

綜 報

赤外振動スペクトルと過酸化水素の 分子構造に就て

内 田 洋 一 ・ 福 田 國 彌

The Infrared Vibration Spectrum and the Structure of Hydrogen Peroxide

Yoichi Uchida and Kuniya Fukuda

(Department of Physics, Faculty of Science, Kyoto University)

The general description about the infrared vibration spectroscopy was given in this report from both theoretical and experimental view points.

For the determination of the molecular structures a number of physical methods, i.e. the X-ray or the electron diffraction method, measurements of the dipole moment, the microwave-spectroscopy, and the observation of ultraviolet, infrared, and Raman spectra etc. are employed. So it may be desired to make clear of the role of the infrared spectroscopy in connection with other methods of the structural investigation of the molecule. In the first part (A) of this report a brief discussion about the relation between the genuine vibrations of a molecule and its symmetry was given. Then, in order to meet the above desire to some extent, the process, by which the molecular structure of the hydrogen peroxide has been decided, as well as the recent observed results of its infrared vibration spectrum were presented.

For the genuine vibrations of a molecule their states Ψ_{v_K} and their energy E_K are obtained quantum-mechanically as the solution of the Schrödinger's equation and the numerical values of their frequencies are determined classically from the secular equation based on the Lagrange's equation of motion. In both of these processes the correspondence is formed by the transformation to principal axes which diagonalize the Hamiltonian H or the secular equation with respect to each normal vibration space. On the other hand the irreducible representation in the

space of displacements is decided through the symmetry of the molecule by means of the group theory. For the hydrogen peroxide molecule three symmetry types of the molecule, C_2 , C_{2h} , and C_{2v} were once assumed and it has been considered that the C_2 form is correct, referring to various experimental and theoretical results, but the assignments of its vibration spectrum had not been accomplished until Giguère and Taylor assigned their spectra respectively in 1950. The result of Giguère and that of Taylor completely coincide with each other except for the torsional oscillation and the combination band at 2800 cm^{-1} , the details of which were discussed in this report.

In the second part (B) of this report fundamental informations about the instruments of the infrared vibration spectroscopy, light source absorption cell, spectrometer, and amplifier etc. were given. Especially as an amplifier at our disposal in the present condition, the photocell (or photo barrier layer cell) amplifier consisting of two galvanometers, a simple optical system, a simple electrical circuit, and a photo-cell (or a photo barrier layer cell) was illustrated. In this amplifying system the 1st galvanometer was used in the resonance condition, which stabilized the measurements with the whole system. This resonance condition was discussed in detail and the recent devices in the feed back circuit of this amplifier was shown.

序 論

分子構造決定には 周知のように、電子廻折、X線廻折、双極子能率の測定、紫外・赤外・及びラマン・スペクトルの観測、マイクロウェーブ スペクトロスコピー等、多くの物理的方法があり、此等の提供する知識が相寄つて、分子の完全な像がえられる。従つて、構造決定に對する一方法としての赤外スペクトルを論じる場合、此を以上諸種の方法と関連させて述べる事が望ましいが、それを果すのは容易でない。此處では、具体的に一つの分子について、その振動スペクトルの観測を中心として、出来るれば幾分か全般的な展望の中で、分子構造に就て述べてみようと思う。

本論報前半は、このような意味で、分子振動の基礎理論と過酸化水素の構造決定が行われた過程の概略、及び、過酸化水素振動スペクトル最近の實測結果の紹介にあてる。次に、後半では、振動スペクトル観測手段としてのプリズム分光器につき簡単に説明すると共に、現在吾々が實驗上直に使用できると思われる増幅装置に就て記す。

A 1 : 振動スペクトルと分子の對稱性 (一般論)¹⁾

分子の状態は、此を電子状態と核の状態とに分離して考察できる。更に、核状態については、一応、その振動状態と廻轉状態とを分離して考察できる。以下では、核の振動状態のみに注目する。

今、N ケの原子から成る分子について、核振動に對する波動方程式を

$$H\Psi = E\Psi \quad (1)$$

とする。此の場合、勿論、各原子核はその平衡點の近傍で微小振動を行つているものと考へる。^{*}系のハミルトニアン H を $H = K + U$ と、

$$\left. \begin{aligned} H &= K + U, \\ K &= \frac{1}{2} \sum_i^{3N-6} \dot{q}_i^2, \quad U = \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{3N-6} \alpha_{ij} q_i q_j \end{aligned} \right\} (2)^*$$

ここで、 q_i は廣義座標、 α_{ij} は分子の電子状態に、換言すれば、force constant に關係する係數である。此に適當な主軸變換

$$q_i = \sum_k^{3N-6} T_i^{(k)} \xi_k \quad i=1, 2, \dots, 3N-6 \quad (3)$$

を施すことにより、K、U を正規形にすると^{****}

$$H = \frac{1}{2} \sum_k (\dot{\xi}_k^2 + \lambda_k \xi_k^2)$$

となる。 ξ_k は正規座標で、此の座標系について (1) なる波動方程式は、數分離ができ、分子は $\nu_k = \sqrt{\lambda_k}/2\pi$ なる振動數を持つ、 k 個の振動子の集合と見做することができる。[即ち、

$$\left. \begin{aligned} E &= \sum_k E_k, \quad E_k = h\nu_k \left(v_k + \frac{1}{2} \right), \quad v_k = 0, 1, 2, \\ \Psi_{v_k}(\xi_k) &= N_{v_k} e^{-\frac{\sigma_k}{2} \xi_k^2} H_{v_k}(\sqrt{\sigma_k} \xi_k), \quad \sigma_k = 2\pi\nu_k/h \end{aligned} \right\} (4)^{***}$$

一方、此は、古典的には、Lagrange の運動方程式

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right) - \frac{\partial L}{\partial q_i} = 0, \quad L = K - U \quad (5)$$

* 即ち、ポテンシャル U が變位 (或いは座標 q) の齊二次形式で表されたとする。

** 分子全体の平行移動及び廻轉に對する 6 ケの自由度を除いて、内部振動にかかわる (3N-6) ケの自由度のみを取つて話を進める。

*** 古典的運動量と $\frac{\partial}{\partial q_i}$ とが共傾に變換することから、古典的表現に於ても、量子力學的表現に於ても同一の主軸變換が對應する。

**** 振動子系が f_k 重縮退しているときは

$$\left\{ \begin{aligned} E_k &= h\nu_k \left(V_k + \frac{f_k}{2} \right), \quad V_k = \sum_{\alpha} v_{k\alpha} \\ \Psi_{v_{k\alpha}}(\xi_{k\alpha}) &= N_{v_{k\alpha}} e^{-\frac{\sigma_k}{2} \xi_{k\alpha}^2}, \quad H_{v_{k\alpha}}(\sqrt{\sigma_k} \xi_{k\alpha}) \end{aligned} \right.$$

を解くことに對應する。即ち、(2)を(5)に代入し、微小振動を $q_i(t) = q_i \cos(\omega t + \epsilon)$ とし、 q_i についての連立方程式からえられる永年方程式

$$\begin{vmatrix} a_{11} - \omega^2 & a_{12} & \cdots & a_{1f} \\ a_{21} & a_{22} - \omega^2 & \cdots & a_{2f} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{f1} & a_{f2} & \cdots & a_{ff} - \omega^2 \end{vmatrix} = 0 \quad (6)$$

$f = 3N - 6$

の特有根 $\omega_k (= \sqrt{\lambda_k}) = 2\pi\nu_k$ ($k = 1, 2, \dots, 3N - 6$) を求めれば、此が基準振動を與える。^{*} 今、主軸變換(3)を行ひ正規座標を取ると、永年方程式(6)は、波動方程式に於けるハミルトニアンと同様、規準振動の空間について對角化され、それから直ちに特有根 ω_k を求めることができる。然し乍ら、主軸變換 $T = (T_i^{(k)})$ を求めることは困難であり、實際赤外・及びラマン・スペクトルに見れる振動数の數値決定を行うには、 $(3N - 6)$ 次元の代數方程式(6)を解かねばならない。一般に此を解くことは不可能であるが、適¹⁾な近似を行うか、^{**}分子の對稱性を考慮することにより、或る程度此の困難を解決することができる。²⁾

振動数の數値決定を除けば、どのような型の振動が基準振動として現れ、その何れが赤外、或いはラマン、活性であるかは、分子の對稱性に關する群論の方法を用いることにより完全に決定できる。³⁾

上に見たように、波動方程式のハミルトニアン及び永年方程式を基準振動空間について對角化した主軸變換 $T = (T_i^{(k)})$ は、實は $(3N - 6)$ 次元空間での基底變換であつて、これによつてその空間を構成する變位系が基準振動空間について對角化されるわけである。^{***} 基準振動ベクトルの振るこの空間は、分子をそれ自身に重ね合わせる操作 (covering operation) 或いは對稱操作 (symmetry operation) ^{****}に對應する寫像に對して不變部分空間をなし、 $(3N - 6)$ 次元の變位空間で既約表現を取る。一方、分子が 32 ケの結晶族^{*****}(點群)の何れに屬するか、又、その點群で表わされる幾何學的對稱性を何ケの核がどのような配置によつて構成しているか、に

* 永年方程式は、分子全体としての平行移動及び廻轉に對し $v=0$ の解を與える。勿論、今ははじめから此を除外している。

** 例へば、Central force 或いは valence force を假定する方法。

*** 列ベクトル $T_i^{(k)}$ は基準振動ベクトルである。

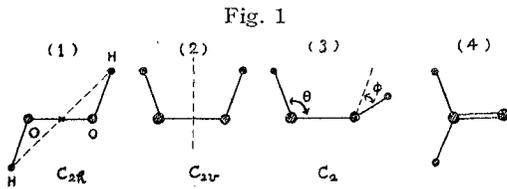
**** Covering operation 或いは Symmetry operation は、又分子の物理的な状態を不變に保つ操作で、それに対応する $(3N - 6)$ 次元空間での寫像はハミルトニアン H を不變に保つ。

***** 點群 (Point group) では、それに関するいかなる操作を行つても、不變に保たれる一點が存在する。結晶を取扱ふ空間群 (space group) では translation と screw motion が含まれる。

従つて、その分子が作る變位系の(3N-6)次元空間で取る既約表現が一意的に決定する。基準振動ベクトルの空間と既約表現との間の對應が保證されているから、群論の方法のみによつて、現れるべき基準振動の型とその箇數とを決定することが出来るわけである。更に、基準振動空間と既約表現との對應から、正規座標 ξ_k を通して、各基準振動に對する波動函數 $\Psi_{v_k}(\xi_k)$ の對稱操作に關する振舞ひ、即ち、波動函數の表現が明かとなる。従つて、赤外スペクトルに對しては $\int \Psi_{v_k} \mathbf{P} \Psi_{v_k} d\tau^*$ が、ラマン・スペクトルに對しては $\int \Psi_{v_k} \alpha \Psi_{v_k} d\tau^*$ が、夫々有限値を持つかどうか、即ち、赤外・或いはラマン・活性であるかどうかを決定するのは極めて容易である。倍振動、結合振動についても又容易にその振舞律を見出すことができる。

A 2 : 過酸化水素の分子構造とその赤外振動スペクトル。

過酸化水素の赤外振動スペクトルの觀測は、1938年 Bailey と Gordon⁴⁾ が行つたが、過酸化水素の光分解、吸収の窓である岩塩との反應、分解熱、及び、反應結果としての水の生成等の爲に、不精確な測定値しかえられなかつた。又、ラマン・スペクトルについては可成り多くの測定が行われたが、此も餘り精確な測定がえられなかつた。⁵⁾ 然し、双極子能率は、2.47 D^{6)**} という大きな値が觀測されていた。これらの實驗事實に基いて、過酸化水素に對して考えられる第一の四つのような構造につき検討



が加えられた。(以下の論議を進めるに當つて参照するため、 C_2 , C_{2v} , C_{2h} に關する群表を第一表に示しておく。)

第 1 表

C_2	E	C_2	
A	1	1	T_x, T_y, R_z
B	1	-1	T_z, R_x, R_y

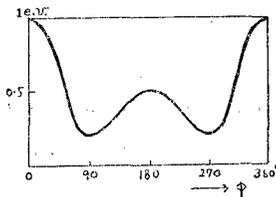
C_{2v}		E	$C_2(z)$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$
			C_2h	E	$C_2(z)$
				σ_h	I
A_1	T_z	A_g	R_z	1	1
A_2	R_z	A_u	T_z	1	-1
B_1	T_x, R_y	B_u	T_x, T_y	1	-1
B_2	T_y, R_x	B_g	R_x, R_y	1	-1

* \mathbf{P} は電気能率で、對稱操作に對してベクトルと同様に變換し、 α は分極率で二階テンソル(ベクトル積)と同様に變換する。群表では此等を夫々 T, R で表す。 $\int \Psi_n \mathbf{P} \Psi_m d\tau$, $\int \Psi_n \alpha \Psi_m d\tau$ で、普通、下のレベルは normal state ($v=0$) で、 Ψ_0 は對稱操作に對し不變、従つて、 \mathbf{P} と Ψ_n , 或いは α と Ψ_n 夫々の既約表現の間に共通のものがあるかどうかを調べればよい。

** H_2O_2 の dioxane dilute solution について双極子能率が測定された。

モデル(1)は C_{2h} なる對稱性を持つ、従つて、赤外・及びラマンに共通に活性 (active) な振動は一つも存在しない。此は觀測事實に反する。又、分子が對稱要素として反轉 (inversion) を持ちトランス型である事は、双曲子能率が零となる筈で、此も觀測結果と矛盾する。モデル(2)は、對稱性 C_{2v} を持ち、赤外に 5 ケ、ラマンに 3 ケの振動が現れるべきだが、此については先にあげた赤外及びラマン觀測では明瞭な回答を與えることができなかつた。然し $O-O$ 軸のまわりの高いポテンシャルの山により分子が Cis 型に保たれているとすると、双曲子能率が觀測値より遙かに低くなる事が證明された。然し、双曲子能率の點からは、 OH 基の自由廻轉を考へれば實測値を説明できるという提案がなされたが、若し自由廻轉を許すと、ラマン・スペクトルに現れる振動の数が實測数よりずつと多くなるという矛盾を生じる。

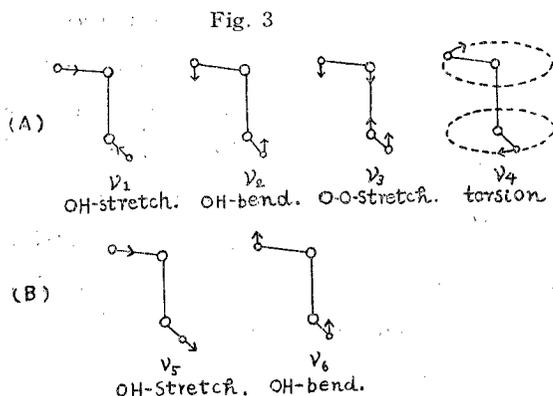
Fig. 2



モデル(3)、即ち、對稱性 C_2 を持つ分子形に對しては、Penny と Sutherland⁹⁾ が原子軌道函數の方法により理論的證明を與え、 $\theta=100^\circ$ 、 $\phi=90^\circ$ が最も安定な状態であり、而も此の場合、双曲子能率の大きさが實測値とよく一致することを示した。第二圖は、 OH 基の $O-O$ 軸のまわりのポテンシャルである。更に、X線回折の測定も此の分子形を支持した。Bailey と Gordon¹¹⁾ は、過酸化水素が C_2 對稱を持つとし、同對稱を持つと考えられる S_2Cl_2 について水田・森野氏が行つた永年方程式の計算法を踏襲して振動數計算を行い、此と自己の觀測した赤外スペクトル及び當時のラマン・スペクトルの實測値とを綜合して、基準振動の割當 (assignment) を行つたが、此には多くの難點があり、殊に、2ケの OH 基が $O-O$ 軸のまわりのポテンシャル最小附近で行う、所謂 “torsional oscillation” に關して充分な説明が與えられなかつた。モデル(4)は、Linton と Maas⁶⁾ が自己の測定した双曲子能率の大きい値を説明するために示したもので、Heilman¹²⁾ によりかゝる分子形の可能なことが示された。然し、他に安定な同じ型のオキソニウム化合物がないこと、又過酸化水素類似の固体過酸化物の $O-O$ 間隔が單一結合の大きさを持つことから、このモデルは除外される。(猶、このモデルでは、分子は $O=O$ 軸を C_2 軸とする C_{2v} 對稱性を持つことに留意されたい。)

以上述べた事から解るように、過酸化水素が C_2 對稱性を持つことは殆んど確信と思はれるが、それに対する赤外・及びラマン・スペクトル觀測からの裏付けが薄弱であつた。其後、Zuwallt と Giguère¹³⁾ は近赤外寫眞領域に現れる吸収帶の微細構造の解析から、更に Giguère は échelle replica を用いた $OH \cdot 1.4\mu$ second harmonic の廻轉構造の解析から、夫々過酸化水素の C_2 對稱性を確認している。プリズム分光器で觀測される基準振動の赤外スペクトルについては、同じく Giguère 及び Taylor が實測を行い、殆んど完全な割當てが爲された。第二表に Giguère と Taylor との結果をまとめて示す。過酸化水素が C_2 對稱性を持つ、

と、群表から、その基準振動として A 型 4 ケ B 型 2 ケがえられ、而も 6 ケの振動すべてが赤外にもラマンにも活性である。この振動の型を第三圖に示す。



Giguère は Beckman IR-2 赤外分光器 (NaCl 及び KB_3 プリズム) を用い、吸収槽の窓として塩化銀の板を使用した。Taylor は Perkin-Elmer model 12-B 赤外分光器 (同じく NaCl 及び KB_3 プリズム) を用い、低温吸収管¹⁰⁾を使用して、過酸化水素の過冷却液体と結晶、 D_2O_2 の過冷却液体につき測定を行つた。実験の詳細及び割當て

第 2 表

Giguère の測定結果				Taylor の測定結果				
H_2O_2			Assignments (對稱性)	H_2O_2			D_2O_2 赤 外 液 体 (-30°C)	Assignments (對稱性)
赤	外	ラマン*		赤 外				
氣 体	液 体	液 体		液 体 (-30°C)	結 晶 (-30°C)	結 晶 (-78°C)		
(490) ⁺	(550)		ν_4 (a)	635 m.br.		472 v.w. 660 s. 792 w.	538 m.br.	ν_4 (a)
877 v.w.	880	877	ν_3 (a)	878 v.w.		878 v.w.	878 v.w.	ν_3 (a)
1355 v.s.	1350		ν_6 (b)	1353 m.s.	1365 s.	1378 s.	1004 s.	ν_6 (b)
		1421	ν_2 (a)		1418 w.	1430 w.	(1386 w.)	ν_2 (a)
2630 m.	2780		$\nu_2 + \nu_3 + \nu_3$ (A)	2796 m.w.br.	2743 m.	2733 m.	2087 m.w.	$\nu_2 + \nu_6$
3590 v.s.	3400	3395	ν_5 (b)	3360 v.s.	3275 v.s.	3218 v.s.	2482 v.s.	ν_5 (b)
	4720 v.w.		$\nu_5 + \nu_6$ (A)	4715 v.w.	4640 v.w.	4595 v.w.	(3368 m.w.)	$\nu_5 + \nu_6$ (A)

S: strong, m: middle, w: weak, br: broad,

* ラマン・スペクトルは Fehér の観測値。+ () 内數値は測定上、信用度小なる値。

第 3 表

液体 H_2O , D_2O , H_2O_2 , D_2O_2 に於けるラマン・スペクトルの同位元素効果 (Fehér⁵⁾).

	H_2O	D_2O	H_2O_2	D_2O_2
ν_1	3440	2515	3395	2510
ν_2	1656	1208	1421	1009
ν_3	877	877	877	877

決定の過程については述べないが、兩者の割當てが殆ど一致していることは第二表から明かである。以下に於ては、第二表について注目すべき事柄を簡単に述べる。

先にも述べたように、

過酸化水素の分子形が C_2 對稱であると、A 型 B 型 6 ケの振動が赤外にもラマンにも活性である。第二表では赤外 5 ケ、ラマン 3 ケの振動しか現れていないが、OH stretching^{*} と見做される振動 ν_1 と ν_5 とが偶然縮退 (Fermi resonance) をしていると考えられるなら、赤外 6 ケ、ラマン 4 ケの振動が現れていることになる。 ν_3 (880 cm^{-1}) については、Fehér が行つた H_2O_2 と D_2O_2 に關するラマン・スペクトルに於ける同位元素効果の觀測⁵⁾で、その振動数が全く變化しないことから、此を O—O stretching の振動と考えることができる。一方、 ν_3 を O—O stretching¹⁸⁾ として Badger の法則から決定される O—O 間隔は 1.48Å で、電子廻折の測定とよく一致する。torsional oscillation と見做される ν_4 に関しては、Giguère の測定値は不精確で、Taylor の値 635 cm^{-1} が正しい。Giguère はヒドラヂン ($\text{H}_2\text{N}\cdot\text{NH}_2$) の torsional oscillation が 360 cm^{-1} に現れる事と、 2780 cm^{-1} の吸収帯が結合振動 ($\nu_2 + \nu_3 + \nu_4$ (A)) と見做しうる事とから、此の吸収帯 ν_4 を torsional oscillation として割當てたが、此の論據は薄弱である。然し、Taylor は、同位元素効果に於ける自己の赤外スペクトル觀測値と Fehér のラマン・スペクトル観測値とを Teller-Redlich の法則に用いて、實測値から導かれる値が計算値と測定誤差の範囲内で一致することを示し、 635 cm^{-1} が torsional oscillation による吸収であることを確認した。猶お、此の吸収帯は -78°C の結晶状態に於て構造を示し、此は一應、

* OH 振動に關する基準振動 $\nu_1, \nu_2, \nu_5, \nu_6$ は、水のスペクトルと對比してその割當て (assignment) が決定される。水については Cross, Burnham, and Leighton, J. Am. Chem. Soc., 59, 1134 (1937).

** ラマン測定には表にあげた 以外に 不確實な line が若干あるが、此は記載しなかつた。其後 Taylor による觀測があるが筆者は未だ此を一讀していない。(R. C. Taylor, Thesis, Brown University, Providence, R.I. (1947)). 猶ほ、縮退については、Giguère 及び Fehér を参照。

*** Giguère は其後精密な測定を行い、室温液体について 610 cm^{-1} なる値をえている。

**** ヒドラヂンでは 2 ケの H torsional oscillation に關係するから、その振動数は H_2O_2 のその $1/\sqrt{2}$ に近いと考えられる。Giguère は尙ほ極く大ざつばな近似で、 ν_4 (490 cm^{-1}) を使つて、ポテンシャルの山の高さを $4\text{ Kcal/mole} = 0.17\text{ e.v.}$ と算定している。

***** 同位元素効果の觀測は又 OH 振動の割當て (assignment) に役立つ。

格子振動の影響によるものと考えられているが、¹⁵⁾精密に検討を加える必要がある。

以上で赤外スペクトルに現れる基準振動の割当ては完結したのだが、 2800 cm^{-1} の吸収帯については未だ疑問が残されている。Giguère は此を結合振動 $\nu_2 + \nu_4 + \nu_4(A)$ とし、Fehér は此を association による水素結合の影響とし、Taylor は結合振動 $\nu_2 + \nu_6$ としたが、夫々に對し異論がある。殊に、最も精密と考えられる Taylor の測定で、此の吸収帯の温度効果による shift が基準振動のそれと逆方向を持つ事は問題で、今後の解決に残されている。

以上、過酸化水素の分子構造決定の過程と赤外振動スペクトルの解釋につき略述したが、現在過酸化水素と同じ對稱性 C_2 を持つと考えられている分子に $H_2N \cdot NH_2$ ¹⁰⁾²¹⁾、 H_2S_2 ²²⁾、 S_2Cl_2 ²³⁾ があり、最近それらの精密な赤外測定が行われた。一般に小分子の分子構造決定には、大体上記の方法と同様な手續が取られるが、勿論、振動スペクトルと同時に廻轉及び廻轉振動スペクトルの解析も重要な役割を持ち、更に、これらの觀測結果から導かれる熱力學的諸常數と實測値とを比較する方法も、構造決定に大いに役立つ。何れにしても、小分子に關する精密な測定の結果が、複雑な有機分子・高分子の赤外及びラマン・スペクトルを論ずる際の基礎を成し、實驗裝置の進歩と相俟つて、現在の應用研究部門における赤外分光學の隆盛期が將來されたわけである。以下に於ては、以上の論述との關連性から、赤外振動スペクトル觀測装置の基礎的な部門について簡単な記述を行おう。

B 1 : 實驗裝置 (概説)

赤外分光測定に必要な裝置の主要部分を列擧すると、光源、吸收管、熱電對、增幅裝置、及び、裝置を自動的に運轉し資料の吸收曲線を記録する自動記録裝置である。光源としては普通、Nernst glower¹⁾、globar²⁾ (商品名 Elemer 發熱体、シリツト或いはシリコニツト) が用いられているが、此のエネルギー分布は黒体輻射のそれと殆ど變らず、 10μ を越えるとそのエネルギーは最大部 (2000°C で約 1.5μ) の $10^{-3} \sim 10^{-4}$ 程度に低下する。長波長側における高エネルギーを得る爲には諸種の工夫が行われ、gas Mantle、Pfund の Electric Welsbach lamp³⁾、Carbon Arc⁴⁾、及び、稀ガス中でタングステン線を白熱する方法等⁵⁾がある。

吸收管はその窓に赤外線をよく透過する物質 (プリズムに用いる光學材質、或いは塩化銀、雲母、ニトロセルローズの薄膜等) を用いるのが特徴であるが、其他、實驗上の要求から、低温測定に用いるもの、温度調節の可能なもの、或いは、資料の層の厚さを變化できるもの等が作られている。⁶⁾

分光器としては、その光學系をどのように組立てるか、又、どのような光學材質のプリズムを用いるかが重要な問題である。光學系としては、Beckman Littrow 型 (第一圖) が最近最も廣く用いられているようだが、Nielsen 等⁷⁾が始めて用いた第二圖のような方法も良い。^{8), 9)}

Fig. 1

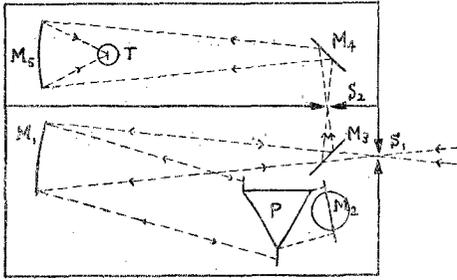
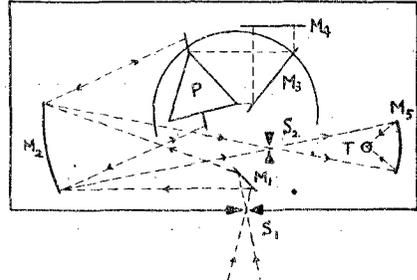


Fig. 2



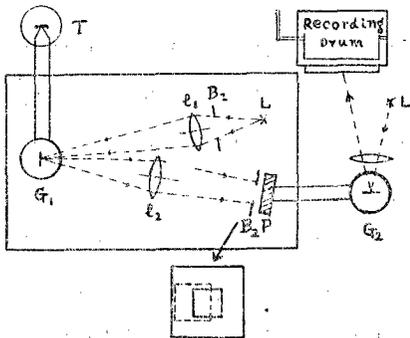
プリズム光學材質としては、普通 NaCl と KBr を併用し、前者を $3\sim 15\mu$ の間で、後者を $15\sim 25\mu$ の間で使用している。然し、各種光學材質の分散能から言つて、硝子 1.5μ 迄、水晶 3μ 迄、LiF 5μ 迄、CaF₂ 9μ 迄、岩塩 15μ 迄、KBr 25μ 迄、といった範圍で使用するのが最も良い。最近 TiBr+TiI の混晶(KRS-5)、TiCl+TiBr の混晶 (KRS-6) が作られ、此をプリズム分光器に使用して、KRS-5 では 40μ 迄、KRS-6 では 30μ 迄使用できるようになつた。¹⁰⁾

増幅装置、自動記録装置については、アメリカ Perkin-Elmer, Baird, Beckman 等各社夫々特徴のある極めて便利な装置を完成している。その詳細については此處で述べないが、Meillon¹¹⁾ の書物でそれらを概観することができる。赤外輻射を検出するには、熱電對、ボロメーター等があるが、普通 wire thermocouple を使用する。此については、Horning と O'keefe の行文を参照されたい。¹²⁾ 以下に於ては、吾々が計かされている現状で、直ちに目測に使用できると考えられる増幅装置、即ち、光電管(或いは、光電池)増幅装置について述べる。

B2：光電池及び光電管増幅。

光電池増幅装置としては、Barnes¹³⁾ が第三圖のような簡単な方法を用いた。即ち、分光器に入

Fig. 3

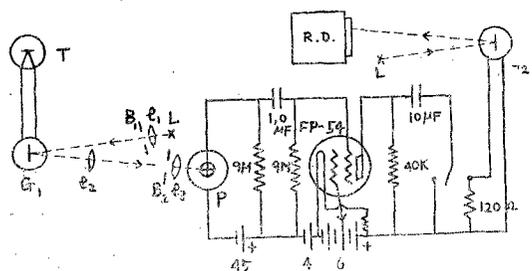


入る光波からの輻射を、適當な周波數(ω)のセクターで切り、熱電對に直結された第一檢流計(G_1)を熱電對に生じた周波數 ω の起電力で微小振動させる。次に、圖のような光學系により、窓 B_1 の像を、檢流計 G_1 の鏡を通して光電池 (P) 前前の窓 B_2 の上に結ばせると、此の像は G_1 の鏡の振れと比例した變位を行う。光電池からは此の變位に比例した光電流を生じ、第二の檢流計(G_2)を振動させる。¹³⁾ 此

の振動を記録ドラム上に記録し吸収曲線を取る^{*}。

光電管増幅装置は、Randall が “Infrared Determination of Organic Structures”⁹⁾ に記載された茫大な測定を行うに際し使用したものであるが、此は所謂 “periodic radiometer” と稱し、始めて Firestone¹⁴⁾ が用いたものである。第四圖にその装置を示す。此の装置では、

Fig. 4 Periodic Radiometer (Firestone)



第三圖の光電池の代りに光電管を用い、光電管から生ずる電流を FP-54 で増幅して第二の検流計を振らした。此の場合、信號電流の周波數に對する装置の選擇性が光電池増幅の場合よりずつと良くなる事は回路圖から明かである。

以上二つの装置で注意すべき事は、

何れも第一検流計を信號電流と resonance させて使用している事である。

一般にトのような使用状態にある検流計の運動方程式を書くと

$$I\phi + P\dot{\phi} + D\phi = Bi \sin \omega t$$

$$P = f + \frac{B^2}{r}$$

ここに、 I は慣性係率、 P は制動項で、 f が空氣制動、 $\frac{B^2}{r}$ は電磁制動、 r は回路の全抵抗、 D は方向力係數、 B は検流計の磁場の強さとコイルの捲數及びその斷面積の積、且つ信號電流を $i \sin \omega t$ とした。

検流計を resonance の條件で使用するとき、この運動方程式の解として検流計の振れ ϕ は、一定時間後に於て次の式で示される。

$$\phi = \frac{Bi \sin(\omega t + \sigma)}{\sqrt{I^2(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + P^2\omega^2}} \quad (1)$$

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{D}{I}}$$

この ϕ は、 $\omega = \omega_0$ で極大値を持ち、而もその極大値は $f = B^2/r$ のとき最大となる。即ち、信號電流の周波數を検流計の固有周期 $\omega_0 \left(= \sqrt{\frac{D}{I}} \right)$ と一致させ、且つ、検流計の磁場を弱く

* Barnes は記録寸法として、第二検流計からの光に對し光電管による零點法を用いて pen recording を行つている。

** 検流計を resonance させる條件は、極端な under damping といえるが、それについての嚴密な検討は別の機会にゆずる。

*** 「一定時間後に於て」とは、検流計に信號を送り始めて後、定常動作状態に入つた時を言う。即ち、上式は運動方程式の特解である。

して電磁制動の大きさを空気制動の大きさと等しくなるように調節するとき、その振れは最大となり

$$\phi = \frac{B i \sin(\omega_0 t + \sigma)}{2f\omega_0}$$

なる値を取る。

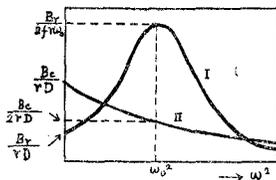
此に對し、普通檢流計を使用する臨界制動の條件($P=2\sqrt{ID}$)では、檢流計の振れ ϕ は、

$$\phi = \frac{B i \sin(\omega_0 t + \sigma)}{I(\omega_0^2 + \omega^2)} \quad (2)$$

となる。

Resonance 及び臨界制動の各場合に就て、その ω^2 對感度 (S) 曲線を描くと第五圖の通りである。^{*} 圖中、曲線 I は resonance, 曲線 II は臨界制動の場合を示す。曲線 I 及び II を比較すると、I は交流 ($\omega=0$) に對して低い感度を持つが、信號交流 ($\omega=\omega_0$) に對して選擇的に高感度を示す。II では、直流に對する感度が高く、信號交流に對しては感度は $1/2$ に低下する。此は、熱電對に直結した第一檢流計を resonance させると、Drift を抑え而も信號周波數以外の雜音をも可成り抑えうることを示す。

Fig. 5**



比較すると、I は交流 ($\omega=0$) に對して低い感度を持つが、信號交流 ($\omega=\omega_0$) に對して選擇的に高感度を示す。II では、直流に對する感度が高く、信號交流に對しては感度は $1/2$ に低下する。此は、熱電對に直結した第一檢流計を resonance させると、Drift を抑え而も信號周波數以外の雜音をも可成り抑えうることを示す。

Resonance Radiometer¹⁵⁾ では、第一・第二檢流計を共に固有周期 ω_0 で resonance させるが、Firestone の Periodic Radiometer¹⁴⁾ では、第一檢流計を resonance させ、第二檢流計を殆ど臨界制動に近い條件で使用している。Brownian motion による檢流計の振れ ϕ_{Brown} の周波數についての分布が第五圖曲線 I と同様な分布を持つことから、前者の場合のように 2 ケの檢流計を共に曲線 I の状態で使用する時は、増幅度は非常に大きくできるが Brownian motion による誤差もそれ丈大きくなる。後者、Firestone の場合には、2 ケの檢流計を夫々曲線 I と II の状態で使用し、第一檢流計で Drift をおとし、第二の檢流計で第一檢流計の Brownian motion に起因する雜音を抑え、増幅率 100 倍程度で最適の使用條件を出している。

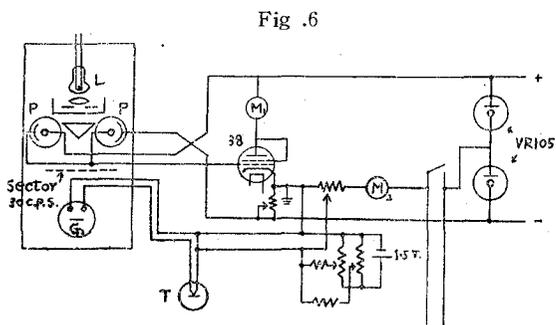
上述のように、光電池或いは光電管増幅装置では、第一檢流計を resonance させ、Drift 或いは信號周波數以外の電流が第一檢流計に及ぼす擾亂を少なくしているのだが、實際装置を使用

* 感度 $S = \frac{\partial \phi}{\partial E}$

** 縦軸に沿つて記入された値で、Br, Bc とあるのは夫々 resonance 及び臨界制動のときの磁場の強さに對應する値である。圖の曲線は勿論極く定性的な表示にすぎない。

*** Brownian Motion については前載 Firestone 或いは Hardy の論文を参照されたい。Brownian motion による振れ ϕ については $\frac{1}{2}\overline{\phi^2} = \frac{1}{2}D\overline{\phi^2} = \frac{1}{2}kT$. ϕ は調和振動を行ふと考へて、その周波數についての分布は(1)と同様の形を取る

する際、この第一検流計の安定度が測定精度を高めるうえに最も大きな因子の一つとなる。従つて、その安定度を更に高めるために、最近では、第二検流計へ入る電流の一部を第一検流計の回路に feed back させる方法が取られることもある。第六回¹⁰⁾は、Mc Alister¹⁰⁾による光電池



増幅方法を基として作られた feed back 回路を示す¹¹⁾。此の装置の詳細については此處で説明しないが、第一検流計 (G₁) の鏡で反射して光電池に入る光を 30 c.p.s. のセクターで切り、その周波数の光電音から生ずる電流を真空管増幅している點と、陰極電位をポテンシオ・メーターを

通して熱電對・第一検流計回路へ feed back してゐる點とがその特徴である。

参 考 文 献

- AI 1) G. Herzberg: *Molecular Spectra and Molecular Structures. II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic molecules.* (D. Van Nostrand Co., Inc. New York, 1949)
 K. W. F. Kohlrausch: *Der Smekal-Raman Effekt* (J. Springer, Berlin, 1931)
 K. W. F. Kohlrausch: *Der Smekal-Raman Effekt, Ergänzungsband 1931-1937* (J. Springer, Berlin, 1938)
 E. Teller: "Theorie der langwelligen Molekülspektren." *Handbuch Jahrbuch der chemischen Physik*, Band 9 (1934)
 犬井敏郎: 群表現と原子及び分子 (裳華房, 1950)
 荒木源太郎: 分子論 (近代物理学全書) (共立社, 1950)
- 2) G. Glockler: *Rev. Mod. Phys.* **15**, 111 (1943)
 特に分子の對稱性に基く Symmetry coordinate の方法に就ては、例えば
 J. B. Haward and E. B. Wilson, Jr.: *J. Chem. Phys.*, **2**, 620 (1934)
 E. B. Wilson, Jr.: *J. Chem. Phys.* **7**, 1047 (1939); *ibid.*, **9**, 76 (1940); *ibid.*, **15**, 736 (1947)
- 3) 前載 Herzberg の書物では群論を用いず、此を決定する方法が述べられている。群論の基礎的な知識について、例えば E. Wigner, "Gruppentheorie" (1931)。特に、結晶振動と分子振動との關係については、前載、犬井氏、或いは荒木氏の書物、その他多くの論文がある。例えば
 G. Placzek: *Hannbuch der Radiologie* (2te Aufl.) Bd. v1/2 (1934)
 J. E. Rosenthal and G. M. Murphy: *Rev. Mod. Phys.*, **8**, 317 (1936) etc.
- AII 4) C. R. Bailey and R. R. Gordon: *Trans. Faraday Soc.*, **34**, 1133 (1938)
- 5) S. Venkateswaran: *Nature*, **127**, 406 (1939); *Phil. Mag.* **15**, 263 (1933)
 S. Simon and F. Fehér: *Z. Elektrochem.*, **41**, 290 (1935)
 I. Damashun: *Zeits. f. physik. Chem*, **B16**, 81 (1932)
 F. Fehér: *Ber. d. d. Chem. Ges.*, **72**, 1778 (1939)

- 6) E. P. Linton and O. Mass: *Can. J. Research*, **7**, 81 (1932)
 - 7) Theilacker: *Z. physik. Chem.*, **B20**, 142 (1933)
 - 8) Kohlrausch: *Naturwiss.*, **22**, 161 (1934); *Z. physik. Chem.*, **B. 29**, 274 (1935)
 - 9) W. G. Penny and G. B. B. Sutherland: *J. Chem. Phys.*, **2**, 492 (1934)
 - 10) Bernal et al: *Z. Krist.*, **92**, 344 (1935)
 - 11) Mizushima and Morino: *Sci. Pap. Phys. Chem. Res.*, Tokyo, **32**, 220 (1937)
 - 12) H. Hellmann: *Eiführung in die Quantenchemie*, P. 267 (Deuticke. Leipzig, 1937)
 - 13) L. R. Zuwalt and P. A. Giguère: *J. Chem. Phys.*, **9**, 458 (1941)
 - 14) P. A. Giguère: *J. Chem. Phys.*, **18**, 88 (1950)
 - 15) R. C. Taylor: *J. Chem. Phys.*, **18**, No. 6 (1950)
 - 16) E. L. Wagner and D. F. Horning: *J. Chem. Phys.*, **18**, 296 (1950)
 - 17) R. M. Badger: *J. Chem. Phys.*, **2**, 128 (1934); *ibid.*, **3**, 710 (1935)
 - 18) P. A. Giguère and V. Schomaker: *J. Am. Chem. Soc.*, **65** 2025 (1943)
 - 19) Scott, Oliver, Hubbord and Huffman: *J. Am. Chem. Soc.*, **71** 2293(1949)
 - 20) Herzberg: *I. c.* (p. 231)
 - 21) L. Kahovec and K. W. F. Kohlrausch: *Z. phys. Chem.* **B38**, 96 (1937)
W. Fresenius and J. Karweil: *Z. phys. Chem.* **B44**, 1, (1939) etc.
 - 22) M. K. Wilson and R. M. Badger: *J. Chem. Phys.* **17**, 1232 (1949)
 - 23) H. J. Bernstein and J. Powling: *J. Chem. Phys.* **18**, 1018 (1950)
- BI 1) Nernst Glower の製方について,
H. D. Griffith: *Phil. Mag.*, **50**, 263 (1925)
その使用法については, 例へば
H. Busch: *Ann. d. Phys.*, **64**, 401 (1921)
- 2) Emissivity については,
Silverman: *J. O. S. A.*, **38**, 989 (1948)
 - 3) A. H. Pfund: *J. O. S. A.* **26**, 439 (1936); *Science*, **82**, 597 (1935)
 - 4) C. S. Rupert and J. Strong: *J. O. S. A.*, **40**, 455 (1950)
 - 5) J. H. Taylor, C. S. Rupert and J. Strong: *J. O. S. A.*, **41**, 626 (1951)
 - 6) E. W. Wagner and D.F. Horning: *I. c.*
L. F. H. Bovey: *J. O. S. A.*, **41**, 381 (1951)
R.B. Holden, W. H. Taylor and H. L. Jhonston: *J. O. S. A.*, **40**, 757 (1950), etc.
 - 7) J. R. Nielsen, F. W. Crawford and D. C. Smith: *J. O. S. A.*, **37**, 296 (1950)
 - 8) 分光器の基礎的な知識については,
R. A. Sawyer "Experimental Spectroscopy" (Prentice Hall, Inc. New York 1946)
 - 9) H. M. Randall, R. G. Fowler, N. Fuson and J. R. Dangel, "Infrared Determination of Organic Structures" (D. Van Nostrand Co., Inc., 1949)
R. B. Barnes, R. C. Gore, V. Liddel and V. Z. Williams, "Industrial Infrared Spectroscopy" (Reinhold Publishing Co., New York, 1944)
Randall は Nielsen と同じ型の分光器を用いて居り, Barnes は Beckman Littrow 型を用いている。但し, 後者では, Pfund Mirror を用いている點, プリズム 2 ケを用いている點が特徴である。

- 10) R. B. Barnes, R. S. Mc Donald, V. Z. Williams, and R. F. Kinnaird, J: Applied Phys., **16**, 77-86 (1945); **17**, 532 (1946); F. Cook: J. O. S. A., **37**, 984 (1947) etc.
其の他一々挙げないが,
R. B. Barnes: Anal. Chem., **21**, 7 (1949)
A. Smakula and M. W. Klein: J. O. S. A., **39**, 455 (1949)
に混晶 (mixed crystal) に關する文献が多く出ている。猶, 最近 Cs Br が長波長で優れた透過率を持つことが示された。
E. K. Plyler and E. P. Phelps: J. O. S. A., **41**, 209 (1951)
- 11) M. G. Mellon: "Analytical Absorption Spectroscopy" (John Wiley and Sons, Inc., 1950):
8. Spectrophotometers: infrared Region (M. J. Brody)
- 12) D. E. Horning and B. J. O'Keefe: R. S. I., **18**, 479 (1947)
- BII 13) 微小振動の光電池増幅については,
R. B. Barnes and F. Mattossi: Z. f. Physik, **76**, 24 (1932)
- 14) F. A. Firestone: R. S. I., **3**, 163 (1932)
- 15) J. D. Hardy: R. S. I., **1**, 429 (1930)
- 16) McAlister: R. S. I., **12**, 314 (1941)

(昭和26年12月8日受理)