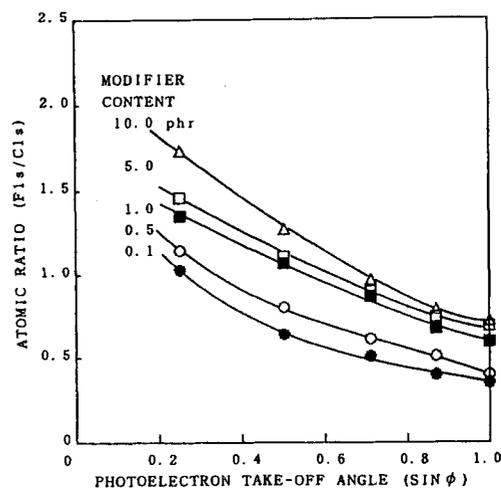


図4 フッ素化エポキシ樹脂の C_{1s} に対する F_{1s} の元素比と脱出角の関係

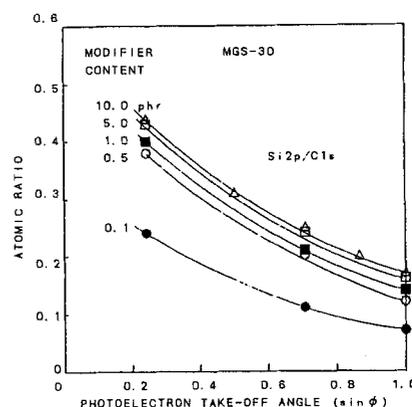
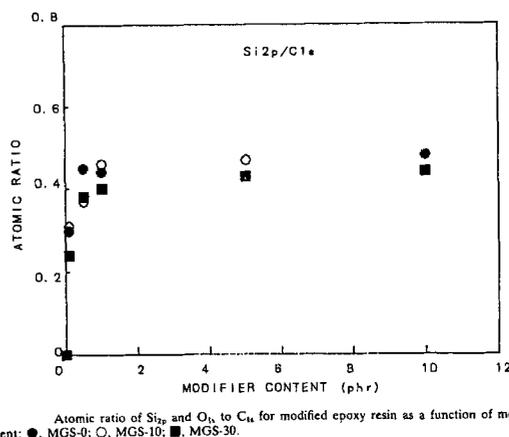


図5 シリコーン化したエポキシ樹脂の元素比 (Si/C) と光電子の脱出角との関係



Atomic ratio of Si_{2p} and O_{1s} to C_{1s} for modified epoxy resin as a function of modifier content: ●, MGS-0; ○, MGS-10; ■, MGS-30.

図6 シリコーン化したエポキシ樹脂の元素比 (Si_{2p}/C_{1s}) と MGS の添加量との関係

チタンアルコキシドから作製したチタニア薄膜の微構造

大 矢 豊

岐阜大学工学部機能材料工学科

〒501-1193 岐阜市柳戸 1 - 1

Tel : 058-293-2589 Fax : 058-230-1893

E-mail : ohya@apchem.gifu-u.ac.jp

1. はじめに

チタニア(TiO_2)はアナターゼ、ルチルおよびブルッカイトという3つの変態を有し、そのうちアナターゼとルチルが特に有用である。これらは3eV程度の広いバンドギャップを有するn型半導体であり、粉体や薄膜は光と関連する性質によって注目され、太陽電池の電極、水の光分解触媒、環境浄化触媒等への応用がなされている¹⁻⁴。薄膜や微粒子の合成はチタンアルコキシドを原料とするゾル-ゲル法でなされる場合が多い。チタニアは単成分の酸化物であり、原料となるアルコキシドが比較的入手しやすく、蒸留による精製も可能であることから、ゾル-ゲルプロセスと得られる酸化物粉体や薄膜、焼結体との関連が広く研究されている⁵⁻¹⁵。

一般に行われているゾル-ゲルプロセスの研究では、原料アルコキシドを種々の添加剤で修飾して用いられる。そして結晶化後のチタニア薄膜/粒子の結晶の大きさ、形などの微構造は用いた修飾剤と製造プロセスに大きく依存する。この微構造の観察・評価は粉末に対しては多く行われているが、薄膜の場合は観察すること自体が困難である場合が多い。これは“薄膜”という厚さ1 μm 以下の形状による制約であり、この事が微構造の解析を妨げている。ここでは、このような“チタニア薄膜の微構造解析”を、透過型電子顕微鏡(日立製作所 H8100)で行った例を示す。

2. 薄膜の合成方法

用いた原料はチタンテトライソプロポキシド(TTIP)である。また溶媒はイソプロパノールまたは水であり、種々の添加剤を加えて溶液を調製した。添加剤と溶媒の組み合わせおよび濃度を表1に示す。基板はコーニング社の耐熱ガラス(#7059又は#1737)を用い、この基板を溶液中に浸し、30秒後に6および18 cm/minの速度で引き上げてコーティングした。膜厚は引き上げ速度の平方根に比例し、これによって膜厚を制御した。またスピン法でも同様に製膜した。この膜を110℃で乾燥後、600 - 700℃に保ってある電気炉中に直接挿入し所定時間後に急冷する方法と、毎分10、20℃で所定温度まで加熱する方法で熱処理を行った。このコーティング-乾燥-熱処理を所定回数繰り返して製膜した。

表1 用いた添加剤と溶媒

| 添加剤 | 添加量 (/Ti, mol) | 溶媒 濃度(M) | その他 |
|---|-------------------|--|--------------|
| ジエタノールアミン (DEA) | 1 | i-C ₃ H ₇ OH 0.5 | |
| (CH ₃) ₄ NOH (TMAOH) | 0.4 | 水 1.2 | スクロース 3 mol% |
| 乳酸およびアンモニア | 1 & 1 | 水 1.0 | |

作製した薄膜をメノウ乳鉢と乳棒により粉碎し、イソプロパノールに分散させた。これを白金製ループによってマイクロメッシュ上に滴下し、乾燥して観察用試料とした。観察は加速電圧 200 kV で明視野および暗視野で観察した。また X 線回折装置（理学電気 RAD-2R）によって結晶相の同定も行った。

3. 実験結果

3-1. ジエタノールアミンを添加剤とした場合⁷⁻⁹⁾

調製した溶液から、ディップコーティング時の引き上げ速度を変化させることによって膜厚を変えた薄膜を、650 °C の電気炉中に挿入し所定時間後に炉から取り出して熱処理を行った。膜厚は最終的な酸化物として 90nm（引き上げ速度 18cm/min）および 45nm（同 6cm/min）である。

薄い膜の場合は最初の 3 分後からアナターゼが認められはじめ、約 5 分以降はほとんど強度に変化は認められない。またルチル相は 1 時間後でもわずかに認められるだけである。これに対して厚い膜は最初の 2 分後の非常にブロードなアナターゼのピークが認められ、4 分後にはかなり強度が高くなっている。ルチル相は 4 分後から認められはじめ次第に強度が大きくなっている。ルチルのピーク強度の増加に伴ってアナターゼピークの積分強度はわずかではあるが小さくなっていった。

厚いチタニア膜（約 90nm）を 1、3 及び 5 分の断面を TEM で観察した写真を図 1 に示す。いずれも試料調整時にチタニア膜はガラス基板から剥離してしまった。1 分熱処理した膜では厚さが約 250nm と厚く、電子線回折から非晶質であることが分かる。3 分熱処理した膜は薄くなり、電子線回折からアナターゼが結晶化していた。このアナターゼ粒子は高倍率の格子像観察より 5-10 nm でほぼ均一であることがわかった。5 分後の薄膜ではルチル相が生成し始めている。ルチルやアナターゼの電子線回折はスポット状であり、また明視野像でも微細なアナターゼ相と 50nm 程度の大きなアナターゼおよびルチル相が共存していることがわかった。このように微細な粒子間に大きく成長した粒子が存在する組織は異常粒子成長をした焼結体によく認められる組織であり、今回の場合もこの様な急速な粒子成長が起こっていることを示していると思われる。

厚い膜の X 線回折結果と、TEM の電子線回折による相の変化には若干の違いが認められる。加熱 3 分後の結晶は電子線回折ではアナターゼにほぼ結晶化しているが、X 線ではピークが大きくなっておらず、一見非晶質のようである。これは X 線回折のピークが結晶子の大きさの影響を受け、結晶子が小さい場合はピークが非常にブロードでこのため結晶化していると認識されなかったと思われる。X 線回折によって十分な回折強度を持ったピークが観察されるのは 4 ~ 5 分後であり、これは TEM による観察では急速な粒子成長により粒径が 50nm 前後の結晶が現れる時間に相当する。

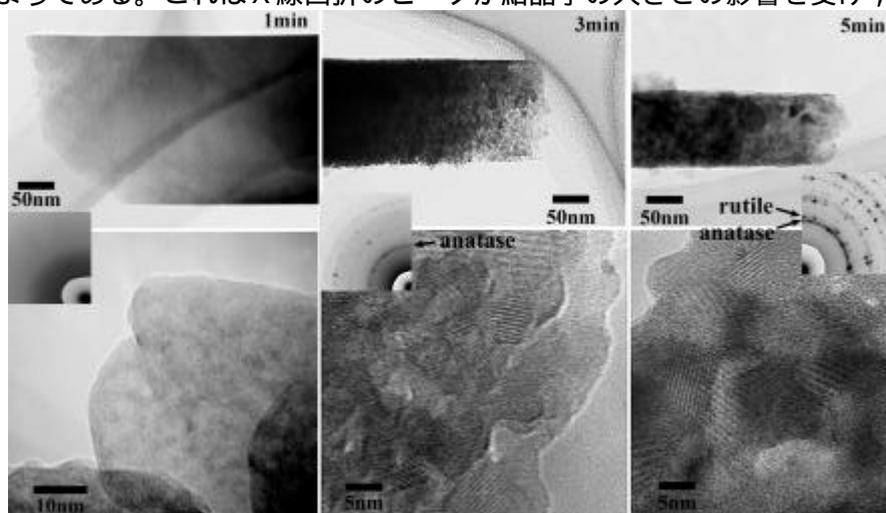


Fig. 1 Bright field images and SAD patterns of single coated titania films heated for 1, 3, and 5 min at 650°C.

X線回折のピークが十分な高さを持って認識されるのは約 50nm の結晶子を越えてからであることが分かる。さらに 4 ~ 5 分以降 X 線回折の結果でルチルの回折ピークがかなり大きくなるにもかかわらず、アナターゼの回折ピーク強度はわずかに減少するだけであったことは、膜中で生成するルチルは微細なアナターゼ結晶から生成することを示唆している。

3 - 2 . ジエタノールアミンを添加剤として作製した繰り返しコーティング薄膜の組織

4 回のコーティング - 熱処理を行った薄膜上に 5 回目のコーティングを行い、乾燥後 650 °C の熱処理を 2, 3 および 5 分行った薄膜の TEM 写真を図 2 に示す。この薄膜は 1 回当たり約 50nm である。2 分後のチタニア膜は 10nm 以下の微細で均一な結晶からなっていることが分かり、下層の影響は認められない。この結晶は図 1 での単一コーティング膜の観察からアナターゼと思われる。3 分後は下層の結晶が新たにコーティングした層の微細な結晶を取り込んで粒子成長している。さらに 5 分後では最終コーティング層は下層の組織とほぼ同じになっている。

同様にしてコーティングと 30 分の熱処理を 6 回行ったチタニア薄膜の TEM 写真を図 3 に示す。明視野像では 6 回のコーティングに対応するコントラストが認められる。また粒径ははじめのコーティング層では小さいが、コーティングを重ねていくと次第に大きくなっている。暗視野像で見ると大きくなった粒子はカラム状に成長していることが分かる。このようなカラム状の結晶成長は、

図 2 で見たように下層の結晶が新しくコーティングされた相中へ粒子成長することによって起こると思われる。この粒子成長が起こる時間は加熱後約 3 分であり、この時間では図 1 で見たようにコーティングした膜内での異常粒子成長はまだ起こっていないため、下層の膜からの粒子成長が優先的に起こるものと思われる。

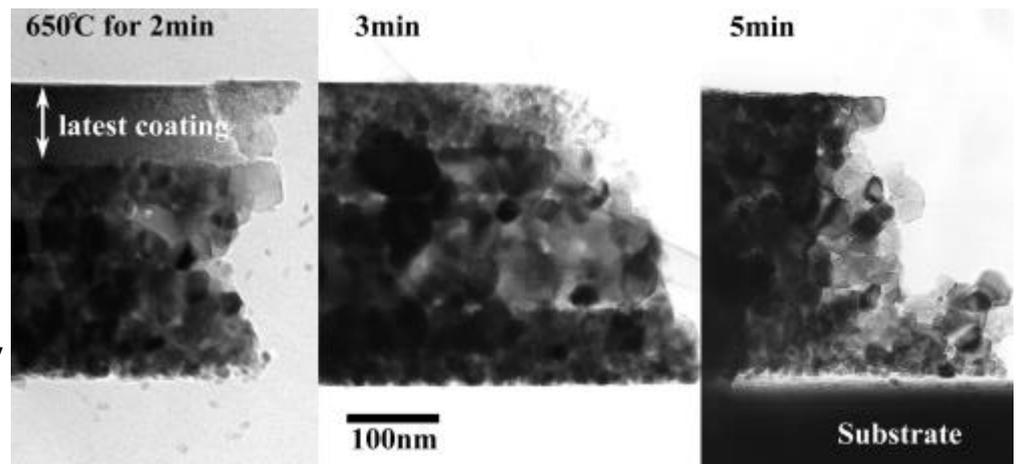


Fig. 2. Change in microstructure of the latest coated layer during heating at 650°C

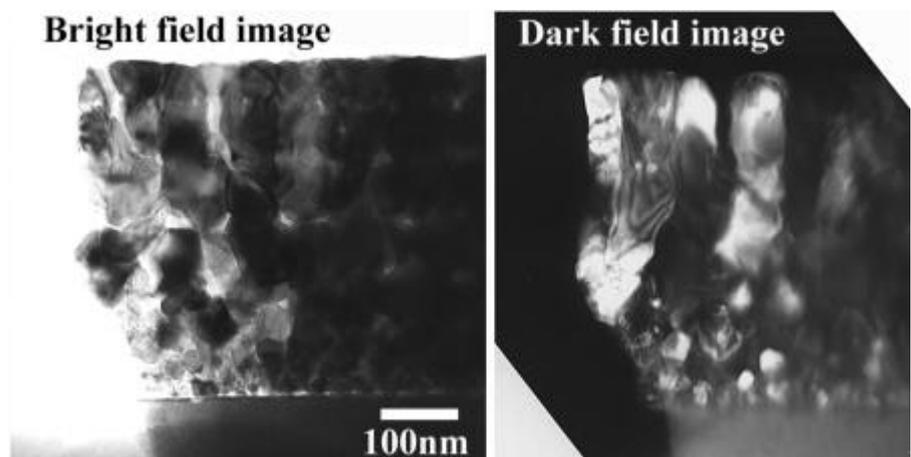


Fig. 3. TEM images of titania film heated at 650°C with rapid heating, 6 coatings.

これまで見てきた薄膜はいずれも急熱法によって作成した薄膜であった。図4に5回の熱処理を全てを20 /minで行った薄膜のTEM写真を示す。粒子は約30nmの粒状であり、急熱法で作成した薄膜とは全く異なっていた。さらに電子線回折からこの薄膜は微細なアナターゼのみからなっていることが分かる。10 /minで作成した薄膜も同様にアナターゼのみからなっていた。このようにゆっくり加熱した薄膜でカラム状の粒子成長をせず、結晶相もアナターゼのみであったことは、急熱法では微細な粒子が成長できずに温度が高くなり、微細な粒子が高温で急速な粒子成長し、この急激な物質移動に伴ってルチルへと転移し、また下層の結晶は上層の微細な結晶中へ粒子成長できたことに依ると思われる。

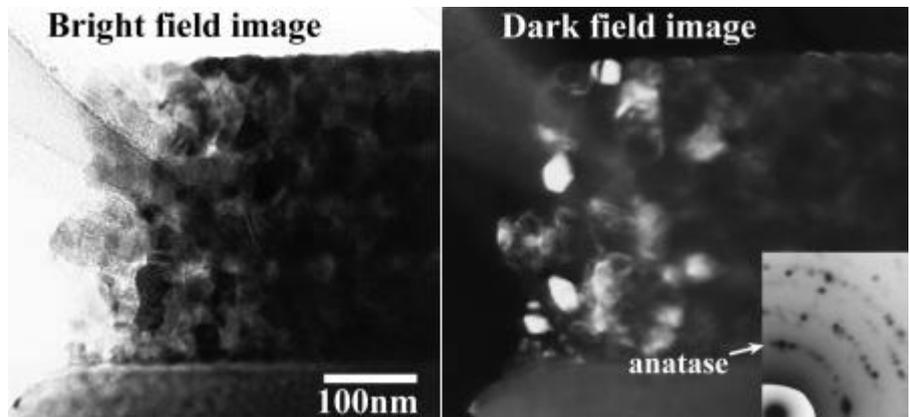


Fig. 4. TEM images and SAD pattern of TiO₂ film at 650°C, 20°C/min, 5 coatings.

3 - 3 . TMAOHを添加剤とした薄膜¹⁶⁾

TMAOHを添加剤とする場合は、これとチタンテトライソプロポキシドを試料瓶中で直接反応させ、これに蒸留水を所定量加えて1.2Mという高濃度の溶液を作製した。この溶液は無色透明であり、スクロース(グラニュー糖)を添加すると非常に均一な薄膜の合成が可能になる。さらに、700℃まで急熱法で薄膜を作製してもアナターゼ膜が得られると言う特徴がある。この溶液を用いてスピニング法(6000rpm, 30秒)でコーティングした後乾燥し、600℃20分の急熱法による熱処理を5回繰り返して作製した薄膜のTEM観察写真を図5に示す。ジエタノールアミンを添加剤とし、急熱法で作製した膜と構造は全く異なり、柱状組織は認められず粒子状の大きさが30-50 nm程度の粒子からなっている。これはジエタノールアミンを添加剤とし、ゆっくり加熱した図4と類似の構造である。

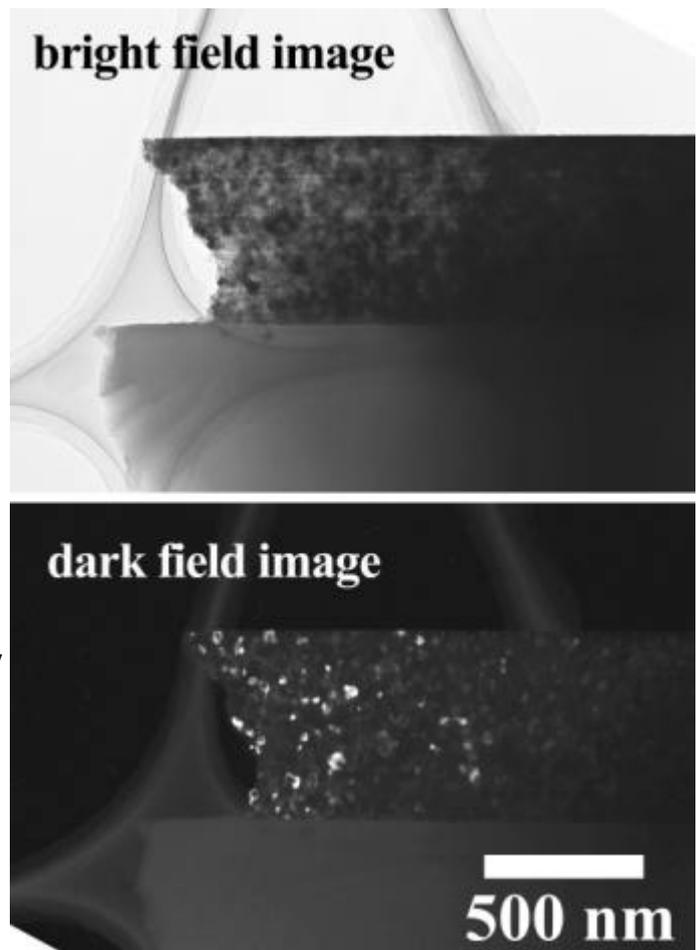


Fig. 5. TEM images TiO₂ film at 600°C from TMAOH doped aqueous solution, rapid heating and 5 coatings.

3 - 4 . 乳酸を添加剤とした薄膜¹⁷⁾

ヒドロキシカルボン酸である乳酸とチタンテトライソプロポキシドを直接反応させ、これに蒸留水を加えて無色透明な溶液を得た。この溶液にアンモニアを添加してスピニング法（6000rpm, 30秒）によってコーティングした。乾燥後700℃まで急熱して熱処理した。これを5回繰り返した膜のTEM写真を図6に示す。この膜は700℃の加熱でもアナターゼであり、図から分かるように柱状粒子ではなく、粒径は50nm程度の粒子状であった。

4 . まとめ

ジエタノールアミンを添加剤とした場合とTMAOHまたは乳酸を添加した場合に、得られたチタニア薄膜の結晶相および微構造に非常に大きい違いが見られた。これはTMAOHまた

は乳酸を添加した場合は水溶液であり、この中では非常に小さいチタニアあるいはチタン酸粒子が既に存在し、比較的低い温度でこれ

らがアナターゼとなって温度が高くなるに従って粒子成長するのに対し、ジエタノールアミンを添加した系では高い温度まで配位子が残留して結晶化を妨げ、高い温度で微細なアナターゼの結晶化とこれに続く急激な粒子成長によってルチルの結晶化および柱状粒子の生成が引き起こされたものと思われた。

文献

1. N. Serpone, et. al., *Solar Energy Mater.*, **14**, 121-27 (1986).
2. K. Kato, A. Tsuzuki, H. Taoda, Y. Torii, K. Kato, and Y. Butsugan, *J. Mater. Sci.*, **29**, 5911-15 (1994).
3. B. O'Regan and M. Grätzel, *Nature*, **353** 737-740 (1991).
4. K. Vinodgopal, I. Bedja, and p. V. Kamat, *Chem. Mater.*, **8**, 2180-87 (1996).
5. U. Selvaraj, A. V. Prasadarao, S. Komarneni, and R. Roy, *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 1167-70 (1992).
6. J. L. Keddie, P. V. Braun, and E. P. Giannelis, *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**, 1592-96 (1994).
7. Y. Takahashi and Y. Matsuoka, *J. Mater. Sci.*, **23**, 2259-66 (1988).
8. Y. Ohya, H. Saiki, T. Tanaka and Y. Takahashi, *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**, 825-30 (1996).
9. Y. Ohya, J. Mishina, T. Matsuda, T. Ban and Y. Takahashi, *J. Am. Ceram. Soc.*, **82** 2601-2606 (1999).
10. Y. Oguri, R. E. Riman, and H. K. Bowen, *J. Mater. Sci.*, **23**, 2897-904 (1988).
11. K-N. P. Kumar, et. al., *Nature*, **358**, 48-51, (1992).
12. J. L. Keddie P. V. Braun, and E. P. Giannelis, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 2529-33 (1993).
13. K-N. P. Kumar, K. Keizer, A. J. Burggraaf, T. Okubo, and H. Nagamoto, *J. Mater. Chem.*, **3**, 923-29 (1993).
14. R. R. Bacsá and M. Grätzel, *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**, 2185-88 (1996).
15. J. L. Keddie and E. P. Giannelis, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 2669-71 (1994).
16. T. Ohya, T. Ban, Y. Ohya and Y. Takahashi, *Ceramics Transactions Vol. 112*, Am. Ceram. Soc., 47-52 (2001).
17. T. Ohya, et al., Proceed. 11th Inter. Workshop on Glasses, Ceramics, Hybrids and Nanocomposites from gels, Padova, Italy, 16-21, Sept. (2001).

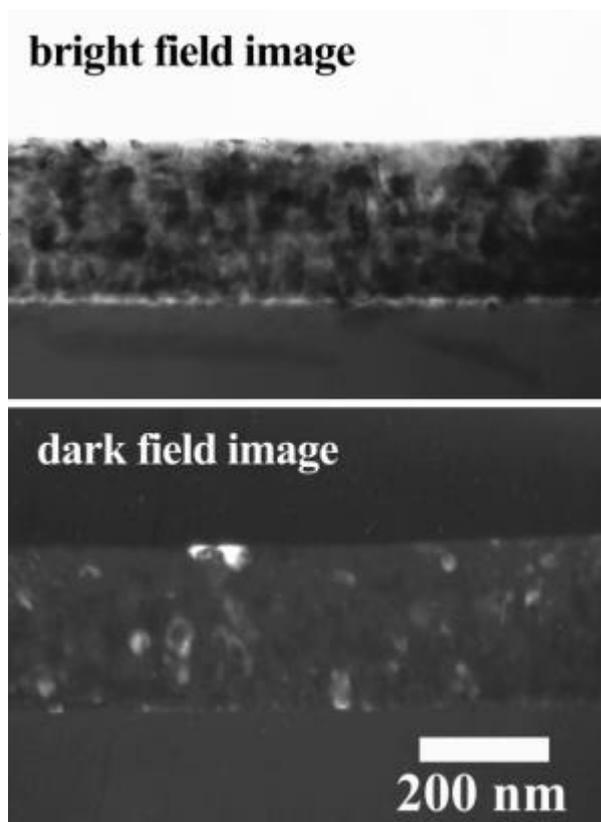


Fig. 6. TEM images TiO₂ film at 700°C from lactic acid doped aqueous solution, rapid heating and 5 coatings.

ナノ二酸化チタンの透過型電子顕微鏡による粒構造解析

杉浦 隆

岐阜大学大学院 工学研究科 環境エネルギーシステム専攻

〒501-1193 岐阜市柳戸 1-1

Tel : 058-293-2590 Fax : 058-293-2590

E-mail : sugiura@apchem.gifu-u.ac.jp

はじめに

多くのn型半導体は、それらを溶液中に浸して、光照射しながらアノード分極すると溶解を起こす(光アノード溶解)ことはよく知られている。これは、半導体表面に光生成された電子-正孔のうち、高い酸化力を持つ正孔が半導体自身を溶解してしまう現象であり、表面処理の観点から、この光アノード溶解が有効に利用されてきている。例えば、太陽光エネルギー変換をめざした電気化学光電池が活発の電極表面処理や、化合物半導体のキャラクタリゼーションなどに応用されており、フォトエッチング法あるいは光電気化学エッチング法と呼ばれている。このフォトエッチング法は、光溶解を起こす正孔の数を、外部回路に流れる光電流として検出することができるとともに、照射光強度により変えることができるため、定量的に溶解速度を制御しながらエッチングすることができるといった利点を持っている。

フォトエッチングを利用すると半導体表面の微細加工が可能となる。光照射部分のみで溶解反応が進行するため、フォトレジストによるマスクなどを使用する必要がなく、照射光の空間分布を制御することによってグレーティングなどのサブミクロンスケールの構造を形成することができる。また、近年、表面をポーラスにした半導体に注目が集まっているが、そのような表面構造を制御する方法としても有望であると考えられる。

私たちは、酸化チタンのフォトエッチングサイト選択性について詳細に検討し、いくつかの興味ある結果を得ることができた¹⁻⁷⁾。明らかになった中で特に注目すべき事実は、多結晶電極において、フォトエッチング反応は、結晶配向に依存して進行し、溶液に面した粒の結晶面に依存したユニークな表面形態が創出されることや、光電流立ち上がり電位付近でフォトエッチング処理を行うと、結晶粒バルクが優先的に溶解し、結果として粒界が選択的に溶け残る一方、高アノード分極下で処理すると逆に粒界が優先的に溶解することなどである。この結果より、フォトエッチングパターンから多結晶体を構成する個々の粒子の結晶面指数を決めることや粒界の素性に関する知見を得ることができることを明らかにした。

ここでは、フォトエッチング処理した酸化チタン表面を走査型電子顕微鏡(SEM)、透過型電子顕微鏡(TEM)および、原子間力顕微鏡(AFM)により観察、解析した結果について紹介する。

実験装置

走査型電子顕微鏡(SEM) : Topcon ABT-150FS

透過型電子顕微鏡(TEM) : Hitachi H-8100

原子間力顕微鏡(AFM) : Seiko Instruments Inc. SPI3800

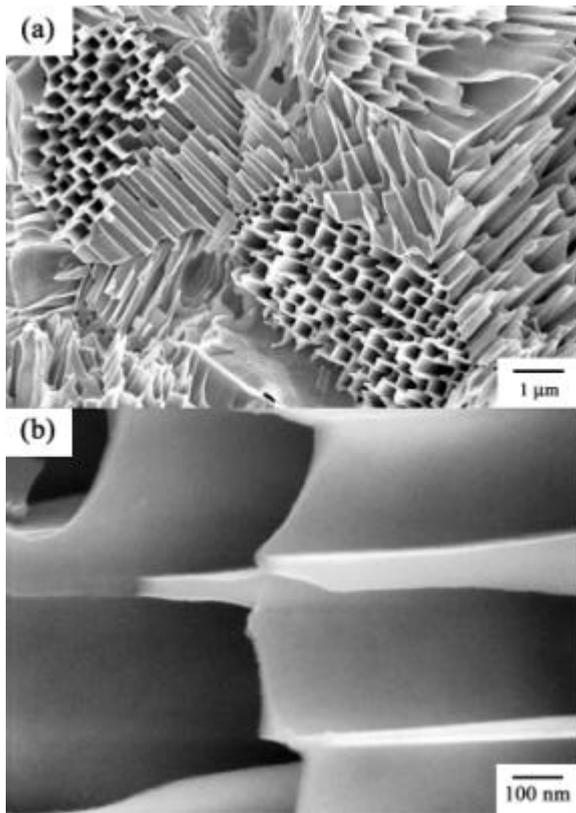


図1. フォトエッチング後の酸化チタン焼結体表面 SEM 像

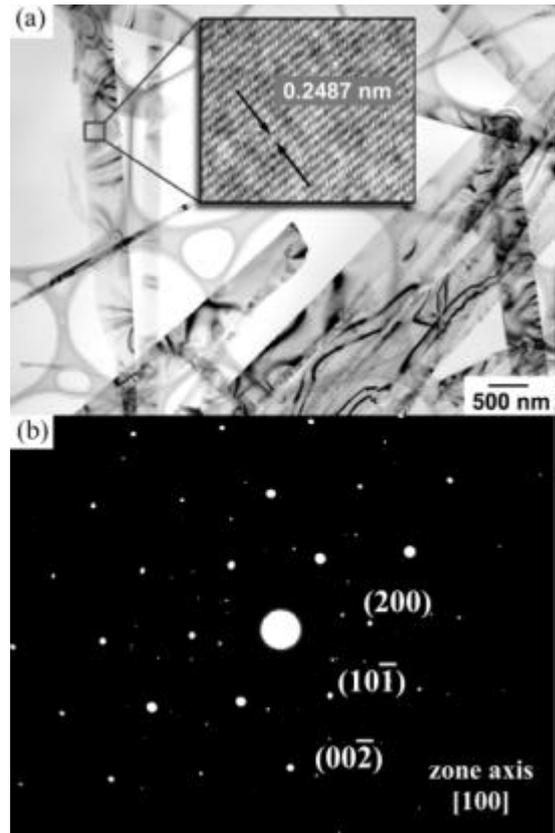


図2. ナノハニカム構造側壁のTEM像とそれに対応する制限視野電子線回折像

ナノハニカム構造の創製

図1は、+1.0V (vs. SCE)の電位においてフォトエッチング処理を行った後のルチル型構造をもつ酸化チタン焼結体表面の走査型電子顕微鏡(SEM)像である。(a)に示すように、溶解が特定の結晶軸方向に沿って進行することにより、粒界によって区切られたそれぞれの結晶粒表面に、四角形の断面を持つ空洞が残る、という極めてユニークな表面形態が創出されているのがわかる。私たちはこれをナノハニカム構造と名付けた。(b)はその一部を拡大したSEM像であるが、溶け残った側壁は非常に平滑な表面をもち、その幅は数百 nm、厚さは数十 nm であることがわかる。

透過型電子顕微鏡による構造解析

四角柱空洞を構成する側壁をマイクログリッド上に採取して透過型電子顕微鏡(TEM)により観察すると、図2(a)に示すように、幅数百 nm、長さ数 μm の大きなアスペクト比をもつ短冊状の試片が観察される。(b)に示す制限視野電子線回折パターンの解析から、これらはいずれも(100)面をもつ単結晶的な試片であり、その長軸方向が c- 軸であることがわかった。また、これを高倍率で観察すると、図中の四角枠の部分のように、広範

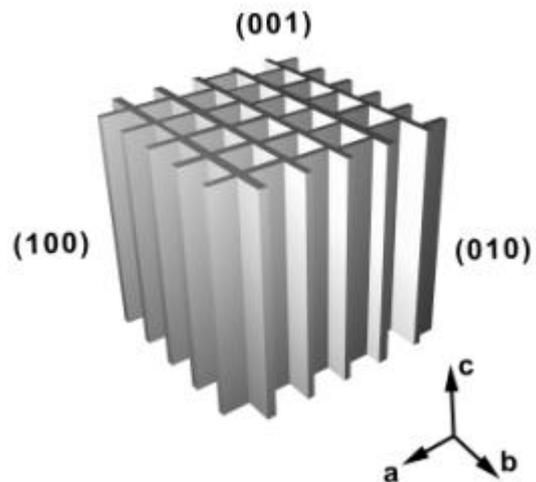


図3. フォトエッチングにより形成されたナノハニカム構造の模式図

囲にわたって格子縞が観察でき、非常に結晶性の高いことがわかる。図中の縞の間隔0.249 nmはルチル型酸化チタンの(101)面の面間隔に一致し、また、縞の方向は電子線回折パターンの(101)回折スポットに直交していることが確認できる。これらのことからエッチング反応はc-軸方向に進行し、図3に示すような、c-軸に平行な4枚の(100)に等価な面で囲まれた正方断面のエッチピットが形成されると考えることができる。

原子間力顕微鏡による観察

マイクログリッド上に得られた側壁試片の原子間力顕微鏡(AFM)像を図4に示す。図2(a)に見られた短冊状の試片が観察され、その幅は約200nm、長さ約1 μ m、厚さ30nmと見積もることができる。その表面は非常に平滑であり、部分的に物理的に付着したと考えられる数十nmの塊が見られるが、大部分は数nm以下の凹凸を示している。したがってフォトエッチング反応により原子レベルでフラットに近い(100)面を創り出されているものと考えられる。

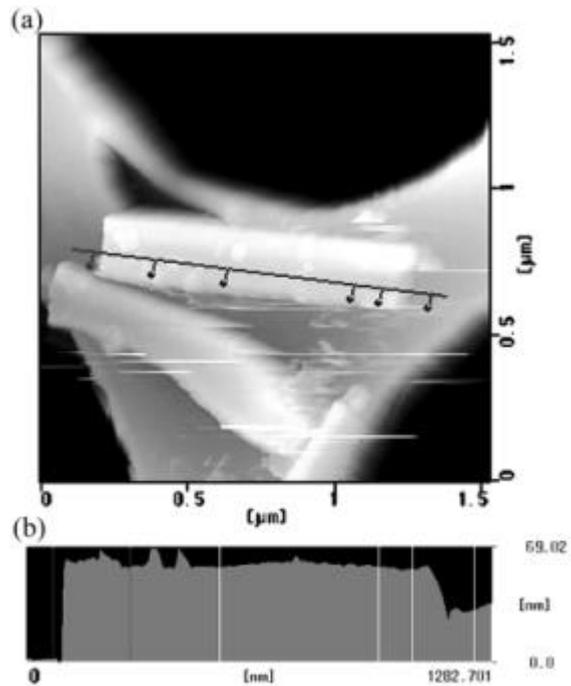


図4. ナノカム構造側壁のAFM像

フォトエッチングを利用した粒界構造の解析

私たちは、酸化チタン多結晶電極について、+0.1V (vs. SCE)といった比較的卑な電位で多結晶電極をフォトエッチングした場合には、図5のSEM写真に典型的に見られるように、粒内全体が選択的に溶解し去り、粒界部のみを容れ残すことが可能であり、結果として表面スケルトンとも言うべき構造が創出されることを見出した。これは、貴な電位でフォトエッチングを行った際に見られる粒界部の選択的溶解とは対照的である。このように粒界部だけの試料を与えることができることは、粒界部の解析を可能にする点で極めて貴重なことである。粒界は、センサー、バリスター、サーミスターなどの機能性セラミックスの機能発現に重要な役割を果たすことはよく知られているが、その構造は多様であり、その機能との関係はまだ十分に明らかとなっていない。通常、その構造解析は、粒界部を結晶粒バルクから分離することが困難なため、イオンミリングなどによって薄片化した試料の断面観察により行われている。フォトエッチング法を用いることにより、粒界部のみを結晶粒バルクから分離することによ

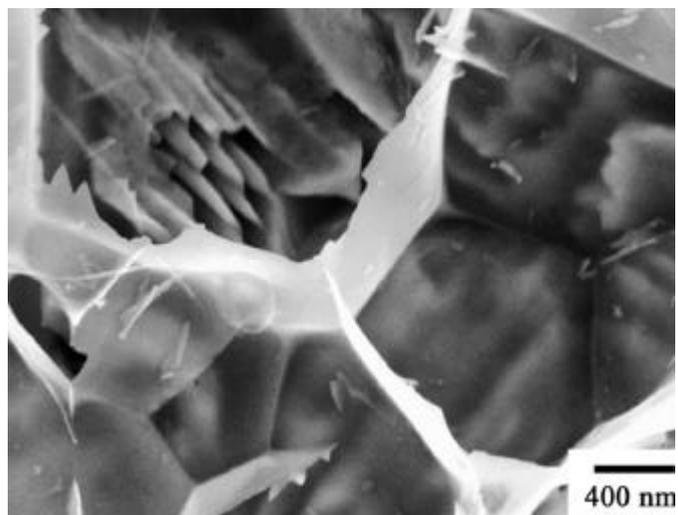


図5. フォトエッチングにより形成された酸化チタン粒界スケルトン電極表面SEM像

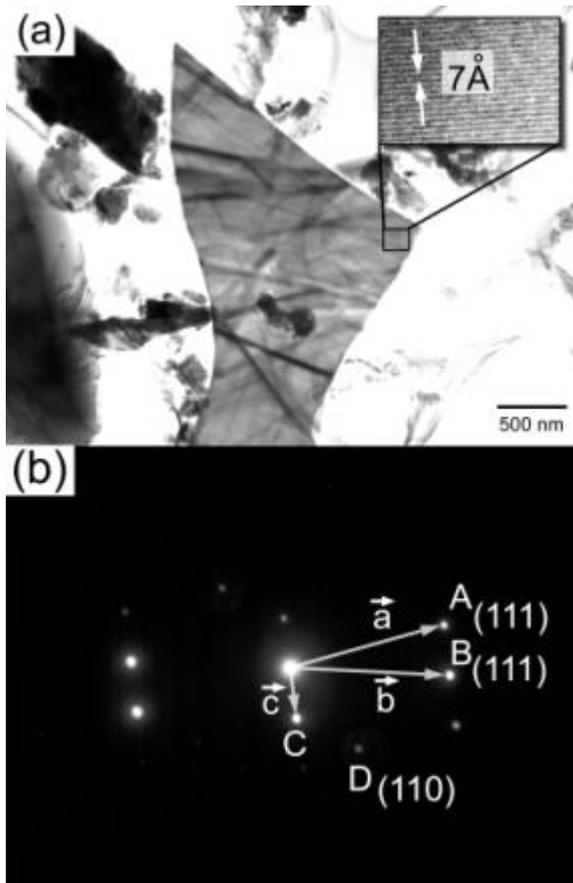


図 6. 粒界試片の TEM 像及び制限視野電子線回折像

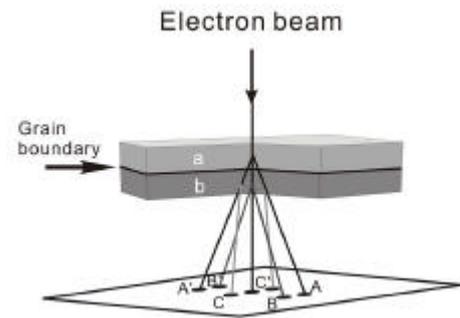


図 7. 二重回折のモデル図

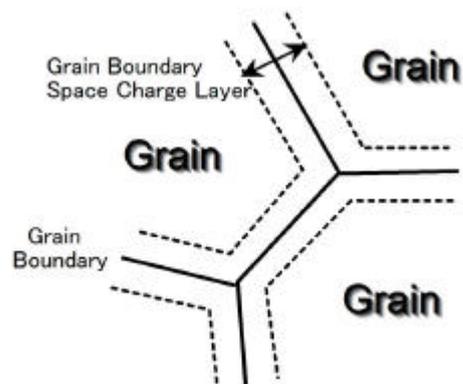


図 8. 粒界部空間電荷層のモデル図

て、イオン衝撃などの機械的ひずみの影響なしに直接観察することが可能となる。

図 5 に示されたような、いわゆるスケルトン構造を有する表面から粒界部の試片を採取して、そのうちの 1 つを TEM により観察したところ、図 6 に示すような TEM 像及びその電子線回折パターンが得られた。電子線回折図からは、本法により得られる粒界部試片が高い結晶性を有することがわかる。この図の場合には、晶帯軸は [110] であり (110) 面 (スポット D) および (111) 面 (スポット B) に帰属される回折斑点が見られる。これに加えて、もう一対の (111) 面に帰属される回折斑点 (スポット A) が先の (111) 面の回折斑点に対して 18.5° の角度だけずれて観察される。さらに、この電子線回折図形には単純に酸化チタンには帰属できない回折斑点 C が見られる。写真からわかるようにベクトル c がベクトル a とベクトル b の差に一致することから、図 7 に示すような、 18.5° 回転して重なった 2 枚の (110) 面試料による二重回折によるものと解釈される。一般に面間隔 d_1, d_2 をそれぞれ持つ 2 枚の結晶面が θ の角度で重なったとき観察されるモアレ縞の間隔 d_M は (1) 式で表される。

$$d_M = (d_1 d_2) / (d_1^2 + d_2^2 - 2d_1 d_2 \cos \theta)^{1/2} \quad (1)$$

ここで d_1, d_2 に (111) 面の面間隔 2.188 Å、 θ に 18.5° を代入して計算すると d_M は約 7 Å となり、図 6(a) に見られるモアレ縞の間隔と一致し、これは 18.5° ずれて重なっている (111) 面同士の干渉により現れたものであることがわかる。

粒界は一般的には図8に示すように、二つの結晶粒の境界面であり、光アノード溶解により粒界面に存在するショットキー障壁部が残存するとすれば、二つの結晶層のその部分が背中合わせになったものが粒界部試料となる。上記の観察結果は、それを反映したものと考えられる。粒界部が常に上記のような指数を有する結晶面の組み合わせであるということはなく、実際には様々な組み合わせがあり、上記の例はその一例に過ぎないことは言うまでもない。しかし、このような解析の積み重ねが粒界部の性質を明らかにすることに寄与するものと考えている。

おわりに

フォトエッチングにより酸化チタン表面に形成されるナノハニカム構造について述べてきた。本方法はレーザー加工やイオンビーム加工、レジストを用いたパターニングなどを必要とせず、簡便な装置でナノスケールの構造を形成することができる。得られるハニカム構造の表面は、当然のことながら比表面積が大きく、しかも単結晶的な性質を持つ高結晶性のもので成るため、今後、ガスセンサーや触媒などへの応用も期待される。

また、本研究で見出した粒界部におけるエッチング選択性を利用した観察法は、セラミックスの粒界部について評価する上で新規な方法を提供するものと考えている。

参考文献

- 1) T. Sugiura, T. Yoshida and H. Minoura, *Electrochem. and Solid-State Lett.*, **1**, 175 (1998)
- 2) T. Sugiura, T. Yoshida and H. Minoura, *Electrochemistry*, **67**, 1234 (1999)
- 3) 箕浦秀樹, 杉浦 隆, *表面*, **38**(6), 33(2000).
- 4) T. Sugiura, S. Itoh, T. Ooi, T. Yoshida, K. Kuroda and H. Minoura, *J. Electroanal. Chem.*, **473**, 204 (1999)
- 5) 杉浦 隆, 箕浦秀樹, *触媒*, **43**(8), 603(2001).
- 6) 杉浦 隆, 箕浦秀樹, *Electrochemistry*, **69**, 113 (2001).
- 7) H. Minoura and T. Sugiura, in *Encyclopedia of Electrochemistry*, Vol.6, *Semiconductor Electrodes and Photoelectrochemistry* (Ed; S.Licht), WILEY-VCH, pp.573-586 (2001).

原子間力顕微鏡による表面力測定

～ アルミナ泥漿の分散性に対する高分子電解質添加の効果～

石黒 亮^{1†}・櫻田 修²・亀山啓一¹・橋場 稔²・平松宏一¹・塗師幸夫²

岐阜大学工学部 ¹生命工学科 ²応用精密化学科

〒501-1193 岐阜市柳戸 1-1

†Tel : 058-293-2607

†E-mail : ishiguro@biomol.gifu-u.ac.jp

はじめに

多くの工業的な素過程において、微粒子を溶媒に懸濁させたいいわゆる粒子分散系を取り扱う場合がしばしば存在する。セラミックス成型法の一つである泥漿鑄込み法はその典型的な例である。セラミックス粒子を溶媒に懸濁させたもの（泥漿）を鑄型に流し込み、鑄型内での溶媒吸引によって濃厚化する。こうして得られた成型体を鑄型から外して焼結をおこなう。この時、各過程において泥漿の粒子分散性を制御することが重要になる。鑄型への流し込みに際して泥漿の流動性を確保するためには、粒子間の長距離におよぶ反発力が必要とされる。一方、鑄型内では濃厚化に伴って粒子の詰まり具合が最適化されるように近接粒子間に反発力が働き、同時に成型体の形を保つために全体としては引力が働いていることが要求される¹⁾。

水系泥漿の分散性や流動性を向上させるために、添化剤としてしばしば高分子電解質が用いられる。これまで、添加した高分子電解質の化学構造や分子量、添加量が泥漿の性質に与える効果に関して、粘弾性や成型体密度の測定などによる系統的な研究がおこなわれてきた²⁻⁴⁾。その結果、一連の添加高分子電解質には最も低い流動性をもたらす最適な添加量および分子量が存在することが明らかになった。この効果は定性的には粒子表面に吸着した高分子電解質層による静電反発および立体反発と考えられる。

本研究では原子間力顕微鏡を用いた表面力測定によって、 γ -アルミナ表面間にはたらく力をポリアクリル酸ナトリウム (PANa) 水溶液中で直接的に測定し、高分子電解質によるセラミックス分散の効果を分子論的に明らかにすることを試みた。また、同一系の粘弾性測定の結果との比較をおこない、泥漿全体の特性との相関を調べた。

実験

原子間力顕微鏡 (SPA400; SEIKO instruments) を用いて、ばね定数 0.75Nm^{-1} のカンチレバーの先端に固定した半径 $10\sim 15\mu\text{m}$ の γ -アルミナ球と試料台上の γ -アルミナ板の間に働く表面力を水溶液中において測定した⁵⁾ (図1)。アルミナ球は Admatechs より購入した酸化アルミニウム球を 1200 で γ -アルミナ化することによって調製した。アルミナ板は、直径 $0.3\mu\text{m}$ のアルミナ粉末 (AKP-30, Sumitomo Chemical) をポリアクリル酸アンモニウムを用いて 80wt% の泥漿として調製し、濾紙上で板状に成形し、1500 で焼結することによって調製した。これらのアルミナ試料は X 線回折によって全て γ -

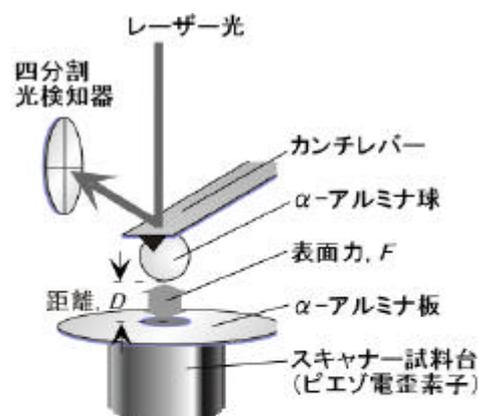


図1 原子間力顕微鏡を用いた表面力測定系の模式図。アルミナ板はピエゾ電歪素子で駆動する。カンチレバーのたわみをカンチレバーの表面に反射したレーザー光の向きによって検知し、カンチレバーのばね定数を乗ずることによって表面力値 F を得る。

アルミナ化していることを確認した。PANa には Aldrich より購入した分子量 1200、6500、30000 の試料を用いた。粘弾性測定には平行平板応力検知系を装備した回転粘度計 (Haake RS50) を用いた。

結果と考察

本測定系を用いて様々な pH の水中でアルミナ表面力を測定したところ、酸性では電気二重層斥力が現れ、中性および塩基性 pH では消失した。これはアルミナ粒子の 電位測定の結果と一致しており、本研究のアルミナ表面力測定系の妥当性が確認された。

続いて、アルミナ自身の電気二重層斥力が現れない pH9 において、PANa 水溶液中でアルミナ表面力の測定をおこなった。得られた表面力 - 距離曲線を図 2 に示す。表面力 F はアルミナ球の半球 R で除することによって、単位面積あたりの相互作用エネルギーに比例した値として規格化した。これによれば、PANa1200、6500、30000 のいずれも $10^{-5}M$ 以上の添加によって表面間に斥力が現れた。また濃度の増加によって近距離での斥力は増加するが、それらの減衰距離は短くなった。

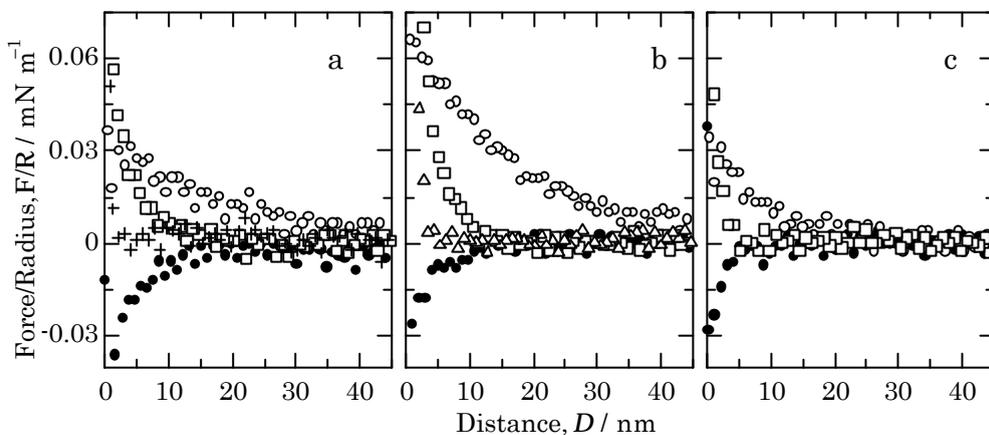


図 2 pH9, PANa 水溶液中における -アルミナ表面力 - 距離曲線 a) PANa1200; b) PANa6500; c) PANa30000, \circ , 0M; \square , $1 \times 10^{-5}M$; \triangle , $1 \times 10^{-4}M$; \diamond , $1 \times 10^{-3}M$; ∇ , $1 \times 10^{-2}M$; $+$, $1 \times 10^{-1}M$.

また、表面力 - 距離曲線の差分によってアルミナ表面間の応力 $d(F/2\pi R)/dD$ を見積もった。図 3 a) に $10^{-3}M$ PANa6500 水溶液中における応力 - 距離曲線を示す。図中では距離 4 ~ 5nm 付近で応力の距離依存性が急激に変化している。この変化が電気二重層斥力領域から立体斥力領域への変化に対応すると考えると、近距離側の応力 - 距離曲線を応力 0 に外挿した距離 4.4nm の半分が PANa 層の厚さとして見積もられた。また、この領域より長距離側の表面力を電気二重層斥力と仮定すると、その減衰および切片より Debye 長 3.4nm と表面電荷密度 $7.7 \times 10^{-4}Cm^{-2}$ が得られた (図 3 b)。図 2 の全ての表面力 - 距離曲線に対して同様の解析をおこない、PANa 吸着層の厚さと減衰距離の PANa 分子量および濃度依存性を調べた。その結果を図 4 に示す。PANa6500 と 30000 で

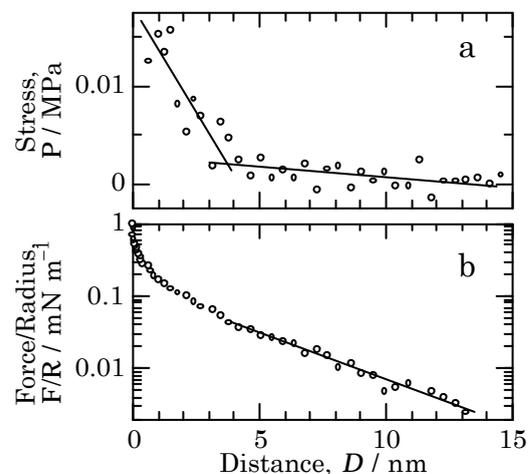


図 3 pH9, $1 \times 10^{-3}M$ PANa6500 水溶液中におけるアルミナ表面間の応力 - 距離曲線 (a) および表面力 - 距離曲線 (b)。

は 10^{-5}M 以上の濃度において立体斥力層が現れ、同様の濃度依存性によってその厚みは約 2nm まで増加するが、PANa1200 では明確な立体斥力層は観察されず、その表面電荷も他の二つと比べてやや低かった。いずれの PANa でも 10^{-5}M 以上の濃度で斥力が現れたことから、アルミナ表面への親和性は分子量にあまり依存しないと考えられ、このことが分子量に依存した吸着重量や表面電荷密度の違いとして現れるのかもしれない。一方、電気二重層斥力の減衰は分子量が大きいほど速く、PANa30000 の場合に見られるように斥力が長距離に及ばなくなる。これは分子量の増加によって溶液中の対イオンが増加し、より強く静電遮蔽効果が現れたためと考えられる。

一方、回転粘度計を用いた粘弾性測定によってアルミナ泥漿の流動特性に対する PANa 添加の効果を調べた。図 5 に pH9 において最適添加量(最もせん断応力が小さくなる条件)の PANa を加えた 80wt% アルミナ泥漿の流動曲線(せん断応力 - せん断速度曲線)を示す。これによると三種類の PANa のいずれを添加した泥漿も粘性率(せん断応力のせん断速度依存性)がせん断速度の増加に伴って一定値へと減少していく非ニュートンの準塑性流動を示した。そのうち、PANa6500 の場合が最も良好な流動性を示したのに対し、PANa1200 では低せん断速度域における粘性率の大きさが特に目立ち、PANa30000 ではせん断速度増加に伴う粘性率の減少効率がより緩やかだった。

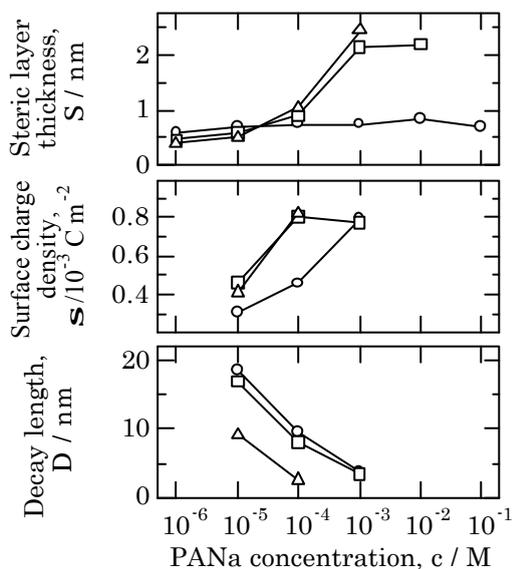


図4 PANa吸着層の厚さ(a)、表面電荷密度(b)、電気二重層斥力の減衰長(c)のPANa濃度依存性

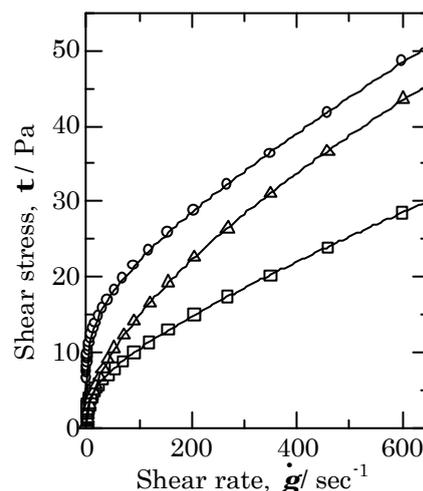


図5 pH9, PANa を最適添加した 80wt% アルミナ泥漿のせん断速度 - せん断応力曲線。

○, PANa1200, 0.4wt%;
△, PANa6500, 0.2wt%;
□, PANa30000, 0.375wt%。

これらの泥漿の流動曲線をより定量的に比較するために、擬塑性項を導入した Bingham 流動式

$$\tau = a + b\dot{\gamma} + c\dot{\gamma}^d$$

を非線形最小二乗法を用いてフィッティングさせることにより、せん断応力をせん断速度に依存しない成分(降伏応力, a)、せん断速度に比例する成分(Bingham 粘度, b) およびせん断速度について 0.5 以下のべき乗の寄与を有する成分(擬塑性流動因子, c & d)に分離し⁶⁾、それぞれの寄与を調べた(表 1)。その結果、降伏応力と Bingham 粘度については PANa の分子量増加に伴う減少が見られ、より高分子量の PANa の吸着によってアルミナ粒子の剛直な凝集が妨げられることがわかった。一方、擬塑性流動特性は PANa の分子量増加に伴ってより強くなった($d > 0.5$)。擬塑性流動は一般には高分子溶液などに見られ、せん断速度の増加に伴って粒子の大きさや形状が連続的に変化することを示す。このことか

ら、より高分子量のPANaを用いた場合、分散したアルミナ粒子が再び吸着層を介して緩い凝集体を形成し、この凝集体がせん断速度の増加に伴って変形・摩滅しながらも比較的高いせん断速度まで存在することが示唆される。これらの結果は上記の表面力測定の結果と定性的に一致している。

表1 流動特性パラメータのPANa分子量依存性

| | <i>a</i> | <i>b</i> | <i>c</i> | <i>d</i> |
|-----------|----------|----------|----------|----------|
| PANa1200 | 4.24 | 0.0351 | 4.24 | 0.265 |
| PANa6500 | 1.09 | 0.0236 | 1.37 | 0.355 |
| PANa30000 | 0.00 | 0.0155 | 1.20 | 0.523 |

a, 降伏応力; *b*, Bingham 粘性; *c* & *d*, 擬塑性流動因子

まとめ

表面力測定により、アルミナ泥漿の分散剤としてのPANaの分子量依存性を分子論的に調べた。より高分子量のPANaはアルミナ表面で荷電をもった立体斥力層を形成することによって粒子間に斥力を発生させるが、同時に自身の対イオンによる静電遮蔽のために電気二重層斥力の減衰を速め、緩い凝集体を形成させる。泥漿の分散性や流動性はこれらの相反する効果の兼ね合いによって決定され、分子量依存性として現れる。例えば鋳込み泥漿法に適した泥漿を調製する場合、鋳型内においては立体斥力を促進し、同時に濃厚化にともなって粒子間隙のゲル化を促進する高分子量電解質の添加が望まれるが、鋳型への流し込みに際して一定の流動性を確保するためにはその分子量を制限することが必要になる。今後、流動特性の分子論的な解釈を更に進めることによって、添化剤の設計や最適条件の探索をより合理化できるであろう。

参考文献

- 1) Sigmund, W.M., Bell, N.S., Bergstrom, L., *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**, 1557 (2000).
- 2) Okamoto, H., Hashiba, M., Nurishi, Y., Hiramatsu, K., *J. Mater. Sci.*, **26**, 383 (1991).
- 3) Hashiba, M., Sakurada, O., Itoh, M., Takagi, T., Hiramatsu, K., Nurishi, Y., *J. Mater. Sci.*, **28**, 4456 (1993).
- 4) Itoh, M., Sakurada, O., Hashiba, M., Hiramatsu, K., Nurishi, Y., *J. Mater. Sci.*, **31**, 3321 (1996).
- 5) Ducker, W.A., Senden, T.J., *Langmuir*, **8**, 1831 (1992).
- 6) Obata, S., Oda, K., Kinugasa, H., Asano, H., Sakurada, O., Hashiba, M., Hiramatsu, K., Nurishi, Y., *Key Engineering Mater.* **159-160**, 157 (1999).

表面分析における振動スペクトル法

金継業, 村瀬由美子, 汲田江梨

岐阜大学機器分析センター

〒501-1193 岐阜市柳戸 1-1

Tel : 058-293-2038 Fax : 058-293-2036

E-mail : jin@cc.gifu-u.ac.jp

1. はじめに

最近固体表面科学の飛躍的に発展することにより, 多くの新しい測定法を産み出している。材料解析ための分光分析法として理想的なものは, 材料の化学組成, その三次元的分布状態及び動的過程の三種の情報であり, 赤外・ラマンに代表される振動スペクトル法 (Vibrational spectroscopy) は, 材料の構造, 分子間の相互作用, 化学組成などの情報が豊富に得られていることがよく知られており, それらの要求を満たすことが可能性を持っている。また, X線光電子分光法 (XPS, ESCA), オージェ電子分光法 (AES), 二次イオン質量分光法 (SIMS) などに比べて真空系を必要とせず, エネルギーの小さな光子を用いるから試料を損なう危険性が少ないなどの特徴を持っているため, 非破壊の表面分析手法として注目されてきている。本稿では, 高感度赤外反射法, 顕微 FT-IR 及び in situ ラマン分光法などを用いた表面分析技術を取り上げ, 導電性高分子薄膜の解析に適用した二, 三分析例を紹介する。

2. FT-IRRAS による薄膜の解析

RAS (Reflection Absorption Spectroscopy) 法は反射吸収法, 偏光反射法, 高感度反射法などといわれ, 特に金属基板上の有機薄膜に対して効果的な方法である。図 1 に示すように金属面に直線偏光が入射したときの振舞いについて考えてみる。(a) は光の電気ベクトルの振動方向が入射面に対して垂直な直線偏光であり, 垂直偏光 (S=senkrech 波) と呼ぶ。また (b) は光の電気ベクトルの振動方向が入射面に対して平行な直線偏光であり, 平行偏光 (P 波) と呼ぶ。金属表面に入射した光は金属内の自由電子との相互作用により 180° の位相飛びをもって反射する。このため P 波の場合は入射光の電気ベクトルと反射光のそれが金属面で強め合い, 金属表面垂直の方向に定常な振動電場を作る。逆に S 波の場合は入射光と反射光の電気ベクトルが相殺しあい, 金属表面に定常電場ほとんど観測されない。

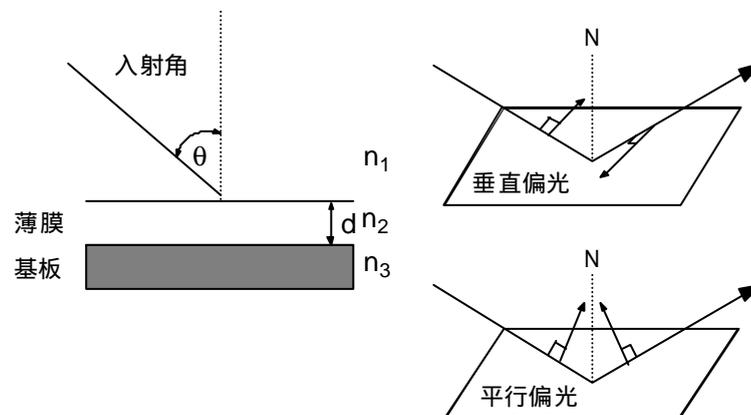


図 1 金属表面における入射光と反射光の干渉

透明な媒質（空気）、薄膜試料、金属基板の三相からなる系に光が入射角 θ で入射すると、反射光は基板/薄膜/媒質の界面で次々に反射される。その反射挙動をフレネル式で金属基板の場合、媒質/基板のエネルギー反射率を R_0 、薄膜吸収による反射率変化を ΔR とすると、P波が入射した時の反射率の相対変化量と入射角との関係は次式より与えられる¹⁾。

$$\left(\frac{\Delta R}{R_0}\right)_{//} = -\frac{4n_1^3 \sin^2 \theta}{n_2^3 \cos \theta} \mathbf{q} \mathbf{a} d$$

ここでは、 d は薄膜の吸光係数と厚みで、 n_1 と n_2 は媒質（空気）と薄膜の屈折率である。従って、薄膜の透過スペクトルに比較してRASのほうが $4n_1^3 \sin^2 \theta / n_2^3 \cos \theta$ 倍感度がよいことになる。この増感度のうち、 $1/\cos \theta$ は試料の面積（または光路長）の増大に由来し、 $4n_1^3 \sin^2 \theta / n_2^3$ は薄膜中の電場強度の増大によるものである。

RAS法は通常の透過法よりも高感度であり、金属電極上の有機超薄膜に対して試料の前処理なしに適用可能であるとともに、配向性に関する情報を得ることができる。図2には白金電極表面に電解重合したポリピロールのRASスペクトルを示したものである。ポリピロールは代表的な導電性高分子で、通常電解重合により薄膜として電極表面に合成されている。700-900 cm^{-1} の領域はC-H面外変角振動、900-1200 cm^{-1} の領域はC-H面内変角振動、1300-1600 cm^{-1} はC=C、C=Nの伸縮振動などピロール環に関係する振動に帰属される。通常の高分子の赤外スペクトルに比較すると2000 cm^{-1} 付近に幅広い吸収帯となって観測されているが、導電性の起因となるポーラロン、バイポーロン構造によるものと考えられる。図に示すように膜のスペクトルパターンは電解時間とともに変化していることが分かる。膜厚よりも、各重合初期段階においてドーピングレベルの相違による膜構造の変化を反映していることが解明されている²⁾。

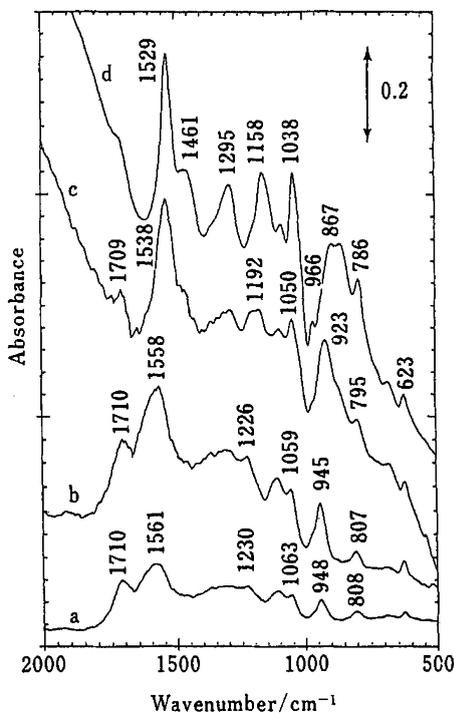


図2 白金電極ポリピロール薄膜のFT-IRRASスペクトル。電解重合時間：a) 15s, b) 50s, c) 70s, d) 100s,

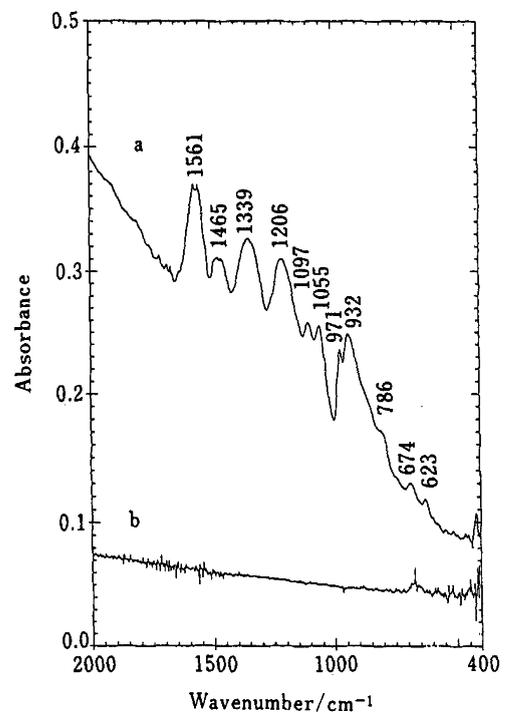


図3 NBR を介して電解重合したポリピロール膜の赤外偏光反射スペクトル。a) P 偏光, b) S 偏光,

導電性を向上するため、LB法などを利用して膜の配向制御の試みが行われている。図3に示したのは、白金電極上にニトリルブタジエンゴム（NBR）を介して重合したポリピロール膜のRASスペクトルである。図中、上側が入射面に平行なP偏光を、下側が垂直なS偏光を入射して測定したものである。S偏光を用いたときにはピークがほとんど観測されないことから、合成された膜の厚さはRASの測定条件をほぼ満たしていると言える。一方、P偏光で得られたスペクトルと透過スペクトルを比較すると、 1042 cm^{-1} に現れるポリマーのキノイド構造のCH面内変角振動と $900\sim 700\text{ cm}^{-1}$ のCH面外変角振動による吸収帯の強度は著しく低下している。ポリピロールを電極表面に対して垂直に配向していると仮定すれば、CH面外振動は電極表面に対してほぼ平行な遷移モーメントをもっている。この場合、RASの金属表面に垂直な遷移モーメントを持つ吸収帯のみスペクトルに観測されるという表面選択率から、CH面外変角振動は透過法では観測されるが、RASでは観測されないことになる。よって、 $900\sim 700\text{ cm}^{-1}$ のCH面外変角振動の強度低下はポリピロール膜の一部が電極表面に対して垂直に配向していると推測できる³⁾。

3．顕微FT-IR

FT-IRの長所として、光量利用率の利点、多重度の利点、絶対波数精度の利点の三者があげられる。これらの利点によって従来分散型分光計では達成が困難であった測定が可能となり、種々の測定手段と合致して利用されている。光量利用率の利点の応用例として、また可動鏡による高い周波数の光変調とこれに適した高感度赤外半導体検出器を用いることにより赤外顕微鏡が実用的な計測手段として登場してきた。現在の顕微FT-IRシステムは、一般的に μm オーダの微小な領域での測定が可能で、微小試料や複合材料に存在する微小異物の同定に威力を発揮している。

図4には、平滑な金電極にレーザー光照射しながらアニリンを含む中性電解質中で電解を行ったところで得られた光学顕微鏡写真（上側）と顕微赤外スペクトルを示す。レーザー照射部位に直径約 $100\ \mu\text{m}$ の青いスポット状生成物が確認された。顕微FT-IRにより電極表面に生成物を確認したところ、光照射部位にはポリアニリンが析出しており、未照射部位には何も検出されなかった。光照射部位の赤外吸収強度が電極電位にどのように依存するかを検討した結果が図5である。レーザー光照射下で電解重合が著しく促進されていることが分かる。また、電極電位を 0.7 V vs. SCE に保って、光照射時間に対する赤外吸収強度変化を求めた結果が図6であり、電解反応は光エネルギーに依存していることが示されている⁵⁾。

4．電極表面化学種の in situ ラマンスペクトル

電極表面化学種の振動スペクトルが in situ 測定できれば電極表面反応機構を分子構造レベルで研究することができる。しかし、水は赤外光を強く吸収するので通常の方法による赤外スペクトルの測定は困難である。これに対し、水のラマン散乱が弱いので、ラマン分光法は電極表面の研究に最も適していると思われる。ラマンスペクトルが与える情報は赤外スペクトルが与える情報と同じ内容のものであることがあるが相補的の場合もある。1974年 Fleischmann ら⁴⁾によって表面増感ラマン効果（SERS：Surface Enhanced Raman Scattering）が見出されて以来、電極表面における in situ 測定に応用した研究例が多く発表されている。SERSとは粗い金属表面に吸着した分子のラマン散乱強度は溶液中のそれに比べて 10^5 から 10^6 倍増大する現象をいう。SERSの原因について、今日でもなおいろいろと議論のあるところであるが、ほぼ定着の考え方は、電磁氣的機構と化学的機構である。電磁氣的機構とは基板表面のナノスケールの凹凸による表面プラズモンが励起され、その結果、表面電場が増大されるというものである。一方、化学的機構は金属と吸着種との間に起こる電荷移動によって生じた吸収帯による共鳴ラマン散乱である。一般には二

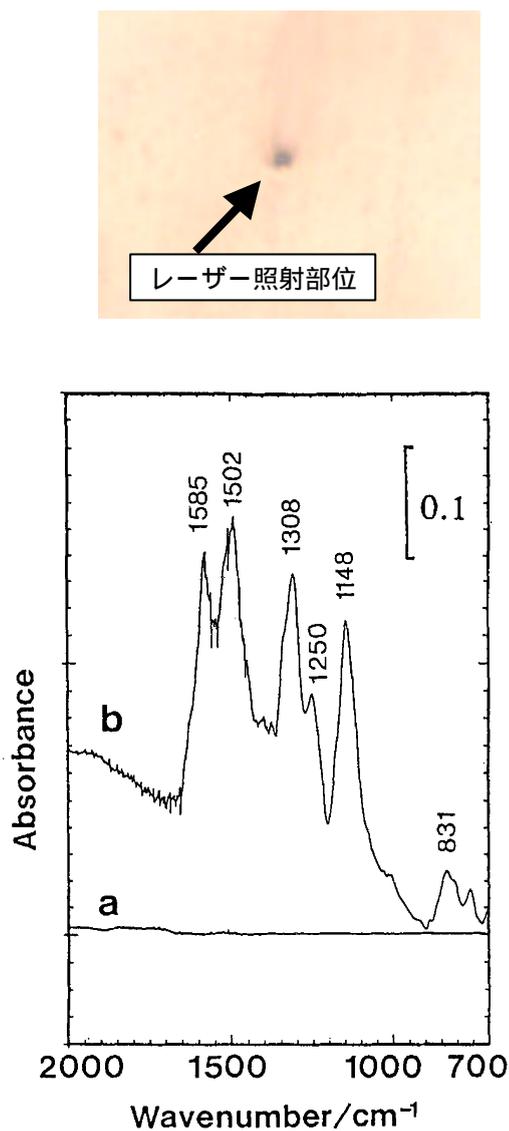


図4 電極上生成物の顕微鏡写真と顕微赤外スペクトル (a) レーザー光未照射部位, (b) レーザー光照射部位

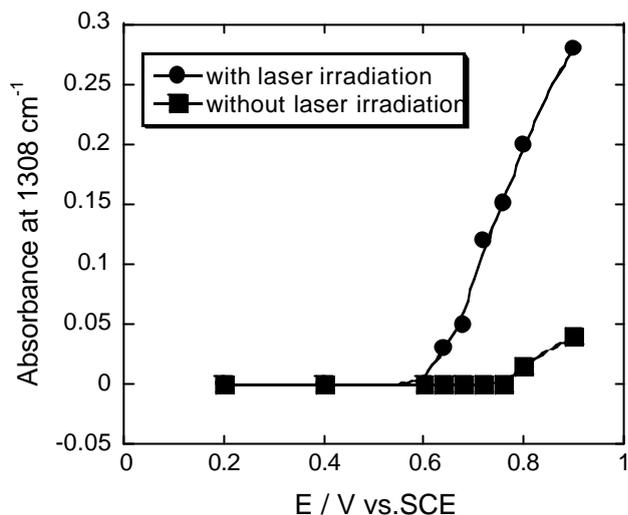


図5 電極上生成物の赤外吸収強度の電位依存性

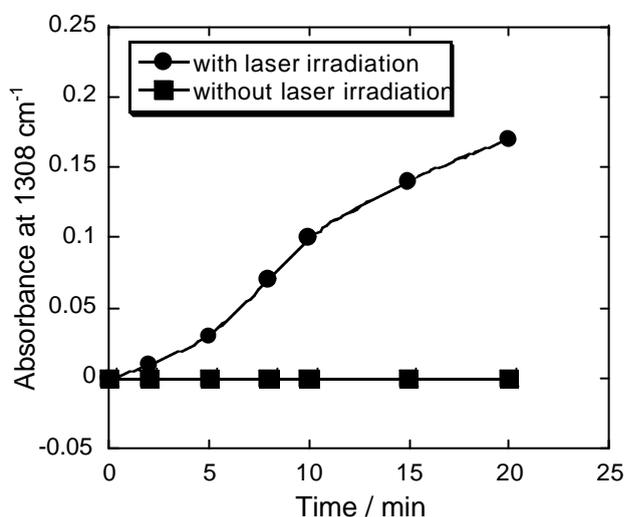


図6 電極上生成物の赤外吸収強度の時間依存性

つの機構がそれぞれの場合に応じて相乗的に寄与しあうと考えられる。FT-ラマン分光法は通常の可視ラマンに比べ蛍光の妨害を受けないという特徴を持つ。ここではアニリン分子の電極表面の吸着挙動及びその電解重合初期段階における吸着種の構造変化を *in situ* FT-SERS による検討した結果を紹介する。

FT-ラマン分光器を図7に示す。Nd:YAG レーザーの基本波(1064 nm)を励起源として電極表面に照射し、試料からのラマン散乱光の測定は後方散乱を集光して2枚の光学フィルター(F1,F2)を用いてレーリー散乱光を除去した後、近赤外FT分光計により *in situ*で行った。SERS測定用の分光電気化学セルは密閉型の三電極方式で、銀または金電極を作用電極として使い、石英製窓の前に設置していた。SERS測定前に、電極を0.1 M KCl 溶液中で数回酸化還元サイクル(ORC)を行い、電極表面 roughening 処理を施す。

図8にアニリン 50 mM を含む水溶液中で銀電極表面のラマンスペクトルを示す。(a)はORC処理していない平滑な電極で得られたもので、顕著なラマン線が確認できず、溶液試料が測定系の検

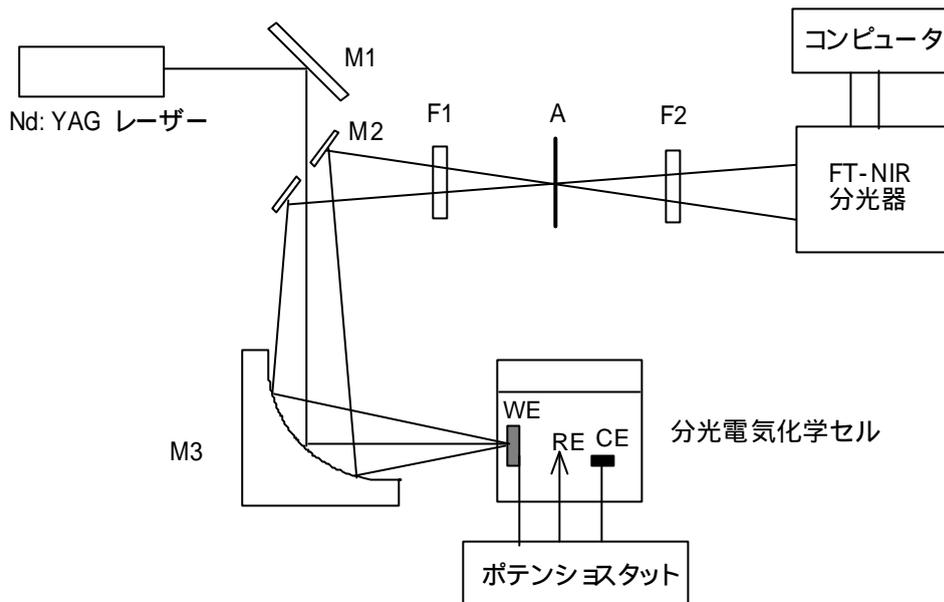


図7 In-situ ラマン分光測定システム

WE: 作用電極, RE: 飽和カロメル参照電極 (SCE), CE: 白金対極

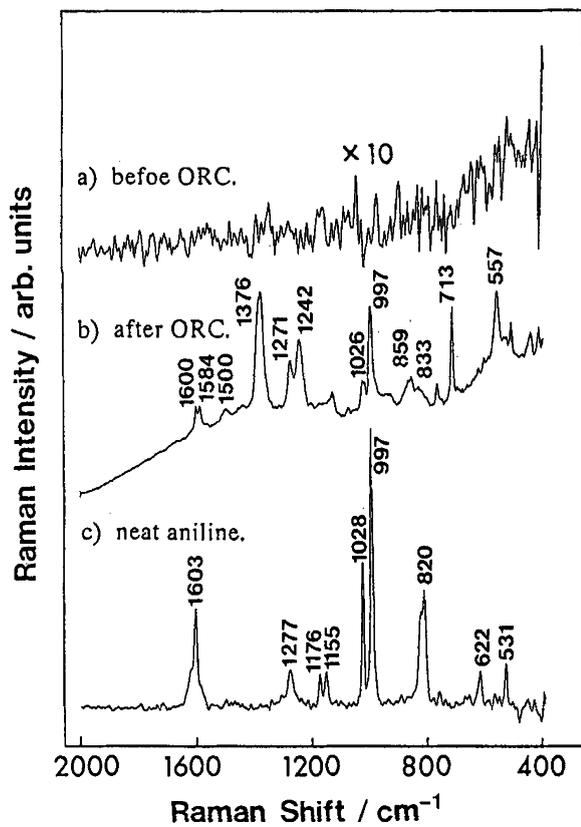


図8 銀電極上に吸着したアニリンの FT-ラマンスペクトル,

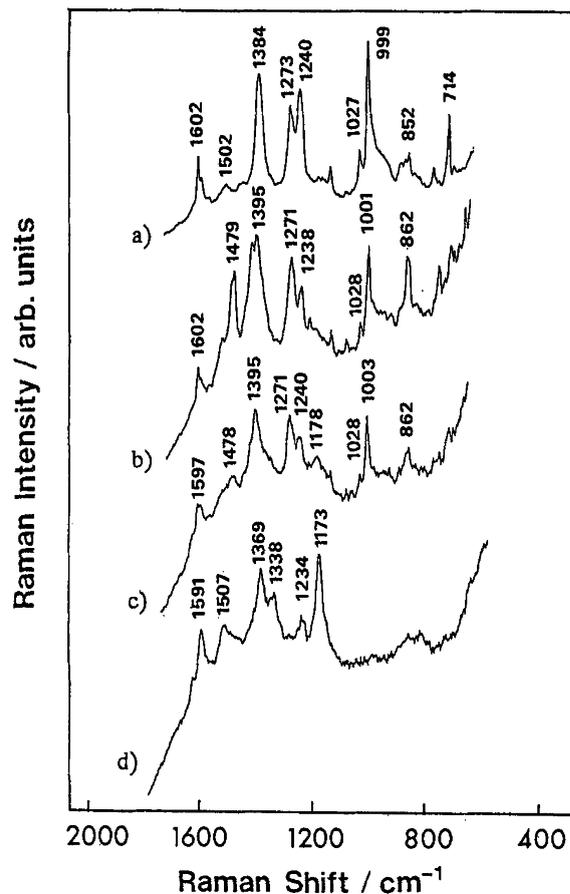


図9 銀電極上に吸着したアニリンの in-situ FT-SERS スペクトル。 a) -0.3, b) -0.1, c) 0.0, d) +0.15 V vs. SCE

出下限以下の濃度であることが示されている。一方、ORC 処理を施した銀電極は得られたスペクトル(b)は、同一濃度、測定系で著しく増大したラマン線が観測された。ORC で処理した粗い(roughened)銀電極の表面はナノスケールにおいて島状の Ag 微粒子と確認され、その特有な表面プラズモンを励起することにより、ラマンスペクトルを高感度測定できると考えられる。アニリンの純液体のスペクトル(c)に比較すると 1603, 1028, 997 cm^{-1} 付近にアニリン環の伸縮、C-H 面内変角振動、及び環の呼吸振動に帰属されるラマン線が両者のスペクトルに観測される。一方、(c)の 1277 cm^{-1} での C-N 伸縮振動は(b)の場合 1242 cm^{-1} にシフトしている。このような低波数シフトは銀電極表面にアニリン分子が Ag...N-C の形で吸着しているために C-N 結合性が弱まったと説明できる⁶⁾。電解重合初期段階でのアニリン吸着の詳細な情報を得るため、銀電極の溶出電位(+0.3 V vs. SCE)まで電圧を印加しながら吸着種の SERS 測定を行った。その結果を図9に示す。電位を-0.3 V からアノード方向へ変化させると、アニリン環の伸縮と C-H 面内変角振動に帰属される 999, 1027 cm^{-1} のラマン線強度は電位の増加とともに減少し、スペクトル全体にわたってラマン線がブロードになってくる。重合初期段階において、電極表面にアニリンの二量体 (p-アミノジフェニルアミン、オリゴマーなどの化学種が共存していることを確認できた⁷⁾。

5 . おわりに

以上、表面分析においていくつかの振動スペクトル法について紹介した。最近、ナノ材料科学の目覚ましい進歩とともに、超微小、超微量、超薄膜の分析技術開発はますます期待されている。現在、顕微 RAS, 顕微 ATR などはずでに実用化されており、ナノ微粒子の界面制御による SERS の高感度化、近接場光学顕微鏡によるナノ空間のラマン分光法、フェムト秒からナノ秒に至る時間領域における超高速時間分解分光法などの研究に関しても大きな進展を見せている。振動スペクトル法は新たな局面に向かっていることは間違いないだろう。

参考文献

1. 末高 治, *分光研究*, 31, 193 (1982).
2. J. Jin, T. Ando, N. Teramae, H. Haraguchi, *Anal. Sci.*, 7S, 1593 (1991).
3. 金 継業, 安藤 工, 寺前紀夫, 原口紘, *分析化学*, 40, 799 (1991).
4. M. Fleischmann, P.J. Hendra, A.J. MacQuilian, *Chem. Phys. Lett.*, 26, 163(1974).
5. J. Jin, N. Teramae and H. Haraguchi, *Chem. Lett.*, 1993, 101-104.
6. 金 継業, 藤田 渉, 寺前紀夫, 原口紘, *分析化学*, 41, 555 (1992).
7. J. Jin, W. Fujita, N. Teramae and H. Haraguchi, *J. Appl. Polym. Sci.*, 52, 241 (1993).

8 . センター利用の手順

利用者講習会

測定機器を初めて使われる方には4月から6月にかけて行います利用者講習会を受けていただきます。

利用者登録

利用予定者（利用資格については9の別表1をご参照下さい。）に機器利用申請書（9の別表3）を提出していただきます。

利用の申し込み

日時をセンター職員に相談のうえ、各測定機器に備え付けの測定申込簿の測定希望日に予定を記入していただきます。

装置の利用

原則として利用者が自ら測定機器を運転・操作していただきます。時間外の利用（夜間および土日）を希望する人は時間外利用届をご提出ください。利用料金は9の別表2をご参照下さい。

運転日誌

利用者が実際の利用時間、利用状況を測定機器に備え付けの記録簿に記入します。万一測定機器を破損した場合、あるいは異常を認めた場合はただちにセンター職員に連絡してください。

研究成果を公表される場合

論文・報告書中にはセンターを利用した旨を明記し、その論文等の写しを提出してください。センター発行の利用報告書等の資料にさせていただきます。

それぞれの申込み用紙はセンター事務室に用意してあります。

各機器の使用の際は、装置に備え付けの簡易マニュアルをご参照下さい。

液体窒素の利用は本号に添付の「液体窒素取扱講習会資料」を遵守のこと。

問い合わせ先

- | | |
|-------------------------|---|
| センターの利用手順に関する質問 | センター職員にご相談下さい。 |
| センターの機器に関する質問（全般） | センター専任教官にご相談下さい。 なお、利用者がセンターのどの機器を利用して どのような研究を行っているかについては巻末 の利用者研究論文一覧(2000)をご参照ください。 |
| センターの機器の細かい測定ノウハウ・使用手順等 | センター員が相談に応じます。 |
| センターの運営に関するご意見・ご質問等 | センター長、センター職員、あるいは各 部局の運営委員にご連絡下さい。 |

別表 1

液体窒素取扱講習会資料

機器分析センター（2001/4/1改訂）

機器分析センターのコールドコンバーターは液体窒素ガスの貯蔵施設（第2種製造施設）であり、1,400 Lの液体窒素を貯蔵することができる。液体窒素の沸点は-196（77 K）であり、沸点での液密度は0.808 kg/Lである。なお、空気の78体積%が窒素であり21体積%が酸素であるが、酸素の沸点は-183（90 K）であって窒素より高く、従って液体窒素温度[-196（77 K）]で酸素は凝縮することに注意する。

機器分析センターのコールドコンバーター（液体窒素貯蔵施設）利用に関する一般的な注意

1. 汲み出しの際は目の保護のために保護めがねを着用すること。
2. 汲み出しの際に開けるバルブ（ガス出口弁）以外の他のバルブ、弁等を勝手にいじらないこと。
3. 機器、配管、安全弁等に物を当てたり、衝撃を加えないこと。
4. 液体窒素貯蔵施設の柵内で火気の使用を禁止する。
5. 液体窒素貯蔵施設の近辺に可燃性物質を置かないこと。
6. 液体窒素運搬のローリーの駐車位置（表示有り）に物を置かないこと。
7. 液体窒素貯蔵施設で異常が認められた場合は、平日は機器分析センター事務室（内線2035）まで、休日は保安監督者金継業（内線2812、自宅058-231-4685）ならびに三光堂（058-265-1536）までご連絡下さい。

液体窒素を汲み出す手順

1. 空の容器（窒素デュワー）の重量を量る。
2. 金属製のノズルを容器の奥まで挿入する。保管庫内に秤あり。
3. ノズルのついた管のガス出口弁のバルブ（ノズルの先端から一番近い青いバルブ）を回して液体窒素を容器に導く。この際、管や容器が冷えるまで液体窒素は貯まらないので、最初バルブの開放はゆるめに、金属的なキンキンという音がなくなれば、全開する。
4. 液体窒素が外に飛散するようになったら、容器内はほぼ液体窒素で満たされたので、ガス出口弁を閉じる。なお、このあとバルブをいくらか閉めて液体窒素をさらに口一杯まで入れようとする努力は無駄であり、また不経済である。このような液体窒素はどのみち運搬中に蒸発してしまう。なお、まれにバルブ周辺の着霜のためにガス出口弁が完全に閉まっていない場合があるので注意する。
5. 液体窒素で一杯になった容器の重量を量り、差し引きで汲み出した液体窒素の重量を記録簿に付ける。

液体窒素を使用する際には次の事項を厳守する。

1. 液体窒素により冷却された部分を取り扱うときには、革製の手袋を用いる。軍手等は好ましくない。
2. 液体窒素に直接手を触れないこと。極く短い時間なら手や指の表面に熱絶縁の蒸発膜ができるので凍傷には至らない。手のひらにかかった場合は、指を開くこと。指を閉じてスプーン状の形をしたところに液体窒素かかると、凍傷になる。
3. 魔法瓶等中の液体窒素に室温のホース、パイプ類を入れるときは入れるものが十分冷えるようにゆっくりと挿入すること。一気に入れると、沸騰した液体窒素が吹き上げて眼等にかかるおそれがある。また両端が開いたパイプの場合、パイプ中を液が吹き上げてきて来ることがあるので注意すること。

- 4 . 材料は低温になると脆くなり、破損しやすくなるので慎重に取り扱うこと。ホース等を液体窒素を溜めた容器のフランジ等から抜くときは、ドライヤー等で熱風を当てて、室温の状態に戻してから抜くこと。
- 5 . 低温容器（いわゆる窒素デュワー）は断熱保持のための真空の部分をもつ。乱暴に扱うと真空の気密が破れて、断熱効果が失われるので、使用には十分注意すること。
- 6 . 汲み出した液体窒素は、容器に蓄えられた後、口が開いたままでは蒸発量が増えて不経済である。また、空気中の酸素が凝縮して容器内にたまるので、危険である（火気を近づけない）。しかし、そうかといって完全に密閉してしまうと、蒸発に伴い内圧が高くなり危険である。多少の流通を許す小孔の開いたふたを用いると良い。
- 7 . 液体窒素を汲み出すとき、あるいは使用するときには、換気に注意すること。自然に蒸発した窒素ガス中での作業は、窒息の恐れがある。

教官へのお願い

液体窒素といえどもいい加減に扱いますと大けが（失明など）をします。取り扱いに不慣れた学生に対しては必ず直接立ち会ってご指導下さい。

<参考書>

- 1 .化学同人編集部(編)実験を安全に行うために(新版), pp. 92-96およびpp. 114-115 (1993年10月).
- 2 . 岐阜大学工学部(編)安全の手引 -実験・実習時における-, p. 106 (平成13年4月).

9 . 計測機器の利用に関する申合せ

(趣旨)

第1条 岐阜大学機器分析センター(以下「センター」という。)に設置され、別表1に定められた計測機器(附属品を含む。以下「計測機器」という。)の利用については、この申合せの定めるところによるものとする。

(管理)

第2条 計測機器とその測定室及び測定準備室の管理は、センター長の命によりセンター職員及び各計測機器毎に定められたセンター員が行う。

(利用区分)

第3条 利用の形態は、自ら計測機器を使用する場合(以下「本人測定」という。)と、測定の依頼をセンターが受けて行う場合(以下「依頼測定」という。)の2種類に区分する。依頼測定を行う測定機器は別表1に定める。

(利用者の資格)

第4条 計測機器を利用できる者は、別表1に掲げた依頼測定又は利用者の資格(本人測定)に該当する者とする。ただし、本人測定の場合は、センターが行う講習会を受講した者に限る。

(利用の申請)

第5条 計測機器を利用しようとする者は利用申請書をセンター長に提出しなければならない。ただし、依頼測定によって利用する者は本条を適用せず、第8条に定める利用手続きによる。

(利用の承認)

第6条 センター長は、前条の申請が適当であると認めるときには、これを承認するものとする。

(変更の届出)

第7条 前条の承認を得た者は、利用申請書の記載事項に変更が生じたときは、速やかにその旨をセンター長に届け出なければならない。

(利用手続)

第8条 利用に先立って、利用者は、利用区分に応じて掲げた次の各号による手続を経なければならない。

- 一 依頼測定 あらかじめ測定の可否をセンター職員に照会のうえ予約し、指定された日時までに試料及び測定依頼書を提出しなければならない。
- 二 本人測定 あらかじめ利用日時をセンター職員に相談のうえ、測定申込簿に記入し予約しなければならない。

- 2 前項の予約を変更、若しくは中止する場合は遅滞なくセンター職員に届け出なければならない。
- 3 本人測定の利用者は、使用願書に所定の事項を記入するものとする。ただし、学生が使用を希望する場合には、指導教官の印を押した使用願書を持参しなければならない。
- 4 本人測定の利用者は、測定終了後、直ちに所定の記録簿に利用の項目を記入し、室内の清掃後センター職員に連絡しなければならない。

(注意義務)

第9条 利用者は、計測機器の正常運用が維持されるよう万全の注意を払い、かつ測定に関する所定の操作法を厳守しなければならない。万一、異常を認めたときは、直ちにセンター職員又はセンター員に連絡しなければならない。

(経費の負担)

第10条 測定経費は別表2に定める計測機器の測定料金によるものとする。なお本人測定の場合は予約時間をもって使用時間とし、超過した場合は超過時間を加算するものとする。

- 2 利用者が、故意又は過失により、装置及び測定室等に障害・破損等を引き起こした場合は、現状に復する費用を負担しなければならない。

(利用時間)

第11条 計測機器の利用時間は原則としてセンターの休業日以外の別表1に定める時間とする。ただし、本人測定の場合で必要と認められる場合はこの限りではない。

- 2 本人測定の場合で、午後5時から翌朝午前9時までの間に利用を希望する場合は、利用当日の午後4時までに必ずセンター職員に届け出なければならない。

(利用の取消等)

第12条 利用者が、この申合せに違反し、又は測定機器の正常運用の維持に重大な支障を生じさせた場合、又はそのおそれのある場合は、センター長は利用の承認を取消し、又は一定期間の利用を停止することができる。

(雑則)

第13条 この申合せの実施に関し、必要な事項はセンター長が定める。

附 則

この申合せは、平成9年2月1日から施行する。

附 則

この申合せは、平成10年2月26日から施行する。

附 則

この申合せは、平成10年6月1日から施行する。

附 則

この申合せは、平成11年4月1日から施行する。

附 則

この申合せは、平成13年4月1日から施行する。

附 則

この申合せは、平成13年10月1日から施行する。

別表1
利用者資格

| 計測機器名 (略称) | 依頼測定 (注1) | 利用者の資格(本人測定)(注2, 3) | | 利用時間および貸出し(注4, 5) |
|-------------------------------------|--------------|---------------------------------|---|---|
| 電子顕微鏡 (TEM, SEM, ED, EDX & EELS) | 不可 | 本学の職員 大学院の学生および教育学部、地域科学部4年生 | | 月曜日～金曜日 10:00～16:30 金曜日の17:00から月曜日の9:00迄は 原則として利用できない。 |
| 生体分子高次構造解析システム (CD, SF) | 不可 | 本学の職員 大学院の学生および教育学部4年生 | | 月曜日～金曜日 9:00～17:00 |
| 複合型表面分析装置 (ESCA) | 不可 | 本学の職員 大学院の学生および教育学部、地域科学部4年生 | | 月曜日～金曜日 9:00～17:00 |
| 質量分析装置 (MS) | 可 | QP-1000 | 本学の職員、本学職員立ち会いのもと大学院の学生 および教育学部、地域科学部4年生 | 月曜日～金曜日 9:00～17:00 |
| | | PAC1100-S | 本学の職員、本学4年生以上 | |
| | | 9020-DF | 本学の職員 博士課程(工学部に於いては博士後期課程)以上 | |
| | 不可 | GCmate | 本学の職員 博士課程(工学部に於いては博士後期課程)以上 | 月曜日～金曜日 9:00～17:00 1ヶ月の内、DI測定を2週間、GC測定を1週間、FAB測定を1週間とする。ただし、GC測定・FAB測定については、前の週の木曜日までに予約がない場合、引き続きDI測定の週とする。 |
| 超伝導核磁気共鳴装置 (FT-NMR) | 不可 | 500MHz, 固体 | 本学の職員、大学院の学生 | 月曜日～金曜日 9:00～20:00 |
| | | 200, 400MHz | 本学の職員、本学4年生以上 | |
| 誘導結合プラズマ発光分析装置 (ICP) | 不可 | 本学の職員 本学4年生以上 | | 月曜日～金曜日 9:00～17:00 |
| 走査型プローブ顕微鏡 (SPM) | 不可 | 本学の職員 本学4年生以上 | | 月曜日～金曜日 9:00～17:00 |
| 時間分解蛍光光度計 (NAES) | 不可 | 本学の職員 本学4年生以上 | | 月曜日～金曜日 9:00～17:00 |

| | | | | |
|--------------------|----|--------------------------------|--|--|
| 超高速現象解析システム | 不可 | 超高速カメラ (UHC) | 本学の職員, 大学院の学生 および本学職員立ち会いのもと本学 4 年生 | 月曜日～金曜日 9:00～17:00 貸出し: 1日および1週間単位で最大2週間まで延長可 |
| | | 高速度ビデオ (HV) | 本学の職員 本学 4 年生以上 | 月曜日～金曜日 9:00～17:00 貸出し: 1日および1週間単位で最大2週間まで延長可 |
| | | 光増幅光学装置 (II) | 本学の職員, 大学院の学生 および本学職員立ち会いのもと本学 4 年生 | 月曜日～金曜日 9:00～17:00 貸出し: 1日および1週間単位で最大2週間まで延長可 原則として高速度ビデオとセットで利用すること。 |
| | | パルスジェネレータ (PG) | 本学の職員 本学 4 年生以上 | 月曜日～金曜日 9:00～17:00 貸出し: 1日および1週間単位で最大2週間まで延長可 原則としてPG単独の貸出しは行なわない。 |
| | | 銅蒸気レーザー (CVL) | 本学の職員, 大学院の学生 および本学職員立ち会いのもと本学 4 年生 | 月曜日～金曜日 9:00～17:00 貸出し: 1日および1週間単位で最大2週間まで延長可 レーザーの移動の場合は利用する研究室負担で保険をかけること。 |
| | | サーモカメラ (TC) | 本学の職員 本学 4 年生以上 | 月曜日～金曜日 9:00～17:00 貸出し: 1日および1週間単位で最大2週間まで延長可 |
| スキャナー ピクトログラフィー | 不可 | 本学の職員 本学 4 年生以上 | 月曜日～金曜日 9:00～17:00 | |
| 小型機器 (UV,IR) | 不可 | 本学の職員 本学 4 年生以上 | 月曜日～金曜日 9:00～17:00 | |
| 有機微量元素分析装置 | 不可 | 本学の職員、博士課程 (工学部に於いては博士後期課程) 以上 | 月曜日～金曜日 9:00～17:00 | |

注1：依頼測定は、本学職員およびその他センター長が特に適当と認めた者が測定可能とする。

注2：本人測定は、その他センター長が特に適当と認めた者も利用可能とする。

注3：いずれも大学院の学生には、医学部および農学部獣医学科の5，6年生を含む。

注4：17:00以降の利用希望者は「時間外利用届」を16:00迄に提出下さい。

注5：貸出しに際しては本学職員の立ち会いのもとに行なうこと。2週間を越えてさらに貸出し利用を希望する場合は改めて申請すること。

別表 2

利 用 料 金

利用時間は、30分単位で切り上げる。

TEM, SEM, ED, EDX & EELS

| | |
|---------------------|-----------------------------|
| TEM, SEM, STEM | 500 円/h |
| ED, EDX, EELS | 400 円/h |
| ロールペーパー、試料台、フィルム | 実費 |
| マイクロトーム、メッサー、写真装置 | 100 円/h |
| 蒸着装置 | 500 円/回 |
| 臨界点乾燥機、イオンスプッター | 300 円/回 |
| 臨界点乾燥機とイオンスプッターのセット | 500 円/回 |
| デュアルイオンミリング | 500 円/回 (50 時間迄、以後 200 円/h) |
| ディンプルグラインダー | 200 円/回 (20 時間迄、以後 100 円/h) |

CD, SF

| | |
|-------------------|---------|
| 測定、データ処理 (CD, SF) | 400 円/h |
| プロッター用紙 (CD) | 10 円/h |
| チャート紙 (CD) | 持参 |
| チャート紙 (SF) | 実費 |

ESCA

| | |
|-----------|----------------------------|
| 測定、データ処理 | 500 円/h |
| 夜間 | 3,000 円/回 (17:00 ~ 9:00 迄) |
| センター休業日 | 4,000 円/回 (24 時間以内) |
| フロッピーディスク | 1,000 円/枚 |
| 記録紙 | 実費 |

MS

QP-1000

| | | | |
|----------------------------|---------|----------------------------|-----------|
| 本人測定 | | 依頼測定 | |
| DI/EI, DI/CI, GC/EI, GC/CI | 800 円/h | DI/EI, DI/CI, GC/EI, GC/CI | 5,000 円/h |

9020-DF

| | | | |
|--|---------|--|-----------|
| 本人測定 | | 依頼測定 | |
| DI/EI, DI/CI, GC/EI, GC/CI DI/FD, DI/FAB, ML, NEG, LK, MK | 800 円/h | DI/EI, DI/CI, GC/EI, GC/CI DI/FD, DI/FAB, ML, NEG, LK, MK | 6,000 円/h |

QP-1000, 9020-DF 共通

| | |
|-----------------------------|----------------------------|
| PAC サンプルポット フロッピーディスク | 200 円/h 実費 1,000 円/枚 |
|-----------------------------|----------------------------|

GCmate

| | |
|----|-----------|
| 測定 | 1,000 円/h |
|----|-----------|

FT-NMR

| | 500MHz | 400MHz | 200MHz | |
|--------------|---------|---------|---------|-----------------|
| 測定 | 500 円 | 400 円 | 200 円 | 1 時間当たり |
| 夜間 | 3,000 円 | 2,000 円 | 1,000 円 | 20:00 ~ 9:00 迄 |
| センター休業日 | 4,000 円 | 3,000 円 | 2,000 円 | 24 時間以内 |
| チャート紙 | 10 円 | 10 円 | 10 円 | 1 枚当たり |
| 固体ロータキャップセット | | 3,000 円 | | 1 個、8 時間以内のレンタル |
| ナノサンプルチューブ | | 1,000 円 | | 1 個、8 時間以内のレンタル |

ICP

使用時間には、測定前の予備点灯時間も含める。

| | |
|----------------|-------------|
| 測定 | 2,000 円/h |
| マイクロウェーブ試料分解装置 | 500 円/h |
| 純水 | 100 円/250ml |

SPM

| | |
|----------|----------------------------|
| 測定、データ処理 | 300 円/h |
| 夜間 | 2,000 円/回 (17:00 ~ 9:00 迄) |
| センター休業日 | 3,000 円/回 (24 時間以内) |
| カンチレバー | 実費 |

時間分解蛍光光度計

| | |
|------------|----------------------------|
| 測定 | 300 円/h |
| 夜間 | 2,000 円/回 (17:00 ~ 9:00 迄) |
| センター休業日 | 3,000 円/回 (24 時間以内) |
| 溶液用光学セル、色素 | 実費 |

IR

IR-ATR 測定については、実験回数によっては ATR クリスタル材購入経費またはその一部を利用者に負担していただくことがある。

| | |
|---------|----------------------------|
| FT-IR | 300 円/h |
| 夜間 | 2,000 円/回 (17:00 ~ 9:00 迄) |
| センター休業日 | 3,000 円/回 (24 時間以内) |

超高速現象解析システム

| | |
|-----------|------------------------------|
| 超高速カメラ | 1,000 円/日、5,000 円/週 |
| フィルム | 実費 |
| 高速度ビデオ | 1,000 円/日、5,000 円/週 |
| 光増幅光学装置 | 1,000 円/日、5,000 円/週 |
| パルスジェネレータ | 500 円/日、2,500 円/週 |
| 銅蒸気レーザ | 400 円/h、1,000 円/日、10,000 円/月 |
| 銅蒸気レーザ貸出し | 1,000 円/日、5,000 円/週 |
| サーモカメラ | 1,000 円/日、5,000 円/週 |

上記のシステムを組み合わせる場合は1日2,000円または1週間10,000円の安い方を上限とする。

スキャナー・ピクトログラフィー

| | |
|--------------------|---------|
| スキャナー・ピクトログラフィー | 100 円/h |
| ピクトログラフィー受像紙 A 3 | 600 円/枚 |
| ピクトログラフィー受像紙 A 4 | 300 円/枚 |
| ピクトログラフィーOHP用紙 A 3 | 800 円/枚 |
| ピクトログラフィーOHP用紙 A 4 | 400 円/枚 |

UV

| | |
|----|---------|
| 測定 | 300 円/h |
|----|---------|

有機微量元素分析装置

検体数には、捨焼き・標準試料の数も含める。

| | |
|------------------------|------------------|
| 測定 セラミック・ト、白金・ト、錫箔他 | 500 円/1 検体 実費 |
|------------------------|------------------|

別表3 平成 年度 岐阜大学機器分析センター機器利用申請書
 岐阜大学機器分析センター長 殿

下記の通り機器分析センター機器を利用したいので、岐阜大学機器分析センター利用規則を遵守し、申請します。

記

| | | | | | | | |
|-------------------|---------------------|---|----|-------------|--------|------|--|
| 利用機器 (何れか一つ囲む) | | FT-NMR(200・400・500MHz)、GC/MS(QP-1000・9020-DF・GCrate)、TEM・SEM、EDX ESCA、CD、SF、ICP、FT-IR、UV、加パビデオ、蛍光寿命、AFM、元素分析 | | | | | |
| 申請者 | 学部名等 | | | | 学科講座名等 | | |
| | 官職・身分 | ふりがな 氏名 <small>官職・身別にアイウエオ順</small> | 内線 | 講習会 受講年度 | 研究課題等 | 課題番号 | |
| | | | | | | | |
| | | | | | | | |
| | | | | | | | |
| | | | | | | | |
| | | | | | | | |
| | | | | | | | |
| | | | | | | | |
| | | | | | | | |
| | | | | | | | |
| | | | | | | | |
| | | | | | | | |
| 利用期間 | 平成 年 月 日 ~ 平成 年 月 日 | | | | | | |
| | 学部名等 | 学科・講座名等 | 官職 | 氏名 | | | |
| 指導教官 | | | | 印 | | | |
| 経費負担 責任者 | | | | 印 | | | |
| 備考 | | | | | | | |

注：利用機器毎に申請してください。
 上記の申請を承認します。
 なお、本研究に関して発表した論文には使用した機器分析センターの機器名を明記することとし、論文別刷り1部をセンターに提出してください。
 平成 年 月 日

岐阜大学機器分析センター長 大橋 英雄 印

10. 機器の利用状況

超伝導高分解能フーリエ変換核磁気共鳴装置

納入年月日 平成8年3月28日

| 年度 | 区 分 | 教育学部 | 地域科学部 | 医学部 | 附属病院 | 工学部 | 農学部 | 大学院連合農学研究科 | 機器分析センター | 計 |
|----|----------|-------|-------|-------|------|-------|-------|------------|----------|--------|
| 9 | 延使用人数(人) | 724 | 0 | 70 | 0 | 641 | 1,374 | | 0 | 2,809 |
| | 延使用時間(H) | 641 | 0 | 3,635 | 0 | 1,084 | 4,522 | | 0 | 9,882 |
| 10 | 延使用人数(人) | 2,738 | 0 | 142 | 0 | 740 | 4,192 | | 0 | 7,812 |
| | 延使用時間(H) | 940 | 0 | 2,272 | 0 | 964 | 2,396 | | 0 | 6,572 |
| 11 | 延使用人数(人) | 778 | 0 | 184 | 0 | 608 | 3,901 | 2 | 2 | 5,475 |
| | 延使用時間(H) | 676 | 0 | 940 | 0 | 1,289 | 2,814 | 2 | 3 | 5,724 |
| 12 | 延使用人数(人) | 2,997 | 0 | 25 | 0 | 711 | 4,656 | 0 | 0 | 8,389 |
| | 延使用時間(H) | 1,061 | 0 | 555 | 0 | 1,396 | 3,485 | 0 | 0 | 6,497 |
| 13 | 延使用人数(人) | 3,174 | 0 | 40 | 0 | 2,218 | 5,915 | 0 | 0 | 11,347 |
| | 延使用時間(H) | 1,048 | 0 | 748 | 0 | 1,837 | 5,050 | 0 | 0 | 8,683 |

- 1 質量分析装置

納入年月日 昭和63年3月11日

| 年度 | 区 分 | 教育学部 | 地域科学部 | 医学部 | 附属病院 | 工学部 | 農学部 | 大学院連合農学研究科 | 機器分析センター | 計 |
|----|----------|------|-------|-----|------|-------|-----|------------|----------|-------|
| 9 | 延使用人数(人) | 70 | 0 | 0 | 0 | 371 | 30 | | 0 | 471 |
| | 延使用時間(H) | 85 | 0 | 0 | 0 | 453 | 60 | | 0 | 598 |
| 10 | 延使用人数(人) | 593 | 0 | 0 | 0 | 993 | 138 | | 26 | 1,750 |
| | 延使用時間(H) | 133 | 0 | 0 | 0 | 399 | 128 | | 13 | 673 |
| 11 | 延使用人数(人) | 516 | 0 | 0 | 0 | 1,355 | 146 | 0 | 43 | 2,060 |
| | 延使用時間(H) | 78 | 0 | 0 | 0 | 556 | 77 | 0 | 25 | 736 |
| 12 | 延使用人数(人) | 374 | 0 | 0 | 0 | 787 | 172 | 0 | 0 | 1,333 |
| | 延使用時間(H) | 127 | 0 | 0 | 0 | 464 | 117 | 0 | 0 | 708 |
| 13 | 延使用人数(人) | 203 | 0 | 0 | 0 | 649 | 75 | 0 | 0 | 927 |
| | 延使用時間(H) | 70 | 0 | 0 | 0 | 348 | 60 | 0 | 0 | 478 |

- 2 質量分析装置

納入年月日 平成13年2月28日

| 年度 | 区 分 | 教育学部 | 地域科学部 | 医学部 | 附属病院 | 工学部 | 農学部 | 大学院連合農学研究科 | 機器分析センター | 計 |
|----|----------|------|-------|-----|------|-----|-----|------------|----------|-----|
| 13 | 延使用人数(人) | 164 | 0 | 0 | 0 | 104 | 100 | 0 | 0 | 368 |
| | 延使用時間(H) | 35 | 0 | 0 | 0 | 148 | 76 | 0 | 0 | 259 |

電子顕微鏡

納入年月日 平成6年3月23日

| 年度 | 区 分 | 教育学部 | 地域科学部 | 医学部 | 附属病院 | 工学部 | 農学部 | 大学院連合農学研究科 | 機器分析センター | 計 |
|----|----------|------|-------|-----|------|-----|-----|------------|----------|-------|
| 9 | 延使用人数(人) | 9 | 0 | 1 | 0 | 131 | 241 | | 0 | 382 |
| | 延使用時間(H) | 42 | 0 | 2 | 0 | 701 | 669 | | 0 | 1,414 |
| 10 | 延使用人数(人) | 160 | 0 | 22 | 0 | 243 | 574 | | 0 | 999 |
| | 延使用時間(H) | 89 | 0 | 393 | 0 | 321 | 596 | | 0 | 1,399 |
| 11 | 延使用人数(人) | 130 | 0 | 1 | 0 | 195 | 369 | 7 | 0 | 702 |
| | 延使用時間(H) | 189 | 0 | 2 | 0 | 323 | 255 | 10 | 0 | 779 |
| 12 | 延使用人数(人) | 193 | 0 | 1 | 0 | 233 | 424 | 0 | 0 | 851 |
| | 延使用時間(H) | 142 | 0 | 2 | 0 | 472 | 493 | 0 | 0 | 1,109 |
| 13 | 延使用人数(人) | 118 | 0 | 0 | 0 | 244 | 181 | 0 | 0 | 543 |
| | 延使用時間(H) | 134 | 0 | 0 | 0 | 376 | 352 | 0 | 0 | 862 |

X線マイクロアナライザ -

納入年月日 昭和61年3月20日

| 年度 | 区 分 | 教育学部 | 地域科学部 | 医学部 | 附属病院 | 工学部 | 農学部 | 大学院連合農学研究科 | 機器分析センター | 計 |
|----|----------|------|-------|-----|------|-----|-----|------------|----------|-----|
| 9 | 延使用人数(人) | 2 | 0 | 0 | 0 | 6 | 7 | | 0 | 15 |
| | 延使用時間(H) | 2 | 0 | 0 | 0 | 6 | 7 | | 0 | 15 |
| 10 | 延使用人数(人) | 107 | 0 | 0 | 0 | 10 | 2 | | 0 | 119 |
| | 延使用時間(H) | 26 | 0 | 0 | 0 | 3 | 4 | | 0 | 33 |
| 11 | 延使用人数(人) | 100 | 0 | 0 | 0 | 4 | 0 | 0 | 0 | 104 |
| | 延使用時間(H) | 158 | 0 | 0 | 0 | 9 | 0 | 0 | 0 | 167 |
| 12 | 延使用人数(人) | 172 | 0 | 0 | 0 | 4 | 0 | 0 | 0 | 176 |
| | 延使用時間(H) | 123 | 0 | 0 | 0 | 10 | 0 | 0 | 0 | 133 |
| 13 | 延使用人数(人) | 117 | 0 | 0 | 0 | 5 | 1 | 0 | 0 | 123 |
| | 延使用時間(H) | 129 | 0 | 0 | 0 | 5 | 1 | 0 | 0 | 135 |

複合型表面分析装置

納入年月日 昭和62年11月25日

| 年度 | 区 分 | 教育学部 | 地域科学部 | 医学部 | 附属病院 | 工学部 | 農学部 | 大学院連合農学研究科 | 機器分析センター | 計 |
|----|----------|------|-------|-----|------|-------|-----|------------|----------|-------|
| 9 | 延使用人数(人) | 12 | 0 | 0 | 0 | 601 | 60 | | 0 | 673 |
| | 延使用時間(H) | 24 | 0 | 0 | 0 | 1,201 | 119 | | 0 | 1,344 |
| 10 | 延使用人数(人) | 14 | 0 | 0 | 0 | 551 | 2 | | 2 | 569 |
| | 延使用時間(H) | 69 | 0 | 0 | 0 | 940 | 8 | | 4 | 1,021 |
| 11 | 延使用人数(人) | 16 | 0 | 0 | 0 | 522 | 47 | 0 | 0 | 585 |
| | 延使用時間(H) | 61 | 0 | 0 | 0 | 1,397 | 188 | 0 | 0 | 1,646 |
| 12 | 延使用人数(人) | 27 | 0 | 0 | 0 | 547 | 3 | 0 | 0 | 577 |
| | 延使用時間(H) | 74 | 0 | 0 | 0 | 1,326 | 12 | 0 | 0 | 1,412 |
| 13 | 延使用人数(人) | 20 | 0 | 0 | 0 | 794 | 0 | 0 | 0 | 814 |
| | 延使用時間(H) | 89 | 0 | 0 | 0 | 2,453 | 0 | 0 | 0 | 2,542 |

生体分子高次構造解析システム

納入年月日 昭和61年12月20日

| 年度 | 区 分 | 教育学部 | 地域科学部 | 医学部 | 附属病院 | 工学部 | 農学部 | 大学院連 合農学研 究 科 | 機器分 析センター | 計 |
|----|----------|------|-------|-----|------|-----|-----|---------------------|--------------|-----|
| 9 | 延使用人数(人) | 0 | 0 | 0 | 12 | 458 | 150 | | 0 | 620 |
| | 延使用時間(H) | 0 | 0 | 0 | 6 | 229 | 75 | | 0 | 310 |
| 10 | 延使用人数(人) | 0 | 0 | 0 | 0 | 424 | 35 | | 0 | 459 |
| | 延使用時間(H) | 0 | 0 | 0 | 0 | 127 | 43 | | 0 | 170 |
| 11 | 延使用人数(人) | 0 | 0 | 0 | 0 | 331 | 132 | 0 | 0 | 463 |
| | 延使用時間(H) | 0 | 0 | 0 | 0 | 151 | 124 | 0 | 0 | 275 |
| 12 | 延使用人数(人) | 9 | 0 | 0 | 0 | 550 | 70 | 0 | 0 | 629 |
| | 延使用時間(H) | 18 | 0 | 0 | 0 | 226 | 40 | 0 | 0 | 284 |
| 13 | 延使用人数(人) | 0 | 0 | 3 | 0 | 296 | 11 | 0 | 13 | 323 |
| | 延使用時間(H) | 0 | 0 | 4 | 0 | 167 | 7 | 0 | 6 | 184 |

超高速現象解析システム

納入年月日 平成11年3月19日

| 年度 | 区 分 | 教育学部 | 地域科学部 | 医学部 | 附属病院 | 工学部 | 農学部 | 大学院連 合農学研 究 科 | 機器分 析センター | 計 |
|----|----------|------|-------|-----|------|-------|-----|---------------------|--------------|-------|
| 11 | 延使用人数(人) | 0 | 0 | 0 | 0 | 158 | 27 | 0 | 0 | 185 |
| | 延使用時間(H) | 0 | 0 | 0 | 0 | 3,685 | 648 | 0 | 0 | 4,333 |
| 12 | 延使用人数(人) | 0 | 0 | 0 | 0 | 258 | 19 | 0 | 0 | 277 |
| | 延使用時間(H) | 0 | 0 | 0 | 0 | 6,104 | 456 | 0 | 0 | 6,560 |
| 13 | 延使用人数(人) | 0 | 0 | 0 | 0 | 165 | 0 | 0 | 1 | 166 |
| | 延使用時間(H) | 0 | 0 | 0 | 0 | 3,977 | 0 | 0 | 24 | 4,001 |

時間分解蛍光光度計

納入年月日 平成11年3月19日

| 年度 | 区 分 | 教育学部 | 地域科学部 | 医学部 | 附属病院 | 工学部 | 農学部 | 大学院連 合農学研 究 科 | 機器分 析センター | 計 |
|----|----------|------|-------|-----|------|-----|-----|---------------------|--------------|-----|
| 11 | 延使用人数(人) | 0 | 0 | 0 | 0 | 326 | 0 | 0 | 0 | 326 |
| | 延使用時間(H) | 0 | 0 | 0 | 0 | 489 | 0 | 0 | 0 | 489 |
| 12 | 延使用人数(人) | 0 | 0 | 0 | 0 | 58 | 0 | 0 | 0 | 58 |
| | 延使用時間(H) | 0 | 0 | 0 | 0 | 145 | 0 | 0 | 0 | 145 |
| 13 | 延使用人数(人) | 0 | 0 | 0 | 0 | 62 | 0 | 0 | 0 | 62 |
| | 延使用時間(H) | 0 | 0 | 0 | 0 | 159 | 0 | 0 | 0 | 159 |

走査型プローブ顕微鏡システム

納入年月日 平成10年12月18日

| 年度 | 区 分 | 教育学部 | 地域科学部 | 医学部 | 附属病院 | 工学部 | 農学部 | 大学院連合農学研究科 | 機器分析センター | 計 |
|----|----------|------|-------|-----|------|-------|-----|------------|----------|-------|
| 11 | 延使用人数(人) | 0 | 0 | 0 | 0 | 258 | 0 | 0 | 0 | 258 |
| | 延使用時間(H) | 0 | 0 | 0 | 0 | 739 | 0 | 0 | 0 | 739 |
| 12 | 延使用人数(人) | 24 | 0 | 0 | 0 | 786 | 1 | 0 | 0 | 811 |
| | 延使用時間(H) | 56 | 0 | 0 | 0 | 1,387 | 1 | 0 | 0 | 1,444 |
| 13 | 延使用人数(人) | 187 | 0 | 0 | 0 | 582 | 0 | 0 | 0 | 769 |
| | 延使用時間(H) | 363 | 0 | 0 | 0 | 1,593 | 0 | 0 | 0 | 1,956 |

誘導結合プラズマ発光分析装置

納入年月日 平成8年2月29日

| 年度 | 区 分 | 教育学部 | 地域科学部 | 医学部 | 附属病院 | 工学部 | 農学部 | 大学院連合農学研究科 | 機器分析センター | 計 |
|----|----------|------|-------|-----|------|-------|-------|------------|----------|-------|
| 9 | 延使用人数(人) | 0 | 0 | 0 | 0 | 100 | 48 | | 0 | 148 |
| | 延使用時間(H) | 0 | 0 | 0 | 0 | 290 | 172 | | 0 | 462 |
| 10 | 延使用人数(人) | 0 | 0 | 0 | 0 | 1,100 | 317 | | 0 | 1,417 |
| | 延使用時間(H) | 0 | 0 | 0 | 0 | 238 | 59 | | 0 | 297 |
| 11 | 延使用人数(人) | 0 | 0 | 0 | 0 | 737 | 1,144 | 0 | 0 | 1,881 |
| | 延使用時間(H) | 0 | 0 | 0 | 0 | 244 | 79 | 0 | 0 | 323 |
| 12 | 延使用人数(人) | 0 | 0 | 0 | 0 | 526 | 107 | 0 | 0 | 633 |
| | 延使用時間(H) | 0 | 0 | 0 | 0 | 134 | 31 | 0 | 0 | 165 |
| 13 | 延使用人数(人) | 0 | 0 | 0 | 0 | 1,238 | 0 | 0 | 0 | 1,238 |
| | 延使用時間(H) | 0 | 0 | 0 | 0 | 266 | 0 | 0 | 0 | 266 |

フ・リエ変換赤外分光光度計

納入年月日 平成5年3月10日

| 年度 | 区 分 | 教育学部 | 地域科学部 | 医学部 | 附属病院 | 工学部 | 農学部 | 大学院連合農学研究科 | 機器分析センター | 計 |
|----|----------|------|-------|-----|------|-------|-----|------------|----------|-------|
| 9 | 延使用人数(人) | 4 | 0 | 0 | 0 | 22 | 108 | | 0 | 134 |
| | 延使用時間(H) | 6 | 0 | 0 | 0 | 18 | 154 | | 0 | 178 |
| 10 | 延使用人数(人) | 105 | 0 | 10 | 0 | 420 | 155 | | 0 | 690 |
| | 延使用時間(H) | 61 | 0 | 15 | 0 | 1,115 | 64 | | 0 | 1,255 |
| 11 | 延使用人数(人) | 267 | 0 | 36 | 0 | 294 | 58 | 1 | 0 | 656 |
| | 延使用時間(H) | 230 | 0 | 96 | 0 | 2,103 | 38 | 2 | 0 | 2,469 |
| 12 | 延使用人数(人) | 122 | 0 | 280 | 0 | 369 | 172 | 0 | 8 | 951 |
| | 延使用時間(H) | 111 | 0 | 241 | 0 | 1,174 | 109 | 0 | 39 | 1,674 |
| 13 | 延使用人数(人) | 235 | 0 | 137 | 0 | 314 | 401 | 0 | 10 | 1,097 |
| | 延使用時間(H) | 134 | 0 | 63 | 0 | 416 | 249 | 0 | 35 | 897 |

紫外可視分光光度計

納入年月日 平成10年3月9日

| 年度 | 区 分 | 教育学部 | 地域科学部 | 医学部 | 附属病院 | 工学部 | 農学部 | 大学院連合農学研究科 | 機器分析センター | 計 |
|----|----------|------|-------|-----|------|-------|-----|------------|----------|-------|
| 10 | 延使用人数(人) | 1 | 0 | 0 | 0 | 1,324 | 0 | | 0 | 1,325 |
| | 延使用時間(H) | 1 | 0 | 0 | 0 | 231 | 0 | | 0 | 232 |
| 11 | 延使用人数(人) | 2 | 0 | 3 | 0 | 1,636 | 31 | 0 | 0 | 1,672 |
| | 延使用時間(H) | 2 | 0 | 3 | 0 | 453 | 50 | 0 | 0 | 508 |
| 12 | 延使用人数(人) | 60 | 0 | 4 | 0 | 2,063 | 14 | 0 | 0 | 2,141 |
| | 延使用時間(H) | 20 | 0 | 7 | 0 | 514 | 19 | 0 | 0 | 560 |
| 13 | 延使用人数(人) | 170 | 0 | 0 | 0 | 2,319 | 6 | 0 | 80 | 2,575 |
| | 延使用時間(H) | 38 | 0 | 0 | 0 | 489 | 3 | 0 | 7 | 537 |

有機微量元素分析装置

納入年月日 平成13年3月23日

| 年度 | 区 分 | 教育学部 | 地域科学部 | 医学部 | 附属病院 | 工学部 | 農学部 | 大学院連合農学研究科 | 機器分析センター | 計 |
|----|----------|------|-------|-----|------|-----|-----|------------|----------|-----|
| 13 | 延使用人数(人) | 241 | 0 | 0 | 0 | 468 | 65 | 0 | 0 | 774 |
| | 延使用時間(H) | 87 | 0 | 0 | 0 | 263 | 19 | 0 | 0 | 369 |

1 1 . 利用者研究論文一覧 (2 0 0 0 年)

(順不同)

1. S. Kutsumizu, H. Kobayashi, N. Nakamura, T. Ichikawa, S. Yano, and S. Nojima
X-ray Characterization of Two Cubic Phases and a Structured Liquid
Phase of 4'-*n*-Alkoxy-3'-nitrobiphenyl-4-carboxylic Acids(ANBC-*n*)
Mol. Cryst. and Liq. Cryst., **347**, 239-248(2000) (MS,IR)
2. S. Kato, T. Kanda, H. Sasaki, K. Yamada, and H. Mifune
Tellurium Isologues of Carbamic Acid Derivatives
Reviews on Heteroatom Chemistry, **22**, 79-100(2000) (MS)
3. M. Yamaga, T. Imai, K. Shimamura, T. Fukuda, and M. Honda
Optical Spectroscopy of Ce³⁺ in BaLiF₃
J. Phys.: Condens. Matter, **12**, 3431-3439(2000) (NAES)
4. E. Tanahashi, K. Fukunaga, Y. Ozawa, T. Toyoda, H. Ishida, and M. Kiso
Synthesis of Sialyl- (2 3)-neolactotetraose Derivatives Containing
Different Sialic Acids: Molecular Probes for Elucidation of Substrate
Specificity of Human 1,3-Fucosyltransferases
J. Carbohydrate Chemistry, **19**(6), 747-768(2000) (NMR)
5. 櫻井 宏紀
不妊虫放飼法によるゾウムシ類の根絶 (4) 不妊虫の生殖生理
植物防疫, **54**(11), 24-26(2000) (TEM)
6. K. Imagawa, K. Shimakawa, and A. Kondo
Effect of Hole Accumulation on Photodegradation in a-Si:H
Journal of Non-Crystalline Solids, **266-269**, 428-431(2000)
(ESCA,AFM)
7. K. Shibagaki, S. Motojima, and M. Hashimoto
Stability of Oxygen-containing Surface Functional Groups and ESR
Parameters of Carbon Microcoils
Material Technology, **18**(10), 400-405(2000) (ESCA)

8. 三輪 精博, 後藤 清和, 林 丈樹
インペラ式撈り機内における粒の運動について
農業機械学会, **88**, 93-94(2000) (カメラ)
9. N. Otsubo, H. Ishida, and M. Kiso
The First, Highly Efficient Synthesis of Spacer-armed *O*-glycans on
GlyCAM-1 and PSGL-1: the Counter-receptors for L- and P-selectin
Tetrahedron Letters, **41**, 3879-3882(2000) (NMR)
10. K. Shibagaki and S. Motojima
Surface Properties of Carbon Micro-coils Oxidized by a Low Concentration
of Oxygen Gas
Carbon, **38**, 2087-2093(2000) (ESCA)
11. R. Bandyopadhyay, Y. Kubota, N. Sugimoto, Y. Fukushima, and Y. Sugi
Erratum to: Synthesis of Borosilicate Zeolites by the Dry Gel Conversion
Method and Their Characterization [Microporous and Mesoporous
Materials 32(1999) 81-91]
Microporous and Mesoporous Materials, **34**, 347(2000) (NMR)
12. N. Tajima, T. Hayashi, and S. Nakatsuka
Structures of Dimers and Trimers of 1-Trimethylacetylindole Produced in
Presence of Aluminum Chloride
Tetrahedron Letters, **41**, 1059-1062(2000) (MS,NMR)
13. 箕浦 秀樹, 杉浦 隆
ナノハニカム構造を有する酸化チタン表面の創製
表面, **38**(6), 33(297)-41(305)(2000) (TEM,AFM)
14. H. Amekura, N. Kishimoto, K. Kono, and A. Kondo
Persistent Excited Conductivity and the Threshold Fluence in a-Si:H under
17 MeV Proton Irradiation
Journal of Non-Crystalline Solids, **266-269**, 444-449(2000)
(ESCA,AFM)

15. A. Ganjoo, Y. Ikeda, and K. Shimakawa
In Situ Measurements of Photo-induced Volume Changes in Amorphous Chalcogenide Films
Journal of Non-Crystalline Solids, **266-269**, 919-923(2000)
(ESCA,AFM)
16. M. Yamaga, T. Imai, and N. Kodama
Optical Properties of Two Ce³⁺-site Centers in BaMgF₄:Ce³⁺ Crystals
Journal of Luminescence, **87-89**, 992-994(2000) (NAES)
17. K. Fukunaga, K. Shinoda, H. Ishida, and M. Kiso
Systematic Synthesis of Sulfated Sialyl- β -(2 \rightarrow 3)-neolactotetraose Derivatives and Their Acceptor Specificity for an α -(1 \rightarrow 3)-Fucosyltransferase (Fuc-TVII) Involved in the Biosynthesis of L-selectin Ligand
Carbohydrate Research, **328**, 85-94(2000) (NMR)
18. S. Kutsumizu, T. Ichikawa, M. Yamada, S. Nojima, and S. Yano
Phase Transitions of 4'-n-Hexacosyloxy-3'-nitrobiphenyl-4-carboxylic Acid (ANBC-26): Two Types of Thermotropic Cubic Phases
J. Phys. Chem. B, **104**, 10196-10205(2000) (MS,IR)
19. K. Funabiki, Y. Fukushima, M. Matsui, and K. Shibata
Simple and Efficient Generation of α -Fluoromalonaldehyde from Fluorinated Enol Sulfonate and Its Reaction with Acyl Chlorides Leading to (Z)- α -Acyloxy- α -fluoroacrylaldehydes
J. Org. Chem., **65**, 606-609(2000) (NMR,MS)
20. N. Tajima and S. Nakatsuka
Reactivity of Indole as an Electrophile and Its Application for the Synthesis of 2-Phenylindole and 3-Phenylindole
Heterocyclic Communications, **6**(1), 59-62(2000) (NMR)

21. K. Moriya, F. Harada, S. Yano, and S. Kagabu
The Synthesis and Liquid Crystalline Behaviour of
2-(4-*n*-Alkoxyphenyl)-5-methylpyridines
Liquid Crystals, **27**(12), 1647-1651(2000) (NMR,MS)
22. S. I. Cho, M. Koketsu, H. Ishihara, M. Matsushita, A. C. Nairn, H. Fukazawa,
and Y. Uehara
Novel Compounds, '1,3-Selenazine Derivatives' as Specific Inhibitors of
Eukaryotic Elongation Factor-2 Kinase
Biochimica et Biophysica Acta, **1475**, 207-215(2000) (MS,NMR)
23. Y. Matsubara and M. Yoshimatsu
A New α -Seleno- or Nonselenoperfluoroacyl Olefination of Aldehydes and
Ketones Using α -Ethoxy- β -perfluoroalkyl Vinylic Selenides
J. Org. Chem., **65**(14), 4456-4459(2000) (MS,NMR)
24. U. Hubl, H. Ishida, M. Kiso, A. Hasegawa, and R. Schauer
Studies on the Specificity and Sensitivity of the Influenza C Virus Binding
Assay for 9-*O*-Acetylated Sialic Acids and Its Application to Human
Melanomas
J. Biochem, **127**, 1021-1031(2000) (NMR)
25. Y. Suzuki, T. Ito, T. Suzuki, R E. Holland, Jr., T M. Chambers, M. Kiso, H. Ishida,
and Y. Kawaoka
Sialic Acid Species as a Determinant of the Host Range of Influenza A
Viruses
J. Virol., **74**(24), 11825-11831(2000) (NMR)
26. R. Bandyopadhyay, Y. Kubota, M. Ogawa, N. Sugimoto, Y. Fukushima,
and Y. Sugi
Synthesis of [Al]-SSZ-31 by Dry-Gel Conversion (DGC) Method
Chemistry Letters, 300-301(2000) (NMR)

27. T. Okajima, H. Chen, H. Ito, M. Kiso, T. Tai, K. Furukawa, T. Urano,
and K. Furukawa
Molecular Cloning and Expression of Mouse GD1 /GT1a /GQ1b
Synthase (ST6GalNAc VI) Gene
J. Bio. Chem., **275**(10), 6717-6723(2000) (NMR)
28. A. Ganjoo, K. Shimakawa, and H. Kamiya
Percolative Growth of Photodarkening in Amorphous As₂S₃ Films
Rapid Communications, **62**(22), 601-604(2000) (ESCA,AFM)
29. R. Yamauchi, Y. Hara, H. Murase, and K. Kato
Analysis of the Addition Products of α -Tocopherol with
Phosphatidylcholine-peroxyl Radicals by High-performance Liquid
Chromatography with Chemiluminescent Detection
Lipids, **35**(12), 1405-1410(2000) (NMR,MS)
30. R. Yamauchi, K. Aizawa, T. Inakuma, and K. Kato
Analysis of Molecular Species of Glycolipids in Fruit Pastes of Red Bell
Pepper (*Capsicum Annuum* L.) by High-performance Liquid
Chromatography-mass Spectrometry
J. Agric. Food Chem., **49**(2), 622-627(2000) (NMR,MS)
31. M. Yoshimatsu and S. Kinoshita
Direct Lithiation and Alkylation of Trifluoromethyl Enol Ethers Having
a β -Sulfur Substituent
Chem. Pharm. Bull., **48**(1), 145-147(2000) (NMR,MS,IR)
32. M. Yoshimatsu and M. Hibino
First Synthesis of a β -Trifluoromethyl Allenol Ether *via* the Julia-Lythgoe
Process
Chem. Pharm. Bull., **48**(9), 1395-1398(2000) (NMR,MS,IR)
33. R. Yoshiie, M. Kawaguchi, M. Nishimura, and H. Moritomi
Experimental Analysis of Heavy Metal Emission in Melting Treatment of
Incineration Ash
J. Chemical Engineering of Japan, **33**(3), 551-554(2000) (ICP)

34. H. Ishida and M. Kiso
Synthetic Study on Neural Siglecs Ligands: Synthetic Synthesis of
-Series Polysialogangliosides and Their Analogues
J. Synth. Org. Chem. Jpn., **58**(11), 1108-1113(2000) (NMR)
35. N. Yasuda, H. Ohwa, D. Hasegawa, K. Hayashi, Y. Hosono, Y. Yamashita,
M. Iwata and Y. Ishibashi
Temperature Dependence of Piezoelectric Properties of a High Curie
Temperature $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ Binary System Single Crystal near a
Morphotropic Phase Boundary
Jpn. J. Appl. Phys., **39**, 5586-5588(2000) (SEM)
36. N. Yasuda, H. Ohwa, M. Kume, and Y. Yamashita
Pieoelectric Properties of a High Curie Temperature
 $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ Binary System Single Crystal near a Morphotropic
Phase Boundary
Jpn. J. Appl. Phys., **39**, L66-L68(2000) (SEM)
37. M. Matsui, Y. Ogawa, A. Sakao, K. Funabiki, H. Muramatsu, and K. Shibata
2-Oxopyridine-metal Complex Dyes
J. Jpn. Soc. Colour Mater., **73**(3), 120-123(2000) (MS,NMR)
38. T. Yoshida, K. Terada, D. Schlettwein, T. Oekermann, T. Sugiura, and H. Minoura
Electrochemical Self-assembly of Nanoporous ZnO/Eosin Y Thin Films and
Their Sensitized Photoelectrochemical Performance
Adv. Mater., **16**(12), 1214-1217(2000) (TEM)
39. 桜井 宏紀, 村上 善紀, 内村 晴子, 小濱 継男, 照屋 匡
イモゾウムシの精子形成過程とガンマ線照射による不妊化機構に関する研究
岐大農研報, **65**, 5-12(2000) (TEM)
40. 桜井 宏紀, 村上 善紀, 小濱 継男, 照屋 匡
ガンマ線照射によるイモゾウムシ雌の不妊化機構に関する研究
岐大農研報, **65**, 13-20(2000) (TEM)

41. Y. Ohya, T. Manabe, A. Hirose, T. Ban, and Y. Takahashi
Gas Sensing Properties of Porous Insulator/Oxide Semiconductor
Multi-layered Films
Transactions of the Materials Research Society of Japan,
25(4), 1207-1210(2000) (TEM)
42. T. Ishikawa, M. Takagi, M. Kanou, S. Kawai, and H. Ohashi
Radical-capturing Reaction of 5,7,3',4'-Tetramethylquercetin with the AIBN
Radical Initiator
Biosci. Biotechnol. Biochem., **64**(1), 173-177(2000) (NMR)
43. T. Murai and S. Kato
Selenocarbonyls
Topics in Current Chemistry, **208**, 178-199(2000) (NMR,MS)
44. T. Murai, T. Kamoto, and S. Kato
The First Example of Ammonium Selenothioates: Isolation and
Characterization
J. Am. Chem. Soc., **122**, 9850-9851(2000) (NMR,MS)
45. V. Forge, M. Hoshino, K. Kuwata, M. Arai, K. Kuwajima, C. A. Batt and Y. Goto
Is Folding of β -Lactoglobulin Non-hierarchical? Intermediate with
Native-like β -Sheet and Non-native β -Helix
J. Mol. Biol., **296**, 1039-1051(2000) (NMR)
46. M. Yoshimatsu and J. Murase
Organic Chemistry of Enyne Sulfones: Convenient One-pot Synthesis of
2-Ethoxy-3-ethynyl-4-methylene-2-perfluoroalkyl-3-(phenyl-
sulfonyl)tetrahydrofurans
J. Chem. Soc., Perkin Trans., **1**, 4427-4431(2000) (MS, NMR,IR)
47. 後藤 学, 山下 実, 高橋 隆博, 澤入 安彦
ハット型部材の軸方向衝撃圧潰実験
塑性加工連合講演会, 425-426(2000) (カメラ)

12. 平成13年度活動状況報告

1. 機器分析センター運営委員会

第18回機器分析センター運営委員会

平成13年 8月 2日(木)

- 議題(1)平成12年度センター経費決算について
(2)平成13年度センター経費予算配分(案)について
(3)計測機器の利用に関する申合せの一部改正について
(4)その他

第19回機器分析センター運営委員会

平成13年11月30日(金)

- 議題(1)平成15年度概算要求(特別設備費)について
(2)計測機器の利用に関する申合せの一部改正について
(3)センター員について
(4)年末年始の休業について
(5)その他

第20回機器分析センター運営委員会(持ち回り)

平成13年12月26日(水)

- 議題(1)仕様策定委員会委員の委嘱について

2. 機器分析センター員会議

* フーリエ変換核磁気共鳴装置

第1回フーリエ変換核磁気共鳴装置センター員会議

平成13年 4月26日(木)

- 議題(1)新センター員の紹介
(2)講習会について
(3)その他

第2回フーリエ変換核磁気共鳴装置センター員会議

平成14年 3月13日(水)

- 議題(1)センター員責任者の交替について
(2)平成14年度の講習会について
(3)その他

* 質量分析装置(9020-DF, QP-1000)

第1回質量分析装置センター員会議

平成13年 4月27日(金)

- 議題(1)運営方針について
(2)使用料金について
(3)講習会について
(4)その他

第2回質量分析装置センター員会議

平成13年 6月27日(水)

- 議題(1)GCmate の運営について
(2)その他

第3回質量分析装置センター員会議

平成13年 8月27日(月)

- 議題(1)概算要求について
(2)工学部よりMS管理換えについて
(3)その他

* 質量分析装置(GCmate)

第1回質量分析装置(GCmate)センター員会議

平成14年 3月12日(火)

- 議題(1)来年度以降の使用方法について
(2)講習会について
(3)その他

* 電子顕微鏡

第1回電子顕微鏡センター員会議

平成13年 5月 7日(月)

- 議題(1)講習会について
(2)その他

* 複合型表面分析装置

第1回複合型表面分析装置センター員会議

平成13年 5月11日(金)

- 議題(1)講習会について
(2)その他

第2回複合型表面分析装置センター員会議(持ち回り)

平成13年10月31日(水)

- 議題(1)料金改定について

* 生体分子高次構造解析システム

第1回生体分子高次構造解析システムセンター員会議

平成13年 4月26日(木)

議題(1) 講習会について

(2) その他

* 超高速現象解析システム

第1回超高速現象解析システムセンター員会議

平成13年 4月23日(月)

議題(1) 講習会について

(2) その他

* 時間分解蛍光光度計

第1回時間分解蛍光光度計センター員会議

平成13年 4月25日(水)

議題(1) 講習会について

(2) その他

* 走査型プローブ顕微鏡システム

第1回走査型プローブ顕微鏡システムセンター員会議

平成13年 5月10日(木)

議題(1) 講習会について

(2) その他

* 誘導結合プラズマ発光分析装置

第1回誘導結合プラズマ発光分析装置センター員会議

平成13年 4月27日(金)

議題(1) 講習会について

(2) その他

* 有機微量元素分析装置

第1回有機微量元素分析装置センター員会議

平成13年 5月 8日(火)

議題(1) 運営方針について

(2) 使用料金について

(3) 講習会について

(4) その他

3. 第5回国立大学機器・分析センター会議

平成13年11月14日(水)

場所: 大宮ソニックシティ ソニックシティビル

当番校: 埼玉大学

議題(1) アンケート集計結果報告

(2) 機器・分析センターの現状と将来について

(3) 分析機器の相互利用について

(4) 分析機器充実の方策について

(5) 幹事校について

(6) 次回当番校について

(7) その他

センター長大橋英雄出席

4. 東海4県国立大学機器分析センター専任教員会議

第3回: 平成13年11月 9日(金)

三重大学

専任教員金継業出席

5. センター見学

* 平成13年 6月 4日(月)

中国 東華大学紡織工程系 副主任 晏 雄教授 一行

* 平成13年 7月 4日(水)

工学部説明会施設見学

* 平成13年 8月23日(木)

中国 華僑大学応用化学系 主任 徐 金瑞教授

* 平成13年 9月17日(月)

韓国 慶北大学 李 光泌教授 一行

* 平成13年10月19日(金)

インドネシア Andalas 大学(岐阜大学協定校)

副学長 Edison Munaf 教授

* 平成13年11月15日(木)

中国 四川工業大学生物工程系主任 陳 宝琳教授 一行

* 平成14年 1月23日(水)

工学部応用精密化学外部評価委員

伊藤 康司 (愛知工業大学学監、特任教授)

加藤 忠哉 (三重大学教授、評議員、前工学部長)

竹中 裕紀 ((株)イビデン常務、技術本部長)

飯沼 宗和 (岐阜県保健環境研究所所長)

石川 昭彦 (岐阜県立岐山高等学校校長、

岐阜県高等学校理化部会長)

6. アンケート実施

第4回 平成14年 3月

結果については本号 P.2 ~ 7 に掲載

7. 各種講習会 (平成13年 4~7月, 別表 P.95)

8. 第3回岐阜大学技術研究・活動報告会

平成14年 3月 8日(金)

場所: 農学部104教室

村瀬由美子出席

9. 機器分析センター機関誌の原稿作成等

機器分析センター年報 第5号

ホームページ改訂 (<http://www.gifu-u.ac.jp>)

10. 予算要求事項

*平成15年度概算要求

1位 特別設備費

超高感度分子構造解析システム

内訳: 高精度質量分析装置 8400万円

レーザーイオン化飛行時間型質量分析装置

3200万円

2位 施設整備費

機器分析センターの建物新営

3位 特別設備費

生体分子相互作用解析システム

内訳: ストップフロー分光光度計 700万円

スーパーダイクミック光散乱光度計 2400万円

分子間相互作用解析システム 3000万円

超高感度等温適定型加力メーター 2300万円

*平成14年度研究高度化設備費要求

「高機能材料表面の解析・評価に関する研究」

内訳: 走査型電子顕微鏡 1500万円

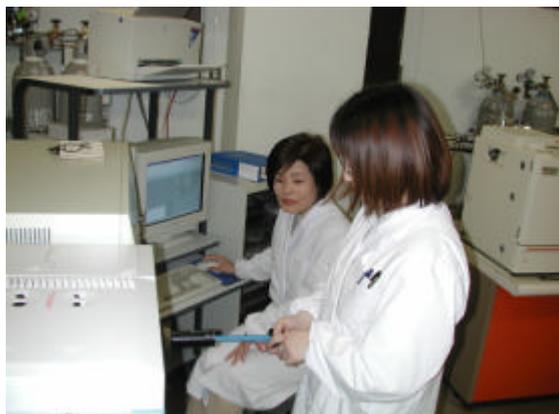
X線分析装置 1500万円

レーザーラマン分光光度計 2000万円

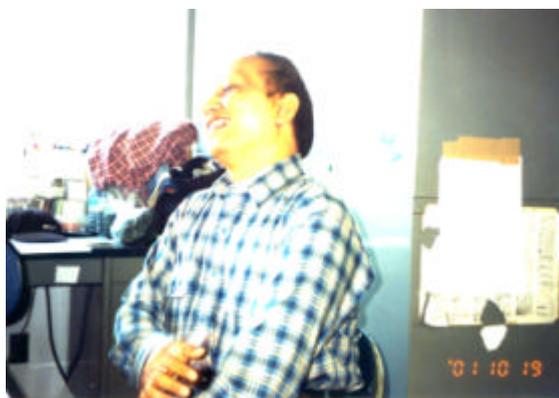
表面分析装置 2400万円

三次元ナノ空間分光顕微鏡 2400万円

スナップコーナー



日頃機器のメンテナンスをしている
村瀬さんと汲田さん



岐阜大学協定校 インドネシア
Andalas 大学副学長 Edison Munaf 教授



講習会の雰囲気



外国人研究者来訪
中国四川工業大学系 陳 宝琳 教授



共同研究者
韓国 慶北大学 李 光泌 教授 一行

別表

平成13年度 講習会受講者数

| 機械名 | 教育学部 | | | | 医学部 | | | | 工学部 | | | | 農学部 | | | | 合計 | 講師 |
|-----------------------|-------|------|-----|----|-------|------|-----|----|-------|------|-----|-----|-------|------|-----|-----|-----|---|
| | 教官・技官 | 大学院生 | 4年生 | 計 | 教官・技官 | 大学院生 | 4年生 | 計 | 教官・技官 | 大学院生 | 4年生 | 計 | 教官・技官 | 大学院生 | 4年生 | 計 | | |
| 核磁気共鳴装置 (4/9-10/25) | 人 | 人 | 人 | 人 | 人 | 人 | 人 | 人 | 人 | 人 | 人 | 人 | 人 | 人 | 人 | 人 | 人 | 希望講習者の 担当教官 |
| 200MHz | 0 | 0 | 8 | 8 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2 | 8 | 12 | 22 | 0 | 9 | 15 | 24 | 54 | |
| 400MHz 溶液 | 0 | 3 | 0 | 3 | 0 | 0 | 2 | 2 | 6 | 19 | 5 | 30 | 0 | 11 | 5 | 16 | 51 | |
| 400MHz 固体 | 0 | 0 | / | 0 | 0 | 0 | / | 0 | 1 | 2 | / | 3 | 0 | 1 | / | 1 | 4 | |
| 500MHz | 0 | 3 | / | 3 | 0 | 2 | / | 2 | 3 | 7 | / | 10 | 0 | 19 | / | 19 | 34 | |
| 計 | 0 | 6 | 8 | 14 | 0 | 2 | 2 | 4 | 12 | 36 | 17 | 65 | 0 | 40 | 20 | 60 | 143 | |
| 質量分析装置 (6/6) | | | | | | | | | | | | | | | | | | 山内 亮(農) |
| GCMS | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 4 | / | 5 | 9 | 23 | / | 32 | 2 | 5 | / | 7 | 44 | |
| 計 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 4 | / | 5 | 9 | 23 | / | 32 | 2 | 5 | / | 7 | 44 | |
| 電子顕微鏡 (5/23) | | | | | | | | | | | | | | | | | | 大矢 豊(工) 杉浦 隆(＼) 酒井洋樹(農) |
| TEM・SEM・EDX | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 9 | / | 9 | 26 | 113 | / | 139 | 1 | 23 | / | 24 | 172 | |
| 計 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 9 | / | 9 | 26 | 113 | / | 139 | 1 | 23 | / | 24 | 172 | |
| 複合型表面分析装置 (5/23) | | | | | | | | | | | | | | | | | | 紘村知之(工) 伊藤貴司(＼) 櫻田 修(＼) 吉田 司(＼) |
| ESCA | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | / | 0 | 2 | 47 | / | 49 | 0 | 3 | / | 3 | 52 | |
| 計 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | / | 0 | 2 | 47 | / | 49 | 0 | 3 | / | 3 | 52 | |
| 生体分子高次構造解析システム (5/24) | | | | | | | | | | | | | | | | | | 杉原利治(教) 下山田真(農) |
| CD | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | / | 1 | 4 | 21 | / | 25 | 1 | 2 | / | 3 | 29 | |
| SF | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | / | 1 | 3 | 20 | / | 23 | 0 | 1 | / | 1 | 25 | |
| 計 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2 | / | 2 | 7 | 41 | / | 48 | 1 | 3 | / | 4 | 54 | |
| 超高速現象解析システム (5/30) | | | | | | | | | | | | | | | | | | 高橋周平(工) |
| UHC・HV・II・TC | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2 | 1 | 0 | 3 | 0 | 0 | 0 | 0 | 3 | |
| 計 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2 | 1 | 0 | 3 | 0 | 0 | 0 | 0 | 3 | |
| 時間分解蛍光光度計 (5/17) | | | | | | | | | | | | | | | | | | 山家光男(工) 龜山啓一(＼) |
| NAES | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 8 | 13 | 22 | 0 | 0 | 0 | 0 | 22 | |
| 計 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 8 | 13 | 22 | 0 | 0 | 0 | 0 | 22 | |
| 走査型プローブ顕微鏡 (5/29) | | | | | | | | | | | | | | | | | | 杉浦 隆(工) 武野明義(＼) 石黒 亮(＼) |
| SPM | 0 | 0 | 1 | 1 | 0 | 0 | 3 | 3 | 7 | 36 | 17 | 60 | 0 | 1 | 0 | 1 | 65 | |
| 計 | 0 | 0 | 1 | 1 | 0 | 0 | 3 | 3 | 7 | 36 | 17 | 60 | 0 | 1 | 0 | 1 | 65 | |
| 誘導結合プラズマ発光分析装置 (5/1) | | | | | | | | | | | | | | | | | | 櫻田 修(工) |
| ICP | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2 | 10 | 9 | 21 | 1 | 3 | 0 | 4 | 25 | |
| 計 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2 | 10 | 9 | 21 | 1 | 3 | 0 | 4 | 25 | |
| 有機微量元素分析装置 (5/18-7/2) | | | | | | | | | | | | | | | | | | 吉松三博(教) 瀧瀬 守(工) 神田貴宏(＼) 伴 隆幸(＼) 細谷孝充(＼) |
| MT-6 | 1 | 0 | / | 1 | 0 | 0 | / | 0 | 14 | 2 | / | 16 | 6 | 0 | / | 6 | 23 | |
| 計 | 1 | 0 | / | 1 | 0 | 0 | / | 0 | 14 | 2 | / | 16 | 6 | 0 | / | 6 | 23 | |
| 合計 | 1 | 6 | 9 | 16 | 1 | 17 | 5 | 23 | 82 | 317 | 56 | 455 | 11 | 78 | 20 | 109 | 603 | |

編集後記

「岐阜大学機器分析センター年報 第5号」を発刊する運びになりました。この年報はセンターの活動記録を皆様方にお知らせするとともに、まだご利用の経験のない方にもセンターにどのような機器があるのか、それを利用して何ができるのか、また実際の利用手順はどうなのかについても情報が得られるようにと発行しております。

当センターは平成9年度4月に省令化されて以来、皆様の暖かいご支援に支えられて、まる5年が経ちました。現在、センターに設置されております共同利用機器は20機種余りに及んでおり、表面分析、分子構造解析、微量元素分析及び高速現象（反応）の解析を目的とした研究・教育のバックアップ体制が確立できつつあります。大橋センター長が巻頭で述べられたように、老朽化している主要機器の更新は認められないなど、厳しい状況は依然として続いておりますが、当センターの有効利用による独創的な研究も年々増加しており、それらの成果は本誌に掲載、紹介されています。現在、科学技術の高度化と細分化にともなって他分野の研究者との相互理解も難しくなっている状況の中で、当センターでは共同利用を通して、教育研究と分析技術に関する情報交換の場になることを期待しております。本年度の年報には、特に表面分析に関する研究の紹介記事をご寄稿いただきました。これらによりますと、今日、使用される材料が微細化していますから表面の制御は益々重要です。超微細構造の制御技術はナノテクノロジーの基礎となり、表面分析はこの分野を支えています。これらの紹介は皆様の教育研究の一助となれば幸いに存じます。ここで、ご多忙中にもかかわらず原稿をお寄せいただきました先生方に改めて厚く御礼申し上げます。学内研究者の精力的な研究活動は勿論本センター発展の原動力であり、岐阜大学全体の研究レベルの向上に大きく寄与するものと考えられます。今後もそれぞれの分野における研究のトピックスを紹介する予定で、年報を通じて本センターのさらなる利用促進を図りたいものであると思います。他にもセンターへの要望、提案などもどしどしお寄せ下さい。

最後に、毎号、多彩な表紙をデザインしていただいている工学部の杉浦 隆先生に重ねて御礼を申し上げます。

岐阜大学機器分析センター年報 第5号

平成14年6月発行

岐阜大学機器分析センター

発行者 大橋 英雄（センター長）

編集者 金 継 業（専任教官）

村瀬 由美子

汲田 江梨

〒501-1193 岐阜県岐阜市柳戸1-1

TEL 058-293-2035 FAX 058-293-2036

センターの内線番号案内

| | |
|-----------------------------|-----------------|
| 職員事務室（村瀬・汲田） | 2035 (FAX 2036) |
| 機器分析室 1 | |
| MS, CD, SF, ESCA, ICP, FTIR | 2035 |
| 電顕室 | 6571 |
| 機器分析室 2 | |
| AFM, 電顕関連小型機器 | 2035 |
| 機器分析室 3 | |
| FT-NMR(200 MHz) | 6572 |
| 機器分析室 4 | |
| FT-NMR(400 MHz・500 MHz) | 6570 |
| 機器分析室 5 | |
| UV-Vis, 超高速度現象解析システム | |
| 画像処理システム, 蒸着装置, | |
| 電顕関連小型機器 | 6573 |
| センター長室（大橋） | 2037 |
| 教官研究室（金） | 2038 |
| 教官実験室 | |
| 元素分析装置 | 2035 |