綜説と解説

分子性結晶の赤外スペクトル

前 田 史 朗*

(昭和42年7月4日受理)

Infrared Spectra of Molecular Crystals

Shiro MAEDA

(Research Laboratory of Resources Utilization, Tokyo Institute of Technology
Ishikawacho, Ota-ku, Tokyo)

1. 緒 言

結晶状態の赤外分光学は古くから多くの関心をもたれてきた分野で、最近ではその内容もはなはだ多岐にわたっている。ここではその中の分子性結晶のスペクトルについて、主に分子間相互作用の立場からみた 2, 3 の話題をとりあげてみたいと考える。

分子性結晶の特徴は、分子内結合力和分子間力とが明らかに区別できて、気体においてとはほぼ同様の分子概念が結晶状態で通用する一方、集合体としては結晶固体の本質をそなえている点にあるといえよう。したがってその分光学的研究においても自ずから2つの面が考えられる。

その1つは、分子自体の性質について気体や液体では得難い情報を、結晶状態という特別の環境を利用して求める場合である。代表的な例は、単結晶の偏光スペクトルから吸収帯の遷移モーメント方向を決める場合であるが、このほか回転構造の消失乃至は吸収帯幅の減少、分子内回転の拘束、選択律の緩和等は目的に応じて結晶スペクトルの利点となり得るものである。また遊離基など化学的に不安定な分子種の低温マトリックスによる研究も、やや趣旨は異なるが、分子運動の凍結をねらいとする点では同じである。

もう1つの面は、いうまでもなく結晶状態そのものにつながる問題の研究である。赤外、ラマンスペクトルが結晶構造の決定、相転移の研究等にしばしば重要な手がかりを与えることはよく知られているが、一方また分子内振動バンドの微細構造、格子振動、ならびにそれらの

強度や幅等の定量的データは、結晶における分子間力の研究に重要な意味をもつものである。

なおここでは、この最後にあげた問題を主な話題にするつもりであるが、分子性結晶の赤外スペクトルに関するより一般的な解説としては Vedder と Hornig¹⁾ あるいは Dows²⁾ のもの等があり、これらには文献も詳細に記されている。なお、以下にのべようとする内容はラマンスペクトルと切離しては考えられないが、後者については伊藤氏の綜説³⁾を参照されたい。また格子振動に関する基礎的な事柄は三石氏の綜説⁴⁾に含まれている。

2. 分子性結晶の振動スペクトル

いま、構成単位が n 原子分子で、単位格子に σ 個の分子を含む結晶を考える。よく知られているように、結晶の全ての基準振動は $3n\sigma$ 個の分枝に分けられ、その中の3分枝が音響分枝 acoustic branch, 残る $3n\sigma-3$ 分枝が光学分枝 optical branch である。

分子性結晶ではさきのべたその特徴から、自由分子での振動を実質的にうけついで“分子内モード”と、分子全体の並進的 translational 乃至は回転的 librational 振動が主体となる“格子モード”とが実際上区別される。

- 1) W. Vedder, D.F. Hornig, *Advan. Spectr.* **2**, 189 (1961).
- 2) D.A. Dows, “Physics and Chemistry of the Organic Solid States” (Ed. Fox, Labes, and Weissberger), Interscience Publishers Inc., New York, Vol. I, p. 657 (1963); Vol. II, p. 881 (1965).
- 3) 伊藤光男, 分光研究, **14**, 1 (1965).
- 4) 三石明善, 分光研究, **14**, 41, 87 (1965).

* 東京工業大学資源化学研究所(東京都大田区石川町)

分子内モード

まず分子内モードのスペクトルにあらわれる分子間相互作用の効果について簡単に紹介する。その取り扱いとは古典力学によっても量子論的に行なっても結果的にほとんど同一である。後者の場合は、同じ分子性結晶の電子スペクトルに対する励起子 exciton 理論⁵⁾と全く同様な筋道によるもので、自由分子の振動状態を出発点とし、結晶化による分子間相互作用は摂動として取り扱われる。

すなわち、零次近似として結晶の格子点 site に固定、配向させられた、互に無関係な気体分子からなる格子 (oriented gas model) を考え、その各分子の基準状態の振動波動関数を φ であらわすと、結晶の振動基準状態は

$$\Psi_0 = \prod_{i,r} \varphi_{ir} \quad (1)$$

で与えられる。ここで i, r はそれぞれ単位格子、およびその中の格子点をあらわす。

つぎに分子の励起状態を φ' であらわすと、結晶内の単一分子が局所的に励起された状態は

$$\Phi_{pa} = \varphi'_{pa} \prod_{i,r} \varphi_{ir} \quad (2)$$

であらわされるが、固有関数に要求される対称性の条件を満たすように、まず並進群の表現に属するつぎの一次結合 (one-site exciton) をつくる。

$$\Psi_a^* = N^{-1/2} \sum_p \Phi_{pa} \exp(2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{pa})^* \quad (3)$$

励起状態の一般的な議論はこれより先ははなはだ面倒であるが、通常の分光學で観測されるのはよく知られているように波数ベクトル $\mathbf{k} \approx 0$ の状態への遷移であつて、この場合の固有関数は (空間群/並進群) なる因子群 factor group の表現に属する。たとえば単位格子に2種類の格子点 (分子) a, b を含む Fig. 1 の場合には、因子群の2つの表現 α, β に対して直ちに

$$\begin{aligned} \Psi_\alpha &= (\varphi_a^0 + \varphi_b^0) / \sqrt{2}, \\ \Psi_\beta &= (\varphi_a^0 - \varphi_b^0) / \sqrt{2} \end{aligned} \quad (4)$$

5) A.S. Davydov, "Theory of Molecular Exciton" (English trans.), McGraw-Hill Inc., New York (1962).

* N は周期境界条件の下で考えている領域の単位格子数。

(a)

(b)

Fig. 1. (a) Lattice of 2 molecules/unit cell.
(b) Shift and splitting of exciton levels.

が得られ、これらが求める零次の固有関数である。

このようにして、分子間相互作用ポテンシャルを

$$V = (1/2) \sum_{i,j} V_{ij} \quad i, j \text{ は分子} \quad (5)$$

とおくならば、自由分子の基本振動 fundamental に対応する $\Psi_0 \rightarrow \Psi_{\alpha(\beta)}$ の励起エネルギーはつぎのようになることが容易に導かれる⁶⁾。

$$E_{\alpha(\beta)} - E_0 = \epsilon' - \epsilon_0 + D + M_{aa} \pm M_{ab} \quad (6)$$

$\epsilon_0, \epsilon', \dots, \varphi, \varphi'$ のエネルギー

$$D = \sum'_{i,r} (|\varphi'_{p,i} \varphi_{ir}|^2 - |\varphi_{p,i} \varphi_{ir}|^2) V_{p,i} d\tau \quad (7)$$

$$M_{aa} = \sum'_{i,j} (\varphi'_{p,i} \varphi_{ia})^* V_{p,i} \varphi_{pa} \varphi'_{ia} d\tau \quad (8)$$

$$M_{ab} = \sum'_{i,j} (\varphi'_{p,i} \varphi_{ib})^* V_{p,i} \varphi_{pb} \varphi'_{ib} d\tau \quad (9)$$

(7)~(9) で明らかなように、 D は励起エネルギーに対する静的な結晶場の寄与をあらわし、 M_{aa}, M_{ab} はそれぞれ並進的に等価または等価でない分子間の、共鳴的カップリングにもとづく動的な場の効果を与える。スペ

6) R.M. Hexter, *J. Chem. Phys.* **33**, 1833 (1960).

クトルの上では、 $D+M_{aa}$ は気体からの平均シフトを与え、また気体において単一の振動数が、いま考えている例では $2M_{ab}$ に相当する間隔の 2 本に分裂することになる。これを correlation field (又は factor group) splitting** という。

もし考えているモードが気体で縮重している場合には、格子点に作用する場の対称性は自由分子のそれより多くの場合に低下するため、摂動 (5) の導入により縮重が解けて correlation field とは異なつた分裂の要因となる。これを site group splitting という。

分子内モードに起るこのような分裂の詳細を、結晶格子の運動に対する群論的考察⁷⁾ にもとづいて理解することは、結晶スペクトルの研究およびその応用の出発点となる事柄である。1 例としてベンゼンを考えると、この結晶は空間群 D_{3h}^{15} に属し、単位格子に 4 分子を含んでいる。その分子対称群、格子点群 site group、および因子群の各表現の間の相関を Table 1 に示した。先にのべた両種の分裂が起っている例として気体における 2 重縮重モード $\nu_{20}(e_{1u})$ の結晶スペクトル⁸⁾ を Fig. 2 に示した。Table 1 から予測されるように、6 つの分裂成分 ($2B_{1u}+2B_{2u}+2B_{3u}$) がみとめられる。

Fig. 2. Benzene ν_{20} at 85°K.

—: pure C_6H_6
 ---: 5.0% C_6H_6/C_6D_6

両種の分裂を区別するためには、同位体分子、この場合には C_6D_6 の格子中に孤立して存在する C_6H_6 分子の示す吸収を観測すればよい。後者の振動は周囲の分子とのカップリングがほとんどない局在モードとなるため、その運動を支配する場の対称性は格子点群 C_i であり、

Table 1. Correlation diagram for benzene

Molecular Group D_{6h}	Site Group C_i	Factor Group D_{2h}
(Raman) a_{1g}	a_g (Raman)	A_g (Raman)
(Raman) a_{2g}		B_{1g} (Raman)
b_{1g}		B_{2g} (Raman)
b_{2g}		B_{3g} (Raman)
(Raman) e_{1g}		
(Raman) e_{2g}	a_u (I.R.)	A_u
a_{1u}		B_{1u} (I.R.)
(I.R.) a_{2u}		B_{2u} (I.R.)
b_{1u}		B_{3u} (I.R.)
b_{2u}		
(I.R.) e_{1u}		
e_{2u}		

したがって site group splitting による 2 成分 ($2a_u$) のみを与えるはずである。同じ吸収帯に対するそのような測定結果は、Fig. 2 に点線で示されている。

以上のように、分子内モードのスペクトルにあらわれる結晶場の効果を原理的な意味で記述することは比較的容易であるが、実際に測定される振動数のシフトや分裂の大きさ等を、分子間相互作用の立場から定量的に説明することはかなり難かしい問題である。

分子間相互作用のポテンシャルは一般的に分散力；交換反発力；双極子、四極子等の多極子間相互作用；分極による誘起的相互作用等の寄与からなると考えられるが、その中の双極子・双極子相互作用のみを摂動としてとり入れる近似が、上の目的でしばしば用いられてきた⁶⁾。すなわち、

$$V_{ij} = (\mu_i \mu_j / R_{ij}^3) (\cos \theta_{ij} - 3 \cos \theta_i \cos \theta_j) \quad (10)$$

とおき、 φ, φ' を調和振動子関数と仮定すると (7)~(9) は容易に積分されて、たとえば CF 分裂を与える項 (9) は

$$M_{ab} = (\hbar / 16\pi^2 \nu_0 c) |\partial \mu / \partial Q|^2 S_{ab} \quad (11)$$

$$S_{ab} = \sum_i (\cos \theta_{p_{2,ib}} - 3 \cos \theta_{p_2} \cos \theta_{ib}) / R_{p_{2,ib}}^3 \quad (12)$$

となる。ここで μ, Q はそれぞれ自由分子の双極子モーメントおよび基準座標、したがってこの近似によると CF 分裂の大きさは気体での絶対吸収強度 ($\propto |\partial \mu / \partial Q|^2$) に比例することになる。

この近似は形式も簡単であり、実測値の説明にかなり成功した場合もあるが、一般的には必ずしも満足でない

** 以下では CF 分裂と略記する。

7) H. Winston, R.S. Halford, *J. Chem. Phys.* **17**, 607 (1949).

8) J.L. Hollenberg, D.A. Dows, *J. Chem. Phys.* **37**, 1300 (1962).

9) J.L. Hollenberg, D.A. Dows, *J. Chem. Phys.* **39**, 495 (1963).

ことは、気体で赤外不活性 ($|\partial\mu/\partial Q|=0$) のモードに対しても、しばしばかなりの CF 分裂がみとめられることから明らかである。これに対し、いくつかの炭化水素分子については、隣接分子の互に近距離にある水素原子間の交換反発力を主な摂動と見なし、これに de Boer のポテンシャル¹⁰⁾を適用して実測の分裂がよく説明された場合がある^{11,13)}。

一方、分裂の原因となる摂動ポテンシャルを近距離 (隣接分子間) 相互作用と遠距離 (それ以外) 相互作用に分けて考えるならば、後者はほとんど双極子・双極子の項によると考えてよいであろう。そうして両者の区別はつぎのようにして見出すことができる。すなわち Fig. 2 の点線の場合と同様 C_6H_6/C_6D_6 混合結晶のスペクトルをいくつかの濃度で測定すると、濃度が増すにしたがって C_6H_6 の 2 分子, 3 分子, …からなる cluster の割合が増し、それらによる吸収が Fig. 3 のようにみとめられる。これにもとづいて隣接分子間のみによる寄与の大きさを見積ることができ、図の例 $\nu_{11}(a_{2u})$ では遠距離相互作用の寄与は僅かに過ぎないことがわかった¹³⁾。しかし強度が著しく大きい場合には遠距離からの双極子ポテンシャルがしだいに重要となるはずで、その際 lattice sum S_{ab} の収斂値が結晶の大きさ、形状に依存することから、分裂に対するその様な影響が議論されている¹⁴⁾。

Fig. 3. Benzene ν_{11} at 85°K.

.....; pure C_6H_6
 —: 1.6% C_6H_6/C_6D_6
 ---: 9.4% C_6H_6/C_6D_6

以上のベタ振動数の場合にくらべて、吸収帯の絶対強度に対する結晶化の影響ははるかに著しい。水素結合の

ような強い相互作用がそれに直接関係する吸収帯の強度を大きく変えることは以前から知られていたが、そのような特殊な力の存在が考え難い場合でも、気体-結晶の間に相当大きな強度変化の起り得ることがいくつかの例でみとめられている。1例としてベンゼンの場合を Table 2 に示した⁸⁾。表の値 (solid) は各モードの分裂成分の和であるが、oriented gas model ではそのような和は気体の強度値と一致することになる。状態変化が強度にもたらす影響として、分子間の誘起的相互作用¹⁵⁾、あるいはモード自体のいくらかの変動等を考慮しても、表にみられるような変化を説明することは困難である。このことは、強度の研究が分子間相互作用のまだ理解されていない面を探る興味ある手がかりとなり得ることを示すが、そのような方向でまだ見るべき発展はなされていないようである。

Table 2. Absolute intensities in gaseous and solid benzenes.

Mode	C_6H_6 (gas)	C_6H_6 (solid)	C_6D_6 (gas)	C_6D_6 (solid)
ν_{11}	8780	9200	4980	5370
ν_{18}	5980	2000	3530	1485
ν_{19}	1300	3790	290	1120
ν_{20}	880	1755	820	1400

unit: (cm/mM).

格子振動

格子振動は、通常の議論では剛体分子の運動と見なし十分であり、したがってその振動ポテンシャルは、気体や液体の統計力学的取扱いにあらわれる分子間ポテンシャルに直接結びつくものである。結晶格子の力学の基本は Born, Huang¹⁶⁾の著書に詳しく述べられ、また光学活性 ($k=0$) モードの具体的な計算に対する GF 行列法の適用は Shimanouchi 等¹⁷⁾により示されている。分子性結晶の格子振動数は通常遠赤外領域にあるが、最近この領域の測定がかなり活発に行なわれるようになり、すでに相当数の二原子分子や簡単な多原子分子の格子振動スペクトルが報告されている。Anderson 等¹⁸⁾その他

- 10) J. de Boer, *Physica* **9**, 363 (1942).
- 11) D.A. Dows, *J. Chem. Phys.* **36**, 2836 (1962).
- 12) I. Harada, T. Shimanouchi, *J. Chem. Phys.* **44**, 2016 (1966).
- 13) 前田, 井川, 紙透, 分子構造討論会 (1966).
- 14) D. Fox, R.M. Hexter, *J. Chem. Phys.* **41**, 1125 (1964).

- 15) S.R. Polo, M.K. Wilson, *J. Chem. Phys.* **23**, 2376 (1955).
- 16) M. Born, K. Huang, "Dynamical Theory of Crystal Lattices", Oxford Univ. Press, London (1954).
- 17) T. Shimanouchi, M. Tsuboi, T. Miyazawa, *J. Chem. Phys.* **35**, 1597 (1961).
- 18) A. Anderson, H.A. Gebbie, *Spectrochim. Acta* **21**, 883 (1965).

による若干の例を Table 3 に示した. なお, つぎに CO_2 に対する理論的取扱いの概要を紹介する.

Table 3. Far infrared absorptions in some molecular crystals.

Crystal	Temperature (°K)	Frequencies (cm^{-1})
HCl	65	86, 109, 217, 296
DCI	65	89, 113, 169, 209, 258, 328
HBr	77	57, 71, 200, 269
Cl_2	77	62, 90
Br_2	77	49, 74
N_2^*	10	48, 69
CO^*	10	49, 85
COS	77	92
NH_3	77	138, 180, 268, 360
$\text{C}_2\text{H}_2^{**}$	77	102, 122

* A. Anderson and G.E. Leroi, *J. Chem. Phys.* **45**, 4359 (1966).

** A. Anderson and Wm. H. Smith, *ibid.*, **44**, 4216 (1966).

All others: Ref. 18.

CO_2 の結晶構造は空間群 T_h^6 に属し, 単位格子に 4 分子を含む. Table 4 に見られるようにこの場合には translational と librational の兩種モードが赤外とラマンに画然と分かれ, 交互禁制が成立つ. 表の実測値は Anderson 等¹⁹⁾および Gaizauskas²⁰⁾ (Raman) によるものである.

軸対称をもつ分子間の相互作用ポテンシャルは, 両分子を中心とする球関数を用いて一般につぎのように展開できるが²¹⁾, (Fig. 4)

$$V_{12} = \sum_{l_1, l_2, m} \zeta_{l_1, l_2, m}^{(1, 1; 2; m)}(R) S_{l_1 m}(\theta_1, \phi_1) S_{l_2 m}(\theta_2, \phi_2) \quad (13)$$

Table 4. Symmetry and frequencies of CO_2 lattice vibrations.

Translational mode			Librational modes		
Symmetry	Observed	Calculated	Symmetry	Observed	Calculated
T_u (I.R.)	68 cm^{-1}	74 cm^{-1}	E_g (Raman)	64 cm^{-1}	35 cm^{-1}
	114	113	T_g (Raman)	77	48
E_u		77		112	88
A_u		94			

19) A. Anderson, S.H. Walmsley, *Mol. Phys.* **7**, 583 (1964).

20) V. Gaizauskas, Ph. D. Thesis, Toronto (1955). D.A. Dows, *Spectrochim. Acta* **13**, 308 (1959). より引用.

21) J.A. Pople, *Proc. Roy. Soc. (London)* **A221**, 498 (1954).

Fig. 4. Angular coordinates of interacting axial molecules.

Walmsley 等²²⁾はその中の中心力を与える第1項に Lennard-Jones ポテンシャル

$$\zeta^{(00;0)}(R) = 4\epsilon \{ (R_0/R)^{12} - (R_0/R)^6 \} \quad (14)$$

を用い, 角度に依存する主な項として四極子間相互作用

$$(1/6)\zeta^{(22;0)} = (1/4)\zeta^{(22;1)} = \zeta^{(22;2)} = (1/5)\epsilon^2 R^{-5} \quad (15)$$

θ : 分子四極子モーメント

を考慮して, 実測の昇華熱, 四極子モーメント²³⁾, および格子定数をもとに表の計算値を得ている. translational にくらべ librational での一致がよくないのは, 無視された高次の項 (すべて角度依存) の影響によるものと考えてよい.

なお, このような分極を考慮しない剛体分子のモデルでは, 遷移モーメントは常に零となり吸収強度を考えることはできない. 同様のことは分子性結晶のすべての translational, および無極性分子の librational モードについていえることで, これらによる吸収は四極子以上の相互作用による誘起双極子に帰せられるべきものである. 格子振動の絶対強度が測定乃至は議論された例はまだ見あたらないが, 遠赤外領域での技術的な困難さに加えて, 試料の結晶性の問題等も一層深刻なことが予想される. しかしながら, すでに触れた分子内モードの場合と同様な意味で興味ある知見を提供すると考えられる.

22) S.H. Walmsley, J.A. Pople, *Mol. Phys.* **8**, 345 (1965).

23) A.D. Buckingham, R.L. Disch, *Proc. Roy. Soc. (London)* **A273**, 275 (1963).

3. 結晶分子の振動・回転スペクトル

分子性結晶では、格子点での分子の自由回転乃至はそれに近い状態を許す相がかなりしばしば存在すると考えられたこともあった。しかしそのような予想の多くは分光学的立場から否定され、現在のところ結晶内で量子化された回転状態の存在が明らかなのは水素のみである。

水素の振動・回転スペクトル

H_2 , D_2 および HD 結晶の基本振動数領域の赤外スペクトルは Gush 等²⁴⁾により精密に測定され、またその理論的考察は Van Kranendonk 等²⁵⁾により詳細に行なわれて、ほぼ完璧に近い理解が得られている。 H_2 のスペクトルの概要は Fig. 5 に見られる通りで、3つの主要部分からなっており、それらは1本の鋭いピークとその高振動数側にある幅広い吸収帯に分れている。これらはいうまでもなく、分子間相互作用に起因する誘起吸収でその強度は小さく、測定は厚さ 1 mm 以上の石英セルでなされている。各成分の鋭いピークは気体のラマンスペクトル、および高圧気体、液体での吸収とよく一致し、その対応から図に示した通り帰属されると同時に、結晶状態における自由回転の存在が確かめられる。

Fig. 5. The fundamental band of normal hydrogen at 11.5°K.

各吸収帯の模様は ortho-para 比によつて興味ある変化を示し、その1例として $S(0)$ ピークの高分解能によるスペクトルを Fig. 6 に示した。このような場合の振動回転遷移にはいわゆる single transition と double transition が考えられるが、水素（六方最密型）では後者、すなわち振動と回転の励起が2つの分子に分かれて起るタイプ (Fig. 6) の遷移が圧倒的に強い吸収を示すことがわかっている²⁵⁾。このことと、ortho-para 比に対するスペクトルの変化から図に示した帰属がなされ*

それは気体ラマンスペクトルから決定される振動・回転相互作用パラメーターを用いて予測される結果とよく一致する。normal H_2 ($C_p=0.25$) における single transition $S_i(0)$ の幅は ortho 分子との相互作用によるものであり、100% para H_2 の double transition $Q_i(0)+S_0(0)$ にみられる幅と微細構造は、回転励起の非局在性の結果である。

Fig. 6. $S(0)$ lines of hydrogen at 1.9°K, and corresponding transitions. (C_p : fractional para-concentration).

一方、幅広い成分 Q_R , $S_R(0)$, および $S_R(1)$ は、各 single transition $Q_i(0)$ および $Q_i(1)$, $S_i(0)$, $S_i(1)$ と translational な格子振動との結合遷移、すなわち phonon スペクトルを与えるもので、それぞれのピークの位置は Debye $\nu_{\max}$ から予想される値にほぼ一致する。

希ガスマトリックス中での振動吸収帯の微細構造

通常の結晶のほか、希ガスあるいは N_2 等の不活性物質の低温マトリックス中に捕獲された分子についても、最近では特に活発な研究が行なわれている。特に Ar, Kr,

24) H. P. Gush, W. F. J. Hare, E. J. Allin, H. L. Welsh, *Canad. J. Phys.* **38**, 176 (1960); A. Crane, H. P. Gush, *ibid.*, **44**, 373 (1966).

25) J. Van Kranendonk, *Canad. J. Phys.* **38**, 240 (1960); J. Van Kranendonk, V. F. Sears, *ibid.* **44**, 313 (1966).

* 低温のため、para は $J=0$, ortho は $J=1$ の各回転状態にのみ存在する。

Xe 等の結晶で考えられる置換型空孔は、その大きさも多くの簡単な分子の捕獲に適しており、高度の格子点対称 (O_h) と同時にポテンシャルの性格も単純であるから、このような研究に最も都合である。

メタン分子はマトリックス中で自由回転状態が期待される有力な例で、Fig. 7 に Xe 中の CH_4 分子のスペクトル²⁶⁾を示す。このような場合に見られる微細構造の原因としては、不純物分子 (CH_4) の対乃至は cluster の形成、あるいは何種かの異なる捕獲 site の存在等いくつかの可能性が考えられるが、それらを注意深く吟味した結果、上にのべた置換型空孔内での束縛回転によるものとして最も合理的に解釈された。そうして、 $\text{H}\cdots\text{Xe}$ 間に反発力を仮定した理論的考察の結果は、空孔の 4 回転軸まわりに $50\sim 60\text{ cm}^{-1}$ に相当する束縛ポテンシャルを与えている。Kr, Ar に対しても事情は本質的に同様であるが、後者では空孔が分子より小さくなるため、スペクトルは複雑さを増す。

Fig. 7. Fundamental absorptions of 1% CH_4 in Xe at 5°K .

ハロゲン化水素分子もこの方法でくわしく研究されている²⁷⁾。HX(DX)/Ar, Kr, Xe の系では、不純物分子の濃度とともに強度が増し且つアニールによつて不可逆な変化を示す線、すなわち明らかに 2 量体、3 量体等による吸収があらわれる。しかし、それらを除外した後の単量体にもとづく微細構造も、単なる束縛回転モデルでは説明できない。一方この分子はメタン等と異なり、周囲の格子との“相互作用の中心”が重心と一致しないため、回転的運動と並進運動(局在格子振動)との間にカップリングが存在する。そうして、実際にこの効果を

評価することにより、実測スペクトルの合理的な解釈が得られた。

4. 結晶スペクトルの測定について

分子性結晶の赤外スペクトルが、前節でのべたような事柄に注目して測定されるようになったのはそれほど古いことではない。それは 1 つには、この分野への関心そのものが比較的新しい部類に属すること、もう一方で高分解能、遠赤外測定等の高い分光技術が必要とする点によるものと考えられる。特に遠赤外領域での研究は最近ようやく盛んとなつてきており、そのかなりの部分が干渉型分光計によつてい点が注目される¹⁸⁾。

分子内モードの吸収帯は液体等にくらべてはるかに鋭くなるのが通例で、特に多くの場合に低温で測定されるため一層幅は減少して、しばしば 1 cm^{-1} 以下となる。したがつて積分強度、バンド幅等を問題にする場合には、この点に十分考慮が払われなければならない*。またそのような場合でなくても、結晶スペクトルの主要な問題が振動数の精密測定にあることは前節の記述からも明らかなことで、一般に高い分解能が要求される。

低温測定用セル

測定試料は、従来の例でも常温で気体や液体のものが多く、また常温で固体の物質であつても結晶スペクトルの特徴を一層明瞭に知るためには低温での測定が有利である。Fig. 8 は一般的な液体窒素用セルの概略を示す。器内は通常 $\leq 10^{-5}\text{ mmHg}$ 程度に保たれ、気体、液体の試料は、その蒸気を予め冷却された窓板の表面に適当な

Fig. 8. Conventional low-temperature cell.

W: Window, N: nozzle
H: heater, T.C.: thermocouple

- 26) A. Cabana, G.B. Savitsky, D.F. Hornig, *J. Chem. Phys.* **39**, 2942 (1963).
27) (a) J.M.P.J. Verstegen, H. Goldring, S. Kimel, B. Katz, *J. Chem. Phys.* **44**, 3216 (1966); (b) L.F. Keyser, G.W. Robinson, *ibid.*, **44**, 3225, 45, 1694 (1966).

* (28) K. S. Seshadri, R. N. Jones, *Spectrochim. Acta*, **19**, 1013 (1963) はこのような問題に関する綜説。

ノズルを通して吹きつけ、セル内で結晶薄膜をつくる。その場合、できた結晶が甚だ不完全か或いはガラス状であることも少なくないので、吹きつけの速度、窓板の温度等を最適となるよう選ぶと同時に、アニールを行なつてスペクトルの変化を吟味することが重要である。Fig. 9 はそのような結晶生成条件の違いによつて起るスペクトルの相異の 1 例で²⁹⁾、特に吹きつけによる試料と液体をセル内で凝固させた場合との差は、赤外、ラマンの両データを比較する際に留意すべき点である。

Fig. 9. Effects of sample treatment. in ν_3 -CH₃Cl.

- a: Solidified from liquid.
- b: Deposit time 2.5 min.
- c: Deposit time 12 min.

アニールを適切に行なうためにも、またスペクトルの温度依存そのものを観察するためにも、試料温度の自由な調節が望まれ、そのための種々の工夫がなされている。最も普通には Fig. 8 のようにヒーターを併用する方法がとられるが、そのほかに、液体ヘリウム槽と試料部分をステンレス筒で連結し、筒内にヘリウムガスを導入してその圧を変えることで伝熱を制御する方法^{27b)}、また試料の冷却を液体 He 槽からの気化ガスで行ない、気化の速度を槽内にもうけられたヒーターで調節する方法²⁴⁾等が考案されている。なお、さらに本格的な温度可変セルは、White 等³⁰⁾の作った Joule-Thomson 液化器を内蔵するもので、特に極めて小型であるので用途は広いと思われる。

吸収強度の測定³¹⁾

- 29) W.J. Lafferty, D.W. Robinson, *J. Chem. Phys.* **36**, 83 (1962).
- 30) D. White, D.E. Mann, *Rev. Sci. Instr.* **34**, 1370 (1963).
- 31) 山田晴河, 化学の領域, 増刊 **68**, 29 (1964). に強度測定の詳しい解説がある。

吸収帯の絶対強度を求めるためには、任意の厚さの試料をつくりその厚さを精度よく測定する必要があるが、求められる厚さが 1 ミクロン以下になることも少なくないので、実際にはかなり困難な問題である。しかし前記の吹きつけ法が用いられる場合には、Hollenberg と Dows³²⁾ が最初に用いた方法が比較的簡単且つ有効で、すでに多くの測定に用いられている。この方法は、試料に吸収のない適当な波長 λ_0 に分光器を固定し、一定速度で試料ガスの吹きつけを行ないつつ、厚みの増加にともなう透過率の周期的変化すなわち干渉縞を記録するもので、吹きつけ時間に対し Fig. 10 のような曲線が描かれる。試料の屈折率を n とすると、生成した膜の厚さ l と描かれた干渉縞の数 N とはつぎの関係にある。

$$l = N\lambda_0/2n \quad (16)$$

干渉縞の振幅は試料と窓板の屈折率の差が大きいくほど大きくなるので、窓板には AgCl ($n=2.0$) 等が最もよく用いられる。

Fig. 10. Interference fringes during sample deposition.

なお低温の測定では、検知器(室温)と試料の間の輻射平衡が破れた状態にあり、前者から後者への輻射エネルギーの流れが生じて、これは吸収帯の領域で顕著となる。このことは通常の分光器では透過率の読みに誤差をもたらす原因となるから、特に強度測定等の際には、チャップラーの位置を移動させてその影響をとり除くか、または別途に補正する必要がある。

薄膜試料に対する注意

固体の測定では、試料の厚さ l が測定波長 λ と同程度乃至はそれ以下になることはしばしばで、その場合試料膜内での多重反射による干渉の影響があらわれてく

- 32) J.L. Hollenberg, D.A. Dows, *J. Chem. Phys.* **34**, 1061 (1961).

る³³⁾。そうして $l \ll \lambda$ が成立つ極端な場合には、実測される見かけの吸収係数 α' と真の値 α はつぎの関係にあることが示される³⁴⁾。

$$\alpha'(\nu) \simeq (2/1+n_w)n(\nu)\alpha(\nu) \quad (17)$$

ここで n_w は吹きつけに用いた窓板の屈折率、 $n(\nu)$ は試料のそれである。 $l \ll \lambda$ を必要とするような強い吸収の領域では当然 $n(\nu)$ の異常分散が著るしく、従つて見かけの吸収曲線は真のものとはかなり異なる可能性が上式から指摘される。このような効果を見積ることは、実測の透過率とその位相の間に成立つ Kramers-Kronig の関係を用いることにより可能で、その1例を Fig. 11 に示した³⁴⁾。吸収帯の強度や幅、形等を問題にする際には予じめ吟味を要する事柄と思われる。

Fig. 11. True and apparent absorption coefficients for ν_6 -SF₆. ($l=0.09$ micron)

反射スペクトル

- 33) S. Maeda, P.N. Schatz, *J. Chem. Phys.* **35**, 1617 (1961).
 34) S. Maeda, G. Thyagarajan, P.N. Schatz, *J. Chem. Phys.* **39**, 3474 (1963).

通常の透過法に代つて反射スペクトルを測定することも、結晶の光学定数を決定する有力な手段である³⁵⁾。特にこの方法は、吸収が強い場合ほど精度のよい結果が原理的に期待され、一方そのような場合透過法では、前述のように試料の生成、結果の取り扱い等で次第に困難な事情が起るので、両者は相補的な関係にある。

実験方法としては、2つの異なる入射角で反射率を測定し、これから直接に光学定数 n, κ ($\hat{n}=n-i\kappa$) を求める方法³⁶⁾、垂直入射の反射率を十分広い振動数領域にわたつて測定し、これに前記の Kramers-Kronig の関係を適用して数値計算により n, κ を決定する方法³⁷⁾等がある。これらの方法は実験精度の上でやや難かしい点があり、分子性結晶の研究に特に有効とは考えられないが、強度測定等の面ではその特徴を生かし得る場合も少なくないと思われる。

なお、ATR (attenuated total reflection) 法はこの分野の最も興味のある話題であるが、それについては田中氏の綜説³⁸⁾を参照されたい。

5. 結 語

以上、分子性結晶の赤外スペクトルについて、主に筆者自身の関心にもとづいて幾つかの話題をとりあげたが、いたつて不備であり、理解の誤り等を御指摘いただければ幸いである。

- 35) W. Wm. Wendlandt, H.G. Hecht, "Reflectance Spectroscopy" Interscience Publishers Inc., New York, (1966).
 36) I. Simon, *J. Opt. Soc. Am.* **41**, 336 (1951).
 37) T.S. Robinson, W.C. Price, *Proc. Phys. Soc. (London)* **B66**, 969 (1953).
 38) 田中誠之, 分光研究, **13**, 43 (1964).