

# フーリエ変換赤外分光法による 発光スペクトルの研究

木崎好美・倉谷健治

フーリエ変換赤外分光計はマイケルソン干渉計を使用して干渉図形を得、次にこれを高速フーリエ変換することで横軸を波数とする通常の赤外スペクトルを得るものである。このように非分散型であるため、従来の分散型赤外分光器（プリズム、格子を使う）に比べると断然明るく、また分解能もすぐれていると共に高速記録も可能となっている。一方フーリエ変換という操作が必須なため、コンピュータなしでは成立しない。このことは言い換えればコンピュータを駆使することにより、スペクトルの取得、積算のほか、各種のデータ処理を容易にし得るという特色を持っており、近年急速に発達した新しい分光技術である。従って、本器は通常のスペクトルの測定以外に、その特色を生かして遠隔測定、例えば成層圏内化学種の分布の測定 [1], 大気汚染物質の探索 [2], 比較的速い化学反応速度の決定 [3] などにもしばしば応用されている。

我々も大気汚染の問題を研究する目的で本器を購入設置したが、通常の計測法は改めて検

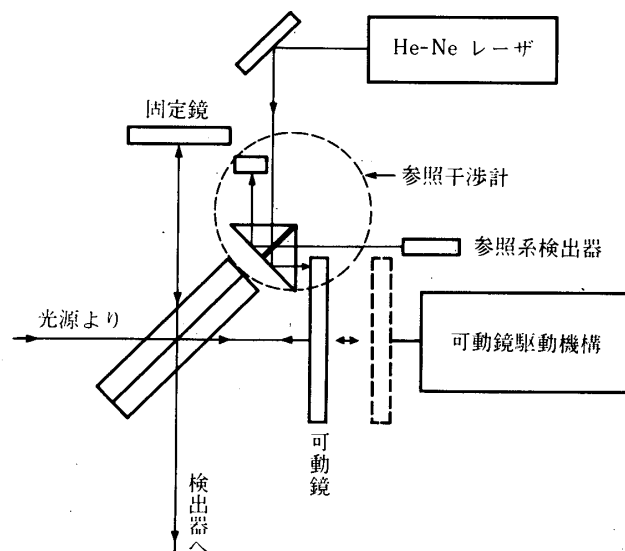


図1 干渉計部分

討する必要はないと考え、従来の分光器では測定が困難であった発光スペクトルの研究にまず適用して測定技術を確立し、次にこれを大気汚染に関連して興味ある物質と見られるHO<sub>2</sub>ラジカルの究明に向うことにした。本文ではこの前半部について、現在までに得られた知見について述べる。

### 装置の概要(日本電子 JIR-10 D)

本器の心臓部は図1に示される干渉計で、一方の平面鏡を移動距離 12 mm の可動鏡とし、各位置での干渉図形が得られる。可動鏡の位置は He-Ne レーザを用いて参照用干渉計で正確に決定できる。

- 干渉計の有効径は 50 mm  $\phi$ 、可動鏡駆動距離 12 mm (空気ベアリング使用)、駆動速度 1.6 mm/sec
- ビームスプリッタは測定領域に応じ次の2枚を交換し得るようにした。
  - 赤外域…… 400 ~ 3950  $\text{cm}^{-1}$       Ge 蒸着 KBr 板
  - 近赤外域… 4000 ~ 1000  $\text{cm}^{-1}$       Al 蒸着石英板
- 検出器は赤外域の TGS 焦電検出器のみで近赤外域の PbS は未だ備えていない。
- 分解能は 1 M のディスクメモリを付加したので全領域で最高 0.3  $\text{cm}^{-1}$ 、波数精度 0.1  $\text{cm}^{-1}$

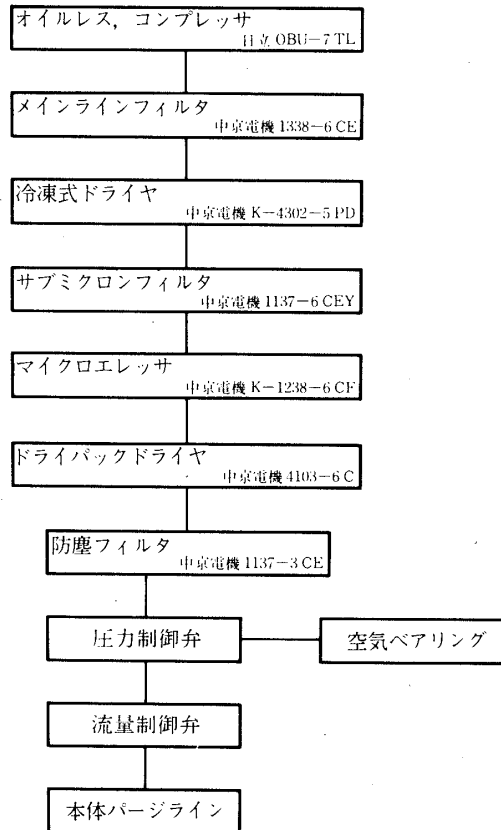


図2 脱湿装置

○入出力制御はライトペン方式で操作は簡単かつ迅速である。操作用プログラムはカセット磁気テープより読みこみ、データはカセットテープ、ディスクメモリに貯えられる一方、C RT表示、XYレコーダ記録、ミニプリンタ打出しが可能である。

なお、本器には時間分解スペクトル測定機構を特注で付加した。このものは反復現象をスタートさせる際に、可動鏡駆動のスタート時期からある一定の時間幅 $\tau$ のおくれを持って次々と $2\tau$ ,  $3\tau$ , ...とトリガして測定データを集積し、次に第1回目のスペクトルから $\tau \sim 0$  sec, 2回目のスペクトルから $2\tau \sim \tau$  sec, ...の部分のみを取り出して編集すれば、反復現象の $0 \sim \tau$  sec間での全スペクトル領域のスペクトルが得られる仕組となっている(勿論第1回のスペクトルから $2\tau \sim \tau$  sec, 第2回のスペクトルから $3\tau \sim 2\tau$  sec...として $2\tau \sim \tau$  sec後の全スペクトルなども同時に得られる)[4].

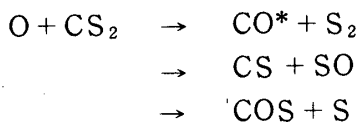
### 付属設備

本器の設置に当って労力を要したのは分光器本体の脱湿である。分解能が良いと大気中の水蒸気による赤外スペクトルの妨害が激しくなるため、簡易脱湿法を必要とする。図2は用いた脱湿装置の系統図で、これを設置した場合、保守にほとんど人手を要することなく、吸収スペクトルから水蒸気による妨害を完全に駆逐することに成功している。欲を言えば、炭酸ガスの妨害も著しいので脱炭酸も必要であるが、まだ設置するには至っていない。図2の脱湿機構は、オイルレスの $7\text{kg}/\text{cm}^2$ の圧縮空気を冷凍式ドライヤで第1段脱湿し、次にドライパックドライヤで、30sec毎にモレキュラーシーブのカラム2個を交互に使用(一方のカラムは加熱することなく、圧力差も利用して再生サイクルに入る)して最終脱湿する。その他は、機器保護用のフィルタ類である。

### 実験結果

1. 分光器の性能を確認しておく意味を含めて、一酸化炭素の吸収スペクトルを測定した。従来は、気体セルの窓板はグリプタール樹脂などを用いて接着していたが、はがす際に破損する公算が大きいこともあって、今回より図3に示すO-リング方式のものを自作して使用している。用いたO-リングはバイトン製でリークは $2.2 \times 10^{-4}$  torr/hr程度で気密性も優れている。測定結果は、図4および表1に文献値と比較する形で示されている。

2. 発光スペクトル測定の手始めとして化学レーザー反応として周知の



系の測定を行った。Ar中に $\text{O}_2$ 20%を加えた低圧(1~4 torr)の流れをマイクロ波放電の(2450 MHz)のキャビティ部に流して(流量50~200 cc/min)O原子を生成する。一方 $\text{CS}_2$ はArで1/20に希釈して20 lの鉄製ボンベに蓄え、0.2~1 torrの $\text{CS}_2$ -Ar流れを5~100 cc/minの流速で二重管の内側に通し、両者が出口ノズルで混合し、反応、発光させる。

Calibration of CO Molecule (2242 - 2013  $\text{cm}^{-1}$ )

Line no.	Wavenumber ( $\text{cm}^{-1}$ )		Line no.	Wavenumber ( $\text{cm}^{-1}$ )		$\Delta$
	Obs.	Ref.		Obs.	Ref.	
1	2241.60	2241.68	28	2154.58	2154.60	-0.02
2	2238.95	2238.95	29	2150.72	2150.86	-0.14
3	2236.06	2236.18	30	2147.10	2147.09	0.01
4	2233.40	2233.36	31	2139.39	2139.43	-0.04
5	2230.51	2230.53	32	2135.53	2135.55	-0.02
6	2227.62	2227.64	33	2131.44	2131.64	-0.20
7	2224.73	2224.71	34	2127.58	2127.69	-0.11
8	2222.59	2222.75	35	2123.72	2123.70	0.02
9	2218.70	2218.75	36	2119.62	2119.68	-0.06
10	2215.57	2215.71	37	2115.53	2115.55	-0.02
11	2212.67	2212.62	38	2111.43	2111.54	-0.11
12	2209.54	2209.51	39	2107.33	2107.43	-0.10
13	2206.41	2206.35	40	2103.23	2103.27	-0.04
14	2203.03	2203.16	41	2099.13	2099.09	0.04
15	2199.90	2199.93	42	2094.78	2094.87	-0.09
16	2196.52	2196.66	43	2090.46	2090.61	-0.15
17	2193.39	2193.36	44	2086.36	2086.32	0.04
18	2190.01	2190.02	45	2082.02	2082.01	0.01
19	2186.64	2186.64	46	2077.44	2077.65	-0.21
20	2183.26	2183.23	47	2073.34	2073.27	0.07
21	2179.65	2179.77	48	2069.76	2068.85	-0.09
22	2176.27	2176.29	49	2064.42	2064.40	0.02
23	2172.66	2172.76	50	2059.84	2059.91	-0.07
24	2169.28	2169.20	51	2055.26	2055.40	-0.14
25	2165.67	2165.60	52	2050.92	2050.85	0.07
26	2161.81	2161.97	53	2046.10	2046.28	-0.18
27	2158.19	2158.31	54	2041.52	2041.68	-0.16

Ref. : Table of Wavenumber for the Calibration of Infrared Spectrometers (IUPAC), Butterworths London (1961).

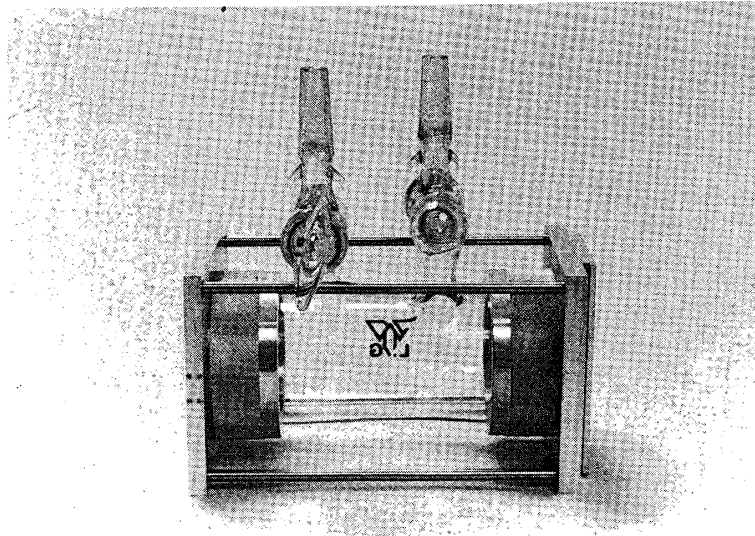
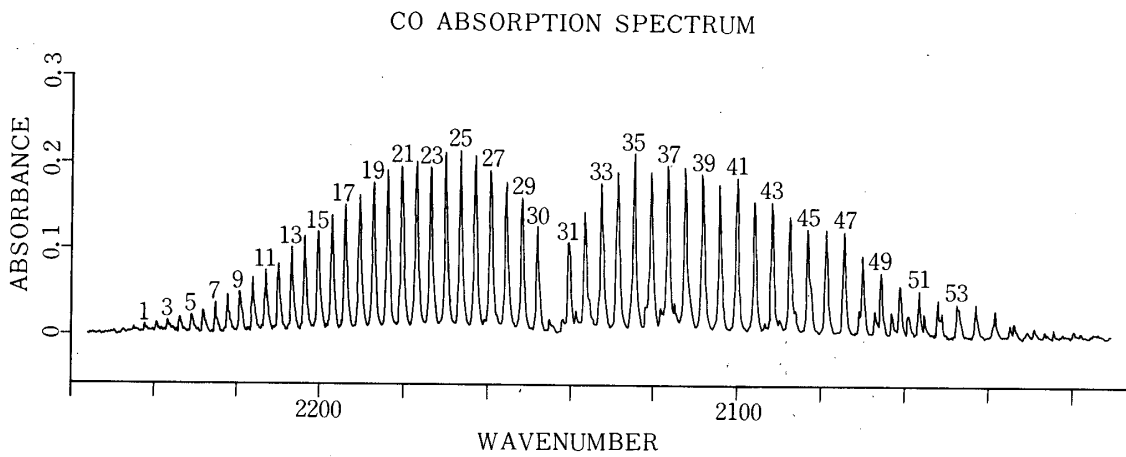


図3 試作気体セル



測定条件 87 torr, 10 cm セル  
アポダイゼーション 台形  
電気フィルタ  $4000\text{ cm}^{-1}$   
折り返し ナシ  
分解能  $0.3\text{ cm}^{-1}$   
積算 100回  
図4 COの吸収スペクトル

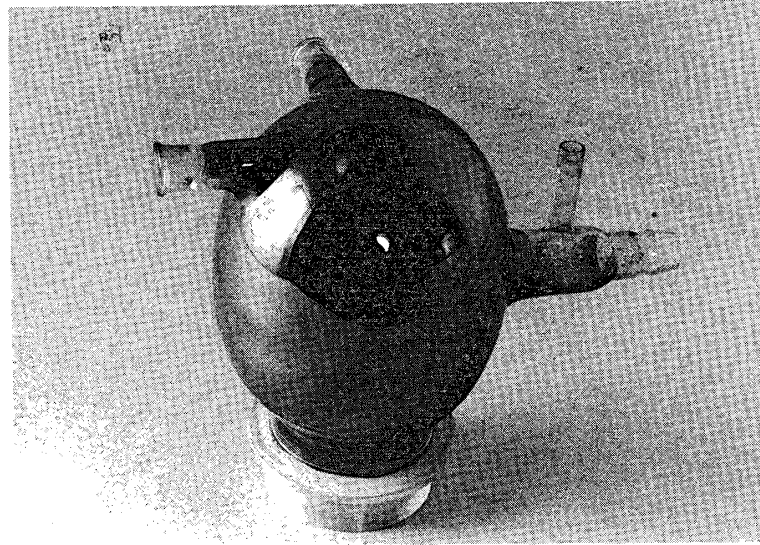


図5 積分球

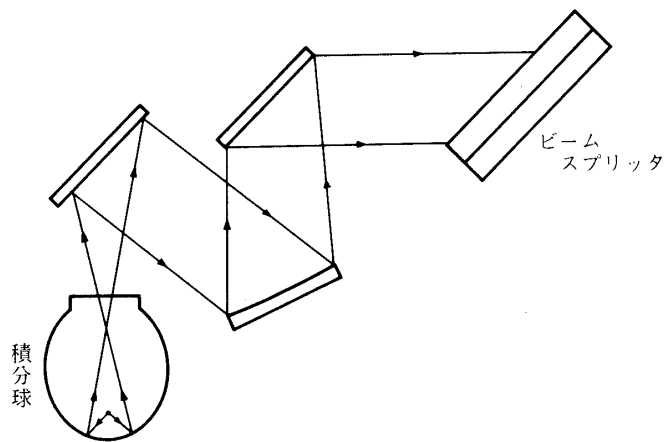
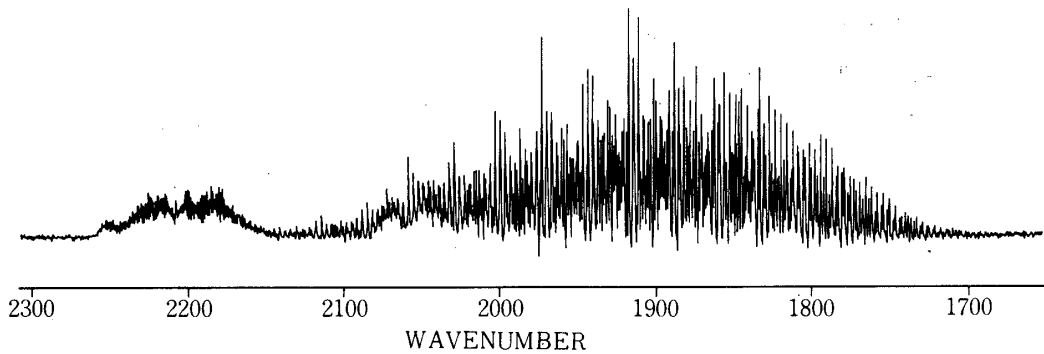


図6 集光系ブロック図

発光を効率よく集光するために図5の積分球を用いた。このものは  $(X/10)^2 + (Y/7.1)^2 = 1$  の回転楕円体で、一方の焦点に前述のノズルを合わせ、他方の焦点に集光させる。内面は赤外域での反射率を良くするためと、耐蝕を兼ねて金蒸着を施してある。なお、積分球には試料導入用のノズル取付口、排気口、圧力計取付口なども備えている。また、このほか球型1ℓ硝子製フラスコにディンプルを付け、金蒸着を施した球型の積分球も試作したが、反射効率、集光度は図5の回転楕円体よりも劣っていた。図6に積分球よりビームスプリッタ

## CO EMISSION SPECTRUM



分解能	0.3 cm <sup>-1</sup>
電気フィルタ	3000 cm <sup>-1</sup>
折り返し	なし
アポダイゼーション	台形
積算	4000回
強度倍率	32

図7 (O + CS<sub>2</sub>) + N<sub>2</sub>O の発光スペクトル

までの光学系を示しておく。

O + CS<sub>2</sub> 系については既に多くの研究がなされており、COS が赤外発光としては認められないという説もあるが [5], 我々の実験条件では 2062 cm<sup>-1</sup> に COS の発光スペクトルを確認することができた。また CO\* 励起分子の振動準位は  $v = 15$  まで確認した。

次に、この系に直角方向から第3体分子の流れを加え、スペクトル変化を調べた。従来は第3体の消光効率に重点が置かれていたが [6], 我々も CO が消光に極めて有力なことを再確認している。しかし今回はそれに止まらず、各種3原子分子添加の影響を見ることにした。興味あることに CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O を添加すると励起 CO\* 分子の  $v = 1 \rightarrow 0$  の発光が弱くなると共に、CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O の非対称伸縮振動の発光スペクトルが出現する。図7は N<sub>2</sub>O 添加の例で 2150 ~ 2270 cm<sup>-1</sup> の発光スペクトルは (00<sup>0</sup>1) - (00<sup>0</sup>0) および (01<sup>1</sup>1) - (01<sup>1</sup>0) 転移によるもので、V-V エネルギー移動の実証例とみられる。一方 NO<sub>2</sub> を添加すると、それまで青味かかっていた発光が白色となり、明らかに化学変化の起っていることがうかがえるが、赤外発光スペクトルのみでは新しい知見を得ることはできなかった。

1979年1月10日 原動機部

## 参 考 文 献

- [ 1 ] C. B. Farmer, Can. J. Chem., **52** 1544 (1974).
- [ 2 ] P. L. Hanst, A. S. Lefohn, B. W. Gay Jr., Appl. Spect., **27** 188 (1973).
- [ 3 ] J. O. Leopardt, G. Vilcins, Appl. Spect., **29** 221 (1975).
- [ 4 ] A. W. Mantz, Appl. Spect., **30** 459 (1976). の方式を採用した.
- [ 5 ] J. W. Hudgens, J. T. Gleaves, J. D. McDonald, J. Chem. Phys., **64** 2589 (1976).
- [ 6 ] G. Hancock, I. W. M. Smith, Appl. Opt., **10** 1827 (1971).