

電子衝撃イオン化質量分析法による 多環芳香族化合物異性体の決定

——黒鉛ないしダイヤモンドをも生成する脱水素反応——

上田 豊甫*・再帕尔 阿不力孜**

Identification of Isomer Structures for Polycyclic Aromatic Compounds by Electron-Impact Mass Spectroscopy

——Elimination Reaction of Hydrogen from Carbon Compounds
Producing Graphite or Diamond——

by Toyotoshi UEDA and Zeper ABLIZ

(Summary)

Mass spectra of condensed polycyclic aromatic hydrocarbons with or without overcrowding, which have three, four, five, and nine fused aromatic rings, were examined. Their patterns reflect the type of overcrowding (fjord-like or crab-like one) and the number of overcrowded hydrogen atoms in the molecule. Predominant elimination reaction of hydrogen molecules from overcrowded aromatic compounds were found in the mass pattern of a molecular-ion family with multi valencies.

These facts were supported by the ionization efficiency curves and especially the lowering of appearance energies of the $[M-2]^{4+}$ ions of benzo[c]phenanthrene or the $[M-4]^{4+}$ ions of tetrabenzo[a, cd, j, lm]perylene ($i=1, 2, 3$). These effects of overcrowding on mass spectra were applied to the identification of structural isomers for nanocyclic aromatic hydrocarbon violanthrenes and their diaza-homologs.

Similar kinds of elimination reactions of hydrogen from hydrocarbons have been recently recognized in the gas-phase synthesis of diamond powder under the low pressure. Very short review of these C. V. D. methods and some suggestions for the preparation of diamond are given from the view-point of thermodynamic consideration and structural chemistry.

はじめに

質量分析法は分子の同定に最も有力な方法の一つであり、ごく微量の試料で確実な知見

* 理工学部化学科教授 物理化学

** 中国新疆ウイグル自治区派遣研究員 新疆大学化学系助手

がえられる場合が多い。我々の研究した縮合多環芳香族化合物の異性体決定においては脱水素反応の難易がキーポイントになったが、この種の脱水素反応の延長線上にあるものとして、ダイヤモンドの低圧気相合成法についても触れたい。人工ダイヤモンドの合成は三次元 LSI (大規模集積回路) の基本素材として今最も注目を集めている新素材の一つである。

1. マススペクトルの歴史と原理

質量分析法は、分子を何等かの方法でイオン化し、電場で加速したイオンの流れを主に磁場を使って質量電荷比 m/e に分割し、目的イオンの強度を測るものである。高分解マススペクトルでは横軸に質量電荷比、縦軸にイオン強度をとって、目的分子イオンおよびその開裂イオンのマスチャートが得られる。質量 m 電荷 e のイオンが電圧 V で速度 v まで加速された際に得るエネルギーは

$$mv^2/2 = eV$$

磁場 B で曲率半径 r の軌道に曲げられたとすれば、この力が向心力となる事から

$$mv^2/r = evB$$

上の二式から $v = reB/m$ 従って

$$m/e = r^2 B^2 / 2V$$

即ち入口および出口スリットがあって r が一定の場合には V あるいは B のいずれかを変える事により、目的の m/e のイオンを選別する事ができ、そのイオン強度を電子増倍管によって測定すればよい。

二十世紀初頭から 1930 年代にかけて F. W. Aston や A. J. Dempster は、電子衝撃したイオンを 60° ないし 180° の扇形磁場で単収束させて初めてマススペクトルを得た。1950 年代には磁場の前にもう一つ別の磁場ないし電場を設けて、前段階で各イオンの速度を規制する事により、 m/e 単位で 0.001 まで分解できる二重収束法も開発された。他の手段との結合による分析能力の飛躍的向上としては分離能力に秀れたガスクロマトグラフとの連結が『GC・MS』として各方面に活用されている。これにより分離と同定が格段に容易になった。

イオン化の新しい方法としては予め簡単なイオンを大量に作っておいて、そのイオンのイオン-分子反応によって微量混ぜておいた目的分子を穏和にイオン化する化学イオン化法 (CI) も併設されてきた。この方法では偶数電子の $[M+1]^+$, $[M-1]^+$ のイオン強度が大きく、分子量 M を簡単に知る事が出来る。そのほかイオンや高速中性原子による衝撃 (SIMS と FAB), 電場脱離 (FD) などの方法により、1000-3000 程度の分子量を有する高分子も測定できるようになった。フーリエ変換質量分析法 FTMS も導入され、MIKE (Mass-analyzed Ion Kinetic Energy)-MS, MS-MS, リンクドスキュン法等により前駆イオンや準安定イオンとの関係を検討する手法も種々実用化されつつある。

2. 電子衝撃イオン化における開裂機構

気相中性分子を 10-100 V 通常 70 V の電圧で加速した電子で衝撃すると、分子中の電子は衝撃電子の接近によってはじき飛ばされ、一価ないし多価の陽イオンを生成する。もちろん電子の付着した陰イオンもない訳ではないが、大抵の質量分析の場合陽イオンの分析を意味する。

分子イオンはごく短時間で次々と開裂反応を繰返し、多種類の開裂イオンが作り出され

る。この電子衝撃イオン化法は単分子反応過程ではあるが、電子の持つエネルギーが一本の結合切断に必要なエネルギーの十倍程度と大きい為、いくつもの競争反応・逐次反応が同時に起り、熱分解反応に類似しているが、その開裂機序の解明は相当困難で、未だ決定的な理論は無きに等しい状態である。一応準平衡理論 (QET)、統計理論など見るべきものもあるが、少し複雑な分子になると適用も困難な上結果も定性的な枠を越えていない。ただ多くの関連分子のマススペクトルが測定されており、同位体シフトによる研究成果も含めて、かなりのものに適用可能な経験則が得られている。イオンは電子が偶数か奇数かによって偶数電子イオン (EE^{+}) と奇数電子イオン (OE^{+}) に分けられ、一価の分子イオンは奇数電子イオンであるが、一般的には電子が対を形成しうる偶数電子イオンのほうがより安定と思われる。

開裂機構を考える場合、電子の移動に関しても開裂反応の生成物に関しても有機化学的に無理のない、適当に安定な事が必要なようである。よく知られた反応としては、ヘテロ原子の α 開裂、二重結合や芳香環からの α 開裂等の単純開裂、正電荷位置が移動するヘテロリス開裂の他に、水素およびメチル基の転位や McLafferty 転位など分子内で結合が移動する多くの転位反応がある。

3. 芳香族炭化水素の過密部位 (overcrowding) とマススペクトル¹⁾

芳香族化合物はベンゼン環構造を有する一群の分子の事を指し、不飽和結合を持つにも拘らず特別な安定性を示す。この安定性は1865年ケクレがベンゼンに対して二つの等価な構造間の共鳴を唱えて以来、芳香族の共鳴エネルギーとして、各種分子の安定性と関連して検討されてきた。100年後の1965年から70年代初頭にかけて Dewar²⁾, Hess と Schaad³⁾, 相原⁴⁾らは新しい共鳴エネルギーの概念を提唱し発展させた。炭素・炭素の二重結合と単結合が交互に並んでいるものは共役系と称され、単結合の長さが 1.49—1.40 Å と通常の長さ 1.54 Å より短くなっている。共役炭化水素のうち、閉環していないものを鎖状共役炭化水素、閉環しているものを環状共役炭化水素と呼ぶ。Dewar らの新しい共鳴エネルギーの定義は、環状共役炭化水素の結合エネルギーを鎖状共役炭化水素の結合エネルギーを基準にして測定したもので、これを芳香族安定性の目安とした。鎖状共役炭化水素の結合エネルギーには見事な加成性がある事が理論・実験の両面から明らかにされ、Dewar は PPP 法などの計算結果から、C=C, C—C, C—H の三つの結合に特定の結合エネルギー値を付与して、鎖状共役系のエネルギーを予測し得た。又 Hess と Schaad はもっと簡単なヒュッケル法をもとにして推算し、相原らはそれにグラフ理論を適用し解析的に共鳴エネルギーを算出した。こうして求めた共鳴エネルギーが正のものを芳香族、零に近いものを非芳香族、負の大きい値をとるものを反芳香族 (分子そのものの存在を立証し難いものが多い) と分類する事により、関連化合物の化学的挙動を説明する事が出来た。シクロブタジエンやペンタレン、フルバレン等は極めて不安定であり、ヘプタセン等大きな直鎖式縮合多環炭化水素が非芳香族に近づく事も示された。

縮合多環芳香族炭化水素で環数が多くなって特別な配置になったり、側鎖が付いたりすると、非結合原子間の反発が大きくなって環状平面構造が維持できず、環が捩れてくる。このような現象を E. Clar ら⁵⁾は overcrowding (過密) と称したが、共鳴エネルギーの低下が予想され、上述の理論では取扱えなくなる。我々は過密部位を持つ多環芳香族化合物のマススペクトルを研究し、異性体の構造推定に活用した。

一般に芳香族炭化水素のマススペクトルは分子イオンが著しく強く、大部分の化合物では最大強度を示し基準ピークとなっている。これも上述の芳香族安定性に帰されるべきもので、二価・三価のイオンまでがかなりの強度で観測される。

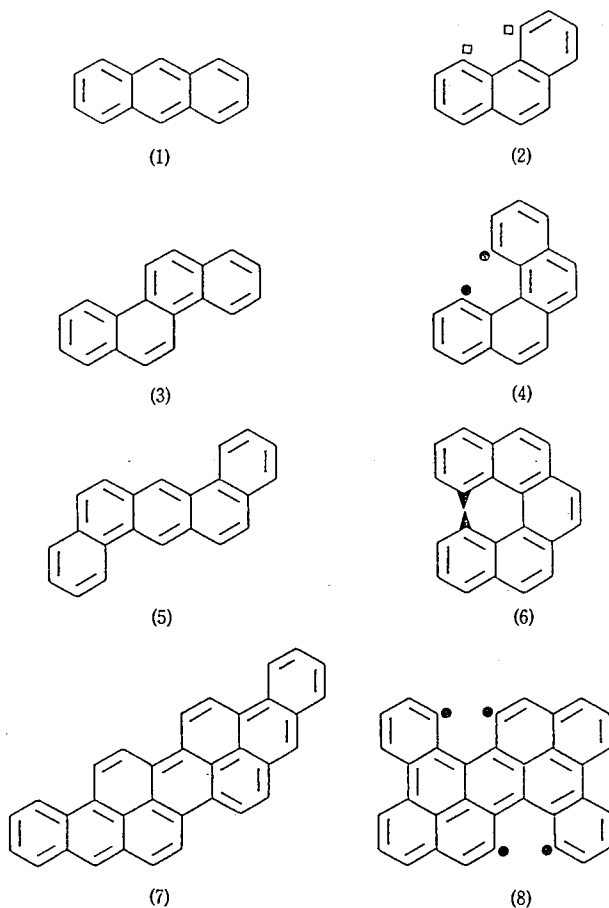


Figure 1. Typical examples of overcrowded and uncrowded structures for tri-, tetra-, penta-, and nona-cyclic condensed hydrocarbons (1)–(8). Fjord-like overcrowding (4), (8) and crab-like overcrowding (6) are shown as ●● and ▲▲, respectively. An example of bay-like overcrowding is shown □□ for (2).

過密部位は一般に図-1 のように、湾状・入江状・蟹挟み状に分類され得る。しかし、フェナントレン分子 (2) 等における湾状過密といわれているものは、環の歪みを考慮しなくても水素・水素原子間距離が 1.8 \AA とフェン・デア・ワールス半径の和 2.4 \AA より短い極端に接近している訳ではない。マススペクトルの上からも異性体のアントラセン (1) と決定的な差異は無い事が分った。従って、我々の分類では湾状部位は非過密の方に入れておく事にする。過密部位として入江状、蟹挟み状構造を持つ分子 (分子量 M : 図-1 の 4, 6, 8 など。図-2 も参照) は電子衝撃イオン化に際して過密部位の水素二原

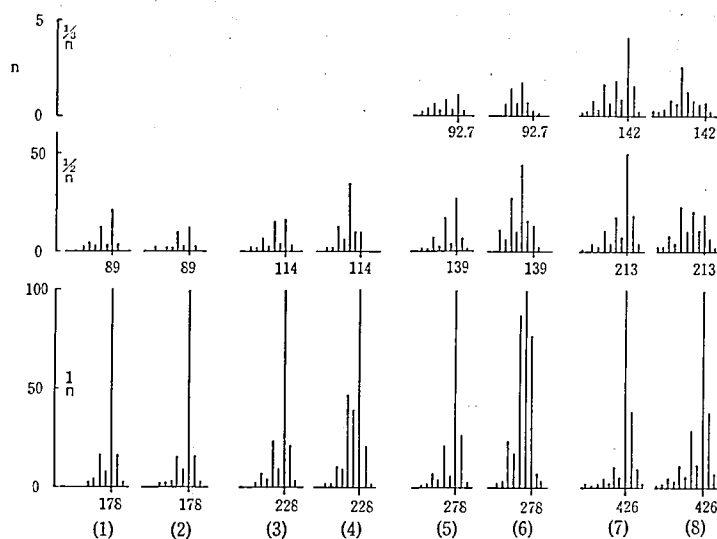


Figure 2. Mass spectrum patterns of singly, doubly, and triply charged ions of molecular families for (1)–(8). Ions with the same mass but different charge are arranged vertically for each isomer, and the intensity scale of triply charged ions is expanded ten times.

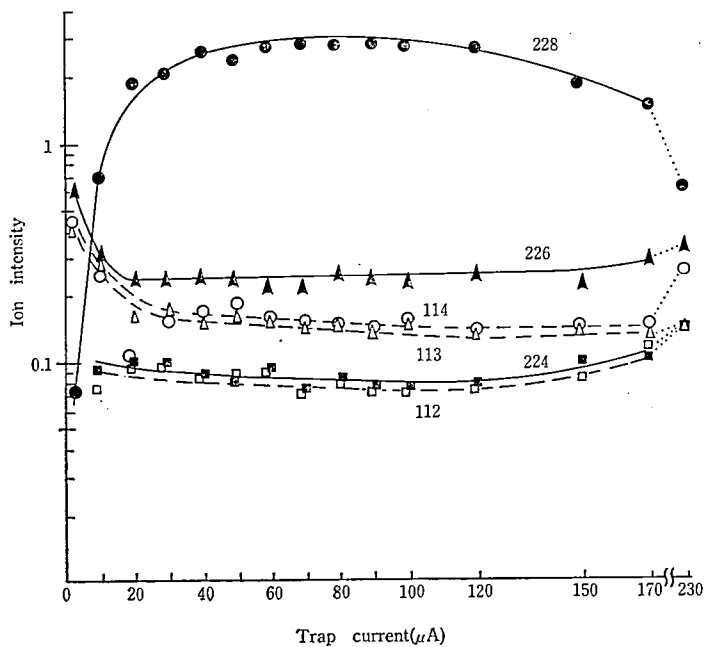


Figure 3. Dependence of ion intensities on trap current. Relative intensities of main fragment ions of chrysene (3 in Figure 1) are compared with a parent ion $[228]^{+\bullet}$. The curve for $[228]^{+\bullet}$ represents numerical figures of the ion current on an arbitrary scale under almost constant sample pressure. The current below $10 \mu\text{A}$ cannot be controlled and it was estimated by a scale of filament current.

子を脱離し易く, $[M-2]$ の二価・三価のイオンは対応する分子イオンより高い強度を示すことがみだされた。対応する一価イオンも相当に強くなり, 特に蟹挟み状過密の場合には $[M-1]^+$ イオンも $[M-2]^{++}$ イオンと同じく分子イオンに匹敵する強度となり, 入江状過密と区別できる事が分った。これらのイオンの相対強度はトラップ電流を 0-230 μA

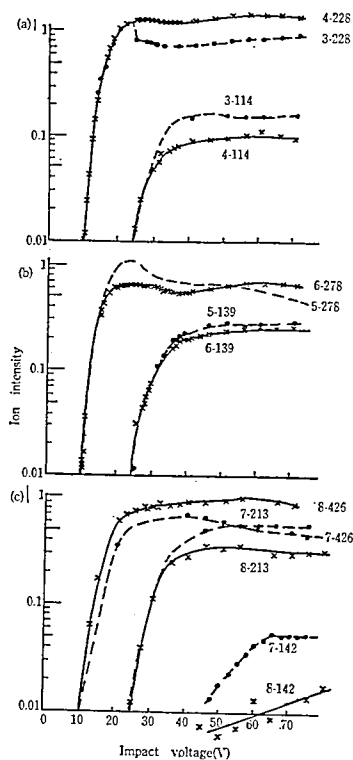


Figure 4a. Ionization efficiency curves of molecular ions $[M]^{i+}$ ($i=1-3$). The ratio of the intensity of ions to that of a parent ion $[M]^+$ is plotted *versus* the impact voltage. The curve for $[M]^+$ represents numerical figures of the ion current in an arbitrary scale under almost constant pressure of samples. The number before the value of m/z , e.g. 4-114, means structure (4). a. Tetra-, b. penta-, and c. nona-cyclic hydrocarbons, respectively. Solid lines correspond to overcrowded molecules, while broken lines to uncrowded ones.

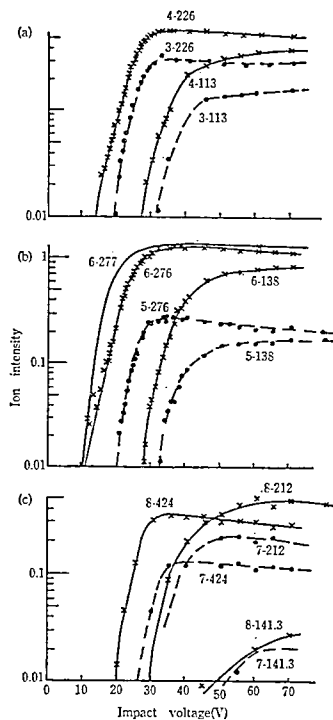


Figure 4b. Ionization efficiency curves for $[M-2]^{i+}$ ions. We also plotted that of $[M-1]^+$ for dibenzo [*c. g.*] phenanthrene (6-277 in b). See Figure caption 4a.

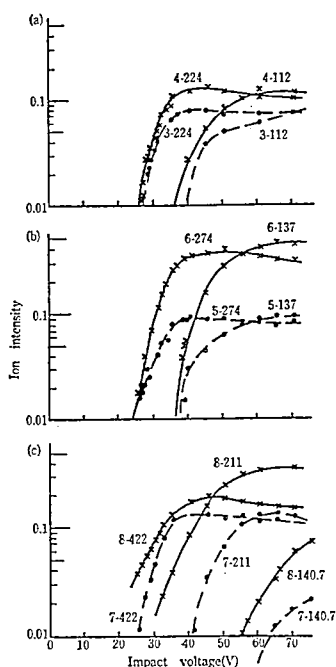


Figure 4c. Ionization efficiency curves for $[M-4]^{4+}$ ions. See Figure caption 4a.

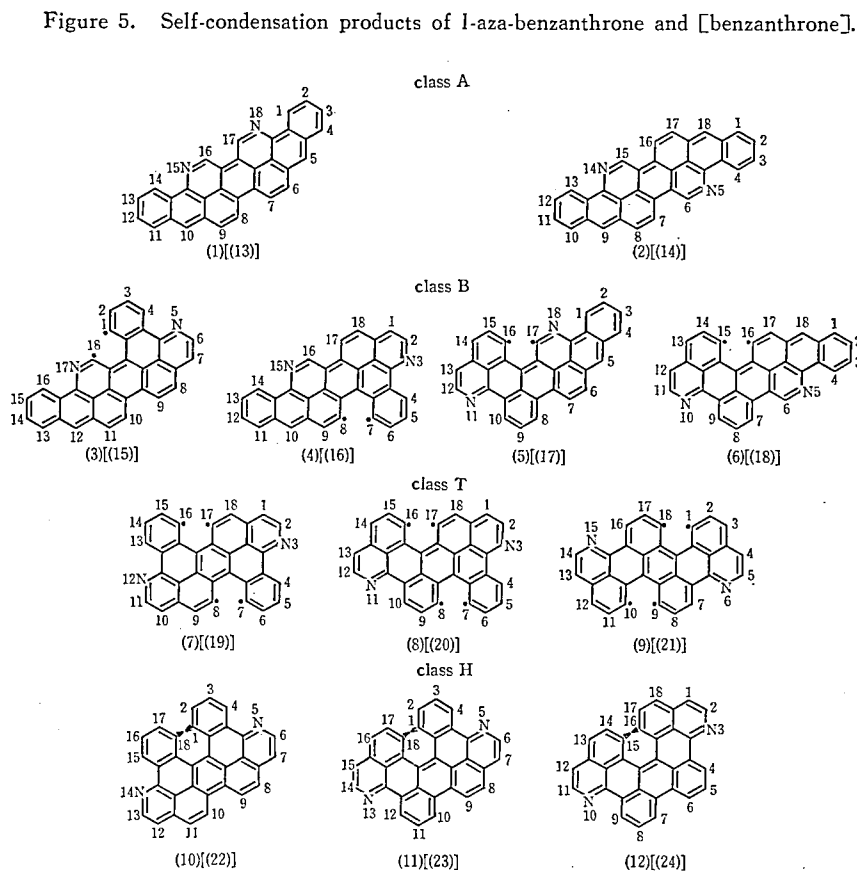
の範囲で大きく変化させ衝撃する電子の数を十分多くしてもほとんど一定であり、多価イオンが増大するような事は認められなかった。この事から各種イオンの生成が多電子衝撃でなく、一電子衝撃に基づく多段階開裂である事が推定された。衝撃電圧依存性からは各フラグメントイオンのイオン化効率曲線が得られ、みかけのイオン化出現電圧が求められる。 $[M-2]^{4+}$ イオン ($i=1, 2, 3$) のそれは、非過密分子の場合、分子イオンの出現電圧より 10 eV 程度高くなるが、過密分子の場合には 2-4 eV 程度しか高くなり、生成した開裂イオン系が相当安定な事が認められた。開裂イオンの出現電圧が分子イオンのそれと大差ないという事は、生成系の結合の総数が過密系では分子イオンの結合総数と同じ事を意味する。水素二原子の脱離には二個の C—H 結合の開裂を伴い、二個の C—H 結合の解離エネルギー約 10 eV が必要であり、それが非過密分子におけるイオン化出現電圧の差になっている。過密分子の場合には、H—H 結合の生成による水素分子の形成と、開裂した二個の C・部の結合架橋による五ないし六員環の形成が起こっているものと思われる。入江状過密の五員環形成の場合には架橋結合の距離が長く、充分強い結合生成には到らなかったものと考えられ、出現電圧が少々高くなっている。

4. ビオラントレン同構体のマスペクトル^{6,7)}

縮合多環芳香族化合物中、縮合環数が最大で様々な同構体が分離・生成されているものとして九環縮合体が考えられる。十一環縮合体も合成されつつあるが未だその数はあまり多くない。これらの化合物は絶縁体であるポリエチレン・ダイヤモンドと金属的伝導度を持つ黒鉛との中間の物性を持つ有機半導体として1950年以降注目されてきた⁸⁾。Si, Ge な

どの無機半導体と対比されつつ、その伝導度が各方面から追及されたが、遺憾ながら、純粹にすればする程伝導度は低下して絶縁体に近づき、その伝導性は不純物としての電子供与体ないし受容体との相互作用に基づく事が明らかになった。又ジオキノ体であるビオラントロンAは昔から堅牢な建染め染料の原料として使用されており、これらの同構体は種々色が異なる。その中の一つテトラベンゾペンタセン (TBPA) は照射光の波長によって可逆的に色が変わるフォトクロミズムを示し、これは分子中心部で O_2 分子を捕えたり放したりする為である事が分った。分子一個一個の単位で可逆的に変色するものであり、近い将来の光コンピューター用分子素子として注目を集めているが、現在の所光応答速度がミリ秒と遅く一段の改良が望まれる。

ビオラントレン同構体はベンザントロン二分子縮合体の還元生成物として図-5 の12の異性体が可能であるが、現在得られているものは縮合法から五種 (図-5 の 13, 14, 15, 16, 19), 他の合成法で一種 (21) と炭化水素では計六種が確定されており、窒素同構体



The number in brackets corresponds to the parent hydrocarbon isomer.

Abbreviations of 12 isomers are as follows.

13; VEA, 14; IsoVEA, 15; VEB, 16; IsoVEB, 17; VEC, 18; IsoVEC, 19; TBP, 20; DBNP, 21; TBPA, 22; TBPB, 23; DBNPH, and 24; DNP.

も含めると他に少なくとも二形 (図-5 の 6, 10) がみいだされている。

これらは過密状態の差によって、一つも過密部位の無いA類 (代表的分子ビオラントレンAに因んで命名)、入江状過密が一個あるB類 (ビオラントレンBに因む)、入江状過密が二個あるT類 (TBP あるいは Twisted ring より命名)、蟹挟み状過密が一個あるH類 (Helical ring より) に分類される。炭化水素同構体のマススペクトルを見ると、各類内

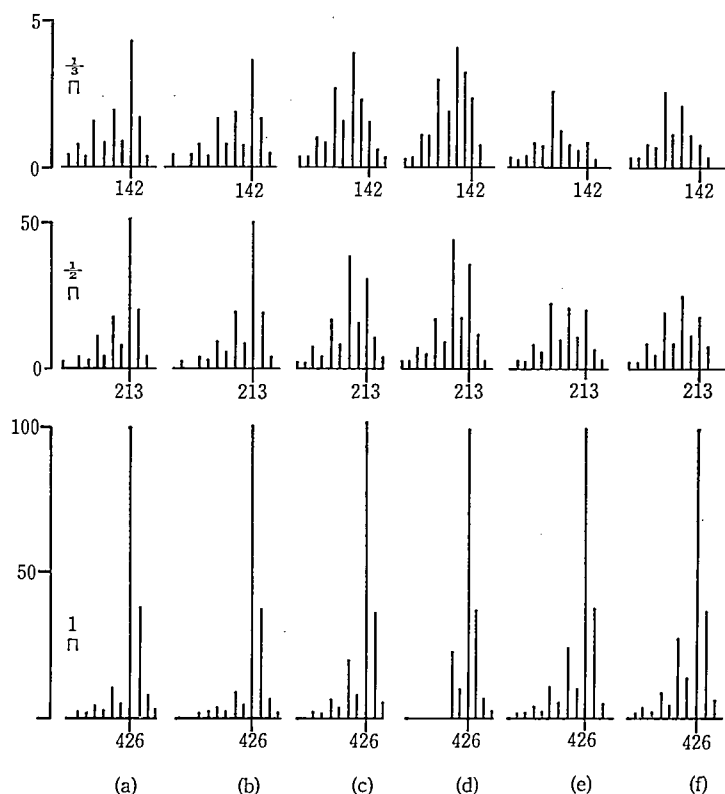


Figure 6. Mass spectra of molecular ion families for six violanthrene isomers: (a) (13), (b) (14), (c) (15), (d) (16), (e) (19), and (f) (21). The part of trivalent ions is expanded ten times.

では酷似しているが、類間では顕著な相違が見られる。即ち、A類の a, b では親分子イオンが一・二・三価すべてで最強を示すが、B類の c, d では $[M-2]$ イオンが二価・三価で最大となり、T類の e, f では $[M-4]$ イオンが荷電数が多くなるにつれて最強となる。又蟹挟み状のH類では、一価のイオンにおいて特に $[M-1]^+$ が強くなり分子イオンとほぼ等強度を示すが、三価ではやはり $[M-2]^{3+}$ が強い事が認められた (ジアザ同構体のマススペクトル図-7 の e 参照)。これらの事は前節の基本的な芳香族で示した事実、即ち過密部位からの水素分子の形成と脱離、架橋環化の解釈とよく対応している。これらの同構体の構造式は以上のマススペクトルによる知見のほか、吸収スペクトルのヒュッケル法や構造数 (ケクレ共鳴構造数がいくつ描けるか) による解釈・融点の高低なども併用

Figure 7. Mass spectra of five isomers of 1-aza-violanthrene.

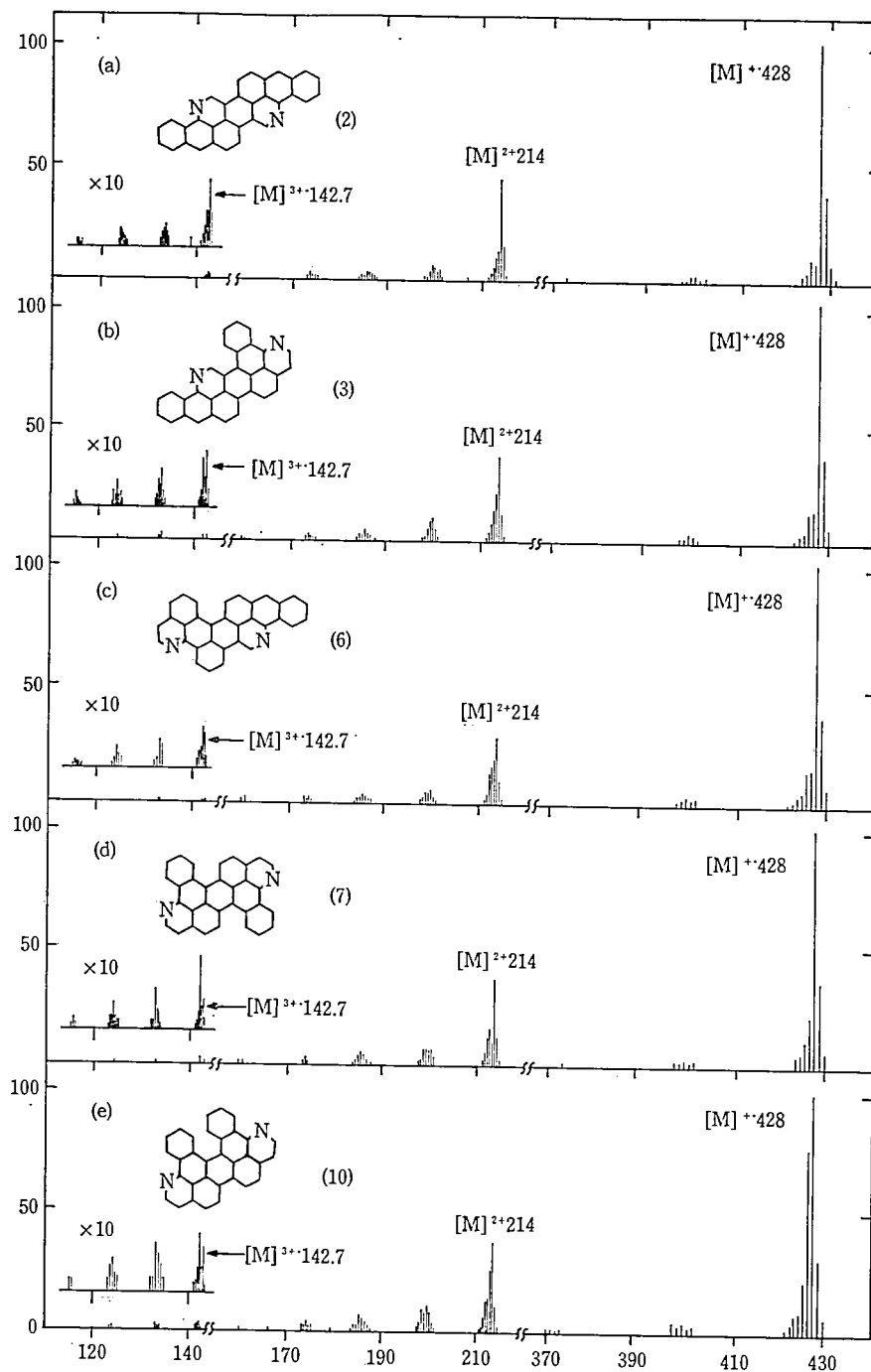


Table 1. Structures and properties of six violanthrenes.

Class	A		B		T	
Isomer	VEA	IsoVEA	IsoVEB	VEB	TBP	TBPA
Structure						
m.p.(°C)	506.5	526.5	318.3	339.4	340.8	334
$\lambda_{\text{max}}(\text{nm})^a$	490	521	471	482	444	627
colour	Red	Deep red	Brown yellow	Orange red	Yellow	Blue
Number of Kekulé forms	41	40	50	49	60	36
adjacent H index	2-4-0-2		1-3-1-2		0-2-2-2	0-0-6-0

^a Values measured in benzene solution except for IsoVEA in 1,2,4-trichlorobenzene solution.

しつつ推定され、別途合成によって確認されてきた⁹⁾。

5. 脱水素化とダイヤモンドの合成

前二節で述べたように、電子衝撃イオン化では脱水素化過程が容易に起り、過密部位があると水素分子の生成と架橋環化による縮合環数の増大が見られた。又ごく最近、入江状過密部位一対にそれぞれ一個のメチル基が置換されている場合、六個の水素原子が取れて新たに縮合六員環が一対形成されるような反応即ち黒鉛化の素過程も起こる事が見いだされた。周辺環境により脱水素反応の活性化エネルギーが低下した為と思われる。このような脱水素反応は炭化水素を含む多くの化合物を加熱する際によく見られる現象である。

『蒸し焼き』即ち燃焼を抑制しつつ数百度に加熱すると空気中では黒鉛が生成する。この黒鉛は炭素の平面状巨大分子で、ベンゼン様亀の甲が二次元的に無限に広がった板状分子が層状に積重ねられたものである。金属に近い電気伝導度を有し、炭素棒等の形で電極としても広く使われている。

同じく炭素の同素体であるダイヤモンドは、飽和六員環状の炭素が三次元的に無限に連なった一塊一分子の物質であり、最高の宝石として崇められている事は言うまでもない。電気的には完全な絶縁体であるにも拘らず、熱伝導性はあらゆる物質で最高でしかも飛抜けて大きい。これは物質塊全体が強固な化学結合で均一に繋がれており、局所的な熱振動は直ちに全体に広がり熱エネルギーが外部へ散逸する為と思われる。熱伝導度の大きいこのダイヤモンドは透明で光透過性も抜群なので、三次元 LSI の基板、光コンピューターの基材として大いに注目され始めた。ダイヤモンドの結晶構造は半導体素子の Si や Ge と全く同じであり、最近不純物の添加により半導体性を示す事も確認された。

近年、このダイヤモンドが化学反応の力を借りて容易に合成される展望が開けてきた。図-8 に示した状態図においてダイヤモンドは高圧域にあっては黒鉛より安定である¹⁰⁾。これは層内の炭素の二重結合が高温でビラジカル化し、さらに高圧によって狭められた層間の炭素どうしにより安定な架橋結合が生じ得た結果とも解釈できる。1954年アメリカのジェネラル電気研究所 (GE) は 16 万気圧、1700°C に加熱、ニッケルを溶媒にして、砂糖を加熱して得た炭素から人工ダイヤモンド結晶の合成に初めて確実に成功した (図-8 の ①)。既に亡きノーベル賞化学者モアッサンの夢も現代の極限技術を用いて見事に実を結んだのである。70年代に入ると、Aisenberg¹¹⁾ はイオンビーム蒸着法を用いて、Derjaguin¹²⁾、瀬高¹³⁾、広瀬¹⁴⁾らは化学輸送法 (CVD) を用いて低圧気相合成法により、ダイヤモンド粉末ないしダイヤモンドに近い i-カーボン (硬質炭素膜) の本格的製造に挑戦するよ

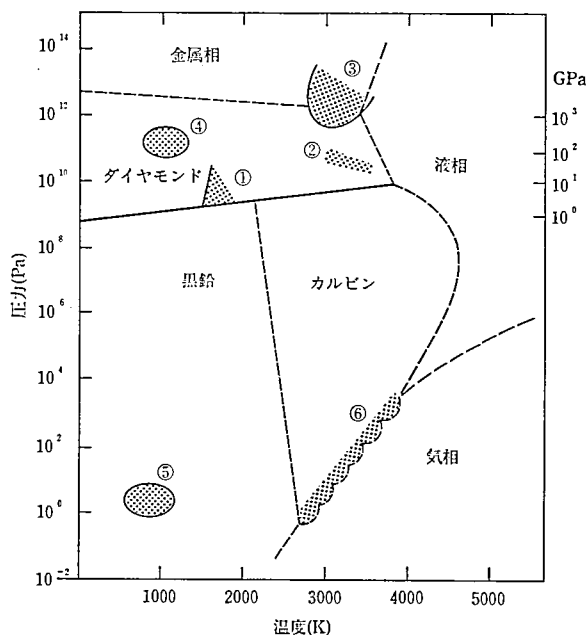


Figure 8. Phase diagram of carbon.

炭素の概略の状態図

図中の数字は合成領域を示す。① 静的触媒、② 直接転移、③ 衝撃合成、
④ 六方晶ダイヤモンド、⑤ 低圧気相合成、⑥ カルビン系列合成領域

うになる。多くは水素気流中、少量のメタンガス等をマイクロ波放電あるいは直接加熱方式で分解し、メチルラジカル濃度の高い状態でシリコン基板上に成長させるものである。本年早々広瀬はメタンの代わりにメタノールやアセトンを用い一気圧以下の低圧状態での加熱によって、数十ミクロンオーダーの純粹のダイヤモンド微結晶を、しかもかなり速い速度で得る事に成功した。ダイヤモンドができるか、黒鉛が生じるかその機構は未だ皆目不明であるが、水素気流中では前者が生じ易く空気中では黒鉛化してしまう。同一分子の隣合った炭素原子から脱水素反応が起これば炭素・炭素の一重結合は二重結合となり黒鉛になり易い。炭素を含む分子の濃度の高い状態で、水素気流中として水素原子が脱離し易くはない条件で、分子間から水素脱離が起り、分子間に安定配置の炭素・炭素単結合が生じれば、これは正しくダイヤモンドの成長である。即ち、ダイヤモンドの合成は新たなCC 単結合の生成であって、黒鉛生成におけるCC 単結合の二重結合への転化よりもエンタルピー的には有利である。しかしエントロピー的には遙かに不利な分子間ないし六原子離れたCC 間で起らねばならず、生成したCC 単結合が安定配置をとるように組替え反応を許しながら水素脱離反応を行わせねばならない、これがダイヤモンド合成の鍵とも思われる。電子衝撃マスペクトルにおいても、芳香族だけでなく飽和炭化水素の脱水素環化反応を研究する必要を改めて痛感する。それにしても最高価値の宝石としてではなく、人類の未来を左右する三次元 LSI の基材として人工ダイヤモンドの合成はこれからの錬金術と言っても過言ではなからう。

6. 結 論

- (1) 縮合多環芳香族化合物は過密部位の有無によって過密・非過密(通称“湾状過密”を含む)に分類され、過密分子は過密状況によってさらに入江状および蟹挟み状に分けられる。これらは電子衝撃マスペクトルにおける多価分子イオン族の相対強度によって、脱水素反応の難易を通して識別できる事が見い出された。
- (2) 縮合九環芳香族炭化水素ビオラントレン類およびそのジアザ同構体のマスペクトルが測定され、上の規則を活用して各種異性体の構造が確認され、さらに新型異性体二種 1 N-Iso VEC (6) と 1 N-TBPH (10) が見い出された。
- (3) ダイヤモンドの低圧気相合成法は前項同様本質的に脱水素反応であり、それらの研究の展望と原理的な考察を試みた。

7. 謝 辞

本研究は本学岩島聰教授との協同研究に基づいており、終始ご援助下さいました同教授に深く感謝致します。又東邦大・青木淳治教授、都衛研・舘 照雄氏、本学原田久志専任講師、研究生山元(旧姓大野)みつる君のご協力の賜物であり、さらに本学卒業生岡田美砂子、染野浩一、矢野玲子、佐藤高良、鈴木智恵、黒岩良子諸君の卒業研究成果に基づいている事を記し、ここに謝意を表します。

参考文献

- 1) T. Ueda, R. Yano, M. Ohno, S. Iwashima, M. Takekawa, J. Aoki, and T. Kan, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, 1985, 1195.
- 2) M. J. S. Dewar and G. J. Gleicher, J. Am. Chem. Soc., 87, 685, 692 (1965).
- 3) B. A. Hess, Jr, and L. J. Schaad, J. Am. Chem. Soc., 93, 305, 2413 (1971).
- 4) J. Aihara, J. Am. Chem. Soc., 98, 2750, 99, 2048 (1976).
- 5) E. Clar, "Polycyclic Hydrocarbons", Academic Press, London, 1964.
- 6) T. Ueda, M. Ohno, H. Harada, S. Iwashima, J. Aoki, and T. Kan, Org. Mass Spectrom., 18, 105 (1983).
- 7) S. Iwashima, T. Ueda, H. Honda, T. Tsujioka, M. Ohno, J. Aoki, and T. Kan, J. Chem. Soc. Perkin Trans. I, 1984, 2177.
- 8) H. Akamatsu and H. Inokuchi, J. Chem. Phys. 18, 810 (1950).
- 9) 岩島聰, 本多等, 青木淳治, 竹川実, 日化会誌 1979, 443 及びその中の文献。
- 10) 福長脩, 材料科学 1985 (6), 11.
- 11) A. Aisenberg and R. Chabot, J. Appl. Phys., 42, 2953 (1971).
- 12) B. V. Derjaguin, D. V. Fedoseev, V. W. Lukyanovich, B. V. Spitsyn, V. A. Ryabov, and A. V. Lavrentyev, J. Cryst. Growth, 2, 380 (1968).
- 13) 瀬高信雄他, 無機材質研究所報告書 第39号, 1 (1985).
- 14) 広瀬洋一, 前田実, 岩崎一也, 第47回応用物理学会講演予稿集 p.286 (1986).