

# テラヘルツ波時間領域全反射減衰分光法による結晶育成の in-situ 分析

In-situ analysis of a crystal growth by a terahertz wave time domain attenuated total reflection spectroscopy



内田 裕久

アークレイ株式会社(2004年工業化学科卒業)



Hirohisa UCHIDA

ARKRAY, Inc.

古橋 遼平

電気電子情報工学専攻 修士2年

Ryohei FURUHASHI

Dept. of Electrical, Electronics and Computer Engineering,  
Graduate Student

五十嵐 智史

電気電子情報工学専攻 修士

Satoshi IGARASHI

Dept. of Electrical, Electronics and Computer Engineering, Graduate

水津 光司

電気電子情報工学科 教授

Koji SUIZU

Dept. of Electrical, Electronics and Computer Engineering, Professor



2015年9月18日受付



Received : 18 September 2015

In this study, we demonstrated in-situ analysis using a terahertz wave time domain attenuated total reflection spectroscope (TD-THz-ATR) for a crystal grown by solution method. A crystallized compound of 4-N, N-dimethylamino-4'-N'-methyl-stilbazolium tosylate (DAST), and glycine was used. Crystals were grown by a solvent evaporation method. In-situ analysis of the DAST crystal growth process revealed characteristic changes in the refractive index and absorption coefficient for the change of state from an unsaturated solution to a supersaturated solution. In-situ analysis of the glycine crystal growth process revealed characteristic changes in the refractive index and absorption coefficient during crystalline polymorph. We conclude that in-situ analysis using TD-THz-ATR for crystal grown by solution method is promising for crystalline polymorph control when manufacturing medicinal products in the future.

キーワード：テラヘルツ, 全反射減衰分光法, 結晶成長, 結晶多形, in-situ 分析

## 1. 研究背景および目的

物質の状態は、気体、液体、固体、プラズマなどの相によって大別される。その中でも固体は、構成される原子や分子の配列によって、結晶とアモルファスに区別される。特に結晶は、原子や分子が規則的に配列した特長的な状態であり、古くから医薬品、食品、電子デバイスなどの様々な産業分野において応用されてきた。さらに同一物質で構成された結晶の中でも、結晶成長条件によって物質の配列の異なる（結晶構造の異なる）結晶を結晶多形と呼ぶ。近年の医薬品等に用いられる化合物は、溶液法により結晶を成長させることも伴い、極めて高い確率で結晶多形が存在する。この結晶多形は、多形間同士で溶解性、吸収効率、安定性などの物理的、化学的な性質が異なるため、応用先での効果の観点からも最適な結晶多形が析出するように育成を制御しなければならない。また、新規化合物における結晶多

形は、実際に結晶化するまで、その存在の確認が困難であるという問題点がある。その解決には、結晶育成段階における溶液の in-situ 分析を可能とする分析技術の開発が待ち望まれる。これらの分析技術の実現は、溶液法を用いた様々な化合物の結晶多形の簡易評価を可能とし、効率的な結晶多形制御へと応用されると考えられる。

本研究では、これらの分析を実現する評価手段として、テラヘルツ波に着目した。テラヘルツ波とは、電波と光の中間に位置する周波数にして 100GHz から 10THz の電磁波のことである。このテラヘルツ波は、電波のような高い透過性と光波の取り回しやすさや直進性を兼ね備えていること、物質ごとに固有の指紋スペクトルを有すること、波長が X 線等より長く保有エネルギーが小さく人体に対して安全であることなど、ユニークな特性を有する。また、光子が持つエネルギーが分子間振動や配向など比較的大き

な動きに相当する物理現象を観測することができるため、医療分野や化学分野からも注目されている。さらに、多くの非金属に対して高い透過性を持ちながら高い空間分解能も有するため、非破壊イメージングなどのセンシングへの応用を目指して技術開発が進められている。近年、レーザー技術の発展に伴い、比較的容易にテラヘルツ波の発生・検出が行えるようになってきた。その中でも、非線形光学結晶や光伝導性アンテナなどをフェムト秒レーザーで励起して広帯域な THz 波パルスを生発生・検出する THz 波時間領域分光法 (THz-wave Time Domain Spectroscopy : THz-TDS) が急速な発展を遂げてきた。この THz-TDS は、その発生・検出の原理から、従来の熱型光源を用いた遠赤外フーリエ変換分光光度計 (Fourier Transform InfraRed spectrometer : FT-IR) に比べて非常に感度が高く、様々な物質の THz 波分光やイメージング等に应用されている<sup>1)</sup>。さらに、透過分光法では測定が困難な反射や散乱が大きい物質および吸収が強い物質においても、比較的高感度な測定が可能となる全反射減衰 (Attenuated Total Reflection :ATR) 法を THz-TDS に応用したテラヘルツ波時間領域全反射減衰分光法 (以下、TD-THz-ATR と略す。) が開発されている<sup>2)</sup>。

このような背景のもと、本研究では、溶液法を用いた結晶成長における分子間振動の変化や、デバイ緩和に着目し、結晶育成過程の in-situ 分析を目的として実験を行った。具体的には、有機非線形光学材料の中で最も大きな非線形光学定数を有する 4-N, N-dimethylamino-4-N'-methylstilbazolium tosylate (以下、DAST と略す。) およびアミノ酸の中で最も単純な分子構造を持つグリシンを使用して、TD-THz-ATR を用いた結晶育成過程の分光分析を行った<sup>3), 4)</sup>。

## 2. 実験装置および実験方法

### 2.1 TD-THz-ATR 実験系

本研究で用いたテラヘルツ波時間領域全反射減衰分光光学系を図 1 に示す。テラヘルツ波励起光源には、中心波

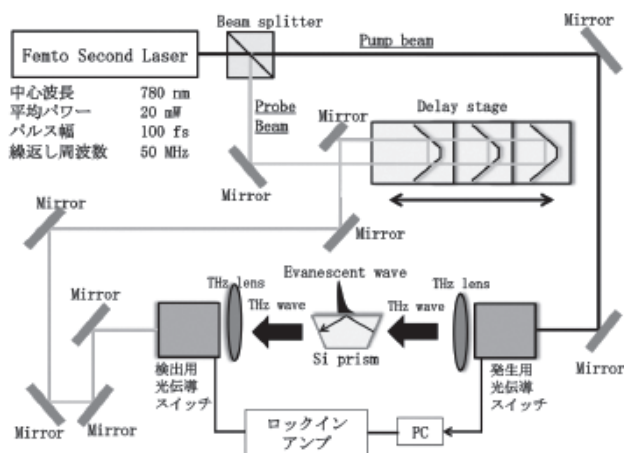


図1 本研究にて構築した TD-THz-ATR 実験系

長 780nm, パルス幅 100fs, 平均パワー 20mW, 繰返し周波数 50MHz のフェムト秒ファイバレーザ (ImraAmerica 社製) を用いた。

まずフェムト秒ファイバレーザから発振したレーザー光を、ビームスプリッターを使用してテラヘルツ波発生用のポンプ光と、テラヘルツ波検出用のプローブ光に分けた。また、テラヘルツ波発生および検出には、低温成長 GaAs を基板とした光伝導アンテナを用いた。まずテラヘルツ波発生側では、テラヘルツ波発生用の光伝導アンテナのギャップ間にあらかじめ  $\pm 10V$ , 50kHz の矩形波電圧をかけ、フェムト秒光パルスを入射した。そのときに発生した光励起キャリアがバイアス電圧で加速されることによってアンテナ間に微小電流が瞬時に流れ、双極子放射としてテラヘルツパルスが発生する<sup>5)</sup>。発生したテラヘルツパルスは、光伝導アンテナに装着した超半球型シリコンレンズを介して自由空間に放射される。放射されたテラヘルツパルスは、テラヘルツ用レンズを用いてコリメートし、発生用と検出用の光伝導アンテナ間に設置した全反射角に成形した形状の高抵抗シリコン製のプリズム ( $n_{THz}=3.4$ ) に入射させた。高抵抗シリコン製のプリズムにテラヘルツ波を入射させると、テラヘルツ波がプリズム表面で全反射し、エバネッセント波が発生する。そのため、プリズム上にサンプルをのせてテラヘルツ波を発生させることで、スペクトルデータが取得できる。また、本研究では、プリズム上で蒸発法による結晶育成を行うために、プリズム上に長さ 60mm, 幅 20mm, 高さ 30mm (内寸長さ 40mm, 幅 13mm, 高さ 30mm) のテフロン製溶液セルを取り付けた。一方、テラヘルツ波の検出は、ビームスプリッターにより分けたフェムト秒光パルスを、遅延ステージを介して検出用の光伝導アンテナに照射し、遅延ステージをスキャンすることで、テラヘルツパルスとフェムト秒光パルスの時間的な重なりを変化させ、反射テラヘルツパルスの時間波形を検出した。また、検出側の光伝導アンテナにおいてもテラヘルツレンズを設置し、テラヘルツ波を集光した。検出信号は、ロックインアンプを用いて検出した<sup>6)</sup>。本研究にて構築した TD-THz-ATR の性能としては、発生帯域 0.5THz から 2.0THz, 周波数分解能 9.8GHz, S/N 比 60dB であった。実際に得られた実験室環境における THz 波パルスの時間波形および THz 波スペクトルをそれぞれ図 2 および図 3 に示す。

### 2.2 DAST およびグリシンの結晶育成溶液の調整

#### 2.2.1 結晶育成溶液の調整

本研究で使用した DAST およびグリシンの溶解度曲線を、それぞれ図 4 および図 5 に示す。まず始めに、結晶育成用に使用した DAST 溶液は、天秤で秤量した 0.324g の DAST 粉末 (第一化学薬品社製, 純度 99.9% 以上) を 100mL のガラス瓶に入れ、その中に 20g の HPLC 用メタノール (関東化学社製, 純度 99.5%) を入れた。その後、50℃ の恒温槽にてスターラーを用いて攪拌混合し、実験室

環境にて1昼夜保存することで、20℃飽和のDAST-メタノール溶液を調整した。純水を使用した結晶育成用のグリシン溶液は、4.736gのグリシン（和光純薬工業社製、純度99.0%）を100mLのガラス瓶に入れ、その中に20gの純水（和光純薬工業社製）を入れた。その後、55℃の恒温槽にてスターラーを用いて攪拌混合し、実験室環境にて1昼夜保存することで、22℃飽和のグリシン-純水溶液を調整した。重水を使用した結晶育成用のグリシン溶液は、溶媒を重水（和光純薬工業社製、純度99.9%）として純水と同様の調整方法にて、22℃飽和のグリシン-重水溶液を調整した。

## 2.2.2 蒸発速度と溶液濃度の算出

本研究では、溶媒蒸発法による結晶育成過程の分光分析を行うため、結晶育成に使用する溶媒の実験室環境における蒸発速度を計測した。測定は、TD-THz-ATR用のテフロン製溶液セル（開放面積0.00052m<sup>2</sup>）に溶媒を3.9g入れて自然蒸発させた。各溶媒を用いて実測した結果、実験室環境における蒸発速度は、メタノールでは7mg/min、水では0.12mg/min、重水では0.075mg/minであった。

次に、実測した蒸発速度を用いて、各溶媒を3.9g量り取り蒸発法による結晶育成を行うときの飽和点までの到達時間を算出した。まず始めにDAST-メタノール溶液では、メタノールの蒸発速度を7mg/minとして、20℃飽和溶液を蒸発させると図6に示す濃度変化があると算出でき

る。そのため、実験室環境においては、約1時間経過すると溶液の濃度が飽和点に到達し、DAST-メタノール溶液が準安定状態となることで、それ以降はDAST結晶が析出する溶液状態になることが分かった。次にグリシンについて、純水および重水を使用した溶液を3.9g使用するときの飽和点に到達するまでの経過時間を算出した。その結果、図7と図8に示すように純水では飽和点に到達するまでに約27時間、重水では約40時間要することが分かった。

## 2.2.3 テラヘルツ波分光データの測定方法

本研究では、蒸発法による結晶化過程のテラヘルツ分光データを、以下の測定手順で行った。はじめに、溶液セルを空の状態として参照データを取得した。次に、テフロン製溶液セルにそれぞれの濃度に調整した結晶育成溶液を3.9g入れた。データ取得は、DAST溶液では20分毎に、

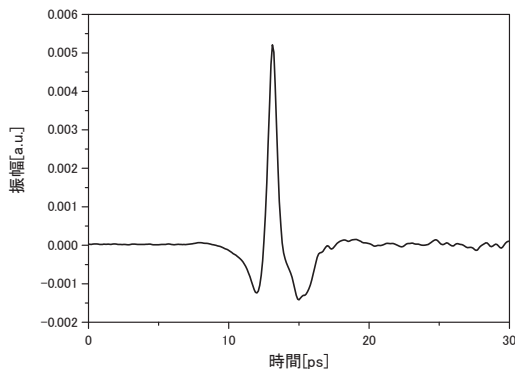


図2 構築した TD-THz-ATR の THz 波時間波形

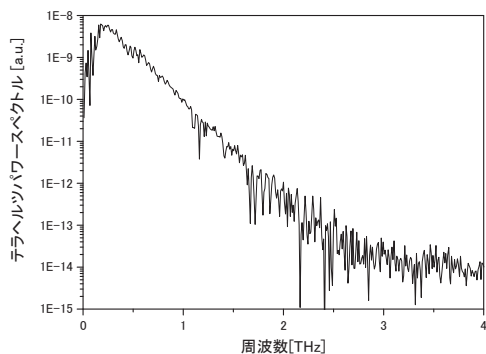


図3 構築した TD-THz-ATR の THz 波スペクトル

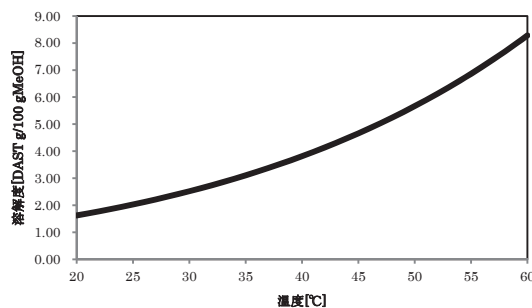


図4 メタノールに対する DAST の溶解度曲線

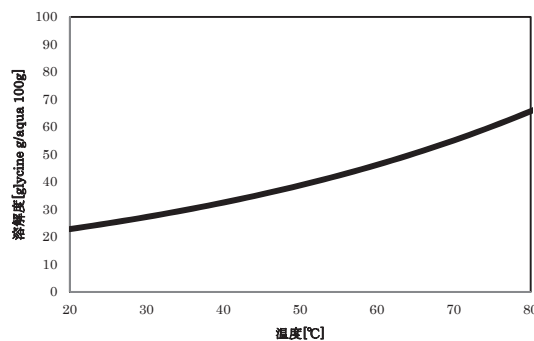


図5 純水に対するグリシンの溶解度曲線

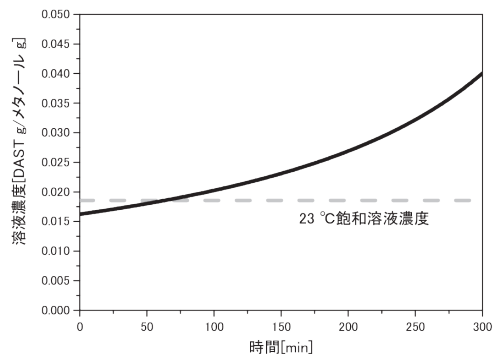


図6 蒸発による DAST-メタノール溶液の濃度変化

グリシン溶液では1時間毎にテラヘルツ時間波形を測定した。測定は、目視で結晶が確認できるまで継続した。その後、測定結果をデータ処理することでテラヘルツスペクトル、屈折率、吸収係数を得た<sup>7)</sup>。

### 3. 結果および考察

#### 3.1 DAST 結晶育成の in-situ 分析

メタノールを使用した DAST 結晶の育成では、結晶多形の存在は確認されていないため、メタノールを使用した溶液法による結晶育成においては、単一の結晶構造を有する結晶が得られる。また、テラヘルツ帯域に、結晶構造に

由来した強い吸収を持つため、結晶育成の in-situ 分析に最適な物質のひとつであると考えて、DAST 結晶を使用した。

実験より得られた経過時間ごとのテラヘルツ波スペクトルを図9に示す。

時間の経過に伴い、スペクトルに一定の変化が確認できた。中でも変化が大きかった1.0THzおよび1.5THzにおける屈折率および吸収係数の経時変化を図10に示す。屈折率は時間経過と共に上昇し、吸収係数は時間経過と共に減少傾向にあった。また、屈折率および吸収係数の双方において、測定開始から約1時間経過に1回目の変曲点を迎え、その後約4時間経過後に2回目の変曲点を迎え、約6時間経過後にはほぼ一定になっていた。本測定結果を2.2で求めた蒸発速度より求めた飽和点に到達するまでの経過時間と照らし合わせると、1回目の変曲点を迎えるまでの時間と飽和点に到達するまでの時間が一致する。さらに興味深いことは、1時間経過以降も屈折率および吸収係数が変化している点である。結晶育成中の溶液は、濃度が飽和点よりも上昇すると準安定状態となり溶質分子がクラスターを形成し始める。その後、さらに溶液の濃度が上昇すると任意の濃度で結晶化が開始する<sup>8) 9)</sup>。そのため、本研究で実施した DAST 結晶を用いた TD-THz-ATR による in-situ 分析では、結晶化の推進力である過飽和状態から結晶化までの経時的な変化を捉えることができる結果が得

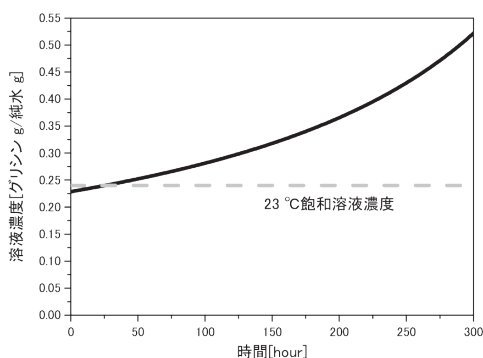


図7 蒸発によるグリシン-純水溶液の濃度変化

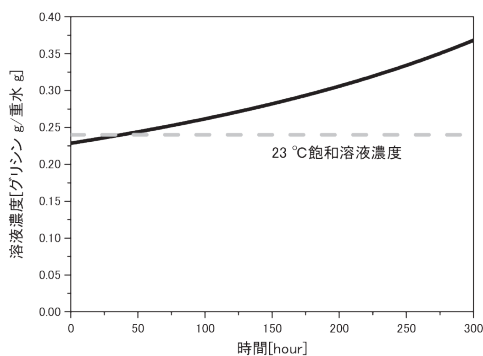


図8 蒸発によるグリシン-重水溶液の濃度変化

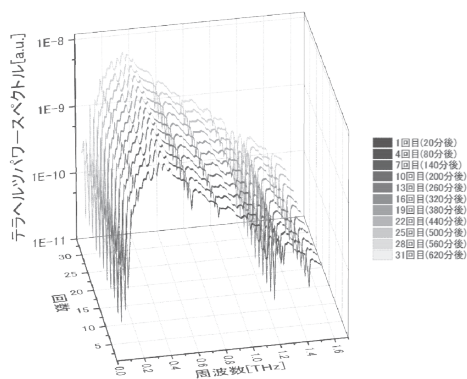


図9 時間経過による DAST 溶液のスペクトル比較

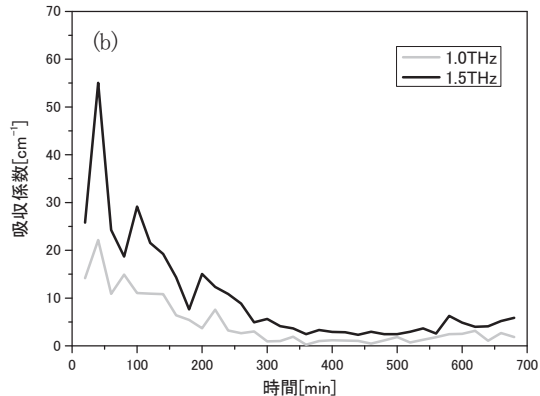
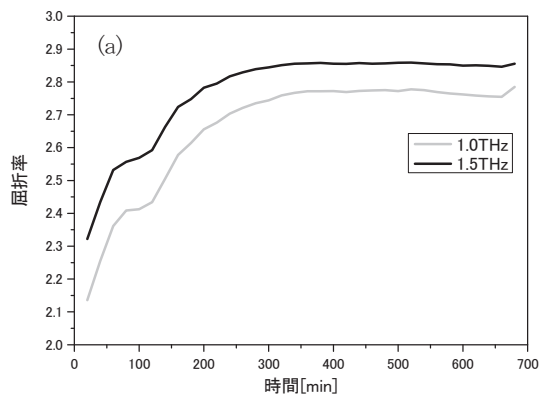


図10 結晶育成過程における DAST 溶液の物性値 (a) 時間経過による屈折率比較, (b) 時間経過による吸収係数比較

られたと考えられる。

前述の実験では、蒸発法による DAST 溶液の濃度変化に対するテラヘルツ波スペクトルを測定した。ここでは、任意の濃度に調整した DAST 溶液のテラヘルツ波スペクトルを測定することで、DAST 溶液の濃度変化に対する測定結果の傾向を確認した。使用した DAST 溶液は、2.2 の手順により 15℃、17℃、20℃、21℃、23℃、25℃ 飽和に調整した DAST-メタノール溶液である。得られた各濃度のテラヘルツ波スペクトルを図 11、屈折率を図 12、吸収係数を図 13 にそれぞれ示す。

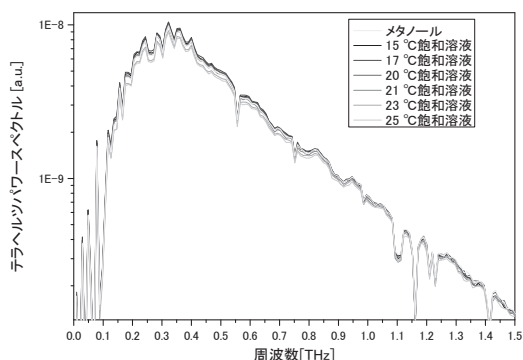


図 11 任意濃度毎の DAST 溶液のスペクトル比較

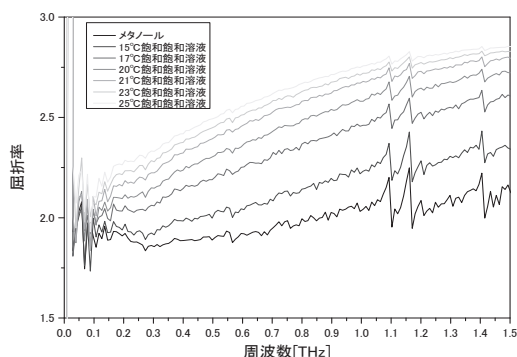


図 12 任意濃度毎の DAST 溶液の屈折率比較

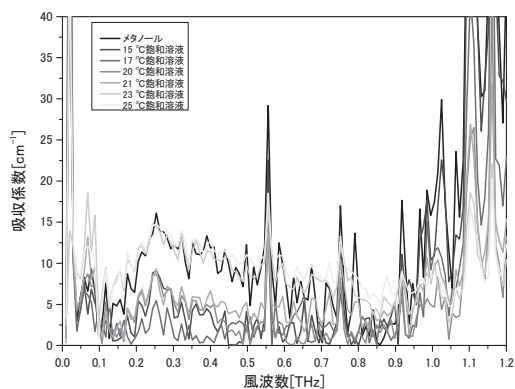


図 13 任意濃度毎の DAST 溶液の吸収係数比較

その結果、任意の濃度に調整した DAST 溶液においても、蒸発法と同様の屈折率および吸収係数の変化が確認できると共に、実験室環境で飽和点に到達している 23℃ 飽和の DAST-メタノール溶液を境にして、変化量が小さくなっていることが確認できた。この結果からも、DAST-メタノール溶液におけるテラヘルツ帯域での物性値の変化が、溶液の濃度変化に由来することがわかった。

### 3.2 グリシン結晶育成の in-situ 分析

グリシンは、アミノ酸の中ではもっとも単純な分子構造を持つ、タンパク質を構成するアミノ酸の中では、唯一不斉炭素を持たないアミノ酸である。水によく溶け、ピリジンやエタノールには少量溶けるが、他の有機溶媒には不溶である。また、結晶化条件によって  $\alpha$  形、 $\beta$  形、 $\gamma$  形の 3 つの多形が存在することが知られている。 $\alpha$  形は、水溶液を緩やかに蒸発させることで析出する。 $\beta$  形は、水溶液にエタノールを加えて結晶化することで析出する。 $\gamma$  形は、重水溶液を使用するか、酸性またはアルカリ性の水溶液を徐冷することで析出する。結晶構造の特徴としては、 $\alpha$  形は、分子 2 重層の積層構造であり、分子平面はほぼ  $ac$  面と一致している。 $a$  軸および  $c$  軸方向の隣接分子と水素結合し、 $ac$  面に平面的に広がる分子層は、反転の関係にある分子層と 2 種類の水素結合で分子 2 重層を形成している。この分子 2 重層は、メチレン水素が突き出た疎水的な面を接して、対角映進面の関係にある分子 2 重層とファンデアワールスカで  $b$  軸方向に積層している。 $\beta$  形では、 $\alpha$  形と同様な  $ac$  面に広がる単分子層が、2 回らせん軸の関係にある分子層と水素結合で  $b$  軸方向に積層している。格子定数は、 $b$  が約半分である以外、 $\alpha$  形とほぼ同じである。 $\gamma$  形は、前 2 形とは空間群も結晶構造も全く異なる。 $c$  軸方向に分子の頭尾を水素結合した分子鎖が、3 回らせん軸 ( $c$  軸方向) の関係にある両隣の分子鎖と水素結合している。双極子モーメントを持つ分子が同じ向きに配列しているため、 $c$  軸方向に顕著な圧電性を示す。それぞれの結晶多形の安定性と転移挙動をまとめると以下の通りである<sup>10), 11)</sup>。

- ①  $\alpha$  形は、転移速度が遅いため、室温で安定状態にあるが、準安定形 (高温形) である。
- ②  $\beta$  形は、室温では  $\alpha$  形や形に転移しやすいという特性を持ち、高湿度の場合は  $\alpha$  形への転移を促す。また、373K 以下の加熱や、衝撃が加わることで  $\alpha$  形に転移する。このことから、不安定な準安定形であるといえる。
- ③  $\gamma$  形は、 $\alpha$  形と同じく室温で安定であるが、438K 以上の温度になると  $\alpha$  形に不可逆転移する。室温の状態では一番安定しているため、安定形である。

グリシン結晶は上記のような性質を有するため、本実験では、純水を用いた蒸発法による結晶育成により  $\alpha$  形のグリシン結晶を、重水を用いた蒸発法による結晶育成により  $\gamma$  形のグリシン結晶を析出させたときの TD-THz-ATR

による in-situ 分析を行った。実験より得られた純水および重水を使用した結晶育成における経過時間ごとのテラヘルツ波スペクトル、屈折率変化、吸収係数変化をそれぞれ、図 14、図 15、図 16 に示す。純水を使用した結晶育成では、未飽和状態において屈折率と吸収係数が減少し、飽和点に到達したと推測できる時間を境にして、屈折率は急激に上昇し、その後緩やかに減少していくことが確認できた。また、吸収係数も同じように未飽和状態では上昇し、飽和点に到達すると急激に減少した後、緩やかに上昇していくことが確認できた。重水を使用した結晶育成では、未飽和状態から飽和点にかけて屈折率の上昇や吸収係数の減少が確認できた。本実験で行った結晶育成条件は、純水では  $\alpha$  形、重水では  $\gamma$  形を析出させる条件であり、テラヘルツ帯域において物性値に相違が確認できたことは、結晶育成過程における溶媒-溶質間での配向分極の変動や、結晶成長過程にある溶質-溶質間での結晶構造に起因する吸収を反映している可能性がある。

誘電体中の分極は、高周波数側から電子分極、イオン分極、配向分極に分かれている。中でも、マイクロ波領域で観測される配向分極は、誘電緩和と呼ばれ、極性分子にのみ存在する分極のことである。永久双極子を持っている分子は極性分子であるが、電場が 0 のときは空間中の双極子はランダムな方向を持っており、全体でみれば分極が 0 の状態である。この分子に対して電場を印加すると、分子が

持つ双極子モーメントの向きが揃い、分極が発生する。このように、極性分子内の永久双極子が電場の方向に平均として整列することによって発生する分極を配向分極という<sup>12)</sup>。今回の測定周波数である THz 領域は、振動現象と緩和現象が接点をなす領域であり、上記の配向分極とイオン分極の両方にまたがっており、デバイ緩和が観測可能な周波数帯域であり、非常に興味深い。

電磁波が極性溶媒中を伝搬する場合、溶媒分子は、電場の変化によって回転する。また、溶液は濃度によって吸収係数や屈折率が変化するが、これは溶質の添加によって溶媒の極性が変化し、デバイ緩和が変化するためであると考えられる。本研究で行ったそれぞれの結晶育成において、溶質を添加物と考え、極性溶媒を使用した結晶育成過程における溶液の濃度変化が、屈折率や吸収係数の変化として観測でき、さらに溶液の濃度が過飽和状態にある場合についても、溶質の結晶化によるデバイ緩和の変化が観測できていることが示唆される。

#### 4. まとめおよび今後の展望

本研究では、TD-THz-ATR を構築し、エバネッセント波による DAST およびグリシンの蒸発法による結晶化過程の in-situ 分析を試みた。その結果、DAST の結晶育成では、20°C 飽和 DAST-メタノール溶液を調整し、自然蒸発による結晶育成を行うことで、テラヘルツ波スペクトルの

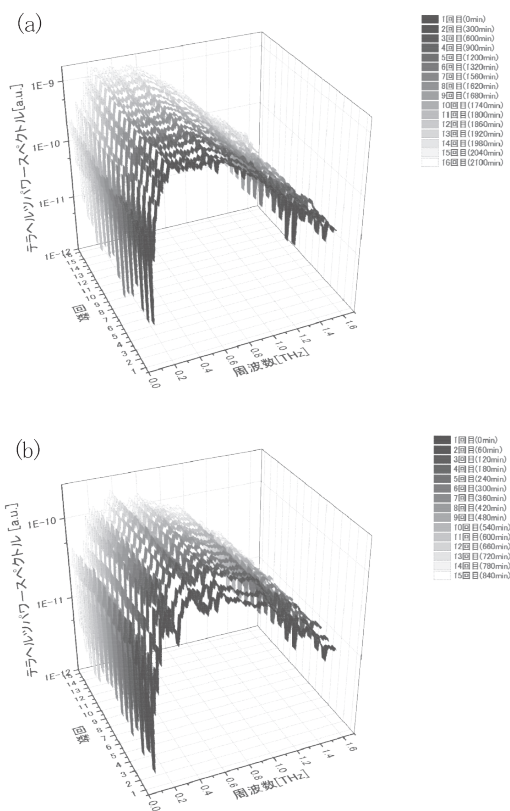


図 14 純水および重水を使用したグリシン結晶育成における THz 波スペクトルの経時変化  
(a) 純水使用時 ( $\alpha$  型), (b) 重水使用時 ( $\gamma$  形)

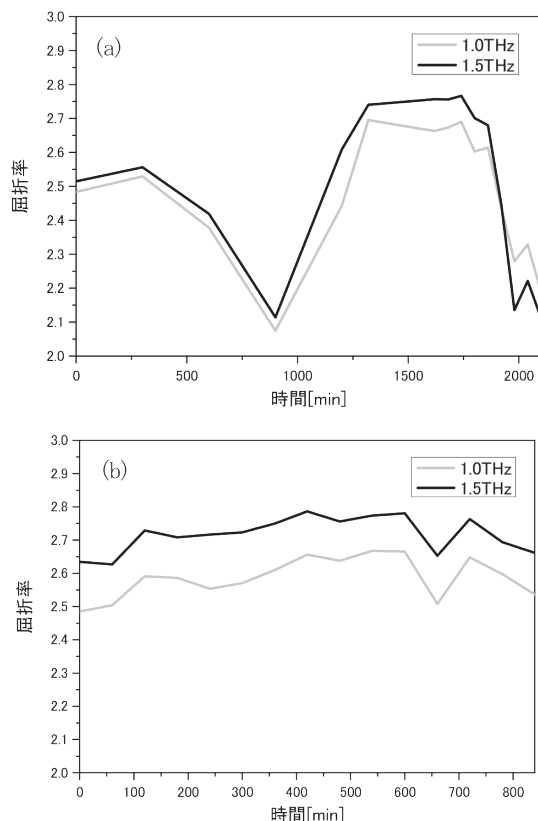


図 15 純水および重水を使用したグリシン結晶育成における屈折率の経時変化  
(a) 純水使用時 ( $\alpha$  型), (b) 重水使用時 ( $\gamma$  形)

経時的な変化が確認できた。また、DAST-メタノール溶液の濃度が上昇するに従い、屈折率の上昇と吸収係数の減少を確認することができた。さらに、DAST-メタノール溶液が飽和点に到達しても、一定の割合で屈折率と吸収係数の変化が生じ、その後一定となる傾向が示唆された。そのため、DAST結晶を用いたTD-THz-ATRによるin-situ分析では、結晶化の推進力である過飽和状態から結晶化における経時的な変化を捉えることができる可能性が示された。グリシンの結晶育成では、純水と重水を使用して $\alpha$ 形および $\gamma$ 形の結晶育成過程におけるTD-THz-ATRによるin-situ分析を行い、結晶多形間での屈折率変化および吸収係数変化の相違を確認することができた。その結果、純水を使用した結晶育成では、未飽和状態において屈折率と吸収係数が減少し、飽和点に到達したと推測できる時間を境にして、屈折率は急激に上昇し、その後緩やかに減少していくことが確認できた。また、吸収係数も同じように未飽和状態では上昇し、飽和点に到達すると急激に減少した後、緩やかに上昇していくことが確認できた。重水を使用した結晶育成では、未飽和状態から飽和点にかけて屈折率の上昇や吸収係数の減少が確認できた。本実験で行った結晶育成条件は、純水では $\alpha$ 形、重水では $\gamma$ 形を析出させる条件であり、テラヘルツ領域において物性値の相違が確認できたことは、結晶育成過程における溶媒-溶質間での配向分極の変動や、結晶成長過程にある溶質-溶質間での結晶構造に起因する吸収を反映している可能性がある。

る。このことから、TD-THz-ATRによるin-situ分析により、結晶多形間での物性値の差異をリアルタイムで観察できる可能性が示唆された。今後は、結晶成長方法の変更や、他の材料を用いたデータ収集、光学系の改良による感度向上を行い、結晶育成過程の高精度なin-situ分析の実現を目指す。

#### 参考文献

- 1) Kodo Kawase, Yuichi Ogawa, Yuuki Watanabe, OPTICS EXPRESS, 11 (2003) p.2549
- 2) Masaya Nagai, Hiroyuki Yada, Takashi Arikawa, and Koichiro Tanaka, International Journal of Infrared and Millimeter Waves, 27 (2006) p.505
- 3) H. Nakanishi, H. Matsuda, S. Okada, and M. Kato, Proc. MRS Int. Meet. Advanced Materials.1 (1989) p.97
- 4) U. Meier, M. Bosch, C. Bosshard, F. Pan, and P. Gunter, J. Appl. Phys., 83 (1998) p.3486
- 5) 深澤亮一, テラヘルツ時間領域分光法と分析化学. ぶんせき 2005年度6月号, (2005) pp.290-296
- 6) 齋藤伸吾, 阪井清美, 情報通信研究機構季報. 54 (2008) pp.31-36
- 7) K.-E. Peiponen, Terahertz Spectroscopy and Imaging, Springer (2012) pp.230-250
- 8) 平山令明, “有機結晶作製ハンドブック” 丸善 (1999) pp.17-24
- 9) 西永頌編, “アドバンスエレクトロニクスシリーズ I -18 結晶成長の基礎” 培風館 (1997) pp.38-44
- 10) 永嶋伸也, 日本結晶学会誌, 35 (1993) pp.381-391
- 11) 化学大辞典編集委員会編, “化学大辞典3”, 共立出版 (1960) pp.103-104
- 12) 富永靖徳: 誘電分散と誘電緩和の基礎的事項とマイクロ波領域の物理, マイクロ波応用技術研究会講演資料 (2003) pp.22-24

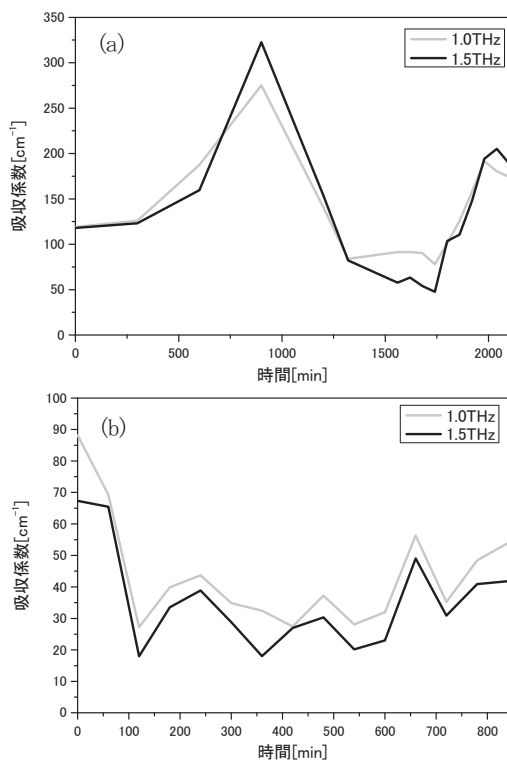


図16 純水および重水を使用したグリシン結晶育成における吸収係数の経時変化  
(a) 純水使用時 ( $\alpha$ 型) (b) 重水使用時 ( $\gamma$ 形)