

ステアリン酸B型 Orth II/Mon Overgrowth 結晶について の顕微ラマンスペクトル

森下 浩史・小林 雅通*・佐藤 清隆**
金子 文俊*・古谷 吉男***

長崎大学教育学部化学教室
(平成2年2月28日受理)

Micro-Raman Spectra on Orth II/Mon Overgrowth Crystals of Stearic Acid B Form

Hirofumi MORISHITA, Masamichi KOBAYASHI*, Kiyotaka SATO**
Fumitoshi KANEKO* and Yoshio FURUYA

Department of Chemistry, Faculty of Education Nagasaki University, Nagasaki 852, Japan
(Received Feb. 28, 1990)

Abstract

There are two basic polytypes due to the difference in the stacking modes in stearic acid B form, i. e. the single-layered monoclinic (Mon) and the double-layered orthorhombic (OrthII) polytypes. In order to facilitate the microcharacterization of polytype structures, polarized micro-Raman spectra of OrthII/Mon overgrowth crystals have been investigated in the low-frequency region below about 30cm^{-1} .

It was observed some growth spiral steps of OrthII on one-sided surface of the overgrowth crystals after 9 hours at 23°C in the saturated n-hexane solution. Polarized micro-Raman spectra of all observation points on the step surface of the overgrowth crystals at 23°C and 25°C indicated the characteristic bands belonging to Orth II polytype, the bands at 21.0cm^{-1} and 6.9cm^{-1} in the c(a, b) \bar{c} polarization. The depth profile of the overgrown crystal were obtained by shifting the focal point of the laser beam along the direction normal to the overgrown step surface into the interior by

* 大阪大学理学部

** 広島大学生物生産学部

*** 長崎大学教育学部工業技術科

micro-Raman spectra. It was clarified the overgrown steps produced on the surface of a Mon seed single crystal in the temperature range 32~23°C were found to be of the only OrthII polytype.

In order to obtain the structural information about the boundary of the overgrown crystal, the relative intensities of Raman bands belonged to OrthII and Mon were compared with variation of the magnification of the objective lens and with variation of the F value of the diaphragm. It became to clear the presence of the boundary between overgrown OrthII and the surface of Mon seed in the overgrowth crystals.

1. はじめに

高級脂肪酸は優れた多くの特性をもつ。このために、産業界では古くから多方面で広く用いられている。また、生体中では生体膜や脂質の主成分として、生理的にも重要な役割を担っている。最近の生体膜についての飛躍的な研究の進展と、単分子膜、二分子膜および多層からなる累積膜の作成技術の開発とが相俟って、生体膜の機能および膜自身の優れた特性が次々と明らかにされ、これらは我々の一般生活の中でもいろいろと活用されるようになってきた。この様な状況の中で、生体膜の特性を主として担っている脂肪酸の物性について、さらに精密にそしてより厳密に検討すべきことが、現在産学界共通して強く望まれている。

高級飽和脂肪酸は疎水部のアルキル基と親水部のカルボキシル基とから構成されており、それぞれがとるコンホーメーションにより多種多様な構造をとり得る。即ち、結晶化の際の条件により結晶構造を異にする結晶多形が存在する。

高級脂肪酸、*n*-アルカン、高級アルコール等の長鎖分子の結晶の特徴として、一般に単分子あるいは二量体（ダイマー）の層状構造を形成する。層状構造をとるこれらの結晶には、各層内における構造の違いあるいは単位胞の違いに基づいた多形（同質多形、ポリモルフ）と、各層の積み重なり方の違いに基づいた多形（層状多形、ポリタイプ）が存在する。長鎖分子のポリタイプについては、35年前最初にアメリンスクによって結晶成長している結晶の表面観察からその存在が報告された^{1,2,3)}。現在では、2種類のポリタイプ構造の単結晶がそれぞれ得られており、これらのX線散乱による構造解析は既に報告されている。

ステアリン酸 ($C_{17}H_{35}COOH$) は偶数員の高級飽和脂肪酸の代表的な物質である。この結晶のポリモルフには大別してA型、B型⁴⁾、C型およびE型が知られている。さらにB型ポリモルフには Mon と Orth II と呼ばれる2種類の基本ポリタイプ（図3参照）が知られている。両ポリタイプはともに大きく成長した単結晶として得られ、これらの構造は既にX線⁴⁻⁷⁾や分光学的手法^{6,7,8)}により決定されている。

ステアリン酸B型ポリモルフにおける2つのポリタイプが示す物性や熱力学的安定性を厳密に理解する目的で、最近小林等は低周波数域の振動分光法（格子振動域ラマンスペクトルおよびブリルアンスペクトル）から、Mon および Orth II 結晶格子の熱力学的安定性を見積った。室温付近では Orth II の方が Mon よりも約 0.6kJ/mol だけ安定であることが明らかにされた⁹⁾。両ポリタイプ結晶における僅かな熱力学的安定性の差を、佐藤等は熱力学的手法に基づいた直接的な比較、厳密な温度制御下での溶解度の差および核発生頻度

の差の検出, により n-デカン飽和溶液中で Orth II が Mon よりも安定であることを実証した¹⁰⁾。この結果に加えて, ポリモルフ間の安定性についても同一方法で検討し, B型 Mon, B型 Orth II および C型 Mon の熱力学的安定性は, 32°C 以上では C型 Mon > B型 Orth II > B型 Mon, 32°C ~ 23°C では B型 Orth II > C型 Mon > B型 Mon, 23°C 以下では B型 Orth II > B型 Mon > C型 Mon の順で安定であり, B型 Orth II と B型 Mon の平行なギブスエネルギー曲線にそれぞれ 32°C と 23°C で C型 Mon のギブスエネルギー曲線が交錯した相図 (図 1) が提出されるに至った^{9,10,11)}。

著者等は先に, C型 Mon の存在下, B型 Mon 単結晶上に B型 Orth II を overgrowth させた結晶について, 顕微ラマン法を用いて検討した結果, ポリタイプおよびポリモルフを含めたこの相図の妥当性を報告した¹²⁾。

さらに本報では, 顕微ラマン法により Orth II/Mon overgrowth 結晶について, これらのマイクロドメインから得られた情報をもとに, overgrown された結晶におけるポリタイプ構造を詳細に検討した。結晶の安定性を比較するとき, 厳密には両単結晶の等温度下における再結晶化によって決定される。しかしながらこの差が非常に僅かである場合には長時間を要する。そこで本研究では, 結晶成長速度が上の方法よりもはるかに大きい overgrowth 現象を利用して結晶を作成し, ステアリン酸 B型における 2つの基本ポリタイプの結晶の安定性について検討した。ただし, overgrown された結晶は極く微量であり, しかも両結晶ともほぼ同一の性質をもつことから, 微量分析・高検出感度・高分解能の分析機器が要求される。現時点において, 顕微ラマン法はこれらの条件を満たす最高の方法である。結果は, この方法を用いて overgrown された結晶のマイクロドメイン構造を詳細に観測することができた。さらに, overgrowth 結晶の境界面の位置を diaphragm の F 値を変化させた場合の顕微ラマンスペクトルの比較から, ミクロンオーダーで決定できる方法を新規に開発したので, これらについて以下報告する。

2. ステアリン酸の多形

ステアリン酸は液体あるいは固体では, カルボキシル基同志が互いに水素結合をして安定な平板状の 8 員環を形成し, ダイマーとして存在する。ステアリン酸はポリモルフとして A型¹³⁾, B型, C型¹⁴⁾, および E型^{15,16,17)} が知られている。これらの構造と副格子構造を図 2 に示した。また, 表 I にステアリン酸の各ポリモルフの構造に関連した特徴をまとめて示した。A型のみは三斜晶ポリエチレン型の副格子 (T//) をとるのに対して, B型, C型および E型は斜方晶ポリエチレン型の副格子 (O⊥) をとる。図 2 に示しているように

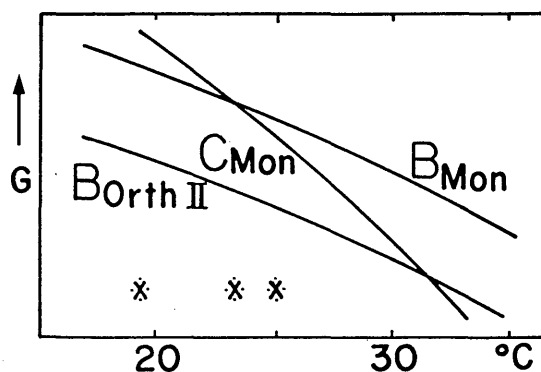


Fig. 1 Gibbs energy relationship among B (Mon), B (Orth II) and C (Mon) of stearic acid; redrawn from Fig. 4 of ref. 10.

B型ではC₂とC₃の間だけゴーシュ型コンホーメーションをとり他の炭素間はトランス型コンホーメーションである。B型以外のポリモルフでは炭素鎖は全てトランス型コンホーメーションをとり、従って炭素鎖面は平面ジグザグ構造となる。分子構造におけるコンホーメーションの一部の差異が、赤外線吸収スペクトルの $w\text{CH}_2$ のプログレッションバンドおよび $r\text{CH}_2$ と τCH_2 の結合音によるプログレッションバンドに明瞭に反映される。アルキル基中の隣り合った、あるいは離れたメチレン基(—CH₂—)間同志の相互作用により観測される一連の吸収ピークをバンドプログレッションと呼ぶ¹⁸⁾。これらの吸収バンドは隣り合ったメチレン基の振動の位相に由来しており、オールトランスコンホーメーションの炭素鎖を形成するA型、C型およびE型では一連の規則性のあるピーク群が特徴的に観測される。他方、B型では炭素鎖の一部がゴーシュ型をとるため、観測されるスペクトルではピーク群の規則性に乱れを生じる。従って、赤外スペクトルのプログレッションバンドを観測することにより、B型と他のポリモルフとは容易に区別できる。

ステアリン酸のポリモルフ間の固相転移はA型 $\xrightarrow{60^\circ\text{C}}$ C型、B型 $\xrightarrow{54^\circ\text{C}}$ C型、E型 $\xrightarrow{42^\circ\text{C}}$ C型*、全てC型への不可逆固相転移を示す。即ち、C型は高温で最も安定なポリモルフである。

ステアリン酸B型ポリモルフには2種類の基本ポリタイプ、MonとOrth II、が存在す

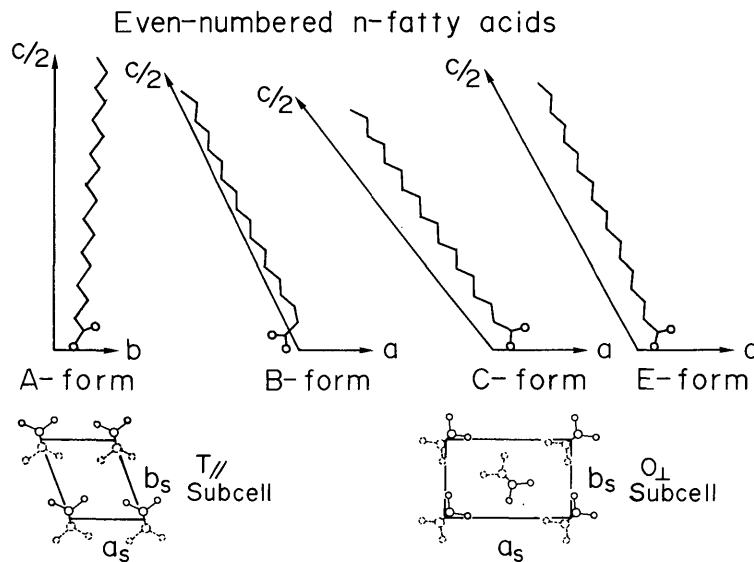


Fig. 2 Crystal structures and subcell orientation of A, B, C and E forms of stearic acid.

Table 1 Typical features of A, B, C and E forms of stearic acid

ポリモルフ	A型	B型	C型	E型
空間群	P1	P2 ₁ /a	P2 ₁ /a	P2 ₁ /a
単位胞	三斜晶	単斜晶	単斜晶	単斜晶
副格子	T//	O⊥	O⊥	O⊥
(CH ₂) _n コンホーメーション	all trans	all trans except for C ₂ -C ₃ gauche	all trans	all trans

る。図3に Mon と Orth II の構造の模式図を示した。ステアリン酸B型 Mon および Orth II の結晶構造はそれぞれ $P2_1/b-C_{2h}^{25}$ および $Pbca-D_{2h}^{25}$ である。1層内の斜線はステアリン酸B型のダイマーを表わす。

Mon は通常の単斜晶で、1ダイマーで1層を形成し、各層における分子軸の方向は全て同一方向をとる。これに対して Orth II

では、1ダイマーで1層を形成するが、各層における分子軸の方向は1層ごと逆向きをとる。つまり、各層において1層内の構造は同じであっても、次の層が積み重なる時に下の層に対して交互に法線の回りに 180° 回転し、2ダイマーで1周期を形成する偽似斜方晶構造をとる。

Mon および Orth II の単結晶は再結晶化法により、各種溶媒からそれぞれ菱形板状晶として得られる。なお、これらの菱形単結晶の鋭角が 75° を示すことから、A型やC型ポリモルフの単結晶とは容易に区別することができる。

ステアリン酸B型 Mon と B型 Orth II 単結晶の選別は、赤外あるいはラマン散乱分光法により容易になされ得る。Mon と Orth II における層の積み重なり方の違いに基づいて、各層間の界面（ラメラ界面）の構造が異なる。これらの構造の相違を反映して赤外スペクトルにおいて末端メチル基のベンディングのバンドに差異が認められる。またラマン分光法でも、低波数領域（格子振動領域）において両者からのスペクトルに顕著な違いが見られる（図6参照）。 50cm^{-1} 以下に炭素鎖がたわむ振動（横波音響モード、TAM）に由来するバンドが観測される。それぞれの TAM バンドは Mon に比べて Orth II の方が 数cm^{-1} だけ低く出現する。炭素鎖が伸縮する振動（縦波音響モード、LAM）においても、偏光測定において両ポリタイプの違いが明瞭に観測される⁹⁾。

光学顕微鏡における結晶表面の成長ステップの観察によっても、Mon と Orth II を区別することができる。積層様式の相違を反映して成長ステップの結晶成長速度が異なる。この結果、Mon の場合には成長ステップが等間隔に見られるのに対して、Orth II では等間隔にならず、あや織り模様のステップが観察される。

3. 実 験

3-1 ステアリン酸B型 Mon およびB型 Orth II 単結晶化**

ステアリン酸は日本油脂(株)で精製された高純度試料(99.6%)を用いた。ステアリン酸B型 Mon および B型 Orth II の各単結晶は、*n*-ヘキサン飽和溶液から再結晶させることにより得た。この方法では、B型 Mon および B型 Orth II 以外にも A型やC型の各単結晶が混在する。各ポリモルフの単結晶の形状はB型、C型およびE型は菱形であり、A型のみが短冊状である。E型は室温付近の非極性溶媒からは再結晶化し難い。また、B型とC

* 金子文俊, 白井 理, 小林雅通, 分子構造総合討議会要旨集 111 (1989)

** Mon および Orth II 単結晶, また Orth II/Mon overgrowth 結晶は全て広島大学生物生産学部佐藤研究室で作成された。

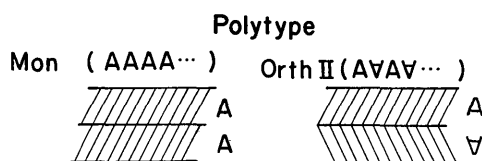


Fig. 3 The schematic representation of the Mon and Orth II polytypes of stearic acid B form.

型ではそれぞれの単結晶が示す特性として、菱形結晶における鋭角がそれぞれ 75° および 55° を示す。従って、単結晶の外形を観察することによって、各ポリモルフに選別できる。一例として、ステアリン酸の *n*-ヘキサン飽和溶液を 25°C から 22°C へ冷却した時、幅 2 mm 以上の単結晶を外形により選別したところ、C型 799 枚、B型 118 枚、A型若干枚が得られた。

B型 Mon と B型 Orth II 単結晶の選別はラマンスペクトルにおける低波数域の TAM バンドの *c* (ab) *a* 偏光測定 (Mon の出現波数: 23.3cm^{-1} および 10.5cm^{-1} , Orth II の出現波数 21.0cm^{-1} および 6.9cm^{-1}) により行なった。測定は通常の 90° 散乱法によって行なった。ただしこれらの測定における注意点として、TAM の測定は 5cm^{-1} 付近まで測定する必要があるため、レイリー線の据切れを良くするために試料からの反射光をできるだけ分光器の中へ入れないように、試料の測定位置を決定しなければならない。

3-2 Orth II/Mon overgrowth 結晶の作成*

選別された B型 Mon 単結晶を種結晶として、この表面上に B型 Orth II を結晶成長させることにより Orth II/Mon overgrowth 結晶を作成した。本作成法は図 1 の相図を基にして実施された。Orth II/Mon overgrowth 結晶作成の様子を図 4 に模式的に示した。ステアリン酸の *n*-ヘキサン飽和溶液中に予め多数の C型 Mon 単結晶を入れておく。この飽和溶液に B型 Mon 単結晶を乗せた小さな皿を沈め、B型 Mon 種結晶表面上に 25.0°C , 23.0°C および 19.5°C の一定温度下 (温度制御 $\pm 0.02^\circ\text{C}$) で B型 Orth II (あるいは B型 Mon) をそれぞれ overgrowth させた。これらの温度を *印で図 1 の中に併せて示した。なお、 23.0°C で結晶成長させた Orth II/Mon overgrowth 結晶の表面上にはあや織り模様をしたらせん状の成長ステップが数個観察された (図 7)。

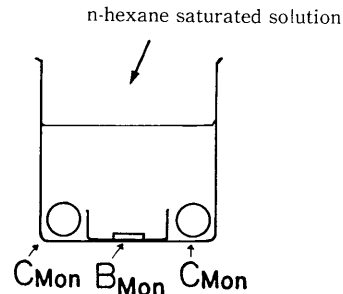


Fig. 4 The schematic diagram of the preparation of B(OrthII)/B(Mon) overgrowth crystals

3-3 Orth II/Mon overgrowth 結晶の顕微ラマン測定

各温度下で結晶成長させた overgrowth 結晶について顕微ラマン法によって TAM バンドの観測を行なった。装置は OLYMPUS HB-2 光学顕微鏡とデータプロセッサを装着した焦点距離 100 cm のダブルモノクロメーターから成る JASCO NR-1000 ラマン分光光度計を用いた。測定は後方散乱法で行なった。各偏光測定は $\frac{1}{2}$ 波長板および偏光板を用いて行なった。顕微ラマン装置の光学系を図 5 に示した。

入射光 (レーザー光線) は対物レンズを通してその焦点位置に置かれた overgrowth 結晶に照射される。板状菱形の overgrowth 結晶を顕微鏡のサンプルステージ上に置いた。試料からの散乱光は再度対物レンズを通過して分光器へと導かれる。対物レンズの倍率 100 倍 (開口数 0.90) を用いた場合、入射光の直径を $1\ \mu\text{m}$ まで絞り込むことができる。従って、空

* 前頁脚注参照

間分解能も理論的にはミクロンオーダーの値を示す¹²⁾。Orth II/Mon overgrowth結晶の最表面に入射光の焦点を合わせると、結晶表面からのみの情報が得られる。また、試料を乗せたサンプルステージごと上方へ上げると、その焦点は結晶表面から結晶内部へと移動する。サンプルステージ上下移動用のダイヤルには1 μm ごとの目盛が刻んであり、これらの目盛により結晶内部への焦点の深さ方向の距離を知ることができる。また、さらに測定の間分解能を上げるためには、光学系上に設けられた diaphragm を絞ることにより達せられる。

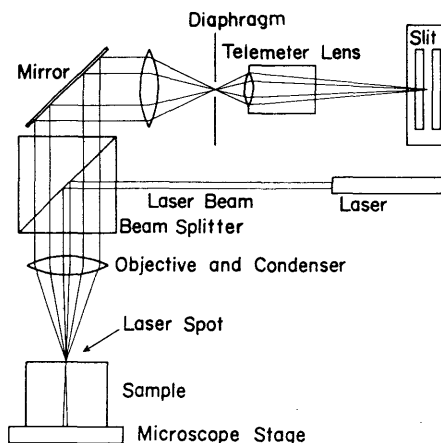


Fig. 5 The optical system of Raman microprobe technique

4. 結果および考察

4-1 Orth II/Mon overgrowth 結晶表面のキャラクタリゼーション

図1の相図は、25.0°Cの再結晶温度ではB型 Mon 種結晶の表面にはB型 Orth IIが overgrowth し、19.5°CではB型 Mon が overgrowth することを示す。図6に25.0°Cおよび19.5°Cで作成した両 overgrowth 結晶表面の $c(a,b)\bar{c}$ 偏光顕微ラマンスペクトルをそれぞれ示した。両スペクトルとも対物レンズ100倍、diaphragmのF値4における低波数域の顕微ラマンスペクトルである。25.0°Cで作成した overgrowth 結晶からはB型 Orth IIの特性バンド(21.0 cm^{-1} と6.9 cm^{-1})が、19.5°Cの overgrowth 結晶からはB型 Monの特性バンド(23.3 cm^{-1} と10.5 cm^{-1})がそれぞれ観測された。これらの結果は、相図から予想される通りであった。即ち、ステアリン酸B型の2つの基本ポリタイプの内、片方のポリタイプのみが温度制御だけで再結晶してくることを示す。

光学顕微鏡の観察により、23.0°Cで overgrowth された結晶の(001)面(表

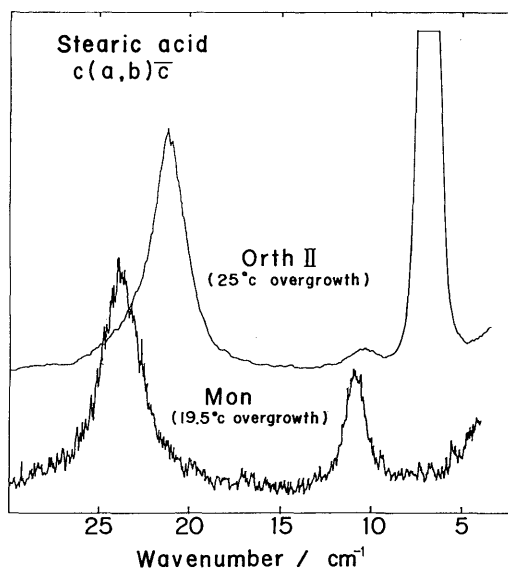


Fig. 6 The $c(ab)\bar{c}$ component of the micro-Raman spectra taken on the surface of the overgrowth crystals of stearic acid, using a 100 \times objective.

upper; crystal growth at 25°C
bottom; crystal growth at 19.5°C

面)には Orth II 特有のあや織り模様のパターンを示す成長らせんステップが数個、種結晶の外形に正合整してエピタキシャル成長していることが分った(図7)。成長らせんステップの全体の大きさは約 $500\mu\text{m}$ で中央部ほど盛り上がりしており、A点のステップが一番高くなっていた。なお、各ステップ間の高さは約 $1\mu\text{m}$ であった。図7中の記号は顕微ラマンの観測点を示している。

この overgrowth 結晶は、種結晶 Mon を用いてこの上に 23.0°C 等温下9時間n-ヘキサン飽和溶液中で結晶成長させたもので、菱形板状で長軸 3.82mm 、短軸 2.89mm 、厚さ約 $150\mu\text{m}$ の透明な結晶であった。

この結晶の短軸上に添った7観測点(表面)からのラマンスペクトル($100\times$, $F=4$)を

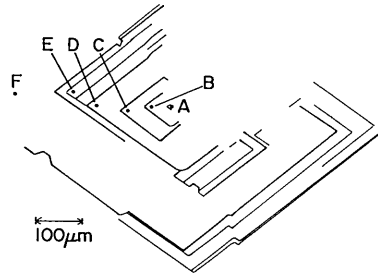


Fig. 7 The growth spiral steps of Orth II/Mon overgrowth crystal (at 23.0°C) of stearic acid B form

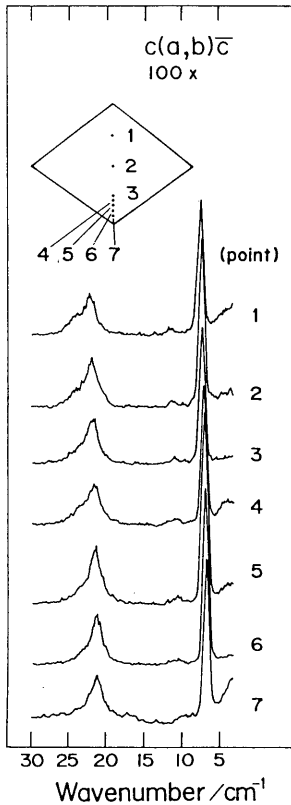


Fig. 8 Micro-Raman spectra taken at seven points on the surface of stearic acid overgrown crystal at 23.0°C , using a $100\times$ objective, $F=4$

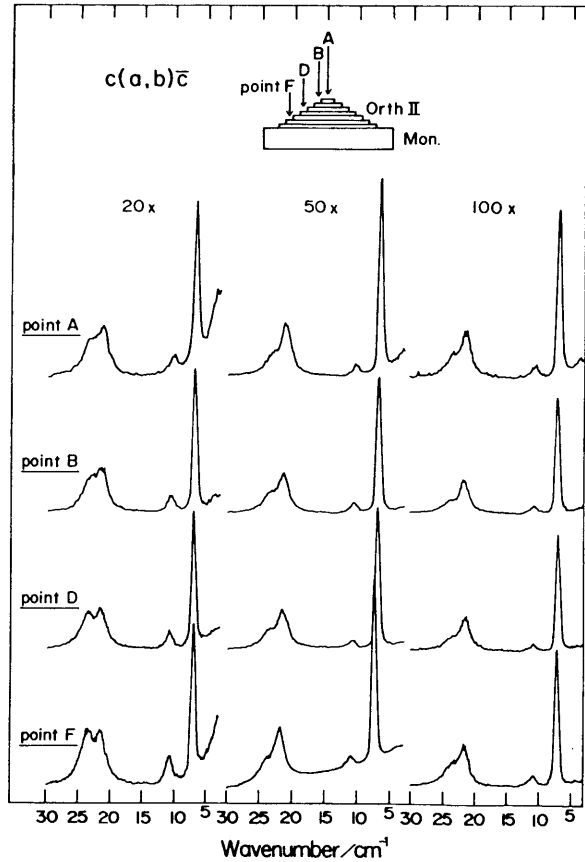


Fig. 9 Micro-Raman spectra taken at four points on the growth steps in Fig. 7, using objectives of different magnifications, $F=4$

図8に示した。各観測点のスペクトルからは全て Orth II に由来する TAM バンドが強く観測された。従って、この結晶の表面全体は Orth II で覆われていると考えられる。図1の相図では23°CでC型 Mon とB型 Mon のギブスエネルギー曲線が交叉している。従って、23.0°CではC型 Mon よりも安定であるB型 Orth II が丁度生成してくる特別な温度であって、このために Orth II の成長ステップが観られたものであると考えられる。なお、25.0°Cおよび19.5°Cで作成した両 overgrowth 結晶には成長ステップを観察することはできなかった。

図8で Orth II のバンドの他に、Mon に由来するバンドが弱く出現している。これについては Orth II の層内に Mon が混入したものか、あるいは種結晶に用いた Mon 単結晶からのラマン散乱光を検出したものであると考えられた。

この点を明らかにする目的で、この overgrowth 結晶表面の高さ位置が異なる A, B, D および F 点について対物レンズの倍率の変化、つまり空間分解能との関係から検討してみた(図9)。空間分解能が最も高くなる100倍の対物レンズ使用時には各点において Orth II 特有のスペクトルを示した。他方、空間分解能が低い20倍の対物レンズ使用時において Mon のバンドピークは相対的に大きくなった。なお、種結晶の表面まで距離的に一番近い

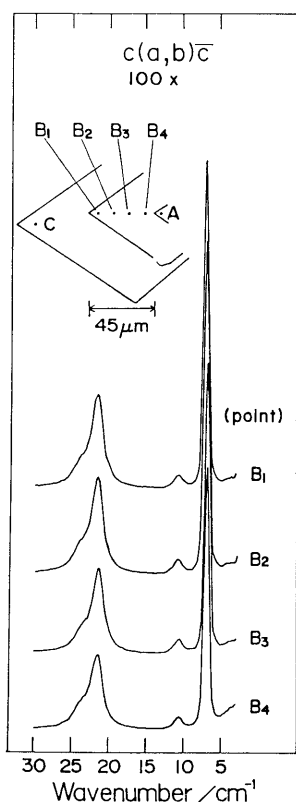


Fig. 10 Micro-Raman spectra taken at four points on the same growth step of the overgrowth crystal, using a 100× objective, F=4

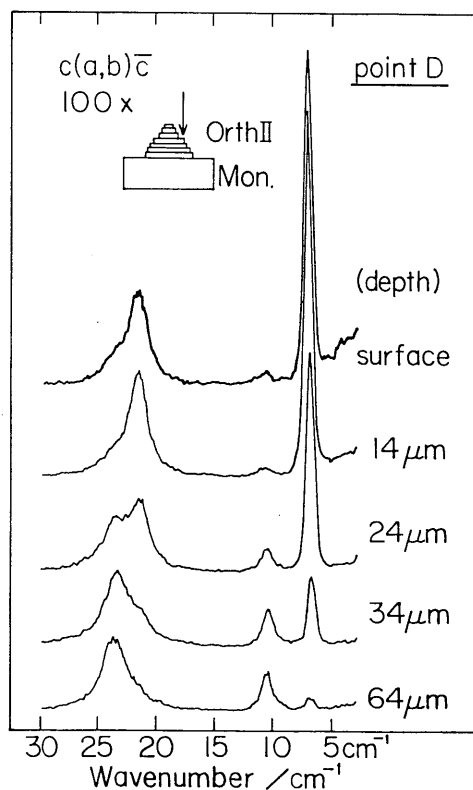


Fig. 11 Depth profile of the micro-Raman spectra (100×, F=32) taken at point D in Fig. 7.

F点からは、Mon に由来するラマンバンドが一番強く観測された。これらのスペクトルの結果は、種結晶として存在する Mon のバンドが空間分解能との関係によりスペクトルに現われたことを強く示す。なお、これらの測定は全て $F = 4$ で、結晶の最表面に入射光の焦点を合わせて行なった時のラマンスペクトルである。

B観測点と同一の成長ステップ上の4観測点 B_1, B_2, B_3 および B_4 からのラマンスペクトルを図10に示す。測定は対物レンズ100倍、 $F = 4$ の条件下で行なった。全くの観測点で殆んど同一のスペクトルを示した。また、対物レンズを50倍および20倍に替えた場合でも、各点のスペクトルはそれぞれ同一のものを示した。下地の種結晶 Mon の表面からほぼ等距離の各観測点で、同一の空間分解能の条件の下で同一のスペクトルを示したことは、やはり空間分解能の関係により下地の Mon の影響が現われたとの解釈を裏付ける。

4-2 Orth II/Mon overgrowth 結晶内部のキャラクタリゼーション

23.0°C overgrowth 結晶のD点とF点における、対物レンズ100倍、diaphragm のF値32における高空間分解能のもとでのラマンスペクトルを図11および図12に示す。両図において、一番上に示した各結晶表面からのスペクトルは典型的な Orth II のスペクトルを示した。F値を上げて空間分解能を高めたことにより、種結晶 Mon からの寄与が殆んど除かれたためである。これらの結果から、overgrowth 結晶の表面は Orth II により覆われてい

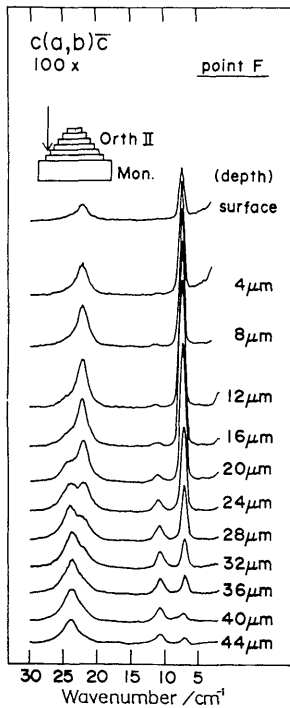


Fig. 12 Depth profile of the micro-Raman spectra (100×, $F=32$) taken at point F in Fig. 7.

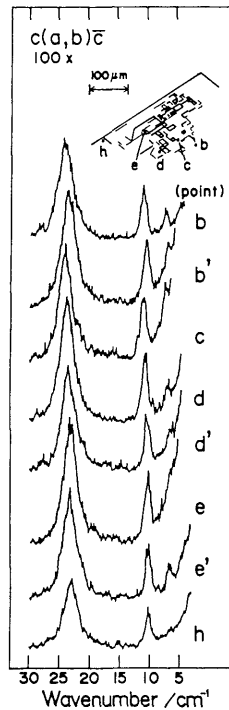


Fig. 13 Micro-Raman spectra (100×, $F=4$) taken at various points on the dissolution hillocks of the reverse face.

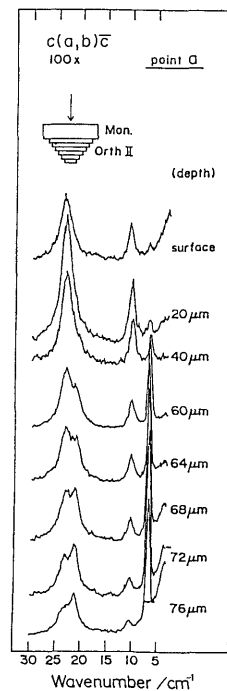


Fig. 14 Depth profile of the micro-Raman spectra (100×, $F=32$) taken at point a of the reverse face.

ると結論できる。

両図には、入射光の焦点を結晶表面から結晶内部へと下げた場合のスペクトルも併せて示した。結晶表面からの距離は顕微鏡サンプルステージの上下移動ネジの回転により決定した。観測されたスペクトルは表面から約 $10\mu\text{m}$ くらいの深さまでは典型的な Orth II を示し、以降は深さに比例して Mon の相対強度が次第に増大する傾向を示した。図 12 の深さ $40\mu\text{m}$ 付近では得られたスペクトルではほぼ Mon のピークを示すことから、レーザー光の焦点位置はすでに種結晶 Mon の内部に達しているものと判断される。

顕微ラマンスペクトルによるこれらの depth profile において、表面から次第に Orth II から Mon へとそれぞれの相対強度が連続的に変化している。これは、この間において Orth II と種結晶 Mon との間に境界線が存在することを強く示唆している。

4-3 Orth II/Mon overgrowth 結晶のラマンスペクトルによる裏面観察

23.0°C overgrowth 結晶の (00 $\bar{1}$) 面 (裏面) において、Mon 単結晶の溶解パターンが光学顕微鏡により観察された。相図 (図 1) に示されたように、 23°C 以上の温度で B 型 Mon のギブスエネルギーが一番高いことから、当然種結晶 Mon の溶解現象は予想されたことである。これらの溶解パターンが見られた結晶裏面における表面各点のラマンスペクトルを図 13 に示した。13 図の中の記号は各観測点を示す。全ての観測点からは Mon に特有のスペクトルが得られた。これらの結果と上の顕微鏡観察の結果から、この 23.0°C における overgrowth 結晶の結晶成長様式として、種結晶 Mon の表面の一部では溶解現象が起っていることは確かなことである。そして、他の種結晶 Mon の表面の一部では別のポリタイプ Orth II が成長したと結論できる。

図 14 にこの結晶の裏面 (観測点 a) からのラマンスペクトルの depth profile を示す。観測点 a は裏面の中で溶解侵蝕が一番激しい箇所であった。裏面からの depth profile は、表面からのそれとは全く逆の傾向を示した。裏面の深さ約 $40\mu\text{m}$ 以下で、Mon から Orth II へとそれぞれの相対強度が連続的に変化した。一連の depth profile を示すラマンスペクトルの Mon から Orth II への相対強度の変化はこの間において種結晶 Mon と Orth II との間に境界線が存在することを明らかに示す。つまり、Orth II/Mon overgrowth 結晶では種結晶 Mon の結晶表面上に Orth II のみが overgrowth したと結論できる。

4-4 Orth II/Mon overgrowth 結晶の境界面の観察

アメリンスクは長鎖分子結晶の成長ステップの観察から、数種のポリタイプが存在することを報告

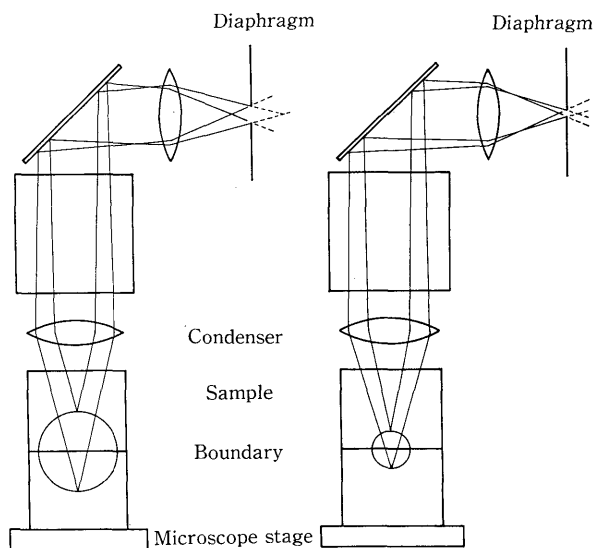


Fig. 15 The schematic diagram of the scattering cross section depended on diaphragm opening. left side; open the diaphragm right side; down the diaphragm

している^{1,2,3})。その後、小林等は23°Cで作成した overgrowth 結晶の中で、Mon および Orth II のどちらにも帰属できないラマンバンドを 5 cm^{-1} 付近に検出している¹⁹⁾。また、著者等は先に述べた n-ヘキサン飽和溶液 $25^\circ\text{C} \rightarrow 23^\circ\text{C}$ における B 型単結晶 118 枚の中から 6 枚だけ 5.5 cm^{-1} にラマンバンドをもつ結晶を得た。これらの結晶が第三のポリタイプなのか、構造不整によるものなのか興味を曳かれるところである。この様なポリタイプ構造について

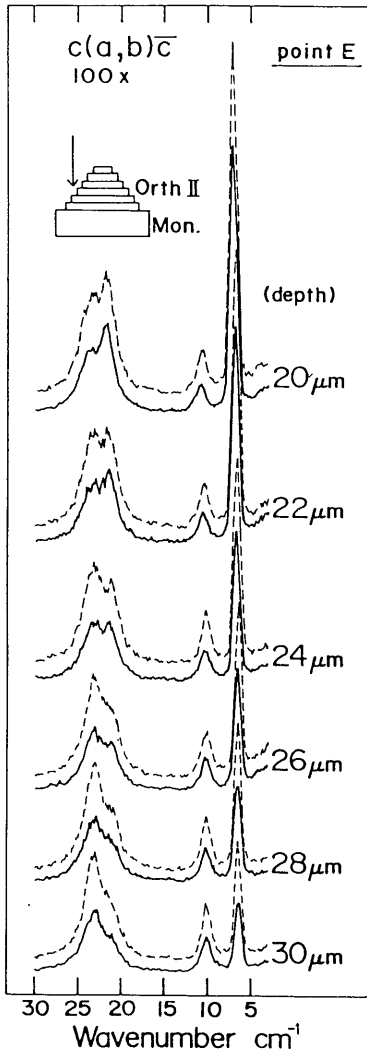


Fig. 16 Depth profile of micro-Raman spectra (100×) taken at point E in Fig. 7.
broken line: F=22
solid line: F=32

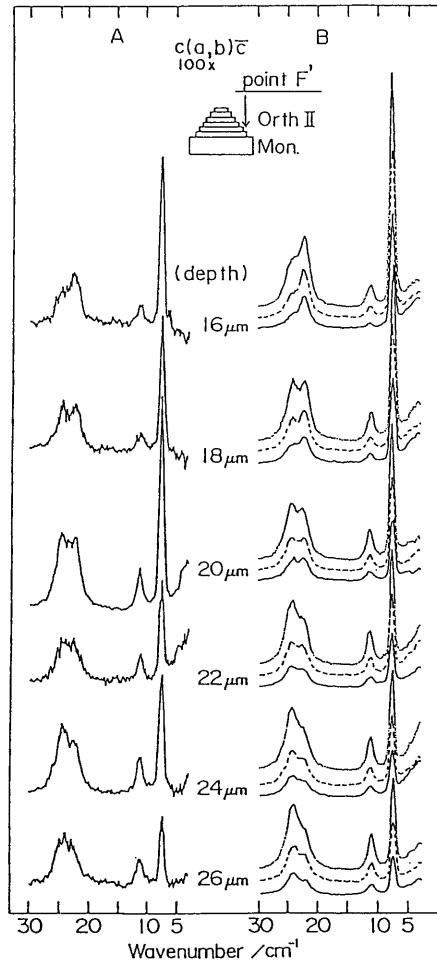


Fig. 17 Depth profile of micro-Raman spectra (100×) taken at point F'.
right side; dotted line: F=16
broken line: F=22
solid line: F=32
left side; subtraction spectra of (F=22) - (F=32)

の興味から、23.0°C overgrowth 結晶の overgrowth した部位の詳細な観測を試みることを目的として、種結晶 Mon と overgrowth した Orth II の境界面の位置を見積ることとした。

図15に試料からの散乱光が顕微鏡の光学系中を通過する様子を模式的に示した。左側には diaphragm を開いた場合、右側には diaphragm を絞った場合の、試料からの散乱光検出範囲をそれぞれ試料中に円で示している。試料による光の反射や吸収がなく、試料の境界面が基底面に平行であると仮定した時、そして入射光の焦点が丁度境界面にある場合、diaphragm の開閉により図15に示したように散乱光の検出範囲は変化するが、それぞれ試料下部 (Mon) と試料上部 (Orth II) から検出される散乱光の割合 (相対強度) には変化がない筈である。即ち、連続的に厚味方向のスペクトルをとる時 (depth profile), 同一焦点位置で diaphragm を開けた場合と絞った場合において、Mon と Orth II の相対強度比がそれぞれのスペクトルで変化がない時、その位置が丁度境界面であると考えられる。

上の idea に基づいて、23.0°C で作成した overgrowth 結晶における Mon と Orth II の境界面を見積ることを試みた。図16, および図 17 の右側に F 値を変化させた時のラマンスペクトルによる depth profile を示した。それぞれのスペクトルで点線は $F=16$, 破線は $F=22$, 実線は $F=32$ を示す。Mon と Orth II の相対強度比が、F 値の変化に対して変化しないところの深さ位置は E 点では $22\mu\text{m}$, F' 点では $20\mu\text{m}$ であった。また図 17 の左側には F' 点のそれぞれの深さ位置における $F=22$ の条件で得たラマンスペクトルから $F=32$ のスペクトルを差し引いた差スペクトルを示した。図 18 にモデルを示したようにもし入射光の焦点が丁度試料中の境界面にあるとすれば、差スペクトルにおいても Mon と Orth II の相対強度比は $F=22$ および $F=32$ の場合と同一の相対強度比を示す筈である。差スペクトルの結果においても、F' 点では表面から $20\mu\text{m}$ の深さに境界面があることを示している。

overgrowth 結晶表面上の E 点および F' 点における Mon と Orth II の境界面の見積りは、境界面はこの結晶表面から約 $20\mu\text{m}$ の深さの所に基底面に対してほぼ平行に存在することを示している。そこで、この overgrowth 結晶の境界面近傍およびその上部の詳細な顕微ラマン測定を試みた。しかしながら、これらの部位には B 型 Mon と Orth II の特性バンド以外のバンドを検出することはできなかった。従って、この結晶における overgrowth した部位では種結晶 Mon の分子層の上に、直接 Orth II の分子層が形成され積層した (overgrowth) ものと考えられる。またこの場合ラマンの偏光スペクトルから、種結晶 Mon と Orth II の各 a 軸および b 軸は互いに一致することを示すので、これらのポリタイプ間の境界面において互いの分子層は正合整の積層の関係であることは明らかである。

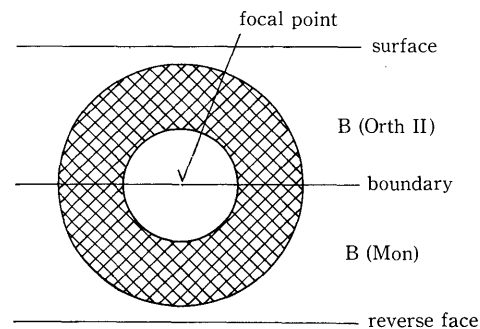


Fig. 18 The schematic diagram of the scattering cross section depended on diaphragm opening.
 large circle: $F=22$
 small circle: $F=32$
 hatched area: $(F=22) - (F=32)$

お わ り に

2つの結晶の厳密な安定性の比較については、等温度下の再結晶化法による両結晶の溶解性と結晶成長を直接比較する方法がとられる。ただ、本研究の場合のように2つの結晶の安定性が殆んど変わらない場合には、結果が出るまでに長時間を要する。一般に外的な条件を長時間一定に保つことは大変困難である。そこで本研究では、これらの結果をより短い時間で得ることを目的として、種結晶の表面上にさらに安定性の高い結晶を成長させるところの overgrowth 現象を利用した。そして overgrowth 結晶のマイクロキャラクタリゼーションについて顕微ラマン法により検討したものである。

本研究から得られた結果は全て佐藤等が提出した相図¹⁰⁾が妥当であることを裏付けた。研究の過程において、overgrowth 結晶の Orth II と種結晶 Mon との間に境界面が存在することが明らかとなった。さらにこの境界面の位置決定について、顕微ラマン法における diaphragm 開閉によるスペクトル変化より、ミクロンオーダーの精度で感度良く見積ることができる方法を新規に開発した。また上の結果から、23.0°Cにおける overgrowth 結晶の overgrown した部位の Orth II の平均体積結晶成長速度を算出したところ、約 1.8×10^{-7} cm³/min であった。

顕微ラマン法の有用性については本文でも一部述べた通りに、in situ で非破壊のマイクロアナリシスとして大変優れている。高倍率の対物レンズや、ビームスプリッターを使用するために偏光性の補正が必要であると指摘されているが、本研究では殆んどその心配はなかった。Orth II/Mon overgrowth 結晶の例のように、殆んど同一の性質を示す物質同志の境界面のマイクロキャラクタリゼーションの検討を初め、点分析、面分析そして立体的な結晶内部のキャラクタリゼーションの解明に、今後さらに本法が活用されていくものと確信している。

本研究を行なうに当たって、大阪大学理学部高分子学科小林研究室の顕微ラマン装置を使用させていただいた。関係の方々に厚く御礼申し上げます。

なお、一部は昭和61年度日本結晶成長学会、NCCG-18で口頭発表している。

参 考 文 献

- 1) S. Amerinckx, Acta Cryst., **8**, 530 (1955)
- 2) S. Amerinckx, Acta Cryst., **9**, 16 (1956)
- 3) S. Amerinckx, Acta Cryst., **9**, 217 (1956)
- 4) M. Goto, E. Asada, E. Bull. Chem. Soc. Jpn., **51**, 2456 (1978)
- 5) R. Boistelle, B. Simon and G. Pepe, Acta Cryst., Sect B **32**, 1240 (1976)
- 6) M. Kobayashi, T. Kobayashi, Y. Itoh, Y. Chatani and H. Tadokoro, J. Chem. Phys., **72**, 1240 (1976)
- 7) M. Kobayashi, T. Kobayashi and K. Sato, J. Chem. Phys., **80**, 2897 (1984)
- 8) M. Kobayashi, K. Sakagami and H. Tadokoro, J. Chem. Phys., **78**, 6391 (1983)
- 9) M. Kobayashi, T. Kobayashi, Y. Itoh and K. Sato, Bull. Mineral, **109**, 171 (1986)
- 10) K. Sato, M. Kobayashi and H. Morishita, J. Crystal Growth, **87**, 236 (1988)

- 11) K. Sato and R. Boistelle, *J. Crystal Growth*, **66**, 441 (1984)
- 12) H. Morishita, T. Ishioka, M. Kobayashi and K. Sato, *J. Phys. Chem.*, **91**, 2273 (1987)
- 13) E. von Sydow, *Acta Chem. Scand.*, **10**, 1 (1965)
- 14) V. Vand, W. M. Morley and T. R. Lomer, *Acta Cryst.*, **4**, 324 (1951)
- 15) R. F. Holland and J. R. Nielsen, *J. Mol. Spectrosc.*, **9**, 436 (1962)
- 16) R. F. Holland and J. R. Nielsen, *Acta Crystallogr.*, **16**, 902 (1963)
- 17) M. Kobayashi, T. Kobayashi, Y. Cho and F. Kaneko, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, **5**, 1 (1986)
- 18) E. M. Kirby, M. J. Evans-Vader and M. A. Brown, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **42**, 437 (1965)
- 19) 小林雅通, 金子文俊, 橋本和彦, 佐藤清隆, 第17回結晶成長国内会議, **12** (3), 277 (1985)