報 文 4

顕微測光による結晶の低温における吸収スペクトルの測定

漆山秋雄・伊藤義弘・中原勝儼・近藤幸夫*

(昭和48年2月28日受理)

Measurement of Absorption Spectra of Crystals at Low Temperature by Microspectrophotometry

Akio URUSHIYAMA, Yoshihiro ITOH, Masayoshi NAKAHARA and Yukio KONDO

Department of Chemistry, Rikkyo University
(St. Paul's Univ.), Nishi-Ikebukuro, Tokyo

A low temperature microspectrophotometer consisted of a Hitachi EPS-3T spectrophotometer and a specially designed stainless-steel low temperature box containing a microscope was constructed. The box could be evacuated and was equipped with a stainless-steel cylinder that could reserve ca 500 ml liquid nitrogen. The liquid nitrogen flows from this cylinder to a specially designed cooling stage of the microscope through a copper pipe. As the microscope a Nippon Kogaku POH polarizing microscope was used together with an Olympus MO 90 reflecting objective (90 $\times$) or a Zeiss-Jena reflecting objective (40 $\times$).

Using this apparatus, visible and ultraviolet absorption spectra of crystalline barium permanganate, potassium chromate, and potassium dichromate were measured at room temperature and at low temperature (90 K). Spectra obtained at the low temperature were much better resolved than those obtained at room temperature and the lower energy band of potassium dichromate was split into two bands. Maxima of the absorption bands were shifted to the blue and their half-widths decreased, in crystals compared to those in solution and also in crystals at the low temperature compared to those at room temperature.

2. 緒 言

顕微分光光度計は顕微鏡と分光光度計とを組み合わせたもので、顕微鏡的微小試料の透過スペクトルを容易に測定することができる。また収束光を用いてはいるが偏光子を用いることによって偏光スペクトルを測定することもできる。

著者らはすでに数種の顕微分光光度計を製作し、主として遷移金属錯塩単結晶の紫外、可視および近赤外領域

における透過スペクトルを測定して吸収バンドの帰属を行ない、測定法についても若干の考察を行なった。¹⁾ 今回、電子スペクトルの研究上いろいろと利点の多い低温における可視、紫外透過スペクトルを得るため、液体窒素を用いて比較的簡単に試料を冷却することが可能な顕微分光光度計を組み立て、二三の測定結果を得たのでここに報告する。

2. 装 置

顕微分光測光法において試料を冷却するには種々の方法が考えられる。しかしながらいずれの場合にも、冷却

* 立教大学理学部 化学教室
東京都豊島区西池袋3丁目

のさいに周囲の気体の対流による熱の流入およびそれに含まれる水分の氷結に基づくトラブルをさけるために試料のまわりの部分を真空中に保つのがふつうである。一方、顕微分光光度計としての機能を十分に発揮することができるレンズ系はその作動距離がきわめて短いのがふつうであるから、特別に作動距離の長いレンズ系を使用するのではないが、コンデンサーと対物鏡との間隙に分厚い試料冷却器を挿入するわけにはいかない。たとえば著者らは最初米国 Air Products and Chemicals 社の“CRYO-TIP”を使用し、液体水素の温度にまで冷却することを考えたが^{*}、その試料冷却部はかなり大きく、相当の改造を加えてもコンデンサーと対物鏡との間隙にうまくみこむことはむずかしいと思われた。このような事情からこの研究においては顕微鏡部分全体をステンレス鋼の箱の中に入れて、内部を油回転ポンプにより $10^{-2} \sim 10^{-3}$ mmHg 程度に排気し、箱の上部からつるした円筒容器中に液体窒素を入れ、銅パイプによりこの液体窒素を顕微鏡のステージに導いて冷却することにした。

Fig. 1 に今回作製した低温用顕微分光光度計を示す。本装置は日立 EPS-3 T 型自記分光光度計の試料室 (A) の上に設置するように設計されている。顕微鏡としては日本光学 POH 型偏光顕微鏡を用い、そのステージ、コンデンサーおよび対物レンズなどを取り除いて使用した。顕微鏡部分は厚さ 10 mm のステンレス鋼板製の箱 (B) の中に納めてある。しかしながら排気口 (V) から内部の空気を排気すると、この程度の厚さのステンレス鋼板を用いたのではかなりの歪みが生ずることがわかったので、2本の鉄梁 (X) を入れてこれを防いだ。試料光束の光路を簡単にし、光軸の調整を容易にするために箱の外部にあらたに光電子増倍管 (C) をおくことにした。EPS-3 T 型分光光度計には外部の光電子増倍管を使用するためのコンセントがついているので大変便利である。分光器の出口スリットにできるだけ近い位置に光束の縦方向のみを絞るスリット (D) (本装置では 1.4 mm または 3.0 mm に絞っている) を設けた。石英全反射プリズム (E_1) によって上方にまげられた試料光束は厚さ

Fig. 1. Low temperature microspectrophotometer

- A Sample Compartment of Hitachi EPS-3 T recording spectrophotometer
- B Stainless steel box (thickness 10 mm)
- C Photomultiplier
- D Diaphragm
- E Quartz total reflection prisms
- F Reflecting condenser
- G Quartz windows (thickness 5 mm)
- H Quartz lens
- I Neutral density grid filter
- J Quartz Rochon prism
- K Adjustment of condenser
- L Polystyrene bolt and nut
- M Teflon packing
- N Adjustment of stage
- O Copper stage
- P Reflecting objective
- Q Adjustment of objective
- R Slit
- S Mirror
- T Eyepiece
- U Knob for rotating S
- V Pumping tube
- W Liquid nitrogen reservoir
- X Beams for strengthening box
- Y Copper tube
- Z Motor for rotating J

* Barnes および Thomson は著者らが作製したものと似た構造の室温用顕微分光光度計を発表している。(J. C. Barnes and A. J. Thomson: J. Sci. Instr., 44 (1967) 577.). 彼らはこの報文の中で将来ステージを冷却できるように改造すると述べており、P. Day によれば CRYO-TIP を使用する予定とのことであったが (私信)、現在までにこれを用いた装置についての発表はされていないようである。

5 mm の石英窓 (G_1) を通って箱の内部に入り、反射型コンデンサー (F) によって銅板製のステージ (O) にのせた石英スライドガラス上の試料に集光される。試料を通過した光は反射対物鏡 (P) を通り、全反射プリズム (E_3) で水平方向にまげられ、スリット (R) および石英窓 (G_2) を通って光電子増倍管 (C) に達する。光軸の調整は全反射プリズム (E_1, E_2) (全反射プリズムはすべて調節可能) および反射対物鏡の調節ネジ (Q) によって行なう。本研究では対物鏡およびコンデンサーとしてオリンパス光学工業製反射対物鏡 MO 90 (90 倍 NA 0.65) 2 個を用いるか、あるいは Zeiss-Jena 社製反射対物鏡 (40 倍 NA 0.65) と付属の反射コンデンサーを用いた。対照光束は全反射プリズム (E_3, E_4, E_5) によってまげられ、石英レンズ (H) で集光された後に全反射プリズム (E_6) をへて同じ光電子増倍管 (C) に導びかれる (全反射プリズム E_6 は試料光束の手前にある)。対照光束は減光板 (I) (透過率 34, 16, 9% 等) により試料光束とのバランスをとる。S はつまみ (U) の回転により試料光束の光路中に挿入させることのできる反射鏡で、これと接眼レンズ (T) とによって随時試料の様子を観察することができる。偏光プリズム (J) としては水晶のロシェンプリズムを用いた。これは小さなモーター (Z) と止め金により 90 度回転させることができる。試料をのせた石英スライドガラスは “APIEZON N” グリースによって銅板製のステージ (O) 上に接着させる。このステージの下部には外径 6 mm の銅パイプ (Y) がほぼ円形をなすようにとりつけてあり、ステンレス鋼製の円筒容器 (W) (円筒部分の厚さ 1 mm, 底部の厚さ 5 mm, 容量 500 ml) にたくわえられた液体窒素が同じ太さの銅パイプによって、この中に導びかれるようにしてある。冷却系が液体窒素温度に降下するさいに生ずる熱収縮による歪をなるべくとり除くために円筒容器の付近の銅パイプはらせん状 (実際には 2 本共 4 重) にしてある。ステージの下面は反射型コンデンサーと近接するので反射率の高いアルミニウム箔をはりつけて輻射による熱の流入を防いだ。試料の中心調節およびブランク測定を行なうため、箱の外部から操作のできる微動装置 (N) を古い顕微鏡の鏡筒のスライド部分を利用してくみため、これに銅板製ステージを、伝導による熱の流入をできるだけ少なくするために、ポリスチレンのボルトとナット (L) およびテフロンパッキング (M) を用いて取りつけた。しかしながらこれによって作動させることのできるのは前後方向のみであり、測定をより容易にするためには左右方向の微動装置が必要である。

3. 測定

測定を行なうにはまずはじめに縦方向に 1.4 mm に絞った分光器の出口スリットの像を反射型コンデンサーによって石英スライドガラス上に結像させる。分光器の出口スリットからスライドガラスまでの距離は約 40 cm であり、90 倍のレンズを使用すればこのスリット像は縦方向が約 $6 \mu\text{m}$ となる。測定に供される試料はこのスリット像を完全におおうだけの大きさがなければならない。試料以外の部分を光が通過すれば、良く知られた Schwarzschild-Villiger (SV) 効果の原因となり、大きな誤差が生ずる。したがって吸光係数の大きい試料の測定の成否は、測定に適した試料結晶が得られるかどうかにかかっている。今回測定した試料の場合、測定には $0.3 \mu\text{m}$ 程度の厚さの単結晶が必要であるが、著者らは密着させた 2 枚の石英スライドガラスの間に結晶を成長させて目的を達している。試料結晶の厚さの測定は干渉計を用いれば原理的には可能であるが¹⁾、今回の試料は非常に微細であるため、干渉計の倍率が低くて測定することができなかった。水溶液における測定によって知られたモル吸光係数 ϵ が結晶においても変化しないと仮定すれば、今回測定したオキシ化合物の結晶の厚さはそれぞれ過マンガン酸バリウム, $0.3 \mu\text{m}$ ($\log \epsilon = 3.38$), クロム酸カリウム, $0.25 \mu\text{m}$ ($\log \epsilon = 3.70$), ニクロム酸カリウム, $0.35 \mu\text{m}$ ($\log \epsilon = 3.50$) となる。

低温における測定は試料結晶を光路中に正しく置いた後に、ステンレス鋼箱の内部を排気し、液体窒素をステンレス鋼円筒に注ぎ込んで試料を十分に冷却してから行なう。この場合 5~10 分すれば熱平衡に達するようである。筒の中の液体窒素の量が少なくなると、銅パイプ中の液体窒素の動きが悪くなるので測定中にも筒の上部から徐々に補ない、筒の中の液体窒素の量が 3 分の 2 以下にならないようにする。1 回の測定に液体窒素が約 1.5 l 必要である。測定がすんだら直ちに微動装置によって光路から結晶をはずしてブランク測定を行なっておくとよい。真空中に引くと結晶水が失われて失透してしまう試料はエポキシ系接着剤とカバーガラスによって密封しておく、なお、スライドガラスの試料部分以外はアルミニウム箔でおおって輻射熱の流入を防いだ。熱電対によって低温測定時の石英スライドガラス上面の温度を測定したところ約 90 K であった。

本装置では光源としてタングステンランプ、対物鏡として MO 90、そして光電子増倍管として浜松テレビ R 136 を用いれば 750~340 nm の範囲で測定可能であり、

その時 550 nm 付近ではその有効波長巾 ($\Delta\lambda$)* は 0.7 nm である。また対物鏡として Zeiss-Jena 社 40 倍反射対物鏡を用い、分光器の出口スリットの縦方向を 3 mm に広げれば、光源として重水素放電管を使用して 240 nm まで測定できる。その場合、300 nm 付近の $\Delta\lambda$ は 1 nm 程度である。もちろんより強力な光源としてヨウ素ランプあるいはキセノンランプを使用することも可能である。

4. 結果と考察

Fig. 2~4 に室温および低温 (約 90 K) で測定した過マンガン酸バリウム、クロム酸カリウムおよび二クロム酸カリウムの結晶の透過スペクトルを示した**。これらのオキソ化合物は、可視部あるいは紫外部に振動構造をもつかなり強い電子移動吸収バンド ($\log \epsilon \sim 3.5$) を示すので、単結晶における高強度吸収バンドに対する低温の影響がよく観察できると期待して、試料として選んだものである。その結果、測定された低温の吸収スペクトルは期待された通り、振動構造が室温のときにくらべはっきりと現われた。

Fig. 2 の過マンガン酸バリウムでは、室温では 2 個の極大と 4 個の肩しか見られなかったのに対し低温では 5 個の極大と 3 個の肩とが観測された。そして低温の場合

Fig. 2. Absorption spectra of crystalline barium permanganate by transmission at room temperature (broken line) and at 90 K (full line).

* 有効波長巾は Fig. 2~4 に記号で図示してある。

** 著者の一人 (伊藤) はこの他に KMnO_4 , RbMnO_4 , CsMnO_4 , K_2MnO_4 および K_2FeO_4 についても測定を行なったが、その結果およびオキソ化合物の吸収スペクトルについての理論的考察は別に報告する予定である。

Fig. 3. Absorption spectra of crystalline potassium chromate by transmission at room temperature (broken line) and at 90 K (full line).

Fig. 4. Absorption spectra of crystalline potassium dichromate by transmission at room temperature (broken line) and at 90 K (full line, a: thinner crystal, b: thicker crystal).

Errata: numerals 21, 23,, 33 on the abscissa should be replaced by 20, 22,, 32.

のそれらの位置は室温にくらべわずかにブルーシフトしていた。Fig. 3 および 4 のクロム酸カリウムおよび二クロム酸カリウムの場合にも、同様に低温で紫外部の吸収

バンドの振動構造がはっきりしており、図で示した位置に吸収極大および肩を見ることができる。その上、二クロム酸カリウムの可視部の弱い吸収バンド（極大 22500 cm^{-1} ）が低温では極大 22200 cm^{-1} および 22700 cm^{-1} の2個のバンドに分裂していることが認められた。

吸光係数が大きい電子移動吸収バンド ($\log \epsilon \sim 3.5$) の顕微測光は一般に高倍率を必要とするため、金属錯化合物の配位子場バンド ($\log \epsilon \sim 2$) にくらべてむずかしいが、低温での測定は装置を真空にし試料部分を冷却する際に部品が収縮し、わずかに移動するため試料が光路からはずれ、外部からの操作によってふたたび中心調節しなければならないので一層困難である。それゆえ、得られたスペクトルが迷光による影響を受けているかどうか常に調べてみる必要がある。今回測定したオキソ化合物の低温の吸収スペクトルは室温にくらべて鋭くなっている。すなわち吸収バンドの中心部では吸光度が増加し、同時に Table 1 に見られるように半値巾は溶液 > 結晶 (室温) > 結晶 (90 K) の順にせまくなっている。したがって、これらの測定されたオキソ化合物の結晶の吸収スペクトルでは迷光の影響をほとんどうけていないと推定される。

Table 1. The half-value widths of the observed absorption bands in crystals and in solution (10^3 cm^{-1}).

	Solution	Crystal (room temperature)	Crystal (90 K)
Ba(MnO ₄) ₂	2.74	2.72	2.65
K ₂ CrO ₄	3.45	3.33	2.90
K ₂ Cr ₂ O ₇	5.11	4.87	4.30

次に、われわれが得た結果とこれまでに報告された固体状態での透過スペクトルを比較してみた。オキソ化合物の混晶の透過スペクトルは Teltow²⁾ および Ballhausen ら³⁾ によって報告されている。Teltow は K (Cl, Mn) O₄ および K₂ (S, Cr) O₄ 結晶を液体水素温度 (20 K) で測定しているが、その結果は単結晶の場合にくらべて

吸収極大の位置は 500~600 cm^{-1} のブルーシフトを示すが、今回の測定でも同じような傾向の低温による効果がみられる。一方、Ballhausen らは K (Cl, Mn) O₄ 結晶について、液体ヘリウム (4 K) の極低温で測定している。そのスペクトルは非常に鋭く、単結晶でみられた吸収極大のいくつかさがさらに3個の吸収極大に分裂している。

また、蒸着膜による測定は混晶のように希釈されていない、いわば“純粋”な固体状態での透過スペクトルの測定法の一つであるが、クロム酸カリウムの場合^{4,5)} 単結晶による結果にくらべ吸収バンド全体の基線は上がってはいるが、吸収バンドの形、吸収極大の位置はかなりよく一致している。一方、Schaumann⁴⁾ は二クロム酸カリウムの紫外部の吸収バンドに対しても蒸着膜を用いて測定しているが、そのスペクトルは散乱光の影響を強く受け、高波数側の基線が著しく上昇し吸収バンドが肩のようになり単結晶の場合にくらべ著しく変形している。蒸着膜による透過スペクトルの測定は、クロム酸カリウムの場合のようにきれいな蒸着面ができれば固体状態の吸収スペクトルを測定する上でかなり有力な方法ではあるが、蒸着に関して十分な注意を払う必要があると考えられる。

本研究の費用の一部は文部省科学研究費によった。記して謝意を表する。

文 献

- 1) Y. Kondo: Science of Light, **10** (1961) 156, 167, **11** (1962) 76; Y. Kondo and S. Fujieda: *ibid.*, **14** (1965) 1; Y. Kondo and C. K. Jørgensen: *Proc. 9th Int. Conf. on Coord. Chem., St. Moritz-Bad, Switzerland* (1966); Y. Kondo and C. K. Jørgensen: *Proc. 10th Int. Conf. on Coord. Chem., Nikko, Japan* (1967).
- 2) J. Teltow: Z. Phys. Chem., **B40** (1938) 397, **B43** (1939) 198.
- 3) S. L. Holt and C. J. Ballhausen: *Theoret. Chim. Acta*, **7** (1967) 313.
- 4) H. Schaumann: Z. Phys., **76** (1932) 106.
- 5) 植村 琢, 近藤幸夫, 中原勝儼: 日化, **74** (1953) 670.