ビフェニル誘導体のCH面外変角振動

(昭和39年10月2日受理)

奥田 智子・及 川 浩†

ビフェニルにはCH面外変角振動領域に非常に強い吸収 736 cm^{-1} があるが、溶液ではこの他に新たに 778 cm^{-1} を生じる。 p, p' -ジハロゲンビフェニルでも同様にCH面外変角振動領域に溶液で新たな吸収が高波数側にあらわれる。この吸収はその溶媒効果からCH面外変角振動に帰属され、これは固態では分子が平面型のため赤外不活性であった振動が、溶液では分子がねじれ型となって赤外活性となったものと考えることによって実験事実を説明することができる。

1 緒 言

ビフェニルの立体構造については古くから多くの研究が行なわれ、結晶ではX線回折¹²⁾、赤外吸収スペクトル^{9)~11)}から二つのベンゼン環は同一平面上にあり、Hargreaves, Rizvi¹²⁾ によって二つのベンゼン環の間のC-C結合間隔は 1.50 Å で比較的小さい、両者が同一平面になるのは共役効果よりむしろ分子間力によるところが大きいことが指摘されている。気体では電子線回折¹³⁾、紫外吸収スペクトル¹⁴⁾により二つの環はたがい $40^\circ\sim 45^\circ$ の角度ねじれていることがわかっている。溶液内での構造については、神田ら¹⁵⁾は紫外吸収スペクトルから、Katton, Lippincott⁹⁾, Steel, Lippincott⁶⁾, Aziz¹¹⁾は赤外吸収スペクトルおよびラマンスペクトルから平面型があるいは平面からわずかにずれた構造であると考え、他方 Merkel, Wiegand¹²⁾, Suzuki⁹⁾は紫外吸収スペクトルから、Dale⁴⁾は赤外吸収スペクトルからねじれ型であると考えている。その他の溶液内の構造に関するものとして、Trefilova, Postovskii¹³⁾はビフェニルの p 位置に電子供与性の置換基を入れた場合、ポーログラフイーにおける半波電位に対して置換基の影響がほとんどあらわれないことから非平面であるとし、Rousset, Pacault¹⁴⁾は光散乱の研究からビフェニルの分極率の異性がベンゼンのそれよりはるかに大きく共役効果が大きいことを示すからほとんど平面であると考えている。著者らはビフェニルの溶液の赤外吸収スペクトルにはCH面外変角振動領域に固態には見られない新しい吸収があらわれることを見だし、溶液中ではねじれ型であると考えることによって赤外吸収スペクトルがよく説明できることを報告した¹⁵⁾。この問題に関連して、 p, p' -ジフルオルビフェニル、 p, p' -ジクロルビフェニル、 p, p' -ジブromビフェニル、 p, p' -ジヨードビフェニル

の固態および溶液の赤外吸収スペクトルを測定してこれらの化合物についても同様の現象を見だした。ただし p, p' -ジクロルビフェニルおよび p, p' -ジブromビフェニルは該当する領域に固態でも溶液と同様に2本の吸収がある。赤外吸収スペクトルの溶媒効果によるシフトの測定から溶液で新たに生じる吸収の帰属を行ない、ビフェニルの場合と同様に固態では平面型、溶液内ではねじれ型と考えることによって実験事実を説明することができる。

2 実 験

ビフェニルは市販品(東京化成)をメタノールから再結晶して用いた。 p, p' -ジフルオルビフェニルはベンジジンのジアゾニウムフルオボレート熱分解し、メタノールから再結晶した。 p, p' -ジクロルビフェニルはベンジジンをジアゾ化し塩化銅(Ⅰ)で分解し水蒸気蒸留したのちメタノールで再結晶した。 p, p' -ジブromビフェニルはデシケーター中でビフェニルと臭素とを共存させて合成し¹⁶⁾、メタノールから再結晶した。 p, p' -ジヨードビフェニルはベンジジンをジアゾ化しヨウ化カリウムで分解して生成物を抽出し、メタノールで再結晶した。ビフェニル、 p, p' -ジフルオルビフェニル、 p, p' -ジヨードビフェニルは葉状結晶、 p, p' -ジクロルビフェニル、 p, p' -ジブromビフェニルはプリズム状結晶として得られ、融点はいずれも文献値¹⁷⁾と一致した。

赤外吸収スペクトルは日立 EPI-2 型ダブルビーム分光器を用い、 $2000\sim 600\text{ cm}^{-1}$ の範囲を岩塩プリズムで測定した。溶液のスペクトルは溶媒としてアセトニトリル、アセトン、ニトロメタン、ジメチルホルムアミド、クロロホルム、四塩化炭素、アセトフェノン、臭化エチル、ベンゼン、アニソール、トルエン、クロルベンゼン、ブromベンゼン、四塩化エチレン、ニトロベンゼン、ブromホルム、二硫化炭素、シクロヘキサンの18種を用い、濃度 0.1 mol/l および飽和溶液で測定した。 p, p' -ジクロルビフェニル、 p, p' -ジブromビフェニル、 p, p' -ジヨードビフェニルはある種の溶媒に対する溶解度が小さく、 0.1 mol/l に達しないものもある。固態のスペクトルは臭化カリウム錠剤法で測定した。配向結晶のスペクトルの温度変化は加熱セル¹⁸⁾を用いて日本分光製 D 101 型ダブルビーム分光器で測定した。

3 結 果

各化合物の固態、および溶液($650\sim 1350\text{ cm}^{-1}$ は二硫化炭素溶液、 $1350\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ は四塩化エチレン溶液)の赤外吸収スペクトルを表1に示す。今回はすべての振動を帰属することが目的

- † Tomoko OKUDA, Hiroshi OIKAWA 東洋大学工学部、川崎市鶴見区野台
- 1) L. Dhar, *Indian J. Phys.* **7**, 43(1932); *Proc. Natl. Inst. Sci. India* **15**, 11(1949).
 - 2) A. Hargreaves, S. Hasan Rizvi, *Acta Cryst.* **15**, 365(1962).
 - 3) R. Mecke, E. Greinacher, *Z. Elektrochem.* **61**, 530(1957).
 - 4) J. Dale, *Acta Chem. Scand.* **11**, 640(1957).
 - 5) J. E. Katon, E. R. Lippincott, *Spectrochim. Acta* **15**, 627(1959).
 - 6) D. Steel, E. R. Lippincott, *J. Mol. Spectr.* **6**, 238(1961).
 - 7) J. L. Kari, L. Brockway, *J. Am. Chem. Soc.* **66**, 1974(1944).
 - 8) O. Bastiansen, *Acta. Chem. Scand.* **3**, 408(1949).
 - 9) H. Suzuki, *Bull. Chem. Soc. Japan* **32**, 1340(1959).
 - 10) Y. Kanda, R. Shimada, Y. Sakai, *Spectrochim. Acta* **17**, 1(1961).
 - 11) S. A. Aziz, *Indian J. Phys.* **13**, 247(1939).
 - 12) E. Merkel, C. Wiegand, *Z. Naturforsch.* **3b**, 93(1948).
 - 13) L. F. Trefilova, I. Ya. Postovskii, *Trudy Ural. Politekh. Inst.* **im. S. M. Kirova** **1959**, No. 81, 5.
 - 14) A. Rousset, A. Racault, *Compt. rend.* **238**, 1705(1954).
 - 15) 及川, 奥田, 赤外ラマン討論会(1960).

- 16) "Org. Syntheses" (1963) Coll. Vol. 4, p. 256.
- 17) Beilstein, "Organische Chemie" (1922) Band V, p. 579, 580, 581.
- 18) 及川, 日化 **84**, 11(1963).

表 1 $X-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-X$ の溶液および固態の赤外吸収スペクトル (cm^{-1})

X =		H		F		Cl		Br		I	
溶 液	固 態	溶 液	固 態	溶 液	固 態	溶 液	固 態	溶 液	固 態	溶 液	固 態
698 vs	698 s	670 vw	678 vw					672 m	669 s	654 m	653 w
736 vs	729 vs					704 s	703 s	695 vw	697 vw	670 w	663 vw
		726 w	701 vw	720 w	724w			719 w	720 m	715 w	713 vw
757 vvw		756 vw		756 w	758 vvw			757 w	759 w	759 w	759 vvw
778 s	—	782 vw		781 w				785 w	786 sh	783 m	787 sh
839 vvw		806 s	805 s								
902 m	904 m	821 vs	821 vs	811 vs	814 vs	807 vs	808 vs	803 vs	800 vs		
917 vvw		847 s	—	843 m	852 s	841 m	847 s	839 m	—		
963 vvw		932 m	937 vw	928 w	944 vw	930 w	946 vvw	929 w			
972 vvw			957 vw		962 vw		961 vw				
990 vvw											
1009 m	1008 m	1009 m	1007 m	1005 s	1004 s	1002 vs	1000 vs	998 vs	995 vs		
1043 m	1043 m	1020 w	1018 m	1020 m	1021 s	1016 m	1017 s	1011 w			
1074 m	1091 w	1061 vvw				1037 vvw		1035 vw			
1107 vvw	1111 w	1096 m	1110 m	1093 vs	1090 vs	1072 vs	1069 s	1066 vs	1067 s		
				1113 vw	1103 w	1080 s	1077 m				
					1118 vw	1101 w	1103 m	1097 w	1097 vw		
			1127 w			1114 w	1115 w	1112 w			
1157 vw	1155 vw	1156 s	1162 m					1123 vvw			
1174 vw	1172 m	1175 vvw		1179 vw	1187 vw	1162 vvw		1142 vw	1133 w		
1242 vvw	1184 w	1231 vvs	1241 vvs			1176 vvw		1184 w	1184 vvw		
1269 vvw						1227 w	1230 vvw				
1280 vvw		1283 vvw				1257 w	1668 vvw				
1301 vvw						1263 vw, sh		1226 w	1225 vvw		
1315 vvw		1302 m	1321 s	1301 vw	1300 vw	1280 vvw		1305 vw			
						1302 vvw	1300 w	1342 vw			
									1353 vw		
1336 vvw	1346 m		1346 ww					1363 vw			
			1389 w								
1382 vvw	1387 m	1399 w	1396 w	1391 m	1392 w	1387 m	1386 m	1385 m	1387 w		
1435 m	1433 s										
1464 vvw	1465 vw	1467 vvw		1480 m	1479 m	1477 m	1475 m		1466 sh		
1485 m	1485 s	1482 s	1482 sh	1487 sh	1494 w	1487 w	1489 m	1486 m	1474 m		
1570 m	1592 m	1503 vs	1500 vs	1557 m	1562 vw						
1590 m	1600 w	1604 s	1602 s	1597 w	1593 w	1594 m	1588 w		1583 w		

ではないので、データーを波数の順に並べるにとどめた。固態と溶液のスペクトルを比較すると、状態による変化がいくつか認められるが、その中でとくに顕著な変化は CH 面外変角振動領域に見られ、ビフェニルの固態では 729 cm^{-1} 、それに対応する溶液の吸収は 736 cm^{-1} であるが溶液ではこの他に高波数側に少し弱い吸収 778 cm^{-1} がある。 p,p' -ジフルオールビフェニルでも固態が 821 cm^{-1} 、溶液では 821 と 847 cm^{-1} の 2 本になる。 p,p' -ジクロールビフェニルでは固態で 814 と 852 cm^{-1} 、溶液では 811 と 843 cm^{-1} 、 p,p' -ジブromビフェニルでは固態で 808 と 847 cm^{-1} 、溶液では 807 と 841 cm^{-1} とそれぞれ 2 本ずつあらわれ、 p,p' -ジヨードビフェニルではふたたび固態で 800 cm^{-1} 、溶液では 803 と 839 cm^{-1} の 2 本になる。この領域の固態と溶液のいずれにもあらわれる吸収をバンド I、溶液であらわれる高波数側の吸収をバンド II と呼ぶことにする。この領域の吸収を図 1 に示す。ビフェニルの配向結晶の温度によるスペクトルの変

化を図 2 に示す。図 2 からわかるように配向結晶のスペクトルは温度が高くなっても変化せず、融解すると急激にシフトすると同時に新しい吸収があらわれ、溶液の場合と同様のスペクトルになる。 p,p' -ジフルオールビフェニルについても同じことが観察された。バンド I およびバンド II の種々な溶媒中での波数を表 2 にまとめた。参考のため p -ジブromベンゼンの対応する測定値もあげた。溶媒によるシフトは比較的小さく、バンド I、II ともに極性の大きい溶媒で最高 10 cm^{-1} 程度高波数側にシフトし、二硫化炭素やシクロヘキサン中では波数がもっとも低い。シフトの順序はいずれの場合も表 2 に記した順に上から下へいくほど低くなる。それぞれの溶媒についてバンド I とバンド II の波数の差は $F < Cl < Br < I < H$ の順になる。

4 考 察

ベンゼンおよびハロゲンベンゼンの一つの振動からビフェニル

A: ビフェニル, B: p,p' -ジフルオルビフェニル, C: p,p' -ジクロルビフェニル,
D: p,p' -ジブロムビフェニル, E: p,p' -ジヨードビフェニル
——: 溶液, ----: 固態, a: 溶媒の吸収

図1 ビフェニル誘導体の溶液(CS_2)および固態のCH面外変角振動

表2 $\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{X}$ および p -ジブロムベンゼンのCH面外変角振動の溶媒効果(cm^{-1})

溶 媒	p -ジブロム ベンゼン	バンド I					バンド II				
		X=H	F	Cl	Br	I	X=H	F	Cl	Br	I
アセトニトリル	817		830	820	815		785	855	851		
アセトン	817	743	830	818	813	809		855	852	852	846
ニトロメタン	817	744	830	819	814	809	785	852		852	
ジメチルホルムアミド	818	745		819	814	811	785				
クロロホルム			826					849			843
四塩化炭素								849		841	840
アセトフェノン	811		826	815	810	806					
臭化エチル	812	739	824	814	810	806	779	850	846	844	842
ブロムホルム	811	739	824	814	809	805	781	850	846	844	842
ベンゼン	812	739	825	815	810	806			846		842
アニソール	812		824	814	809	806		850	846	843	
トルエン	810		824	813	809	805	780	849	844	842	841
クロルベンゼン	810		823	813	808	804		848	845	842	
ブロムベンゼン	810		823	812	808	804	780	848	844	842	
四塩化エチレン			822					848		843	840
ニトロベンゼン		740			810						
シクロヘキサン	810	736	822	812	808	805	777	848	844	843	
二硫化炭素	807	736	821	811	807	803	776	847	843	841	839

a: 37°C, b: 50°C, c: 73°C

図2 ビフェニルの赤外吸収スペクトルの温度変化

および p,p' -ジハロゲノビフェニルに対してそれぞれ二つの振動が導かれる。その一つは対称心に対して対称な振動であり、他は非対称な振動である。二つの環が同一平面上にある場合は D_{2h} の対称種に属し、対称心に対して対称な振動はラマン活性、非対称な振動は赤外活性になる。二つの環がねじれている場合には D_2 の対称種に属し、対称心がなくなり、ラマン活性であったものも赤外活性になる。ただし二つの環の間の相互作用が小さければ一つのベンゼンの振動から導かれるビフェニル誘導体の二つの振動の振動数は余り違わないであろう。 p,p' -ジハロゲノビフェニルのCH面外変角振動は8個あるが、 D_{2h} の場合はそのうち4個が赤外活性、他の4個がラマン活性となる。 D_2 の場合は6個が赤外・ラマンともに活性、2個が赤外・ラマンともに不活性となる。

この論文で問題にしているビフェニルの溶液で新たに生じる 778 cm^{-1} の吸収について Dale¹⁾ と Steel, Lippincott²⁾ が考察している。

Dale はこれをベンゼンの振動 No. 12 に対応する振動に帰属している。しかしベンゼンの No. 12 から導かれる二つの振動(A)および(B)のうち(A)は平面型でもねじれ型でもラマン活性で赤外不活性, (B)は平面型でもねじれ型でも赤外, ラマンともに活性で 778 cm^{-1} が溶液のみであられることを説明することができない。したがって Dale 自身も疑義を述べているように, 選択律から No. 12 に帰属するのは妥当ではない。

Steel, Lippincott⁶⁾ は赤外の 738 cm^{-1} を $\nu_{\text{CH}}(b_1)$, ラマンの 733 cm^{-1} を a_1 に帰属し, 778 cm^{-1} はラマンの偏光解消度の測定から a_1 であるとしている。固態でこの吸収がきわめて弱いのは固態では回転によるバンドの広がりがなく幅が狭いため a_1 と共鳴しないためであると説明している。この場合の共鳴の意味は不明確であるし, 著者らが種々の溶媒中で測定した結果によると, アセトン, アセトニトリル中ではバンドの幅が広くなるが, この場合バンド I に対するバンド II の相対強度は小さく, 逆にシクロヘキサン, 二硫化炭素中ではバンドがきわめて鋭いがバンド I の相対強度は大きく, Steel, Lippincott らの主張と矛盾する結果が得られた。また配向結晶を加熱していった場合, 温度によるスペクトルの変化は認められず融解してはじめて急激に変化する(図2)ことから Steel, Lippincott の説明は受け入れ難い。

図3 p, p' -ジハロゲンビフェニルのバンド I と II の溶媒効果

著者らはバンド II の溶媒に対する挙動を知るために, 種々の溶媒中でのバンド II の波数をバンド I の波数に対してプロットした。その結果図3のようにいずれも大体直線となり, バンド II の振動は溶媒に対してバンド I と同様の挙動を示すことがわかる。なお他のいくつかの振動に対して同様のグラフを描いてみたが, このような相関関係は見られなかった。

これまでの文献によって帰属の確定している p -ジブロムベン

ゼンの CH 面外変角振動(No. 11)の種々の溶媒中での振動数を測定し, その値に対してそれぞれバンド I および II をプロットすると図4および図5のように多少ばらつきはあるが大体直線関係がある。したがってバンド II はバンド I と同種の CH 面外変角振動と考えてよい。

図4 p -ジブロムベンゼンの CH 面外変角振動とバンド I の溶媒効果

図5 p -ジブロムベンゼンの CH 面外変角振動とビフェニル誘導体のバンド II の溶媒効果

固態のスペクトルに気態や液態で見られない新しいバンドを生じる例はよく知られた事実であるが, ビフェニル誘導体で著者らが観察したように, 液態で固態に見られない新しいバンドを生じる原因としては溶液内での溶質同志, あるいは溶質と溶媒との相互作用によって分子に2種の状態を生じ1種の振動が分裂する場合がある。また溶液内では考え難いことであるが隣接分子の振動間のカップリングによって分裂を起すことがあるかも知れない。これらの場合は新たに生じたバンドはもとのものと同種の振動である。しかしこれらいずれの場合も新しいバンドの強度は濃度によって変化するはずであるが, 著者らの実験ではバンド II の濃度による相対強度の変化は認められなかった。

その他の可能性として考えられるのはバンド II があるバンドの分裂によって生じたのではなくまったく別種の振動の場合であ

る。たとえば倍音，結合音の可能性が考えられるが，その場合は図3のようなバンドⅠとの溶媒効果の規則性は見られないと思われる。

また溶媒によるならぬ振動によって赤外活性となる場合も考えられるが，著者がビフェニルの気体の赤外スペクトルを測定した結果 777 cm^{-1} に弱い吸収が見られたので，その可能性は小さい。

これらの考察から液態で新たなバンドを生じるのは態種によって分子構造が変化した結果と考えてよいのであろう。ベンゼンの No. 11 に対応する振動が液態で2本あらわれるのは，固態では分子がほとんど平面のため赤外不活性な振動が液態では分子がねじれて赤外活性になったためと考えられる。

今回のデータから溶質と溶媒の相互作用のメカニズムを論じることにはできないが，Heald, Thompson¹⁹⁾によれば一定の溶質について，溶液内での溶質の振動数の気体からのずれ $\Delta\nu$ は，溶媒の有効双極子能率を μ_{eff} ，分子分極を P_m とすると

$$\Delta\nu = C_1 \frac{\mu_{\text{eff}}^2}{r^6} + C_2 \frac{P_m}{r^6} \quad (1)$$

であらわされる。ビフェニル誘導体について最小二乗法により(1)式の係数を求め，その式による計算値からの標準偏差を求めると表3のようになる。芳香族の溶媒を除けば偏差はさらに小さくなり，実験誤差内で実測値と計算値は一致する。(1)式の係数はバンドⅠもⅡもほぼ等しくなり，いずれも双極子-双極子相互作用の寄与の方が分子分極の寄与よりも大きい。*p,p'*-ジヨードビフェニルは比重のデータがないので計算を行なわなかった。なおビフェニル誘導体の気体の振動スペクトルの測定値がないので，二硫化炭素溶液からのずれを $\Delta\nu$ とした。

表 3 $\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{X}$ の CH 面外変角振動に対する
(1)式の係数および標準偏差

X	バンドⅠ			バンドⅡ		
	C_1	C_2	標準偏差 (cm^{-1})	C_1	C_2	標準偏差 (cm^{-1})
F	0.36	0.23	1.2	0.35	0.18	0.9
Cl	0.26	0.25	1.3	0.32	0.16	0.8
Br	0.34	0.14	0.8	0.33	0.14	0.9

バンドⅠに対するバンドⅡの相対強度は溶媒の種類によってかなり異なるので，その領域に溶媒の吸収がないものだけについてバンドⅠの強度を100とした場合のバンドⅡの相対強度を示したのが表4である。これを二つの環の面がなすねじれの角度にすると*1 $18^\circ \sim 35^\circ$ となり，鈴木⁹⁾が溶液の紫外吸収スペクトル

から計算したねじれの角と大体一致する。アセトン，アセトニトリルのような溶質との相互作用の大きい溶媒中ではねじれの角が比較的小さく，二硫化炭素では大きい。置換基によっても明らかに傾向が見られ， $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ の順にねじれの角が小さくなる。これは Williamson, Rodebush²⁰⁾が炭化水素溶媒中で紫外吸収スペクトルを測定した結果，*p,p'*-ジフルオルビフェニルでは conjugation band がビフェニルよりも短波長にずれて強度も弱くなるが， $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ の順にビフェニルより長波長にシフトし，強度も順に増すことと一致する。

表 4 バンドⅠの強度を100とした場合のバンドⅡの相対強度

溶 媒	F	Cl	Br	I
アセトニトリル	7.0	3.9	4.2	
アセトン	5.3	4.2	1.7	1.9
臭化エチル	13.2	10.7	10.9	5.9
ブロムホルム	13.5	9.2		6.9
二硫化炭素	13.6	9.1	8.1	9.7

Adrian²¹⁾はビフェニルの二つの環のなす角を変えて分子の全エネルギーを計算し，その最小値は $20^\circ \sim 30^\circ$ の間にありその値は浅く 0.4 kcal であることを示した。Samoilov, Dyatkina²²⁾も分子軌道法による計算で約 30° ねじれた構造がエネルギー的にもっとも有利であることを示した。これらの結果を考え合わせるとビフェニルが溶液内で平面であると考えるのはむしろ無理があると思われる。

ビフェニル，*p,p'*-ジフルオルビフェニル，*p,p'*-ジヨードビフェニルは固態でバンドⅡは見られないが，*p,p'*-ジクロルビフェニルと *p,p'*-ジブロムビフェニルは固態でもバンドⅡが見られる。用いた前3者の結晶は葉状結晶で，後2者はプリズム状結晶であった。Dhar²³⁾によればビフェニルの結晶は空間群 $P2_1/a$ であるが *p,p'*-ジクロルビフェニルは $P2_1/m$ である。*p,p'*-ジクロルビフェニルおよび *p,p'*-ジブロムビフェニルでは固態でもバンドⅡがあらわれることはおそらくこの結晶構造の違いと関係があると思われるが，この点に関してはさらに詳細な研究が必要である。Landsberg²⁴⁾，Aziz¹¹⁾，Katon, Lippincott⁵⁾によるビフェニルのラマンスペクトルの報告があるが，ハロゲン誘導体のデータがないのでラマンスペクトルの結果と合わせた総合的な考察は今後の研究を待たなければならない。

20) B. Williamson, W. H. Rodebush, *J. Am. Chem. Soc.* **63**, 3018 (1941).

21) E. J. Adrian, *J. Chem. Phys.* **28**, 608 (1958).

22) S. Samoilov, M. Dyatkina, *Zhur. Fiz. Khim.* **22**, 1294 (1948).

23) J. Dhar, *Indian J. Phys.* **20**, 154 (1946).

24) G. S. Landsberg, *Optika i Spektroskopiya* **1**, 34 (1956).

19) C. Heald, H. W. Thompson, *Proc. Roy. Soc.* **268**, 89 (1962).

*1 二つの環の振動の際の遷移モーメントは等しいと仮定する。