フーリエ変換式赤外分光光度計

玉 懸 敬 悦

岡山大学薬学部 岡山市津島中 1-1-1 (〒700)

(1978年11月7日受理)

Fourier Transform Infrared Spectrophotometer

Keietsu TAMAGAKE

Faculty of Pharmaceutical Sciences, Okayama University
Tsushima, Okayama, 700

(Received November 7, 1978)

1. はじめに

近年赤外線分光学の領域ではマイケルソン型干渉計を用いたフーリエ変換式赤外分光光度計 (FTIR) が広く使われ、その評価は不動のものとなっている。FTIR は従来のプリズム又はクレティンクを使用した分散型分光光度計でできることは、ほとんどすべてカバーできるばかりでなく、感度明るさで2桁以上、分解能で1桁も優れたものが市販されている。歴史的にはFTIRのすぐれた潜在能力は古くから知られていたのであるが、フーリエ変換というやっかいな数値処理が必要なため、コンピュータが手近なものとなるまで実用化が遅れ、この間に分散型赤外線分光光度計が非常に発達し、多くの人はそれで充分と思うようにまだってしまったのである。しかしエネルギーの強い光源のない遠赤外吸収分光光学では、本質的にすぐれたFTIRの開発をより強くうながし、又、工作精度にも制約の少ない遠赤外用FTIRが10数年前から市販されはじめた。400 cm⁻¹以上の通常領域のFTIRは7~8年前にDigilab社から市販されたものが最初である。すぐれた感度、操作の簡便さ、高速走査性などに対応する分散型のものを大幅にしのぎ改めて人々の注目をあひるようになり、現在では内外数社から製作販売されている。

フーリエ分光法は分散型のものと原理的に全く異なるものであるか、特に基礎知識なくとも普通程度には充分使えるものである。しかし、その特徴を充分に発揮させ極限的測定をしようとする場合、又しはしはあるかも知れない“奇妙な”現象に対処しようとするとき、この方法の背景となっている基本原理と種々の特有な性質、くせを理解していなければならない。筆者は、分光器の専門家ではないが、ここ6~7年市販のFTIRおよびそれに若干手を加えたものを使って赤外線吸収スペクトル、赤外線化学発光スペクトルの研究をしてきているので、自分の経験を含めてユーザとして必要な基礎知識を解説してみたい。より深い理解のために、いくつかの成書および参考文献をあけておく^{1)~5)}。

2. マイケルソン干渉計とフーリエ分光法の原理

2.1 干渉計とインタフェログラム

FTIRは赤外線用マイケルソン干渉計とFTNMRなどともなじみのフーリエ分光法とを組合せたもので、干渉計特有の明るさとフーリエ分光法特有の多重度の利点をもち、これらの利点はそれぞれJacquinot advantage, Fellgett advantageと呼ばれている。Fig 1はマイケルソン干渉計の原理図で、入口絞りから入った光

Fig. 1. マイクelson干渉計原理図.

は平行光線とされ干渉計に入る。干渉計では光は半透鏡のビームスプリッタにより一部固定鏡に、一部可動鏡に行き、それぞれビームスプリッタで干渉的に合成され出口絞りに出ていく透過光 I_T と入口絞りの方に帰る反射光 I_R に分れる。いまビームスプリッタと固定鏡、可動鏡の距離に $x/2$ の差があるとき固定鏡で反射された光波と可動鏡で反射された光波の間に x の光路差が生ずる。この光路差が波長の整数倍 ($n\lambda$) のときは強め合うように干渉し入射光は完全に透過するが、半整数倍 ($(n+1/2)\lambda$) のときは打ち消し合って透過光は0になる。このとき、入射光のエネルギーはどこへ行ったかという干渉計に損失がない場合は100%の反射率で入口の方へ帰っていくことになる。そこで可動鏡を動かして、干渉計から出てくる光の強度 I_T と、反射されていく光の強度 I_R をはかったとすると

$$I_T(x) = \frac{1}{2} \int_0^\infty I(\nu)(1 + \cos 2\pi\nu x) d\nu \quad (1)$$

$$I_R(x) = \frac{1}{2} \int_0^\infty I(\nu)(1 - \cos 2\pi\nu x) d\nu \quad (2)$$

のように鏡の位置 x と共に変化することになる。ここで $I(\nu)$ は入射光の波数 ν の成分である。透過光 $I_T(x)$ と反射光 $I_R(x)$ の和は常に $\int_0^\infty I(\nu) d\nu = I_0$ (一定) とならなければならないのはエネルギー保存則からも明らかである。以上では、ビームスプリッタの反射率 T と透過率 R がいずれも0.5の理想の場合についてであるが、そうではないとき、又 T, R が波数によって変る場合はビームスプリッタの相対効率

$$\eta = 4RT \quad (3)$$

を(1)の積分の中に乗じ、また(2)もそれに応じ変えたもので表わされることになるが、本質的には同じである。

ただ $R=T=0.5$ のとき、最大となるので、それに近い性質をもつビームスプリッタを、測定領域によって選択することが望ましい。

我々が観測するのは通常干渉計を透過した光 $I_T(x)$ であり、知りたいのは $I(\nu)$ すなわち光源、または試料の吸収を受けたスペクトル分布である。(1) から $I(\nu)$ を得るには

$$I(\nu) = \int_0^\infty F(x) \cos 2\pi\nu x dx \quad (4)$$

$$F(x) \equiv I_T(x) - \frac{1}{2} I_T(0) \quad (5)$$

なるフーリエ変換をすればよい。 $F(x)$ は $I_T(x) - I_T(\infty)$ とも等しく、インタフェログラム $I_T(x)$ から非干渉性部分を差引いたもので、 $F(x)$ のことをインタフェログラムと呼ぶこともある。

2.2 分解能と装置関数

実際の測定では、インタフェログラムを光路無限大まで測定することはできないから有限の長さ L で打切ることになる。そのような場合には、(4) の $I(\nu)$ のかわりに、

$$B(\nu) \equiv \int_0^\infty A(x) F(x) \cos 2\pi\nu x dx \quad (6)$$

$$A(x) = \begin{cases} 1 & (|x| \leq L) \\ 0 & (|x| > L) \end{cases} \quad (7)$$

を計算していることになる。 $A(x)$ のフーリエ変換を $a(\nu)$

$$a(\nu) = \int_0^\infty A(x) \cos 2\pi\nu x dx \quad (8)$$

とすると、(6) で得られるスペクトル $B(\nu)$ は、(4) で得られる真のスペクトル $I(\nu)$ と $a(\nu)$ とのコンボリューションとなっていることがフーリエ変換のコンボリューション定理よりわかる。

$$B(\nu) = a * I(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} a(\nu - \nu') I(\nu') d\nu' \quad (9)$$

すなわち、このスペクトルの装置関数又は instrumental line shape function (ILS) は $a(\nu)$ であることが分る。(7), (8) より $a(\nu)$ を調べると、

$$a(\nu) = L \operatorname{sinc} z \quad (10)$$

$$\operatorname{sinc} z = \sin z/z \quad z = 2\pi\nu L \quad (11)$$

である。これは分散型分光器の装置関数であるスリット関数と異り、Fig. 2 の実線のように正負のリップルを比較的遠くまで伴うもので、“足”と呼ばれるマイナス側へのはねかえりは最大22%もある。ピークの位置から最

Fig. 2. 装置関数.

実線はアポダイゼーションをかけないで、フーリエ変換をしたときのもの $a(\nu) = \text{sinc } z$, $z = 2\pi L\nu$. 破線は三角形のアポダイゼーションをかけたときの装置関数 $a(\nu) = \text{sinc}^2(z/2)$.

初に 0 を切る点までの距離は波数にして $1/2L$ であり、半値幅は約 $0.6/L$ である。 $A(x)$ として (8) のような矩形のものでなく、

$$A(x) = \begin{cases} 1 - |x|/L & (|x| \leq L) \\ 0 & (|x| > L) \end{cases} \quad (12)$$

のような三角形のものを使えば装置関数は

$$a(\nu) = \text{sinc}^2(z/2) \quad (13)$$

となり、リップルは小さくその減衰も早い。しかしこの場合、Fig. 2 の点線に示したように、最初 0 になる点は $1/L$ 、半値幅は $0.9/L$ と分解能は約半分に落ちてしまう。このように、適当な $A(x)$ を用いて装置関数のリップルを減らすことをアポダイゼーション (apodization) と呼び、 $A(x)$ をアポダイゼーション関数という。 $A(x)$ としては三角形の他に台形、ガウス関数、三角関数などが使われ、それぞれ異なる装置関数となる。分光器の分解能の定義にはいろいろあって、半値幅で表わす場合、ピーク位置から最初に 0 になるまでの距離で表わす場合、或いは近接した二つの線の間隔で表わす場合などいろいろあるが FTIR では更にアポダイゼーションのかけ方でも実効的分解能が変ってくるので注意が必要である。多くは最大可能光路差を使って、 $1/L$ 又は $1/2L$ で表わしているがメーカーによって異なるので、 L そのもので比較するようにした方が間違いない。ここでは特にことわらない限り、アポダイゼーションをかけないときの装置関数でピークの位

置から最初に 0 を切る点までの距離で分解能を便宜的に定義し、

$$\Delta\nu = 1/2L \quad (14)$$

としておく。上述したように、分解能は L によって決り、波数の値によらず一定だというのは、実は干渉計へ入ってくる光線が完全平行光線の場合のときの話で、実際には入射角は有限の大きさであり、完全平行ではあり得ない。したがって、非平行性が効いてくる波数の高い所又は L の大きい所では分解能はアパーチャにより変化するようになる。いま Fig. 3 のようにコリメータ鏡の

Fig. 3. アパーチャサイズによる平行光線の不完全性平行光線からずれる角度 θ は、コリメータ鏡の中心からアパーチャを見込む角の半分に等しい。

焦点距離を f 、アパーチャの口径を d とすれば、アパーチャの中心を通過してきた光線とへりを通して来た光線では $\theta = d/2f$ だけ進向方向に角度差があり、ある可動鏡の位置に対して、中心を通過してきた光で生ずる光路差が x のときに、へりを通して来た光に対しては $x/\cos \theta$ の光路差と約 $(x/2)\theta^2$ だけ差ができる。したがってもしこの差が波長 λ の $1/2$ を越えるときには、それ以上の鏡の移動は分解能の向上には役に立たなくなる。そこで分解能に役に立つ実効的な最大光路差 L_{eff} は、 $L_{\text{eff}} = \lambda/\theta^2$ となり分解能は

$$\Delta\nu = 1/2L_{\text{eff}} = \theta^2/2\lambda = d^2\nu/8f^2 \quad (15)$$

となる。それ故、もし我々が $\nu = \nu_{\text{max}}$ 以下で分解能一定のスペクトルを得たいと思うならば、(15) で定義される

$\Delta\nu$ が, (14) で定義される $\Delta\nu$ より小さい条件, すなわち

$$d < 2f / \sqrt{L\nu_{\max}} \quad (16)$$

を満足するような小さいアパーチャを用いなければならない。

2.3 Jacquinot advantage

分光器の明るさ又は能率は, アパーチャの面積 S_A とそこを通過して利用される光束の立体角 Ω_A の積で与えられる。この量 $E_A = S_A \Omega_A$ をアパーチャの étendu 又は optical throughput と呼ぶ。光学機器では, 光学系のどの単位でも étendu が定義できて, 全体の étendu は構成単位の最小の étendu で決定されるので最も高価な単位の étendu に他を合わせるのが普通である。FTIR では干渉計が最も高価で心臓部であるが, この étendu は干渉計の鏡の面積を S_M , 干渉計内での(擬)平行光線の広がり立体角を Ω_M とすれば $E_M = S_M \Omega_M$ である。 Ω_M はアパーチャのサイズによりきまり, 前節で述べたように角度のずれを θ とすれば $\Omega_M = \pi\theta^2$ である。ここで(15)のように, アパーチャが分解能を決定する条件下での θ と $\Delta\nu$ との関係を使えば, 干渉計のすなわち FTIR 全体の étendu は

$$E_M = 2\pi S_M \Delta\nu / \nu \quad (17)$$

となる。一方グレーティング分光器では, スリット幅を δ , スリットの高さを h とすれば, étendu は $E_G = (\delta h / f_g^2) S_g$ である。ここで S_g はグレーティングの有効面積であり, f_g はコリメータの焦点距離である。グレーティング分光器の分解能は, グレーティングの回転角を φ とすれば, $\nu / \Delta\nu = (2f_g / \delta) \tan \varphi$ で与えられるが $2 \tan \varphi \sim 1$ として E_g を書きかえと,

$$E_g = \frac{h}{f_g} S_g \Delta\nu / \nu \quad (18)$$

(17), (18) から干渉計の鏡とグレーティングの大きさが同じ程度と仮定すると, $E_M / E_g = 2\pi f_g / h$ となる。通常 f_g / h は 30 以上であるから, FTIR の方が約 200 倍もグレーティング分光器より明るいことが分る。これは Jacquinot によって指摘され, Jacquinot advantage と呼ばれている。実際には (2) 式に従って平均 50% のエネルギーは光源の方に帰っていくので利得はこの半分とするのが適当であろう。

2.4 Fellgett advantage

ν_1 から ν_2 までのスペクトルを分解 $\Delta\nu$ で測定または記述したときに独立なスペクトル要素の数は $m = (\nu_2 - \nu_1) / \Delta\nu$ である。出口スリットを 1 個しかもたない分散型分

光器ではある時刻に 1 個のスペクトル要素の光のみ検出しており, 他のスペクトル要素の情報は全部捨てていることになる。したがって全要素を T だけ時間をかけて測定するとすれば 1 個の要素あたりの測定時間は T/m であり, 信号対雑音 (S/N 比) は $\sqrt{T/m}$ に比例する。

一方 FTIR では同一時刻に全ての波数のエネルギーを同時に観測していることになり, 必要な光路差までのインタフェログラムの測定に T だけの時間をかけたとすると, 1 個のスペクトル要素にも T だけ時間をかけたことになり, S/N 比は $\sqrt{T}$ に比例する。したがって, 全測定時間が同じなら, FTIR の方が分散型分光器より $\sqrt{m}$ 倍だけ S/N 比が大きくなる。このように時間当りのエネルギー利用効率の高いことを多重度の利得あるいは Fellgett advantage という。

すぐに分るように, この利得は, 必要なスペクトル領域が広いほど又, 高分解が必要な複雑なスペクトルほど, 必要なスペクトル要素の数 m が大きくなり重要である。逆にいいかえると, 分解能のいらぬブロードなスペクトルや, ごく限られた範囲のスペクトルだけに注目したいときは, この利得はむだなものとなる。またこの利得の差は, 出口スリットを持たない写真分光法と, 出口スリットを必要とする光電測光法の違いと等価であることに注意しておこう。

3. 実際の FTIR の構成

吸収スペクトルを測定する目的の FTIR の光学装置は光源, 光を集光する光学系, アパーチャ, コリメータ, 干渉計, 試料室への集光系, 試料室, 検出器への集光系および検出器よりなる (Fig. 4)。この他に検出器出力の増幅器, AD 変換器, ミニコンピュータ又はフーリエ変換器, スコープ又は記録計などのエレクトロニクス部及びデータ処理系が必要である。分散型分光光度計のように, 光学的零位法による透過率の直接測定はできないが, 試料スペクトルと参照スペクトルの両方をメモリに貯えておき, その割算スペクトルをプロットすることにより, 透過率スペクトルを得ることができる。このために, 試料セルと参照セルのスキュンを自動的に切替えるダブルビーム光学系のついているものもある。発光スペクトルを観測するときには, 光源, 試料光学系が不要である。以上の構成要素のうち, 干渉計について, その駆動方式と, ビームスプリッタおよび FTIR でよく使われる検出器と AD 変換器について簡単にふれてみよう。

3.1 鏡の駆動方式

可動鏡の駆動方式には連続駆動方式と静止積分方式

Fig. 4. ダブルビーム FTIR の構成。

M₁, M₂ はレファレンス・セルを測定するときは点線の位置に切換られ、光線は点線のように通る。

(ステップ駆動方式)の二つがある。連続駆動方式は高速走査型⁶⁾ともいわれ、一定の速度 v で可動鏡を動かすと、光路差は $x=2vt$ と時間の関数となるから、検出器の出力も時間の関数となり、 v なる波数の光成分は、周波数 $f=2v(\text{Hz})$ の低周波電気信号に変換される。たとえば $v=0.166 \text{ cm/sec}$ とすれば 400 cm^{-1} から 4000 cm^{-1} の赤外線は 133 Hz から 1333 Hz のオーディオ領域の電気信号となり、大変扱いやすく、又非干渉性の直流成分も簡単に除ける。走査するだけで自動的に交流成分が得られるので、チョップを使う必要もなく、内部変調法ともいわれる。この方式で重要なことは駆動速度を一定に保つことと、検出器にはこのような周波数に応答できるような早いレスポンスを持つことが必要である。高速走査型の駆動機構としては通常スピーカのボイスコイルと同じ原理のものが用いられる2～3気圧のエアベアリングで支えられた可動鏡を鋸歯状的に駆動する。Fig. 5 は Digilab Model 296 に使われている機構を模式的に示した。可動鏡の裏面はやはり鏡になっており、モニター用の小干渉計を形成している。この小干渉計で生じた He-Ne の 632.8 nm のレーザー光の正弦波的インタフェログラム

Fig. 5. Digible Model 296 干渉計の動駆とサンプリング方式の模式図。

ラムは光路差の物差しとしてサンプリングトリガーを出すのに使われたその周波数が駆動速度に比例することを利用して、定速度サーボ系にも使われる。この干渉計に He-Ne レーザ光と平行して白色光も入射され、小干渉計の光路差 0 のときに生ずるピークにより可動鏡の原

点を定める。

静止積分方式は鏡をステップ状に動かすので、全体として、低速走査型となりがちであり、普通チョップを用いて、交流に変換し増幅する。遠赤外測定専用機では、光路差測定の精度の許容度が大きいので、ステップモータと、マイクロメータの組み合わせで用いられているが、通常領域では、ほとんど用いられない。欠点として光源の変動などドリフトの影響を直接に受けるということがあるが、Connes⁷⁾らの作った近赤外の高分解能干渉計では、He-Ne レーザと電歪素子を組合せたサーボ系を併用してこのステップ方式が用いられている。

3.2 ビームスプリッタ

ビームスプリッタの相対効率（最適条件で1になるように規格したもの）は(3)で与えられ、吸収のない物質では $T+R=1$ であるから $\eta=4R(1-R)$ と書きかえられ、 $R=0.5$ のとき最大となることが分る。ビームスプリッタは高屈折率物質の反射を利用してつくるが、屈折率 n と厚さ d によって使える波数領域が限定される。Fig. 6 にはよく使われるビームスプリッタの種類と使用

Fig. 6. 種々のビームスプリッタと使用可能波数領域。

可能な波数範囲を示した。マイラーフィルムは単独で用いられるが、Ge, Si, Fe_2O_3 などは KBr, CaF_2 などの支持体に適当な厚さにコーティングしたものが使われる。一枚の支持体にコーティングしただけでは固定鏡からのビームと可動鏡からのビームが支持体を通る回数が異なるので、支持体に屈折率の分散があれば、波数により光路差が変り、位相誤差を生ずる。これを避けるためコーティング面を真中に2枚の支持体でサンドイッチ状に作られたビームスプリッタを使うことが多い。

3.3 検出器

検出器としては感度が高く、ノイズの少ないものが必要だという点では分散型の分光器と何の違いもなく、真空熱電対、ゴーレーセル、PbS, InSb など波長領域に応じて使うことができる。但し高速走査型の場合は、分散型

のときによく使われる真空熱電対とか、ゴーレーセルはレスポンスが遅いため使われない。4000~400 cm^{-1} をカバーする高速走査型の FTIR では、室温で使えてレスポンスの早い TGS (Triglycine sulfate) が、良く使われている。もう一つ注意しなければならないことは、PbS, InSb などのような入射光子数に比例する出力を出すものは一般に感度は高いが、多重度の利得 (Fellgett advantage) を期待できないということである。このような光子検出器では熱電対などのような熱的検出器となり、光子の統計的ゆらぎによって、入射光の強度の平行根に比例するようなノイズが発生するからで、多重度の利得は完全に打消されてしまうからである。このような検出器を使う場合は不要な領域の光はフィルターで除いておくのが賢明である。ただし、このフィルターはどんなものでもよいわけではなく、液体窒素等で冷したコールドフィルターを使わなければならない。さもないと、光を透過しない領域ではフィルター自身からの熱放射があり、それが非干渉性であるとはいえ、光子の統計的ゆらぎを増し、ノイズを増大させるからである。PbS, 或いは InSb の検出器のデューワーの中に予め組込んであるものが理想的である。

3.4 A-D 変換器

一般に信号の最大値と雑音レベルの比をダイナミックレンジというが、FTIR では多重度の分だけ ($\sqrt{m}$ 倍) インタフェログラムのダイナミックレンジをスペクトルのダイナミックレンジより広くとらねばならない。たとえばスペクトルの縦軸の精度を 0.3% すなわちダイナミックレンジ 300 で 4000 cm^{-1} の領域のスペクトルを分解 2 cm^{-1} で記録したいとすると、このようなスペクトルを得るために必要なインタフェログラムのダイナミックレンジは $300 \times \sqrt{4000/2} = 13500$ となる。これだけの精度のものをデジタルで記録するためには最低14ビットは必要であり、S-N 比が充分に良く一回に走査のインタフェログラムにこれだけの精度がある場合には A-D 変換器も 14 ビット以上のものが必要である。精算により、S-N 比の向上を期待するためには A-D 変換の最小のビットの幅が雑音のレベルより小さく、雑音も記録できるようでないと、デジタル化による誤差がスペクトル上でノイズとなり、これはシステムティックであるため、積算による改善は望めない。このことも桁数 (ビット数) の高い A-D 変換器が必要なことの理由の一つである。現在15ビットの A-D 変換器が FTIR で使われる場合が多いようである。

4. インタフェログラムからのスペクトル までの諸問題

4.1 スペクトルの folding

インタフェログラムを電気的出力として取出し、コンピュータに入れるには、一定の光路差 Δx ごとにサンプリングし、A-D変換器でデジタル化しなければならない。このサンプリング間隔 Δx が、入射光に含まれる最も高い波数のインタフェログラム成分を充分記録できるほど小さい場合には問題ないが、そうでない場合には、Fig. 7 に示したように $\nu_m = 1/2\Delta x$ より ν' だけ高い波数

Fig. 7. スペクトルの folding (折重ね).

ν_m 以上の波数のスペクトルは ν_m ごとに折返して $0 \sim \nu_m$ に重ってしまふことを表わす。

成分と、 ν' だけ低い波数成分と区別して記録できないことになる。ということは、フーリエ変換した後のスペクトルではこの二つの波数成分は完全に重って同じところになる。もっと一般的にいうと、 $\nu = n\nu_m + \nu'$ の成分と $\nu = n\nu_m - \nu'$ の成分は全く区別できず、Fig. 8 に示したように、 ν_m の整数倍でスペクトルを折りかえして、重ね合わせたようなものになってしまうのである。このような現象をスペクトルの folding (折り重ね) といい、グレーティング分光器で高次数の光がまじってくることに類似の現象である。このような現象を防ぐには、最も高い波数成分も一次の領域 ($0 \sim \nu_m$) に含むように小さな Δx でサンプリングするか、あるいは、フィルターなどで、不要の次数成分が入らないようにしなければならない。この現象を積極的に使えば、限られたメモリー数のコンピュータでも高波数領域の高分解スペクトルをとることが出来る。

4.2 複素装置関数と位相補正

インタフェログラム $F(x)$ は (1), (5) からわかるように、理想的には、 x の偶関数すなわち $x=0$ に対して左

Fig. 8. 非対称インタフェログラム。

- a. は実際は対称形であるが、サンプリングの点が真の原点の上にないため、みかけ上位相誤差を生ずる。このときの位相誤差は ν と比例する。
- b. 形そのものが非対称で、位相誤差 ϕ は ν と線型でない。

右対称なものではあるはずだが、種々の原因で実際には

$$F(x) = \int_0^{\infty} \frac{1}{2} I(\nu) \cos \{2\pi\nu x + \phi(\nu)\} d\nu \quad (19)$$

で表わされるような非対称なものとなる。これは Fig. 8a のように形は対称的であるが、ちょうどサンプリングの点が真中にこなかったために、形式的に非対称の式 (19) で表わされる場合と、Fig. 8b のようにほんとうにインタフェログラムがゆがんでいる場合とがある。これは光路差が 0 となる可動鏡の位置が、個々に波数成分によって実効的に異なるためで、ビームスプリッタの屈折率の分散とか、光学系の調整不良とか、また高速走査型の場合は検出器およびアンプの時定数による高波数成分 (高周波数成分) の位相遅れなどが原因である。いずれにせよ、このような位相誤差 ϕ があるときには、(5) または (6) にしたがって変換したスペクトルは著しくひずむ。それではいったいどのような形に歪むのか、それを解決するにはいったいどうすればよいのかについて少し考えてみよう。実際の装置では (6) のようなフーリエ余弦変換ではなく、FFT (高速フーリエ変換法) により、フーリエ複素変換が行われる。これはフーリエ余弦変換を実数部に、フーリエ正弦変換を虚数部とするもので、(19) にアボダイゼーション $A(x)$ を掛けて、この変換をしたものは

$$f(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} A(x)F(x)e^{-i2\pi\nu x} dx \\ = f'(\nu) + if''(\nu) \quad (20)$$

のように実部スペクトル $f'(\nu)$ と虚部スペクトル $f''(\nu)$ の二つを与える。通常可動鏡は、 $-L$ から $+L$ まで光路差 x をスキャンせずに、0 (実際は小さい負) から $+L$ まで測定するので、(7) に相当する矩形のアポダイゼーション関数の場合は、(20) において

$$A(x) = \begin{cases} 1 & (0 \leq x \leq L) \\ 0 & (x < 0, x > L) \end{cases} \quad (21)$$

としたことになる。(9) との対応から (20) の実部と虚部のスペクトルも真のスペクトル $I(\nu)$ とある装置関数とのコンボルーションで表わせることが期待できる。そこで

$$f'(\nu) = b' * I(\nu), \quad f''(\nu) = b'' * I(\nu) \quad (22)$$

と書けるような装置関数 b', b'' を調べてみよう。 $B(-\nu)$

$\equiv B(\nu)$, $\varphi(-\nu) \equiv -\varphi(\nu)$ で拡張定義して、(20) を変形すると、

$$f(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} a(\nu - \nu') I(\nu') e^{i\varphi(\nu')} d\nu' \\ = a * (I(\nu) e^{i\varphi(\nu)}) \quad (23)$$

ここで $a(\nu)$ は $A(x)$ のフーリエ変換

$$a(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} A(x) e^{-i2\pi\nu x} dx \quad (24)$$

である。 $A(x)$ として (21) を使うと $a(\nu)$ は複素数であり、その実部 $a'(\nu)$ と虚部 $a''(\nu)$ は

$$a'(\nu) = \sin 2\pi L\nu / 2\pi\nu = L \operatorname{sinc} z \quad (25)$$

$$a''(\nu) = -\sin^2 \pi L\nu / \pi\nu = -\frac{L}{2} z \operatorname{sinc}^2(z/2) \quad (26)$$

である。これらは ν の大きいところでは減衰する関数である。一方 $\varphi(\nu)$ は ν と共にゆっくりしか変化しないと

Fig. 9. 複素装置関数.

- 位相誤差がないときの装置関数の実部.
- 位相誤差がないときの装置関数の虚部.
- $\varphi = -30^\circ$ のときの装置関数の実部.
- $\varphi = -30^\circ$ のときの装置関数の虚部.

考えられるから、 ν の近傍で一定値 φ として積分の外に出すと、

$$f(\nu) \doteq e^{i\varphi(\nu)}(a * I(\nu)) \quad (27)$$

と書ける。従って (22) の b', b'' は

$$\begin{aligned} b' &= \cos \varphi a'(\nu) - \sin \varphi a''(\nu) \\ b'' &= \sin \varphi a'(\nu) + \cos \varphi a''(\nu) \end{aligned} \quad (28)$$

であることが分る。Fig. 9a に示したように $a'(\nu)$ は左右対称な偶関数であり、 $a''(\nu)$ は逆対称な奇関数である。 $a(\nu)$ は位相差 φ が 0 のときの装置関数であるので、そのようなときにはフーリエ変換の実部が望ましいスペクトルを与え、虚部は微分スペクトルに似た形のもを与えることが分る。 φ が 0 でないときのスペクトル線形は、Fig. 9c, d にみるように虚部実部ともに歪んだものとなる。また φ が 90° の特別な場合は $\varphi=0$ のときの実部と虚部を入れかえたものとなり、虚部が望ましいスペクトルを与えることになる。以上をまとめると、インタフェログラムをフーリエ変換したものは、複素スペクトル $f(\nu)$ を与え、それは真のスペクトル $I(\nu)$ と、複素装置関数 $b=e^{i\varphi}a(\nu)$ とのコンボリューションで、近似的に表わされるもの ((27) 式) ということになる。但し、 φ は実は波数領域によりゆっくり変化するものであるということ、すなわち装置関数の歪みの程度が領域によって変化するということに注意する必要がある。

装置関数がゆがんでいるということは、細い sharp な線が歪むというばかりでなく、ブロードな band や、平らな吸収のない背景 (100% line) にも重大な影響を与える。これは、 $a''(\nu)$ のような装置関数のもとでは、微分スペクトルに近いものを与えるので、ブロードなスペクトルは著しく強度を失うが、sharp な発光線、吸収線は、形がゆがみこそすれ、強度 (peak to peak) はさほど減少しないからであり、このようなときには、吸収先端が 0 を切って負の透過率を与えることさえある。このように、位相誤差は、定量的な測定に重大な影響を与えるので、できるだけ完全にこの補正をしなければならぬ。このことを、位相補正といい、市販の FTIR では通常、自動的に位相補正をする機能のルーチンをソフトウェアに持っていることが多いが、ここでその方法に少しふれておくことは意味があることであろう。

4.2.1 絶対値法

パワースペクトル法ともいわれる。(27) の絶対値をとると、

$$|f(\nu)| = |a(\nu) * I(\nu)| \quad (29)$$

となり位相誤差 $\varphi(\nu)$ の因子は無関係になるので、どんな場合でも位相誤差がないときのものと同じになる。

$I(\nu)$ が δ 関数で表わされるような Sharp な線に対しては $|a(\nu)|$ なる線形を与えるが、この半値幅は $a'(\nu) = \text{Re}\{a(\nu)\}$ の場合の半値幅の約 2 倍あるので、分解能が位相誤差がないときの実部スペクトルより落ちたものとなる。また $I(\nu)$ が充分分離された線スペクトルか、または $a(\nu)$ よりずっとブロードなスペクトルでない限り (29) と

$$|f(\nu)| = |a(\nu)| * I(\nu) \quad (30)$$

が等値でなく、一般には装置関数を定義しにくいという欠点があり、この方法はあまり使われない。

4.2.2 かけ算法⁹⁾

何らかの方法で位相誤差 $\varphi(\nu)$ が知られたとすると、 $f(\nu)$ に $e^{-i\varphi(\nu)}$ をかけその実部をとると (27) 式より

$$\text{Re}\{e^{-i\varphi(\nu)}f(\nu)\} = \text{Re}\{a * f(\nu)\} = a' * f(\nu) \quad (31)$$

となり対称的な装置関数 $a'(\nu)$ を持つ望ましいスペクトルを得ることができる。 $x \geq 0$ の片側のインタフェログラムでなく、 $-L \leq x \leq L$ の両側のインタフェログラムのフーリエ変換は、(20) において (21) のような片側だけの $A(x)$ でなく、(7) のような、左右対称な $A(x)$ を使ったことになり、このような場合の $A(x)$ のフーリエ変換 $a(\nu)$ の虚数部 $a''(\nu)$ は 0 となる。従って (27) より、

$$\begin{aligned} \text{Re}\{f(\nu)\} &= \cos \varphi(\nu)(a' * I(\nu)) \\ \text{Im}\{f(\nu)\} &= \sin \varphi(\nu)(a' * I(\nu)) \end{aligned} \quad (32)$$

であるから

$$\varphi(\nu) = \arctan \frac{\text{Im}\{f(\nu)\}}{\text{Re}\{f(\nu)\}} \quad (33)$$

と位相誤差を知ることができる。 $\varphi(\nu)$ は ν のゆるやかな関数であると期待できるから、それを得るための $f(\nu)$ は低分解能のものでよく、そのような $f(\nu)$ を求めたためのインタフェログラム $F(x)$ は $x=0$ を中心をした正負両側の狭い範囲のもので充分である。(33), (31) 式に従って $a' * f(\nu)$ を求める方法をかけ算法という。

4.2.3 コンボリューション法⁹⁾

光路差が $-\infty$ から $+\infty$ までのインタフェログラム $F(x)$ のフーリエ変換すなわち、すべての x に対して $A(x)=1$ とすると $a'(\nu)=\delta(\nu)$, $a''(\nu)=0$ となり、(23) より

$$f(\nu) = e^{i\varphi(\nu)} I(\nu) \quad (34)$$

である。この両辺に $e^{-i\varphi(\nu)}$ を乗じて、フーリエ逆変換

Fig. 10. 一次結合法による位相補正.

F_0, F_1 は補正前の $\text{F} + \text{HCl}$ からの化学発光による HF のスペクトルの虚部および実部. F_2, F_3 は補正したスペクトル. F_0 と F_1 の間の区間表示ごとの数字は, 補正に用いた一次結合の係数.

をとると、

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\varphi(\cdot)} f(\nu) e^{i2\pi x \cdot \nu} d\nu = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\nu) e^{i2\pi x \cdot \nu} d\nu \quad (35)$$

右辺は $\varphi=0$ としたときの (19) 式と等価で、位相誤差がない対称的なインタフェログラム $F_0(x)$ を与える。一方 $e^{-i\varphi(\cdot)}$ のフーリエ逆変換を

$$\phi(x) \equiv \int e^{-i\varphi(\cdot)} e^{i2\pi x \cdot \nu} d\nu \quad (36)$$

とすると、(35) の左辺は $\phi(x)$ と $f(\nu)$ のフーリエ逆変換すなわち現実のインタフェログラム $F(x)$ とのコンボリューションに等しい。したがって (35) 式は

$$\phi(x) * F(x) = F_0(x) \quad (37)$$

と書き変えられる。以上から、(33) の方法に従って位相誤差を求め、 $e^{-i\varphi(\nu)}$ のフーリエ逆変換と、実際の位相誤差を含むインタフェログラムのコンボリューションをとると、(37) によって、位相誤差のない対称的なインタフェログラム $F_0(x)$ を得ることができるとことが分った。かくして得た、 $F_0(x)$ を実際の $F(x)$ のかわりに用いて、(20) 式のようなフーリエ変換をすれば、その実部は、ゆがみのない装置関数 $a'(\nu)$ を持つスペクトルとなるのは明白である。このように、フーリエ変換する前に、インタフェログラムを対称化する方法をコンボリューション法といい、(23) から (27) に変形する際の仮定が必要ないので、より完全な位相補正であるといえる。

4.2.4 マニュアル法

かけ算法もコンボリューション法も、ソフトウェアにより自動的に位相補正できるようにプログラムを組むことができ、通常はその使用に不満を感じずことは少い。しかし、何らかの理由でインタフェログラム特にその中心部分がはげしく乱された場合あるいはシグナルもバックグラウンドも著しく弱い発光スペクトルの測定の場合には、精度よく $\varphi(\nu)$ を決定することができないので、コンピュータによる自動補正をすとかえって、ひどく線形がゆがむことがある。そのようなときにはコンピュータ内部で定義している $x=0$ の点又は中心ピークの位置を表わすパラメータを外部から強制的にかえてフーリエ変換すると改善されることがある(原点シフト法)。またフーリエ変換後は通常その実部スペクトル $f'(\nu)$ と虚部スペクトル $f''(\nu)$ をメモリの中に貯蔵してあるので、その適当な一次結合をとってみるとよい(一次結合法)。

$$c_1 f'(\nu) + c_2 f''(\nu) = a' * I(\nu) \quad (38)$$

となる係数は、 $c_1 = \cos \varphi$, $c_2 = \sin \varphi$ のときで、一次結合

されたスペクトルの線形を判定しながら、 c_1, c_2 を試行錯誤で決定するのである。 φ は ν と共に変り得るものなので、広い範囲のスペクトルの補正が必要な場合は、どちらの場合でも、狭い範囲ごとに適切な原点パラメータ又は一次結合係数 c_1, c_2 を求めなければならない。Fig. 10 には $F+HCl$ によって生成された HF 分子からの赤外化学発光スペクトルが歪んでいたもので、その位相補正を一次結合法によって行ったものを例としてあげた。

5. FTIR の化学への応用

5.1 FTIR の特徴のまとめ

今までもふれてきたが、FTIR の長所としてまとめる

1. 感度が高い (Jacquinot advantage, Fellgett advantage).
2. 高分解能のものが作りやすい。
3. 波数精度が高い。

これは位置測定だけが波数精度に効き、位置は He-Ne レーザの波長をもとにして測定されているからである。

4. 小型で軽い。
5. アパーチャが大きいため、光源が線状 (スリット状) でない広がりのある面からの発光スペクトルの測定にも向いている。
6. 干渉計以外の光学系の精度はきびしくない。

またコンピュータ付高速走査型のものでは

7. 測定時間が短い。
8. 操作が簡単。
9. スペクトルの数値処理が容易で解析がらく。
10. 積算により S/N 比を改善できる。

一方、欠点としては、

1. コンピュータが必要で価格が高い。
2. 装置関数が使えないでいる分散型のものと異なる。
3. 位相補正など特殊な知識を必要とする場合もある。
4. 全スペクトル測定のための時間は早いですが、一定波長における、早い時間変化を見るのには不向きである。
5. 計算精度、測定精度が悪いとき、局所的な強いシグナルがスペクトル全域にわたってノイズを発生させることがある。
6. インタフェログラム中のパルス的な単発ノイズも全域に影響を与える。
7. 検出器、アンプ、A-D 変換器のリニアリティーが悪いと、波数 2 倍、3 倍のところに高調波スペクトルを作る。

8. 極限的に弱い光を高感度検出器を使って測定すると、通常無視されている検出器室からの熱輻射が、(2)式に従って干渉計によって反射され検出器に入るの、弱い前方からのシグナルを乱すことがある。

これらの長所・短所をよく理解して使うと、従来の分散型分光器では、とても不可能と考えられるような測定も可能である。以下は限られた応用範囲でしかないが、いくつかあげてみよう。

5.2 測定例

a) 暗い溶媒中での吸収スペクトル 水は赤外線を強く吸収し、水溶液の吸収スペクトルは測定困難であるが、FTIR では透過率が1%以下の溶媒でも使用し得る。したがって、水溶液であることに意味があるような生物化学的試料の吸収スペクトルを測定するのに有力である。Fig. 11 は 5'-シチジル酸の5%水溶液の測定例であ

Fig. 11. 5'-シチジル酸の水溶液スペクトル。

- a. 50 μ KRS-5 セルの H_2O の透過率スペクトル。
b. 5'-シチジル酸5%水溶液の吸収スペクトルを同じセル中の水の吸収スペクトルとの比をとり、透過率に直したもの。

る¹⁰⁾。使用したセルの厚さは 50 μm で 800~3100 cm^{-1} まで通して測定可能であることがわかる。D₂O 溶液ではもっと厚いセル例えば 200 μm の厚さのものも使用可能となる。

- b) 差スペクトル 微少なスペクトルの差異は透過率

スペクトルをアブソーバンススケールになおして差スペクトルを作ると明瞭になる。Fig. 12 は ATPase の構造的ゆらぎの程度を調べる目的で水素-重水素交換によるスペクトル変化を差スペクトルで示したものである¹¹⁾。試料は ATPase を重水バッファー溶液に溶かしてから、5, 11, 20, 35, 47, 69, 105, 135, 235 分後のスペクトルから 2.5 分後のスペクトルを差引いたもので、1550 cm^{-1} の吸収が減って、1450 cm^{-1} の吸収ピークが増えていく様子がよくわかり、これから重水素化の速度が決定された¹²⁾。

Fig. 12. ATPase スペクトルの重水素交換による間時変化の差スペクトルによる表示。
(S. Ohta et al; Biochem. Biophys. Res. Comm., 80, 929 (1978))

c) 気体の高分解スペクトル Fig. 13 はメチルアミン気体の C-N 伸縮振動帯の一部で 0.06 cm^{-1} 分解能で測定したものである。使用した NICOLET 7199 は現在市販されている FTIR では最も高い分解能を持つ機種の一つである。このような高分解は、一昔前では特殊な研究室が特別に設計した大型の分光器でのみ測定可能であり、時長間かけなければならなかったものであるが、市販の FTIR でこれほど容易にとれるのは驚くべきことである。Connes らの使った世界最長の 2 m の光路差を持つ超高分解干渉計では 0.002 cm^{-1} の分解を出すことができる。FTIR では分解能が高いというばかりでなく波数精度も非常に高いということは回転構造の解析にとくに重要で較正のための労力の著しい軽減と同時に、得られた回転定数の精度・信頼性を高めるものである。

d) 反射スペクトル 一般に反射スペクトルはコントラストが悪く、またベースラインの補正も必要なが多いなど条件は悪いが、FTIR では見やすいスペクトルを得ることが出来る。Fig. 14 はある清涼飲料水のカン

Fig. 13. メチルアミンの高分解スペクトル.

NICOLET 7199 FTIR により $\Delta\nu=0.06\text{ cm}^{-1}$ で測定. (浜田嘉昭, 坪井正道, 近藤重雄, 佐伯慎之助)

Fig. 14. 清涼飲料水カンの内側の反射スペクトル.
>0° 入射角, 1 回反射. (日本電子 JIR-10 で測定)

Fig. 15. シリコングリースのスペクトル.

- (a) アルミホイル上のうす膜からの熱輻射スペクトル ($\sim 70^\circ\text{C}$).
- (b) 吸収スペクトル.

の裏面の反射スペクトルで, コーティング剤のスペクトルが得られている.

e) 熱輻射スペクトル Fig. 15(a) はアルミホイルにシリコングリースをごく薄くぬり, ヘアードライヤーで約 70°C にあたためたものの表面からの熱輻射スペクトルである. (b) は同じシリコングリースの吸収スペクトルでよく似ている. 金属表面上のうすい被膜からの熱輻射スペクトルはよくとれるが, 厚い被膜や, 地が発光するような場合は, 内側からの発光が, 表面層で吸収されるのでコントラストが悪くなったり, 自己吸収のスペクトルによくみられる発光極大の位置にくぼみができたりすることがある¹³⁾. 気体からの熱輻射スペクトルも 10~50 torr, $50\sim 100^\circ\text{C}$ の 10 cm セルで容易に測定可能である.

Fig. 16. 赤外化学発光測定装置.

SF_6 はマイクロ波放電により F 原子に解離する. RH は含水素化合物. 内箱は液体窒素で冷却. 水素原子の反応を研究するときは SF_6 のかわりに H_2 を流し, RH のかわりにハロゲン化合物を流す.

Fig. 17. H+ClF により生成する HCl, HF の発光スペクトル. 上には HCl の下には HF の期待される遷移線の位置を示した. $v' \rightarrow v''$ の数字の他に, 遷移に関する上の単位の回転量子数 J' を示した.

f) 化学発光スペクトル ある種の化学反応で生成されたばかりの分子は高い振動回転励起状態にあり, 10^{-5} torr 以下の低圧では, 反応生成物が他の分子と衝突して振動回転緩和を起す前に赤外線を放出することができ, この発光スペクトルを観測することにより生成したばかりの分子はどのような振動回転状態にあるかということを直接的に知ることができる. この方法は, 分散型分光器を使って Polanyi¹⁴⁾ によって開発されたが, 現在では FTIR がこのような微弱光の検出に大きな威力を発揮している. Fig. 10 は F+HCl で生成された HF の発光スペクトルであり, Fig. 16 はそのために使った装置である. 反応容器は二重になっており内部は液体窒素で冷却されている. 77°K の壁へのトラップと 10 インチの拡散ポンプで, 10^{-5} torr 以下に保たれる. 発光は InSb 検出器と Digilab Model 496 干渉計と組合せて観測された. Fig. 17 は H+ClF から生成される HCl と HF の発光スペクトルの一部である. このスペクトルよ

り, HCl, HF が生成直後にどのようなエネルギー状態にあったかわかり, それを示したのが, Fig. 18 および Fig. 19 である. これから, H+ClF では, HCl と HF が 4.4:1 の割合でできること, 更に HF の回転分布の様子から, 全 HF のうち 57% の高回転エネルギー成分は H が最初 Cl にアタックしてその後 F に H が migrate してできたもので, 43% の低回転エネルギー成分は ClF の分子軸方向から H 原子が直接 F 原子と衝突してできたものであることなどが分った^{15,16)}. このように化学発光法には特に FTIR が適しているが, 極限的使用のためにいろいろ奇妙な問題が実験上現われる場合もある. 特に, 5.1 であげた欠点 8. は化学発光の実験でトラブルであり, 検出器室側からの室温輻射が, 干渉計で干渉的に反射されて (式(2)) 検出器に入る量が, 前方からくる, 化学発光のシグナルに較べて無視できない場合は, 著しく, 線型が歪み, 極端な場合には, 位相が 180°ずれて, 発光スペクトルが吸収スペクトルのように

Fig. 18. H+ClF で生成される HCl の振動回転分布 V, J 準位に存在する分子数を各毎に J に対しプロットした。カッコの中の数字は相対的振動分布 = $\frac{\sum_j N_{v,j}}{\sum_{v,j} N_{v,j}}$.

負の側にてでることさえある。

6. お わ り に

紙面の制限上、他のいろいろな応用例をあげることができなかったが、FTIR は特異なくせと共にすばらしい性能を持っており、化学のみならず、生物学、天文学、物性学など又諸産業の現場などでまだまだ一層広く普及していくことと思われる。

末尾ながら、この小論を書くに当って、資料を提供していただいた東京大学薬学部の坪井正道教授に謝意を表したい。

文 献

- 1) R. J. Bell: *Introductory Fourier Transform Spectroscopy* (Academic Press, New York, 1972).
- 2) L. Mertz: *Transformations in Optics* (John Wiley & Sons, New York, 1965).
- 3) M. Françon: *Optical Interferometry* (Academic Press, New York, 1966).
- 4) 玉懸敬悦, 坪井正道: 新実験化学講座 基礎技術 3, 光 [I] 209頁 (丸善, 1976).
- 5) P. R. Griffiths: *Chemical Infrared Fourier*

Fig. 19. H+ClF で生成される HF の振動回転分布。(図18の説明を参照)

Transform Spectroscopy (Wiley, 1975).

- 6) L. Mertz: J. Phys. Collg. Suppl. 28, C2, 87 (1967).
- 7) J. Connes, H. Delouis, P. Connes, G. Guelachvili, J. P. Maillard and G. Michel: *Nouv. Rev. Opt. Appl.* 1, 3 (1970).
J. Connes and P. Connes: *J. Opt. Soc. Am.* 56, 897 (1966).
- 8) L. Mertz: *Infrared Phys.* 7, 17 (1967).
- 9) M. L. Forman, W. H. Steel and G. A. Vanasse: *J. Opt. Soc. Am.* 56, 59 (1966).
- 10) JASCO REPORT 10, No. 11 (1973).
- 11) S. Ohta, M. Nakanishi, M. Tsuboi, M. Yoshida and Y. Kagawa: *Biochem. Biophys. Res. Comm.* 80, 929 (1978).
- 12) 重水素交換について前記の文献の他につぎの文献を参照。
M. Nakanishi, M. Tsuboi, and A. Ikegami: *J. Mol. Biol.* 75, 673 (1973).
M. Nakanishi and M. Tsuboi: *Biochem. Biophys. Acta.* 434, 365 (1976).
S. Ohta, M. Nakanishi, M. Tsuboi, K. Arai and Y. Kaziro: *Eur. J. Biochem.* 78, 599 (1977).
- 13) P. R. Griffiths, C. T. Foskett and R. Curbelo: *Appl. Spectrosc. Rev.* 6, 31 (1972), *Appl*

Spectrosc. **26**, 73 (1972).

- 14) T. Carrington and J. C. Polanyi: *MTP International Review of Science, Physical Chemistry, Series One*, vol. **9** (Butterworth, London, 1972) p. 135.

- 15) K. Tamagake and D. W. Setser: *State-to-State Chemistry ACS symposium series 56*, p. 124 (1977).

- 16) K. Tamagake, J. P. Sung and P. W. Setser: *J. Phys. Chem.* (to be published)

Fig. 1. Decay of the 2600 Å fluorescence of 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl in benzene at 25°C.

Fig. 2. Decay of the 2600 Å fluorescence of 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl in benzene at 25°C.

Fig. 3. Decay of the 2600 Å fluorescence of 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl in benzene at 25°C.

Fig. 4. Decay of the 2600 Å fluorescence of 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl in benzene at 25°C.

Fig. 5. Decay of the 2600 Å fluorescence of 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl in benzene at 25°C.

Fig. 6. Decay of the 2600 Å fluorescence of 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl in benzene at 25°C.

Fig. 7. Decay of the 2600 Å fluorescence of 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl in benzene at 25°C.

Fig. 8. Decay of the 2600 Å fluorescence of 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl in benzene at 25°C.

Fig. 9. Decay of the 2600 Å fluorescence of 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl in benzene at 25°C.

Fig. 10. Decay of the 2600 Å fluorescence of 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl in benzene at 25°C.

Fig. 11. Decay of the 2600 Å fluorescence of 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl in benzene at 25°C.

Fig. 12. Decay of the 2600 Å fluorescence of 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl in benzene at 25°C.

Fig. 13. Decay of the 2600 Å fluorescence of 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl in benzene at 25°C.

Fig. 14. Decay of the 2600 Å fluorescence of 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl in benzene at 25°C.

Fig. 15. Decay of the 2600 Å fluorescence of 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl in benzene at 25°C.

Fig. 16. Decay of the 2600 Å fluorescence of 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl in benzene at 25°C.

Fig. 17. Decay of the 2600 Å fluorescence of 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl in benzene at 25°C.

Fig. 18. Decay of the 2600 Å fluorescence of 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl in benzene at 25°C.

Fig. 19. Decay of the 2600 Å fluorescence of 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl in benzene at 25°C.

Fig. 20. Decay of the 2600 Å fluorescence of 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl in benzene at 25°C.

Fig. 21. Decay of the 2600 Å fluorescence of 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl in benzene at 25°C.

Fig. 22. Decay of the 2600 Å fluorescence of 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl in benzene at 25°C.

Fig. 23. Decay of the 2600 Å fluorescence of 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl in benzene at 25°C.

Fig. 24. Decay of the 2600 Å fluorescence of 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl in benzene at 25°C.

Fig. 25. Decay of the 2600 Å fluorescence of 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl in benzene at 25°C.

Fig. 26. Decay of the 2600 Å fluorescence of 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl in benzene at 25°C.

Fig. 27. Decay of the 2600 Å fluorescence of 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl in benzene at 25°C.

Fig. 28. Decay of the 2600 Å fluorescence of 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl in benzene at 25°C.

Fig. 29. Decay of the 2600 Å fluorescence of 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl in benzene at 25°C.

Fig. 30. Decay of the 2600 Å fluorescence of 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl in benzene at 25°C.

Fig. 31. Decay of the 2600 Å fluorescence of 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl in benzene at 25°C.

Fig. 32. Decay of the 2600 Å fluorescence of 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl in benzene at 25°C.

Fig. 33. Decay of the 2600 Å fluorescence of 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl in benzene at 25°C.

Fig. 34. Decay of the 2600 Å fluorescence of 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl in benzene at 25°C.

Fig. 35. Decay of the 2600 Å fluorescence of 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl in benzene at 25°C.

Fig. 36. Decay of the 2600 Å fluorescence of 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl in benzene at 25°C.