

日本化学会第28春季年会 1973年

講演予稿集 V

(特別講演)

目 次

【A 会 場】

【T 会 場】

—— 4 月 1 日 (日) ——

- 1 A 特 1 11:00 ~ 12:00
「イオン性結晶の低波数分光 —— 主として
遷移金属を含む結晶について」
(東大理) 中川 一朗 1
- 1 A 特 2 13:00 ~ 14:00
「磁気共鳴による励起三重項状態の有機
分子の研究 —— 構造と動的過程」
(ニューヨーク州立大) 広田 襄 9
- 1 A 特 3 14:30 ~ 15:30
「Infrared Spectroscopic Determination
of Surface Structure」
(Univ. Arkansas) George Blyholder 13

- 1 T 特 1 11:00 ~ 12:00
「The Role of Ions and Ion Pairs in
Chemical Reactions」
(N. Y. State Univ. College of Forestry
at Syracuse Univ.) M. Szwarc 51
- 1 T 特 2 13:00 ~ 14:00
「複合材料の考え方」
(東工大) 畑 敏雄 53
- 1 T 特 3 14:30 ~ 15:30
「環状エーテルの構造と開環重合反応性
—— 環の大きさ, 形および置換基の影響」
(京大工) 三枝 武夫 59

—— 4 月 2 日 (月) ——

- 2 T 特 1 11:00 ~ 12:00
「The Structure of Monomolecular
Films」
(Kyoto Univ.) Herman E. Ries, Jr. 65

—— 4 月 3 日 (火) ——

- 3 A 特 1 11:00 ~ 12:00
「光化学活性錯体の単離と同定」
(名大理) 山崎 一雄 19
- 3 A 特 2 13:00 ~ 14:00
「粉体の表面化学構造と表面改質」
(東大生研) 高橋 浩 25
- 3 A 特 3 14:30 ~ 15:30
「骨格合成における環化付加反応の応用」
(名大工) 佐々木 正 31

- 3 T 特 1 11:00 ~ 12:00
「有機合成中間体としてのオルガノボラン」
(北大工) 鈴木 章 73
- 3 T 特 2 13:00 ~ 14:00
「イオン選択性電極. 主として液膜型電極
の感度と選択性について」
(九大工) 石橋 信彦 79
- 3 T 特 3 14:30 ~ 15:30
「生物活動と硫黄, 炭素の安定同位体」
(名大理) 中井 信之 85

—— 4 月 4 日 (水) ——

- 4 A 特 1 11:00 ~ 12:00
「A Replacement for the Woodward-
Hoffmann Rule for the Electrocyclic
Reaction and the Prediction for a
Non-steric Substituent Effect」
(Hokkaido Univ.) E. E. Weltin 37

- 4 A 特 2 13:00 ~ 14:00
「積層型シクロファン」
(阪大産研) 三角 莊 43

- 4 T 特 1 11:00 ~ 12:00
「メソカーボン, マイクロビーズと
その利用」
(九工試) 本田 英昌 93

- 4 T 特 2 13:00 ~ 14:00
「金属の腐食反応における二, 三の問題」
(東理大理) 岡本 剛 99

1 A 特1

イオン性結晶の低波数分光

— 主として遷移金属を含む結晶について —

(東大 理)

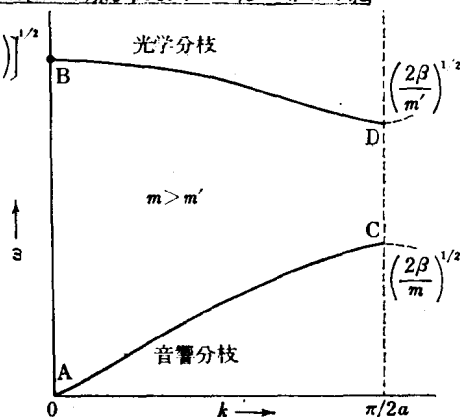
中川 一朗

§.1. 序論 イオン性結晶には分子性結晶に見られない種々の性質を示すものがあるが、遷移金属を含む結晶の中には、磁性体や誘電体として物性面で興味ある対象が多々ある。物性面の研究や物理学者による格子力学的研究は種々行なわれているが、化学者の立場から結晶内のイオン間相互作用を広い意味での化学結合と解釈する観点に立つて、イオン性結晶の格子力学と分光学における最近の成果を概観したい。

2 原子1次元結晶 (質量 m, m' ; 原子間距離 a) の格子力学は Born と Kármán により始めて行なわれ、隣同志の原子間のみ相互作用 (力の定数 β) が働くとして、分散振動数 (波数ベクトル k と振動数 ω の関係) が計算された (Fig. 1)。

$$4\pi^2 v^2 = \omega^2 = \beta \left(\frac{1}{m} + \frac{1}{m'} \right) \pm \beta \left[\left(\frac{1}{m} + \frac{1}{m'} \right)^2 - \frac{4 \sin^2 ka}{m m'} \right]^{1/2} \quad [1]$$

(横号は、+ : 光学分枝, - : 音響分枝)



イオン性結晶では近距離相互作用の他に静電的相互作用 (遠距離力) のために横波と縦波の振動数が分離し、一般に2原子立方格子では、Fig. 1. のフォノン分散曲線は横波と縦波から成る光学分枝 (TO, LO) と音響分枝 (TA, LA) になる。近年中性子非弾性散乱の実験からフォノン分散曲線が求められるようになり、簡単な結晶に対しては種々の格子力学モデルに基づく計算が行なわれている。Rigid ion model^{2,3)}, Shell model⁴⁻⁶⁾ 等による計算があるが、モデルに要するパラメータは多いが得られたパラメータが直ちに結晶内の力場や結合の性質と結びつくものでもない。一方分光学から得られる知見は $k \approx 0$ の領域に限られるが、従来の分子力学を出発点として Coulomb ポテンシャルを附加項とする取扱いは結合性の研究という立場から重要な課題である。結晶の低波数振動 (500 cm^{-1} 以下) に関する知見は遠赤外分光・ラマン散乱から得られるが、電子とフォノンの相互作用が関与した問題として電子スペクトル線の幅・形・強度変化等もある。本講演では遠赤外分光の結果を中心としてそれにラマン散乱の結果を加えて概説を行なう。

§.2. イオン性結晶の TO, LO モード振動数の分光学による決定. TO モード振動数 $\nu(T)$ は遠赤外透過測定から得られるが、吸収が非常に強いので薄膜 (10μ 以下) を用いる必要がある。次善の方法として微結晶 (粉末) をポリエチレンの媒体に一樣に分散させて透過スペクトルを測定する方法がある¹⁴⁾。このような方法では結晶そのものと性質が変る場合もあるので、結晶の反射スペクトルを測定する方法が用いられる¹⁵⁾。反射率 (R) と光学定数 (屈折率 n , 吸収係数 k), 誘電率 (ϵ' , ϵ'') の間には次のような関係がある。

なががわ いちろう

Fig. 2. RbMnF₃ の結晶反射スペクトル; $n(\nu)$, $k(\nu)$; $\epsilon'(\nu)$, $\epsilon''(\nu)$ 曲線

$$\hat{n} = n + ik \quad [2]$$

$$\hat{\epsilon} = \epsilon' + i\epsilon'' \quad [3]$$

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad [4]$$

$$\epsilon' = n^2 - k^2 \quad [5]$$

$$\epsilon'' = 2nk \quad [6]$$

各振動モードに

対するパラメータ

(ν : 波数値,

ρ : 強度, γ :

damping 定数)

と紫外部誘電率

ϵ_{∞} を用いて,

古典分散式によって ϵ' , ϵ'' (n , k) を表わすことができさらに R が求められるので, 実

測した R と最もよく合うようにパラメータをきめれば, $\nu(T)$ ならびに振動子パラメータ

が得られる。また Kramers-Kronig の関係式を用いて次のように求めることができる⁽¹⁶⁾

$$\pi = \sqrt{R} \exp(i\theta) = \frac{(n-ik) - 1}{(n-ik) + 1} \quad [7], \quad \theta(\nu) = \nu/\pi \int_0^\infty \frac{\ln R(\nu')}{(\nu'^2 - \nu^2)} d\nu' \quad [8]$$

$$n = (1-R)/(1+R-2\sqrt{R} \cos \theta) \quad [9], \quad k = (-2\sqrt{R} \sin \theta)/(1+R-2\sqrt{R} \cos \theta) \quad [10]$$

奇の諸式から光学定数が計算されるので, $\nu(T)$ は ϵ'' ($2nk$)

の極大を与える振動数として求められる。⁽⁸⁾ 式の導出は実際に

測定した有限領域で行なうが, Roessler によって提案された補

正項を付加することによって満足すべき結果が得られる。以上

の方法は実験としては垂直入射に近い角度での結晶の反射測定

を行なえばよいのである。

一方, LO モード振動数 $\nu(L)$ は, ϵ' の値が負から正に変化する

($n=k$ となる) 振動数から得られる。damping 定数がゼロの場合

$\nu(T) \sim \nu(L)$ の振動数領域で $R=1$ (全反射), $\epsilon < 0$ (n : 虚数)

となるが, damping のある場合この領域は $\epsilon' < 0$ に相当し反射

率 R が 1 にはならないが大きく, Reststrahlen 領域となり結晶

の反射フィルターとして分光用に用いられる。以上のようにして

$\nu(T)$, $\nu(L)$ を求めた実例を Fig. 2 に示す。また立方相結晶の薄膜

について斜入射透過スペクトルの測定によっても, $\nu(L)$ が求め

られることが LiF について示された (Berreman⁽¹⁷⁾)。

イオン結晶のラマン散乱も種々行なわれているが, Fig. 3 に

偏光を用いての 90° ラマン散乱の例を示す⁽²⁰⁾。因子群解析の結果

と合わせて実測ラマン線の帰属が一義的に決定される。また対

称中心を有しない一軸結晶では, 赤外活性モードに対して,

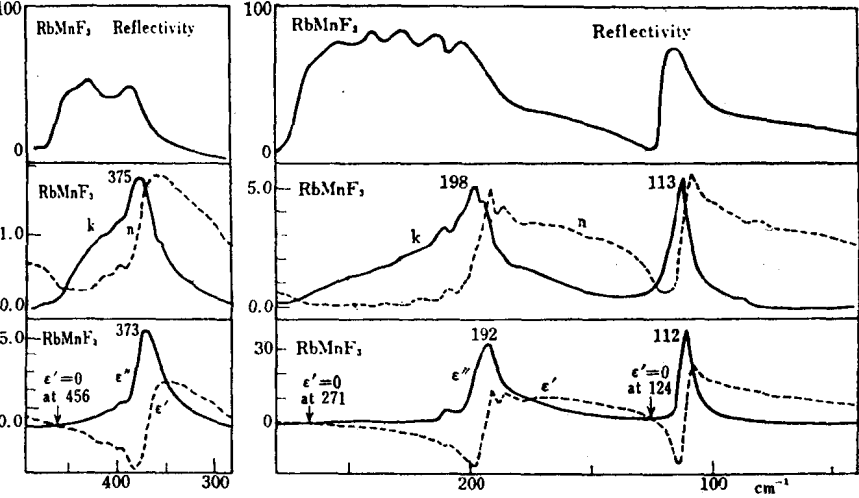
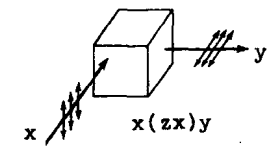
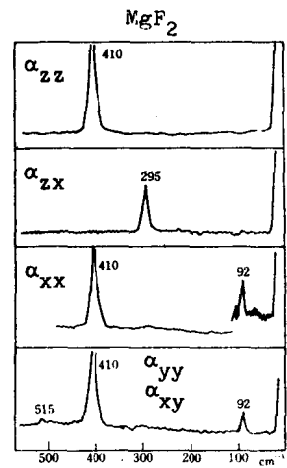


Fig. 3. 結晶ラマン散乱の例



ラマン散乱から $\nu(T)$, $\nu(L)$ 振動数が測定されるものもある (ZnO: Damen²¹⁾).

3.3. 光学活性格子振動 (静電相互作用を無視した場合). 結晶の光学活性振動の取扱いは、近距離力のみを考慮する限りでは分子の基準振動の取扱いの拡張として確立されている (島内, 坪井, 宮沢²²⁾). イオン性のないダイヤモンド結晶のような場合, $\nu(T)$,

Table 1. Interionic Force Constants in mdyn/A Obtained from $\nu(T)(\text{cm}^{-1})$ Neglecting Long-range Interaction

K(Li-F) : 0.14 (2.31A)	LiF 305
K(Na-F) : 0.18 (2.31A)	NaF 245
K(Na-Cl) : 0.11 (2.82A)	NaCl 165
K(K-Cl) : 0.11 (3.15A)	KCl 145
K(K-Br) : 0.11 (3.30A)	KBr 122
K(Cs-Cl) : 0.09 (3.57A)	CsCl 102
K(Cs-Br) : 0.10 (3.71A)	CsBr 82
K(Ni-O) : 0.56 (2.10A)	NiO 390
K(Ga-P) : 0.84 (2.36A)	GaP 366
K(Ca-F) : 0.29 (2.35A)	CaF ₂ 258
K(Ba-F) : 0.22 (2.68A)	BaF ₂ 181
K(Cd-F) : 0.25 (2.33A)	CdF ₂ 200

$\nu(L)$ の実測値が一致し遠距離力を考慮する必要がないが、多少ともイオン性をもつ結晶では、 $\nu(T)$, $\nu(L)$ の振動数の分離をこのままの取扱いでは説明できない。イオン結晶において $\kappa=0$ で双極子モーメントを生じない場合 (CaF₂ 型結晶の f_{2g} 振動), 近距離力のみで取扱いで妥当である。上記の仮定で計算すると,
 AX 型 (NaCl 型, CsCl 型) 立方相二原子結晶では
 $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = [2K(A-X)(1/m_A + 1/m_X)]^{1/2} / 2\pi c$ [11],
 AX_2 型 (CaF₂ 型) 立方相結晶では

$$\tilde{\nu}(f_{1u}) = [\frac{4}{3}K(A-X)(2/m_A + 1/m_X)]^{1/2} / 2\pi c \quad (\text{赤外活性}) \quad [12],$$

$$\tilde{\nu}(f_{2g}) = [\frac{4}{3}K(A-X) + 3F(X-X)/m_X]^{1/2} / 2\pi c \quad (\text{ラマン活性}) \quad [13]$$

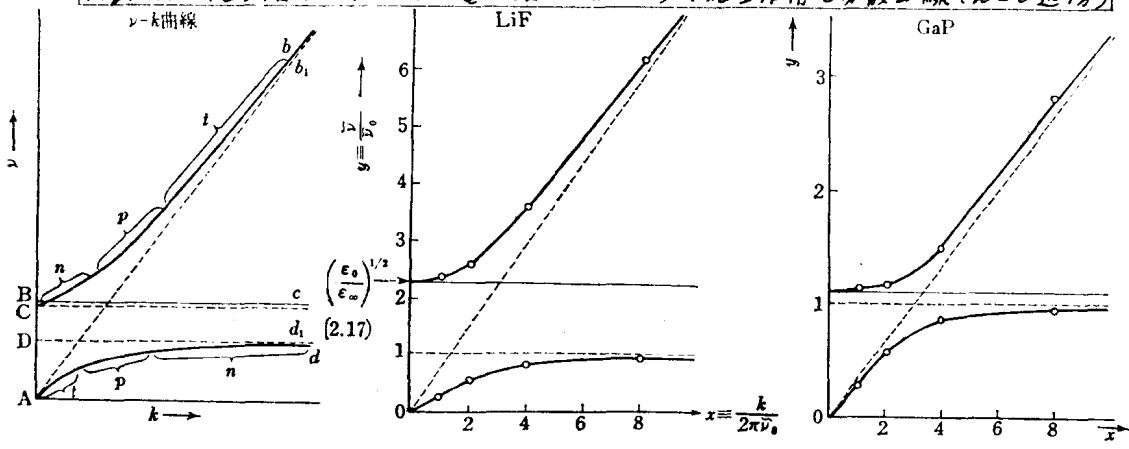
となる。このような計算で実測された $\nu(T)$ 振動数から得られた原子間 (イオン間) 結合の力の定数を Table 1 に示す。これらの値は見かけの値とでも言うべきものであるが、原子間距離とある関係を有し共有結合性の寄与の程度を相対的に比較する場合有用と考えられていた。しかしイオン性結晶の静電相互作用の寄与は少なからず、とくに強誘電体のソフトモードの存在は上記のような取扱いを根本的に検討せしめるものとなった。

3.4. 格子振動 (フォノン) と電磁波 (フォトン) の相互作用と分散曲線. 二原子立方結晶について静電相互作用を考慮する。両イオンの相対的変位 u , 質量調整した変位 W , 結晶内の電場 E , 分極 P の間に次のような関係が成立する。

$$W = \sqrt{m_+ m_- / (m_+ + m_-)} u \quad [14], \quad \ddot{W} = b_{11}W + b_{12}E \quad [15], \quad P = b_{21}W + b_{22}E \quad [16].$$

damping を入れると, [15] 式は $\dot{W} = b_{11}W + \gamma W + b_{12}E$ [15']

Fig. 4. 格子波 (フォノン) と電磁波 (フォトン) の相互作用と分散曲線 ($\kappa=0$ 近傍)



となる。電磁波は横波であるから TO フォノンと相互作用をおこす。カップルする TO フォノンとフォトンとはエネルギー及び波数ベクトル (k) が同程度であるから、フォトンの波長は $\sim (1/100) \text{ cm} = \sim 10^6 \text{ \AA}$ 程度であり、結晶の単位格子の大きさ (数 $\text{\AA}$ 程度) に比べ非常に長い。すなわちフォノン-フォトン相互作用を問題とする波数ベクトル k は Fig. 1 においてゼロの極めて近傍で $(\pi/2a) \times 10^{-5}$ 程度である。Maxwell の電磁方程式と [15], [16] 式を連立させて解くと、 $k \approx 0$ に対して Fig. 4 のような $V-k$ 分散曲線 (フォノン-フォトン相互作用) を得る。^{2, 23)} 実例として純粋なイオン結晶 LiF 及び共有性を含む GaP について実際に分散曲線を計算したものを示したが、²³⁾ これらの分散曲線の相異を見ることは興味がある。LO フォノンはフォトンとカップルしないが、TO フォノンとフォトンとがカップルし二つの分枝 $Bnp\epsilon b$ (上枝) と $A\epsilon p\pi d$ (下枝) になる。 π , ϵ はそれぞれフォノン、フォトンの性質を示し、 p はポラリトンと云われフォノンとフォトンの寄与が同程度となる領域である。 $\nu(T)$, $\nu(L)$ はそれぞれ d , c に相当し赤外スペクトル、 90° ラマン散乱から得られる (3.2 参照)。ポラリトンの実験的証明は前方小角ラマン散乱より得られることが最近 GaP について示され、²⁴⁾ Fig. 4 に計算した $V-k$ の下枝と合致する。

3.5. 結晶におけるイオン間ポテンシャル。イオン性結晶の赤外活性モードでは近距離に及ぶ Coulomb ポテンシャルの寄与も少なくない。Rigid ion model では各イオンに有効電荷 Ze を与え静電力を Ze 同志の相互作用だけと考える。^{2, 3)} 2 原子立方結晶について

$[2\pi\nu(T)]^2 = (\beta/\mu) - 4\pi(Ze)^2/3\mu\nu$ [17], $[2\pi\nu(L)]^2 = (\beta/\mu) + 8\pi(Ze)^2/3\mu\nu$ [18] となる。但し β は復元力の定数、 μ は単位格子の体積、 μ は換算質量 $m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ 。

Shell model では陰イオンのみが分極し得ると考え、静電力以外の近距離力は陰イオンの Core で $r < \text{Shell}$ を通って働く^{24, 25)} と考える。このモデルに対する振動数は $[2\pi\nu(T)]^2 = (\beta'/\mu) - 4\pi(\epsilon_\infty + 2)(Ze)^2/9\mu\nu$ [19], $[2\pi\nu(L)]^2 = (\beta'/\mu) + 8\pi(\epsilon_\infty + 2)(Ze)^2/9\mu\nu\epsilon_\infty$ [20] ($\mu = m_+ m_- / (m_+ + m_-)$, $\beta' = \beta_c \beta_+ / (\beta_c + \beta_+)$, $Z' = Z_+ + \beta_+ Z_- / (\beta_+ + \beta_-)$) となる。²⁵⁾ 但し c , s , $+$ はそれぞれ陰イオンの Core, Shell, 陽イオンを表わし、 β_+ , β_- はそれぞれ陰イオンの Shell と陽イオン間、陰イオンの Shell と Core の間の復元力の定数である。

また AX_2 型 (CaF_2 型) 立方結晶において、 A , X , X 各イオンに $+Ze$, $-1/2 Ze$, $-1/2 Ze$ の電荷が存在するとし、 $\mu = 2m_X m_A / (m_A + 2m_X)$ とすれば、赤外活性 f_{1u} モードについて $\nu(T)$, $\nu(L)$ は [17~20] 式によって計算される。ここで近距離力の復元力の定数として用いた β (β') と分子力場 (原子力場の場) で用いられる結合の力の定数 $K(A-X)$ との対応を示すと、2 原子立方結晶で β (β') $\approx 2K(A-X)$ [21], CaF_2 型結晶で β (β') $\approx \frac{2}{3}K(A-X)$ [22] である。2 原子結晶と CaF_2 型結晶について反射スペクトルの測定を行ない $\nu(T)$, $\nu(L)$ 振動数を決定し、この値に基づき上述の式を用いて結合の力の定数 $K(A-X)$, 有効電荷 Z , Coulomb 項と近距離力の項との比 R を計算した。これらをまとめて Table 2 に示す。このうち

Table 2. TO and LO Frequencies, Force Constants and Effective Charges of AX and AX_2 Crystals

	LiF	NaF	NiO	CaF ₂	BaF ₂	CdF ₂
$\nu(T) \text{ cm}^{-1}$	305	245	390	258	181	200
$\nu(L) \text{ cm}^{-1}$	663	427	542	473	334	381
Z	0.77/1	0.80/1	0.81/2	1.60/2	1.68/2	1.54/2
$K(A-X) \text{ md/A}$	0.31	0.31	0.74	0.51	0.39	0.47
R	0.55	0.40	0.24	0.44	0.45	0.47

R : Ratio of Coulomb term to short-range term

反強磁性体 NiO では

$\text{Ni}^{2+} \cdots \text{O}^{2-}$ の間に

electron delocalization

すなわち共有結合性

があると考えられるが、

Table 3. Bond Force Constants Obtained from $\nu(T)$, ϵ_0 and ϵ_∞

	LiF	NaF	NaCl	KCl	CsCl	AgCl	GaP	GaAs
$\nu(T)$ cm ⁻¹	305	245	164	144	105	103	366	267
$(\epsilon_0+2)/(\epsilon_\infty+2)$	2.81	1.91	1.84	1.65	2.00	2.17	1.16	1.16
$K(A \cdots X)$ mdyn/A	0.39	0.35	0.20	0.19	0.19	0.13	0.98	0.88

$K(A \cdots X)$ の値は他の結晶に比べてかなり大きく、また Coulomb 項の寄与が少なく、有効電荷 Z が小さくなっていることは妥当な結果であり興味深い。

また 2 原子結晶の $\nu(T)$ と $\nu(L)$ の間には $[\nu(L)/\nu(T)] = (\epsilon_0/\epsilon_\infty)^{1/2}$ [23]

の関係が成立するので、 ϵ_0 と ϵ_∞ の両方が知られている結晶では $\nu(T)$ のみの測定値から

$$\beta = [2\pi\nu(T)]^2 \cdot \mu [(\epsilon_0+2)/(\epsilon_\infty+2)] \quad [24]$$

によって近距離ポテンシャル定数 β が計算される。[24] は Coulomb 項を無視して求めた値に、 $[(\epsilon_0+2)/(\epsilon_\infty+2)]$ を乗ずればよいことを示している。2 原子結晶につきこうして求めた結果を Table 3 に示す。

多原子からなるイオン結晶について、Coulomb 項を含む光学活性格子振動の系統的な計算例は少ないが、平石⁽²⁵⁾ ならびに渡若ら⁽¹³⁾ が 3 の行列を用いる方法を拡張して計算を行なった。Rigid ion model では光学活性格子振動数は次式によって計算される。

$$[M^{-1}F_X - E\lambda] = 0 \quad (\lambda = 4\pi^2\nu^2) \quad [25], \quad F_X = F_X^R + F_X^C \quad [26], \quad F_X^C = ZCZ \quad [27]$$

M : 各イオン(原子)の質量による対角行列, F_X : 光学活性直交変位座標に基づくポテンシャル行列, F_X^R : 近距離力によるポテンシャルエネルギー, F_X^C : Coulomb 項(Z : 有効電荷, C : Coulomb 係数)である。Coulomb 係数 C を求める電子計算機のプログラムは平石によって作成された。⁽²⁵⁾ [27] 式の F_X^C 行列(或は C) は赤外活性な対称種において、TO, LO モードで異なり、次の関係が成立する。

$$\sum [2\pi\nu(L)]^2 - \sum [2\pi\nu(T)]^2 = \text{trace} [F_X^C(L) - F_X^C(T)] = n \cdot (4\pi e^2/\nu) \sum Z_j^2/m_j \quad [28]$$

(n : Bravais 格子中の分子-化学式の単位-の数; j : Bravais 格子中の原子の番号)。

Wurtzite 型や Rutile 型のように 2 種のイオンで構成されて

いる多原子結晶では、[28] 式を用いて $\nu(T)$, $\nu(L)$ の実測振動数を用いて有効電荷を求めることができる。

平石によって得られた結果を Table 4 に示す。⁽²⁵⁾ この様な有効電荷の値は、結晶内のイオン間の結合の性質(イオン性、共有性の程度)を示す一つの規準となる。

5. ペロブスカイト型フッ化物 AMF_3 , 酸化物 BMO_3 の格子振動

Fig. 5 に示した構造の AMF_3 結晶は立方晶系 O_h の対称性を有し、赤外反射スペクトルから $\nu(T)$, $\nu(L)$ が決定されているものについて Coulomb 項を含む計算を行なった。⁽¹³⁾ A, M, F イオンにおける有効電荷をそれぞれ $Z(A)$, $Z(M)$, $Z(F)$ とすると次の関係式が成立する。

$$Z(A) + Z(M) + 3Z(F) = 0 \quad [29]$$

$$Z(A)^2/m_A + Z(M)^2/m_M + 3Z(F)^2/m_F = (\pi\nu/e^2) [\sum \nu(L)^2 - \sum \nu(T)^2] \quad [30]$$

(ν : 単位格子の体積; m_A 等: A 等の質量)。

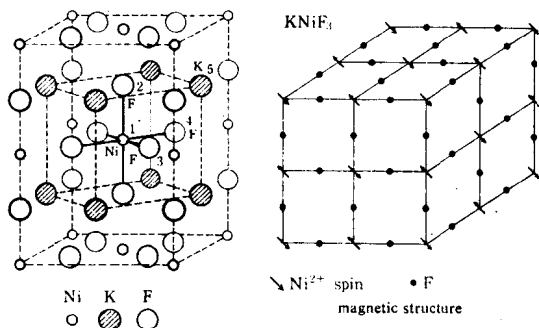
近距離ポテンシャルとしては、分子力学の場合のように

Table 4. Effective Charges⁽²⁵⁾

		LO	TO	Z
ZnO^a	a ₁	574	380	1.07/2
	e ₁	583	407	1.04/2
ZnS^a	a ₁	352	274	0.91/2
	e ₁	352	274	0.91/2
CdS^a	a ₁	305	228	1.02/2
	e ₁	305	235	0.98/2
TiO_2^b	a _{2u}	811	167	1.38/2
	eu	806	500	
		458	388	1.31/2
SnO_2^c	a _{2u}	704	465	1.13/2
	eu	757	605	
		368	284	1.13/2
		273	243	
ZnF_2^d	a _{2u}	488	294	0.80/1
	eu	498	380	
		264	244	0.76/1
MgF_2^e	a _{2u}	227	173	
	eu	588	395	0.69/1
		597	448	
		410	405	0.69/1
		300	245	

a~e: Refs. 26~30)

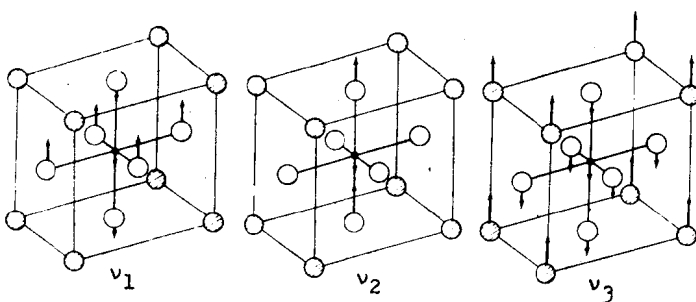
Fig. 5. 立方相ペロブスカイトフッ化物 AMF_3 の構造



原子価力の場合ととり、これに加えて3.5Å以内の距離に位置するイオン対の間の反誘相互作用を考慮する (Table 5 参照)。

また3個の有効電荷に対して(29), (30)式の関係が存在するので独立なものとしては1個だけである。6個の変位振動数を用いて、有効電荷と近距離力の力の定数を最小二乗法により決定した。結果の例を Table 5 に示す。従来 $\nu(T)$ (共鳴振動数) のみから Coulomb 項を無視して近距離

Fig. 6. $RbMnF_3$ の TO モード (ν_1, ν_2, ν_3) の各原子の変位



離力ポテンシャル定数を求めた場合と比較して、 $K(M-F)$ の真の値は $0.2 \text{ mdyn/\AA}$ 程度大きくなっていることは注目すべきである。

TO モードについての実際の各原子 (イオン) の変位を示したものが Fig. 6 である。これより、 ν_1 モードでは F^-

イオンが M-F 結合に垂直方向に変位する振動型の寄与が大きく (変角振動), ν_2 モードでは F^- イオンが M-F 結合の方向に変位する振動型の寄与が大きく (伸縮振動), ν_3 は A (アルカリイオン) 格子と M, F イオンで形成された主格子との間の相対的

Table 5. Short-range Force Constants and Effective Ionic Charges Determined by $\nu(T)$ and $\nu(L)$ Frequencies

	$KMgF_3$				$KNiF_3$				$RbMnF_3$			
	$\nu(T)$		$\nu(L)$		$\nu(T)$		$\nu(L)$		$\nu(T)$		$\nu(L)$	
	obs	calc	obs	calc	obs	calc	obs	calc	obs	calc	obs	calc
ν_1	455	440	541	565	456	450	534	541	373	367	456	462
ν_2	295	312	354	323	248	253	308	300	192	198	271	261
ν_3	154	166	195	180	151	160	168	160	112	119	124	119
$K(M-F)$	0.809 (± 0.063)				0.977 (± 0.019)				0.782 (± 0.013)			
$H(FMF)$	0.074 (± 0.023)				0.145 (± 0.013)				0.044 (± 0.010)			
$f(A-F)$	0.120 (± 0.028)				0.120 (± 0.012)				0.107 (± 0.013)			
$F(F-F)$	0.04				0.04				0.04			
$f(A-M)$	0.00				0.00				0.00			
$Z(M)$	+1.508				+2.075				+1.856			
$Z(A)$	+0.592				+0.025				+0.244			
$Z(F)$	-0.700				-0.700				-0.700			
$K^*(M-F)$	0.60				0.80				0.50			
$f^*(A-F)$	0.09				0.09				0.10			

$\nu(T)$ and $\nu(L)$ in cm^{-1} ; force constants in $\text{mdyn/\AA}$
 $K^*(M-F)$ and $f^*(A-F)$: when Coulomb term is neglected

変位に基づく格子振動であることがわかる。

つぎに酸化物について簡単に述べる。常温の $STeO_3$, Curie 点より高い温度における $BaTiO_3$ は Fig. 5 に示した AMF_3 と同じ Oh の立方晶系の構造をとるが、 AMF_3 と異なり damping (γ) の大きい振動子でありまた TO モードの ν_1, ν_2, ν_3 の振動型を Fig. 6 に示すようなものではない。これらは変位型強誘電体であるが、TO モードのうち一つの振動数

が異常に低くかつ温度によって顕著に変化するのが特徴である(ソフトモード)。これに対するLOモードは決して低振動数ではなく、きわめて大きい ϵ_0 をもち Lyddane-Sachs-Teller

の関係式 $[\nu_1 \cdot \nu_2 \cdot \nu_3]_L / [\nu_1 \cdot \nu_2 \cdot \nu_3]_T = (\epsilon_0 / \epsilon_\infty)^{1/2}$ の関係式を満足しているといえる。このソフトモードのみに着目して一つのモードをもつ原子結晶のように考える。TOモード振動数を

$$\nu(T) = [\text{近距離力の項}] - [\text{Coulomb項}] \quad [31] \quad \text{とすると, ソフトモードに対して}$$

は, [31] 式の第1項(すなわち復元力の力の定数)が小さいのではなく, 第2項が大きいため $\nu(T)$ が非常に小さくなるのである。[31] 式において第1項と第2項が等しくなり, すなわち $\beta = 4\pi(Ze)^2/3\nu$ [32] が成立すると $\nu(T) = 0$ となる。ソフトモードに対して有効電荷 Ze あるいは双極子モーメントの変化($d\mu/dq$)が非常に大きい値をとることによって, [31], [17], [19] 式等の第2項が大きくなり, $\nu(T)$ がゼロに近くなると云える。Barker が SrTiO_3 について解析した結果を Table 6 に示す^[31]。また, TOモードのうちソフトモード ν_3 の原子変位を Fig. 7 に示す。フッ化物のモードとは根本的に異なっていることがわかる。

5.7. 結晶格子振動に関する諸問題。反強磁性体の格子振動に関連して, KNiF_3 ^[33], NiO ^[34] において, スピン系に基づくと考えられる赤外吸収帯が測定されたが, これは F^- イオンあるいは O^{2-} イオンを通しての Ni^{2+} イオンのスピンの超交換相互作用が格子振動によって変化する機構によって説明されている^[35]。

イオン性結晶の遠距離相互作用の導入として, 5.5 で Rigid ion model と Shell model を紹介し, Rigid ion model に基づく統一的处理方法を実例で示した。その他の静電相互作用導入のモデルとして, 赤外活性となる結晶変位に基づく巨視的分極力の付加がある(坪井, 和田^[40])。さらに分子性結晶をも含めて, 結晶における振動数シフトと, $\nu(T)$, $\nu(L)$ 振動数分離を説明するのに Dipolar coupling model がある(Decius^[41])。

分子性結晶と云われているもので $\nu(T)$, $\nu(L)$ 振動数の分裂がはっきり測定された例は見られないが, HCl 結晶において $Z = 0.18$ の有効電荷(双極子モーメントから算出)を考えると, 回転的格子振動については $20 \sim 60 \text{ cm}^{-1}$ の分裂が可能であることが示された(平石^[45])。

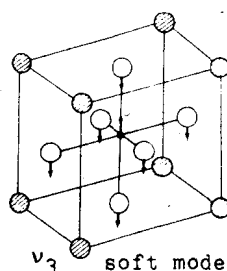
分子性結晶も含めて, 実験的には結晶の低波数分光法による TO, LO モード振動数の精密決定, 理論的には遠距離静電相互作用を含みしかも化学結合の概念を失わない格子力学の取扱いの発展は, なお重要な課題として今後益々研究されなければならない。また, 混合組成の結晶, 不純物を含む結晶の特異な物性と格子振動, 結晶内のポテンシャルとの関連, 電子とフォノンの相互作用の研究も重要な課題である。

分光法と大型電算機の進歩によって, 飛躍的な成果が期待される。

Table 6. TO and LO Frequencies of SrTiO_3 (Barker^[36])

	$\nu(T)$	$4\pi\beta$	$\nu(T)^*$	$\nu(L)$
300°K				
ν_1	544	1.6	548	-
ν_2	176	3.6	179	474
ν_3	88	310	80	788
90°K				
ν_1	544	1.6	548	-
ν_2	173	1.8	176	475
ν_3	44	1250	40	790

Fig. 7. BMO_3 のソフトモードにおける原子変位



文 献

- 1) M. Born and Th. von Karman, Phys. Z. 13, 297 (1912). 2) M. Born and K. Huang, "Dynamical Theory of Crystal Lattices", Oxford Univ. Press, 1954.
- 3) E. W. Kellerman, Phil. Trans. Roy. Soc. 238, 513 (1940). 4) W. Cochran, Adv. Phys. 2, 387 (1960). 5) R. A. Cowley, Proc. Roy. Soc. (London) A268, 109, 121 (1962); Acta Cryst. 15, 687 (1962); Phys. Rev. 134, A981 (1964). 6) A. D. B. Woods et al., Phys. Rev. 119, 980 (1960); 131, 1023, 1030 (1963). 7) R. Newman, Adv. Phys. 18, 545 (1969). 8) M. A. Nusimovici and M. Balkanski, Phys. Rev. B1, 595 (1970). 9) J. F. Vetelinio, S. S. Mitra and K. V. Namjoshi, Phys. Rev. B2, 967 (1970). 10) J. F. Vetelinio and S. S. Mitra, Phys. Rev. 178, 1349 (1969). 11) J. G. Traylor et al., Phys. Rev. B3, 3457 (1971). 12) 原田, J. D. Axe and G. Shirane, Acta Cryst. A26, 608 (1970); 原田, 本庄, J. Phys. Soc. Japan 22, 45 (1967). 13) 中川, Spectrochim. Acta in press. 14) 中川, 植田, 島内, J. Chem. Phys. 47, 982 (1967); 15) 中川, Bull. Chem. Soc. Japan 43, 3780 (1970). 15) J. Fahrenfort, "Infrared Spectroscopy and Molecular Structure" Chapt. 11, M. Davis Ed., Elsevier Pub. Co. 1963. 16) T. S. Robinson and W. C. Price, Proc. Roy. Soc. Ser. B 66, 969 (1953). 17) D. M. Roessler, Brit. J. Appl. Phys. 16, 1119 (1965); 17, 1313 (1966). 18) 中川, Bull. Chem. Soc. Japan 44, 3014 (1971). 19) D. W. Berreman, Phys. Rev. 130, 2193 (1963). 20) S. P. S. Porto, P. A. Fleury, and T. C. Damen, Phys. Rev. 154, 522 (1967). 21) T. C. Damen, S. P. S. Porto and B. Tell, Phys. Rev. 142, 570 (1966). 22) 島内, 坪井, 家沢, J. Chem. Phys. 35, 1597 (1961). 23) 中川, 物性 13, 541 (1972). 24) C. H. Henry and I. J. Hopfield, Phys. Rev. Letters 15, 964 (1965). 25) 中石, Bull. Chem. Soc. Japan in press. 26) C. A. Arguello et al., Phys. Rev. 181, 1351 (1969). 27) D. M. Eagles, J. Phys. Chem. Solids 33, 293 (1972). 28) R. Summitt, J. Appl. Phys. 39, 3762 (1968). 29) A. S. Barker, Phys. Rev. 136, 1290 (1964). 30) 中川, to be published; see also ref. 18). 31) G. R. Hunt and C. H. Perry, Phys. Rev. 134, A188 (1964). 32) C. H. Perry, Japanese J. Appl. Phys. 4, Suppl. I, 565 (1965). 33) J. D. Axe and G. D. Pettit, Phys. Rev. 152, A435 (1967). 34) M. Balkanski, P. Moch and G. Parisot, J. Chem. Phys. 44, 940 (1966). 35) A. S. Barker, J. A. Ditzenberger and H. Guggenheim, Phys. Rev. 175, 1180 (1968). 36) A. S. Barker, Phys. Rev. 145, 391 (1966). 37) 植田, 中川, J. Phys. Soc. Japan 20, 1726 (1965). 38) R. Newman and R. M. Chrenko, Phys. Rev. 114, 1507 (1959). 39) 水野, 小出, Phys. Kondens. Materie 2, 166 (1964). 40) 坪井, 和田, J. Chem. Phys. 48, 2615 (1968). 41) J. C. Decius, J. Chem. Phys. 49, 1387 (1968); R. Frech and J. C. Decius, J. Chem. Phys. 51, 1536 (1969).

* 現在の所蔵 (1973年4月1日より) : 東北大理 (仙台市荒巻字音葉)

1 A 特2

磁気共鳴による励起三重項状態の有機分子の研究, 構造と動的過程

ニエーグホルム大学(ストックホルム)

広田 義

励起三重項状態にある有機分子の磁気共鳴による研究は1958年にHutchisonとMangumがナフタレン分子でESRのsignalを得ることに成功して以来、数多く行われてきたが研究対象となる系が数と得られる情報についてやや限られた感があった。しかし、最近になって低温でのスピン分極、光検波のESR、マイクロウエーブによるphosphorescenceのmodulation等いくつかの新しい現象の発見と実験手段の進歩によって、研究の対象となる系は飛躍的に増加しうる。詳細な知見が得られるようになった。特に短寿命の三重項分子の研究と、くわしい動的過程の研究において進歩が著しい。ここではAromatic Carbonyl moleculeとSubstituted Benzeneを中心として、三重項状態の分子の電子構造と動的過程について磁気共鳴で何が分かるかを考える。

1. 研究手段と得られる情報について

三重項状態の分子の挙動は一般には次のようなSpin Hamiltonianによって記述される。

$$H_S = \beta \vec{H} \cdot \vec{g} \cdot \vec{S} + D S_z^2 + E (S_x^2 - S_y^2) + \sum_j \vec{S} \cdot \vec{A}_j \vec{I}_j$$

Zeeman Zero field Hyperfine

Zero 磁場でのエネルギーレベルをFig 1

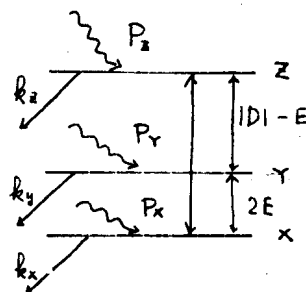


Fig 1.

に示した。P_iとk_iは三つのSpin SublevelへのPopulating rateとSublevelからのdecayのrateを示す。研究手段と得られる情報は次のようにまとめられる。

a. 電子構造

電子構造の知見は主としてESR, ENDOR, PMDR (phosphorescence Microwave double Resonance) によって得られる。これらの手段と観測される量と得られる情報は次のようにまとめられる。

観測量	手段	知見
g-value	ESR	Spin-Orbit Int.
Zero Field Splitting	ESR, PMDR	Spin-Spin, Spin Orbit Int.
Hyperfine Splitting	ESR, ENDOR	Nuclear-Electron Spin Int.

これらより、Level間のmixing, 三重項状態の分子のElectronic Wave function についてくわしい情報が得られる。

b. 動的過程

動的過程の研究は主としてVan der Waals 等によって開発されたMicro Wave induced delayed phosphorescenceの方法によって決定される。

ひろた のぼる

観測量

Decay rate (total, Relative radiative)

Populating rate (relative)

知見

Decay Process $\alpha \times \eta = \lambda_1 +$

Inter system Crossing

Energy Transfer $\alpha \times \eta = \lambda_2 +$ 2. 研究例. Aromatic Carbonyl molecule と Substituted benzene の炭素
励起三重項状態.

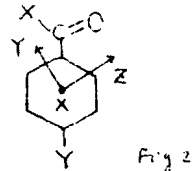
a. Aromatic Carbonyl molecule.

アセトフェノン, ベンズアルデヒド及びその誘導体などの Aromatic Carbonyl molecule の三重項状態は従来から分光学及び光化学の研究対象として非常によく研究されてきた。これらの分子では $^3\pi\pi^*$ と $^1\pi\pi^*$ の states が非常に近く、その相互作用と mixing という他の分子とは異なる問題がある。又光化学では水素引き抜き等の反応性により種々微細があった。これらの分子の ESR による研究は非常に興味をもたれたが、いさへ実験的困難のため行われなかった。最近になって ESR と PMDR の両方手段でよくわしく研究され始め、いさへ興味ある事実が得られた。実験で得られた結果をまとめると

(1) これらの分子における D 値は -0.07 cm^{-1} から -0.6 cm^{-1} に及び、分子によって大きく異なる。D の値は decay rate, 及び $^3\pi\pi^*$ と $^1\pi\pi^*$ の状態のエネルギー差と強い相関がある。

(2) Zero field Tensor の主軸方向は右図のようである。

あり、Zero 磁場でのエネルギーレベルは Fig 1 に示されるようになる。



(3) 分子の対称性が一般にはわかっていないにもかかわらず

decay は主として $\rightarrow \alpha$ Level (±) のみから起こる。 $k_z \gg k_x, k_y$

(4) $P_z \gg P_x, P_y$ で Inter system Crossing も主として $\rightarrow \alpha$ レベル (2) から起こる。

(5) 一般に D の値, decay rate と Phosphorescence Spectra の形とは強い相関があるが、これは host 及び environment の強い影響を受ける。

次に得られた data の一例をあげる

	host	character	ZFS (cm^{-1})	k_i (sec^{-1})	k_i^r (rel.)	P_i (rel.)
Acetophenone	1,4-dibromobenzene	$^3\pi\pi^*$	D = -0.335 E = 0.0492	Z 500	1	<4
				Y 15	0.025	1
				X 25	0.05	0.48
Benzaldehyde	methyl cyclohexane [⊗]	$^1\pi\pi^*$	D = -0.487 E = 0.0618	Z 2900		
				Y 30		
				X 300		
	acetophenone	$^3\pi\pi^*$	D = -0.3548 E = 0.0609	Z = 117	1	
				Y = 2.6	0.032	
				X = 18	0.19	

⊗ Nishimura & Tinti の data.

観測された半の多くは短寿命であるが $100 \text{ m}\mu\text{sec} \sim 5 \text{ m}\mu\text{sec}$ の寿命を持つものもある。これらは ${}^3\Pi\Pi^*$ の性格の最低励起状態をもつものと結論される。しかしこの観測結果はこれらの系が ${}^3\Pi\Pi^*$ と ${}^3\Pi\Pi^*$ の mixed state, つまりその波動函数は

$$\Psi_T = \alpha \Phi_{3\Pi\Pi^*} + \beta \Phi_{3\Pi\Pi^*}$$

と表わなければならぬことを示している。これらの系が一番大きな特徴は D の値が非常に大きい場合が多いことである。この異常に大きい D の値は林-長倉の理論的解析により ${}^3\Pi\Pi^* - {}^3\Pi\Pi^*$ の mixing による spin-orbit coupling の寄与が大きいことと説明される。これはいままでは固く下有機分子の三重項状態の ZFS が殆んど spin-spin interaction のみで決定されていたことと比していさじく異なる相異を示すものである。その他 ZFS と他の観測量との相関など (1)-(5) の観測結果はくわしい解析の結果上述の mixed state の model でよく説明出来ることを示された。残りの点に D の値と decay のくわしい解析から β , つまり ${}^3\Pi\Pi^*$ state にあける ${}^3\Pi\Pi^*$ の mixing coefficient など半定量的に推定することを試みた。

${}^3\Pi\Pi^*$ state の carbonyl 分子の decay とあつて spin-orbit の mechanism について
 ${}^1\Pi\Pi^* \xrightarrow{S.O.} {}^3\Pi\Pi^* \xrightarrow{vib} {}^3\Pi\Pi^*$ が主であることが結論される。
 k_2 が主として active であるという実験事実はこの mechanism でよく説明出来る。得られた k_2/k_1 の値は系により非常に異なり $5 \sim 50$ の値になる。この値は分子の性質よりもむしろ environment に大きく依存しているようである。このことは k_2 の値は分子と environment との相互作用によつて主として決められることを示し分子の励起状態での構造のいづらなる位の問題に知見をえる得る可能性を示していると思われる。

b Substituted Benzene

Benzene およびその置換体は光化学的励起状態の研究では最も深いものである。ESR などの研究は最近までほとんどなかった。実験によつて励起状態の波動函数について詳細な知見が得られれば理論計算の結果とも比較検討出来るので、そのよき実験データが得られることを希望し、この論文は考へる。ここではこの方向への既々の研究の結果の一部を紹介したい。Benzene 自身の最低三重項状態は Van der Waals と Hutchison 等によつて研究され構造について興味ある結果が得られている。よく知られるように Benzene の分子軌道は Fig 3 に示したように与えられる。

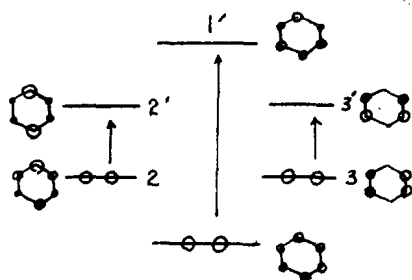


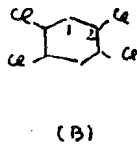
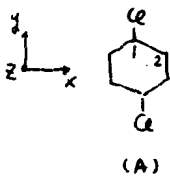
Fig 3

Benzene の三重項状態は Van der Waals による次のように表わされる。

$$\Psi_T = \alpha \Phi_{3-3'} + \beta \Phi_{2-2'} + \gamma \Phi_{1-1'}$$

C_6H_6 in C_6D_6 での実験結果では $\alpha^2 = 0.52$, $\beta^2 = 0.44$, $\gamma = 0.04$ と推定されている。この D と E の値は $D = 0.167 \text{ cm}^{-1}$, $E = 0.0065 \text{ cm}^{-1}$ である。Substituted Benzene になると T 三重項状態の波動函数がどう変化するかを見るためにまず次の二つ

Chlorosubstituted Benzene と考へる。



この二つの分子の ZFS とその解析の結果は次のようである

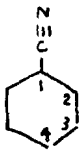
(A)

$$\begin{aligned} D &= 0.147 \text{ cm}^{-1} \\ E &= +0.029 \text{ cm}^{-1} \\ \alpha^2 &\sim 0.23 \quad p_1 \sim 0.25 \\ \beta^2 &\sim 0.75 \quad p_2 \sim 0.13 \end{aligned}$$

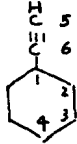
(B)

$$\begin{aligned} D &= 0.149 \text{ cm}^{-1} \\ E &= +0.029 \text{ cm}^{-1} \\ d^2 &\sim 0.70 \quad p_1 \sim 0.1 \\ \beta^2 &\sim 0.29 \quad p_2 \sim 0.2 \end{aligned}$$

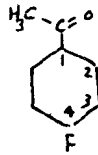
このように置換基の位置、形によつて波動函数が大きく変わつてゐることを示す。次にいくつかの mono substituted Benzene と考へて、その分子の ZFS を示す。



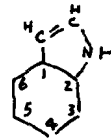
$$\begin{aligned} D &= 0.137 \text{ cm}^{-1} \\ E &= 0.0072 \text{ cm}^{-1} \\ p_4 &= 0.37 \\ p_2, p_3 &< 0.1 \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} D &= 0.134 \text{ cm}^{-1} \\ E &= 0.038 \text{ cm}^{-1} \\ p_4 &= 0.29 \\ p_5 &\sim 0.25 \\ p_2, p_3 &< 0.1 \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} D &= 0.25 \text{ cm}^{-1} \\ E &= -0.15 \text{ cm}^{-1} \\ p_4 &= 0.25 \end{aligned}$$

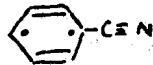


$$\begin{aligned} D &= 0.0978 \text{ cm}^{-1} \\ E &= 0.0453 \text{ cm}^{-1} \\ p_4 &= 0.21 \\ p_5 &< 0.08 \end{aligned}$$

ここで Z 軸は分子面に垂直の方向にとつてある。

これは分子の中心

の C 原子 Benzene ring の 4 の位置の spin density が非常に大きいことを示す。これは Benzimidazole では約 $1/3$ の spin density が 4 の位置にある。これは分子の中心 C 原子の分子軌道は Fig. 3 の 4 の modify したものと考へられる。これは分子の最低励起状態は $\psi_{2-2'}$ の configuration が左側に大きく寄つてゐることを示す。これは Valence bond で書かれた Lewis Kasha のいわゆる quinonoid structure に相当し、例へば



とこのように書ける。更に

2, 3 の位置の詳しい spin density の大さや符号の問題など実験的に示すへよう。この問題があるが、将来は ENDOR 等によつてこれらの問題は解決されると思ふ。そのためには、この分子の波動函数についてよく知見を得ることになる。

ここで主として鉄を中心とする分子を中心に述べたが、その他 $3d\pi$ state がある heterocyclic molecule (例へばピラジン)、ホウ素、リチウムを含む分子に關連する分子、 SO_2 とか aliphatic ketone のような小さな分子の研究、さらには energy transfer や有機結晶中の triplet exciton, excimer triplet state 等 heavy atom effect のような分子間相互作用に關する問題など活潑に研究されてゐる。これらについて後述に概観したい。

University of Arkansas, U.S.A.

George Blyholder

The main purpose of this paper is to provide an introduction to the use of infrared spectroscopy in surface chemistry and to give some examples of how surface structures can be determined by the use of infrared spectroscopy. Various experimental techniques will be considered as well as various types of data and their interpretation. There is neither time nor space here to review the literature on this subject so a few illustrations of various points will be presented. These will largely be drawn from work done in my laboratory since that is the work with which I am most familiar. However, there are now many contributors to this field as a glance at the review articles (1-6) available quickly shows.

Many different physical techniques such as low energy electron diffraction electron spin resonance, flash filament desorption, and field electron and field ion microscopy have been applied to surface studies. Each of these methods contributes to some phase of understanding surfaces. However, they do not give data which is so readily interpretable in terms of the chemical structure of surface species as does infrared spectroscopy. Infrared spectroscopy is able to furnish direct experimental data about the nature of species adsorbed on surfaces. For example, structures have been identified for hydrocarbons adsorbed on metals and silica-alumina catalysts; reaction intermediates for CO oxidation, formic acid decomposition; and the nature of surface sites such as Lewis acid sites on alumina have been identified. There are of course limitations to spectroscopic methods as will be seen when experimental procedures are considered. One expects and indeed obtains much more structural information about surface species that are stable and most numerous at the conditions of the investigation. This is helpful in kinetics also since postulated reaction intermediate based on a knowledge of stable surface species are much more likely to be meaningful than those proposed in the absence of such knowledge.

Most of the interpretation of the infrared spectra of surface species is done in terms of the familiar group frequencies to identify what chemical bonds and groups are present in the surface species. Frequency shifts that occur when a molecule changes from the gas phase to a chemisorbed state are also useful in understanding surface structures. As in ordinary spectroscopy, isotope shifts serve to definitely identify proposed spectral interpretations. Force constant calculations and intensity data have also provided information.

Commercial infrared spectrometers are now developed to such a point that they need little or no modification for most surface applications. The basic problem with any sample is to contain the species of interest in the infrared

light beam in such a manner that sufficient radiation gets through the sample to activate the spectrometer while the sample absorbs enough radiation to produce a spectrum. For ordinary liquids and gases this is not too difficult a problem.

To obtain spectra of adsorbed species one must deal with solids and the attendant scattering problems. In addition there is the problem of getting a large enough number of adsorbed species in the infrared beam since the number of adsorbed species per unit of surface is limited. If the sample thickness is increased too much in an effort to get more adsorbed species in the infrared beam, the scattering reduces the amount of transmitted radiation below a usable level. On the other hand, reduction of the sample thickness to reduce scattering can result in too few adsorbed species being in the infrared beam to produce a spectrum discernible above background noise. Fortunately, there is a middle ground. Scattering is dependent on particle size, the scattering being decreased as the particle size is decreased. As the particle size is reduced the external area per gram increases, thereby increasing the number of adsorbed species that can be accommodated per gram of adsorbent in the infrared beam. Particle size diameters somewhat less than the wave-length of the incident radiation appear to be most useful.

In ordinary spectroscopy, various techniques for handling powdered solids have been developed. The amount of radiation scattered by a particle decreases as the difference in dielectric constant between the particle and the surrounding medium decreases. A particle in a gaseous environment or vacuum will scatter the most radiation. To minimize scattering the pellet and mull techniques for preparing solid samples have been developed. Most methods used in surface studies are extensions of these techniques.

If the solid adsorbent is sufficiently transparent in the infrared, it may be pressed into a pellet for infrared studies. This has been done for a variety of powders including titania, zinc oxide, ferric oxide and Linde molecular sieve 13X, as well as silica and alumina. Most work is done in vacuum cells that are so designed that a background spectrum of the solid adsorbent can be recorded before the adsorbate is admitted (6). While surface studies on low area materials require ultrahigh vacuum techniques to maintain a clean surface for a usable length of time, Eischens (7) has pointed out that for the high surface area materials usually used for infrared studies, a working pressure of 10^{-6} torr is sufficient to prevent all but a small fraction of the surface from becoming rapidly contaminated.

One technique to obtain spectra of molecules adsorbed on metals is to support the metal on silica or alumina, which is then pressed into a pellet. The basic procedure involves making a slurry of the support material and a metal salt, often a nitrate, and evaporating to dryness, thereby leaving the metal salt spread on the powdered support material. This powder is pressed into a disk which is mounted in a cell and reduced with hydrogen at 300°C to 400°C to

leave finely divided metal on the support.

The question of associative or dissociative adsorption of ethylene on metal surfaces has been investigated by Eischens and Piskin (1) for a silica-supported nickel surface at 35°C. Adsorption of ethylene-produced infrared bands in the 2860-2490 cm^{-1} region, at 1450 cm^{-1} , and a very weak band near 3020 cm^{-1} . Bands in the 2860-2490 cm^{-1} region are characteristic of C-H stretching vibrations in saturated compounds. The 1450 cm^{-1} absorption is characteristic of CH_2 units. The 3020 cm^{-1} band is in a region characteristic of an olefinic C-H stretch. From these data it was concluded that most of the ethylene was associatively adsorbed with each carbon atom having one bond to the surface, one bond to another carbon atom, and two bonds to hydrogen atoms. The very weak band at 3020 cm^{-1} indicated that a small amount of dissociative adsorption also occurred. When this sample was treated with hydrogen new bands developed at 2960, 2920, 1460, and 1380 cm^{-1} . These bands are characteristic of CH_3 and CH_2 units, from which it was concluded that the surface species had hydrogenated to an adsorbed ethyl group. Thus, by a careful analysis of the data in the C-H stretching and bending regions, one is able to gain information about the structure of adsorbed hydrocarbons.

The exact location of a characteristic frequency depends on the surroundings or molecule in which the group or bond is located. Thus, small shifts in the position of a characteristic bond frequency can sometimes be used to gain information about the environment of the bond and the interactions of its atoms with neighboring molecules.

An excellent example of the variations of the exact position of a characteristic bond frequency is afforded by the many studies of O-H stretching frequencies for OH groups on silica and alumina. For OH groups in which the hydrogen forms a hydrogen bond with a neighbor, the O-H stretch gives a very broad band around 3300 cm^{-1} , whereas a free OH group gives rise to a sharp peak near 3700 cm^{-1} . For one sample of γ -alumina, Peri and Hannan (8) found bands in both regions with an undried sample. As the sample was dried by heating above 600°C the broad 3300 cm^{-1} band disappeared and the absorption around 3700 cm^{-1} resolved into three sharp peaks at 3698, 3737, and 3795 cm^{-1} . The OH groups giving rise to these bands were shown to exchange with deuterium at different rates. From this information the authors concluded that the three frequencies represented independent OH groups, thereby establishing that their γ -alumina had three different types of surface sites for OH groups.

As a molecule goes from the gas phase to an adsorbed phase, shifts in vibrational frequencies are expected, the extent of the shift being dependent on the extent of interaction with the surface. For the physical adsorption of methane, ethane, acetylene, and hydrogen on porous glass, Sheppard and Yates (9) found frequencies of adsorbed molecules less than 2% shifted from gas-phase frequencies.

For chemisorbed molecule where a chemical bond is formed with a surface