

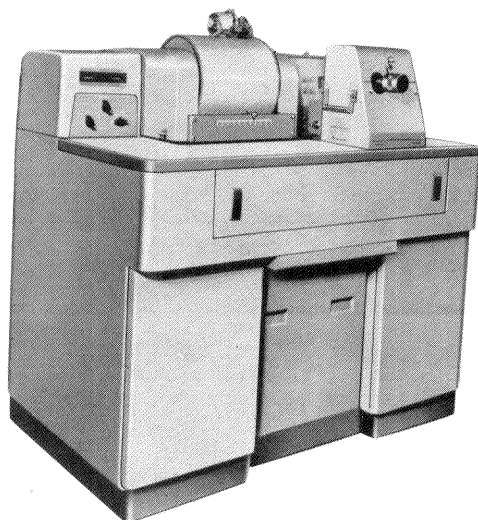
THE HITACHI

Scientific Instrument

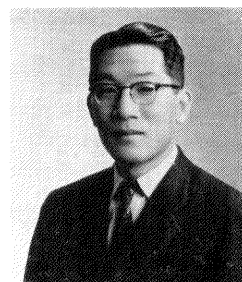
NEWS

April, 1963 Vol. 6 No. 2

赤外顕微鏡による金属錯化合物の赤外二色性測定例



EPI-2G 形 日立赤外分光光度計



田 中 信 行* 藤田純之佑** 鎌 田 稔*

赤外線分光光度計の発達に伴い、赤外線吸収スペクトルの測定から金属錯化合物の構造、結合の性質、強さなどについて種々の問題の解決がなされてきた。しかし、結晶構造、結合状態などをより詳しく知るには、単結晶をつくりその赤外二色性を測定することが望ましい場合があるが、金属錯化合物については赤外二色性の研究例が少ない。これは試料の調製、すなわち、スリットをおおうに十分な大きさを持ち赤外線を透過させる薄い結晶をつくるのが非常に困難なためであった。

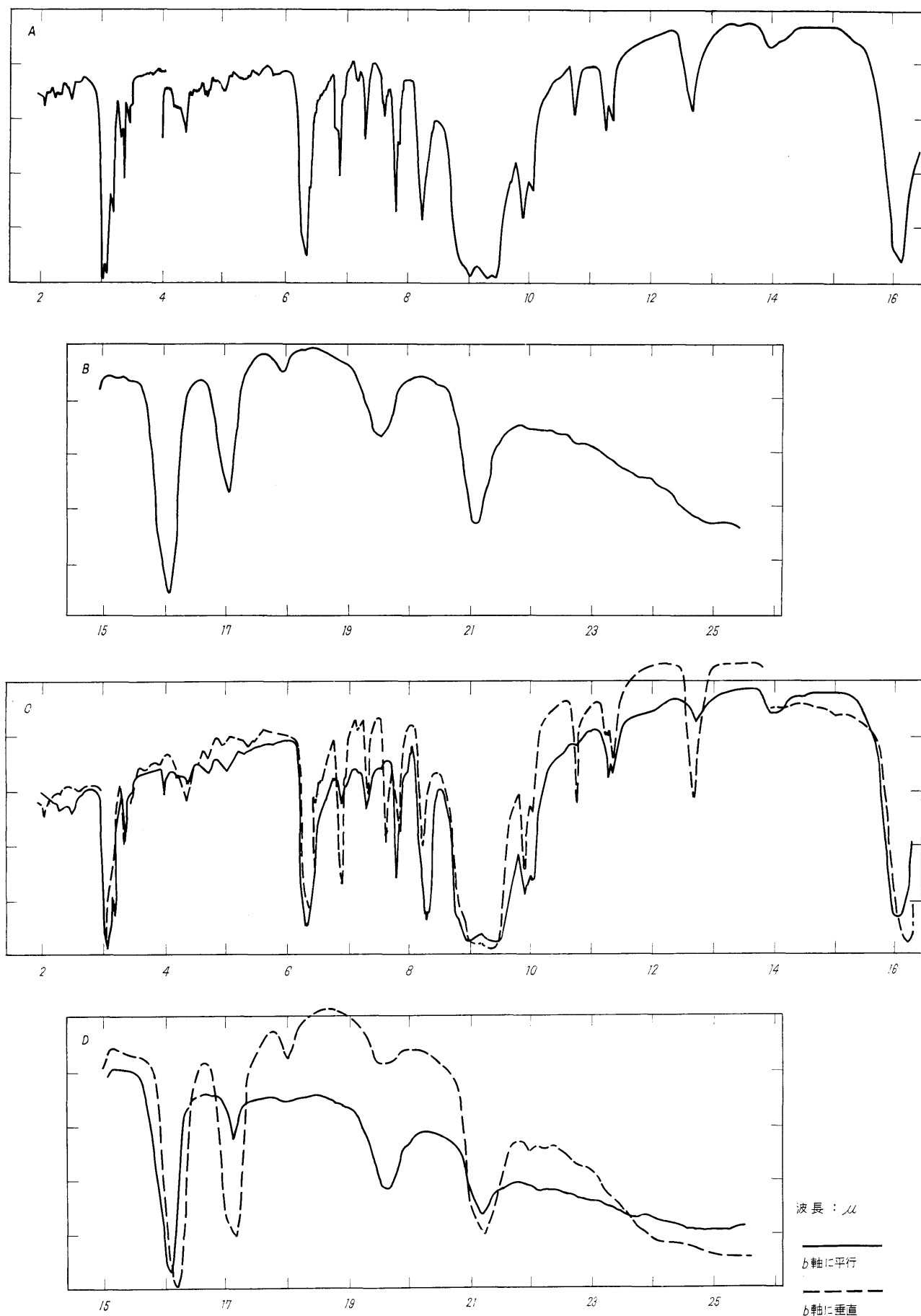
最近、赤外顕微鏡を使用することによって微細単結晶（日立赤外顕微鏡 IM-2P では $240 \times 1,080 \mu$ ）や繊維状物質の赤外二色性の測定が可能になったことは特筆すべきで、可視部、紫外部の二色性とともに分子構造の研究、スペクトルの帰属、あるいは結晶中の分子、イオンの配向決定にきわめて重要な役割を果たしている。

赤外顕微鏡の場合は収斂光線を使用するので倍率をあげるため

*東北大学理学部化学教室 **大阪大学理学部化学教室

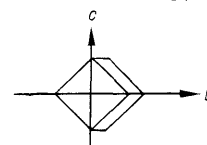
に収斂角を大きくする必要にせまられ、そのために他の方向の偏光成分が多く混入してくるおそれがあり、したがって、赤外顕微鏡を使用しない直接法にくらべて二色性比が小さくなったり、また、他の方向に偏光した吸収が混入してくることがあることは注意しなければならない。また、格子形分光器に赤外顕微鏡を据え付けた場合には回折格子の性質上 Rayleigh wave length におけるエネルギーの急変、また、double anomaly による同様の現象—— grating anomaly —— が起こり、あたかも吸収のような形を示すので、スペクトル測定上この grating anomaly を起こさないように偏光板の位置をきめることが必要である。以下に紹介するのは日立赤外分光光度計 EPI-2G ($2 \sim 25 \mu$ まで連続測定可能) および日立赤外顕微鏡 IM-2P を用いて測定した結果およびその考察の一部である。顕微鏡については本ニュース Vol. 2, p. 35, p. 55 (1959) に記載されているので省略する。

第 1 図 は $\text{trans-}[\text{CoCl}_2\text{en}_2]\text{ClO}_4$ (en=エチレンジアミン, $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$) の単結晶の自然光および偏光による赤外線



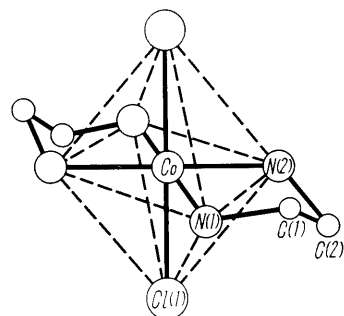
第1図 赤外顕微鏡による $\text{trans-[CoCl}_2\text{en}_2\text{]ClO}_4$ 単結晶の吸収スペクトル (波長: μ)

A, B, 自然光による測定; C, D, 偏光による測定。— b 軸に平行; --- b 軸に垂直

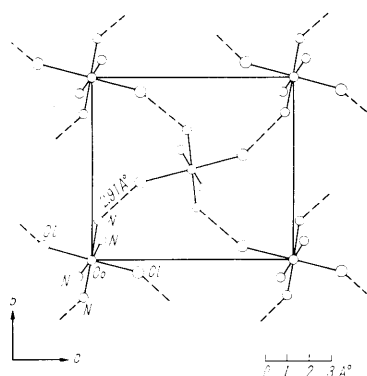


吸収スペクトルである。この場合、b 軸に平行な偏光として偏光器を 225°, 垂直な偏光として 315° を選んだ。これは 0°, 90°, 180° および 270° で grating anomaly が最大になり、しかも 0°, 180° では正に、90°, 270° では負に最大となる。このためちょうどこれを相殺する角度 225° (その他に 45°, 135° および 315° などがある) を選び、これと b 軸が一致するようにした。この操作によって試料を入れないいわゆる back ground には grating anomaly が全然みられなかった。

$trans-[CoCl_2en_2]ClO_4$ の X 線解析は行なわれていないが、紫外二色性の測定¹⁾から、X 線解析のすで行なわれた $trans-[CoCl_2en_2]Cl \cdot HCl \cdot 2H_2O$ ²⁾ とほとんど同じ結晶構造をもつものと推定されている。 $trans-[CoCl_2en_2]^+$ は結晶中では第 2 図のような構造をもち、結晶中での配列状態は第 3 図に示すとおりである。したがって、b 軸に平行な偏光で黄緑色にみえるのは、この方向に



第 2 図 $trans-[CoCl_2en_2]^+$ の構造



第 3 図 (100) 面上での $trans-[CoCl_2en_2]^+$ の単層の投影図

Co と N の面があり、これに垂直な偏光 (c 軸に平行な偏光) で青色にみえるのは、この方向に Cl-Co-Cl が含まれていることを示す、ただし、図からも明らかなように、錯基と結合軸との傾きもかなりあるために、この議論はきわめて定性的である。

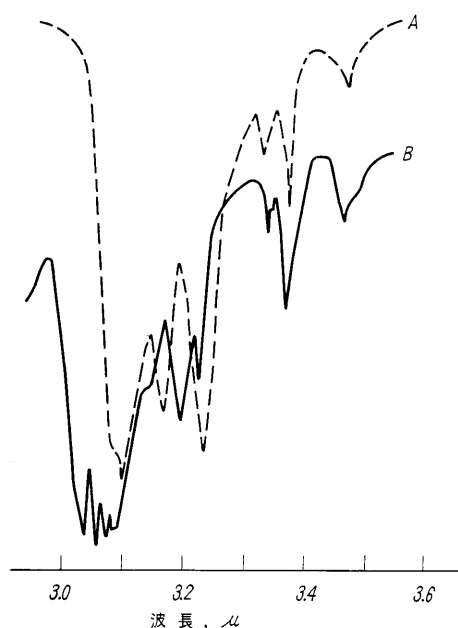
以上の事からを参考にしてスペクトルを検討してみると、岩塩ブリズム領域ではそれほど著しい二色性はみとめられないが、臭化カリウムブリズム領域ではかなり顕著にあらわれる。これは、岩塩ブリズム領域では主として配位子の $-NH_2$ 基や $-CH_2$ 基の振動が多く、NH や CH の方向は測定した偏光の方向と一致していないことに起因していると考えられる。しかし、いくつかの吸収帯、たとえば 6.9μ 付近の CH_2 はさみ振動は c 軸に強く b 軸に

弱い吸収帯をもつが、実際にゴーシェの形で模型を組んでみるとこの $-CH_2$ はさみ振動のベクトルのむきは c 軸にかなり近い。 $-NH_2$ 基があまり強い二色性を示さないことも同じような考察によって理解できる。また、 10.5μ 付近の弱い吸収帯の二色性が非常に強いが、これは ClO_4^- のラマン活性の吸収であり、結晶中でのひずみによる空間対称の低下で赤外活性になったものであるが、そのひずみ、いいかえれば結晶中での ClO_4^- に対する周囲の場がかなり規則正しいといえる。

他方、臭化カリウムブリズム領域には、われわれ構造論を研究する者にとって興味のある金属イオンと配位子間の骨格振動による吸収が存在する。系が複雑なため簡単に帰属はできないが、今までの研究から 17.2 , 19.6 , 21.2μ 付近の 3 つの吸収はいずれも金属イオン-配位子 (Co-N) の振動の成分を多く含むものといわれている。二色性の測定から推定すると 19.6μ 付近の吸収が最も Co-N の伸縮振動の成分を多く含むものと思われる。何故なら、ほかの 2 つはいずれも Cl-Co-Cl 方向であって Co-N 方向とは垂直である。もちろん、ほかの 2 つも Co-N の振動を含むが、主として変角振動形であり、 $-N-C-C-$ 変角振動と couple しているものと考えられ、ゴーシェ形のエチレンジアミン基の変角のベクトルを考えると Cl-Co-Cl 成分の強いことがよく理解できる。これは塩素イオンを臭素イオンに変えた場合についてもまったく同じ様子を示し、紫外二色性や X 線解析ともよい一致を示す。

このように赤外顕微鏡を用いる方法は小さい単結晶しかつくることのできない金属錯化合物の赤外二色性の研究には最良の方法で、これにより複雑な振動系の帰属をすることがかなり容易になる可能性がある。

この研究に用いた赤外分光光度計 EPI-2G の特色の一つは分解



A ブリズム形分光器使用 (IRDC カード 2002 より)
B EPI-2G 使用

第 4 図 $trans-[CoCl_2en_2]ClO_4$ の NH, CH 伸縮振動スペクトル

能のよいことである。このため、結合振動、倍振動などの分離がよい。第4図は $\text{trans-}[\text{CoCl}_2\text{en}_2]\text{ClO}_4$ のスペクトルでBがEPI-2Gを用いて測定したスペクトルである。 $-\text{NH}$ 伸縮振動がよく分裂しているのがわかる。同様なことが $[\text{Co}(\text{CN})_4\text{en}]^-$ のスペクトルにおける CN^- の吸収にもみられる。この方面の研究に用いる赤外分光光度計に高分解能が要求されているのも首肯できるであろう。

本研究の試料調製ならびに赤外線吸収スペクトルの測定は佐藤

允美、庄司光男両氏の努力に負うところが大きい。ここに記して感謝の意を表する。

文 献

- 1) S. Yamada, A. Nakahara, Y. Shimura and R. Tsuchida, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **28** 222 (1955).
- 2) A. Nakahara, Y. Saito and H. Kuroya, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **25** 331 (1952).

電子顕微鏡用自動露出計

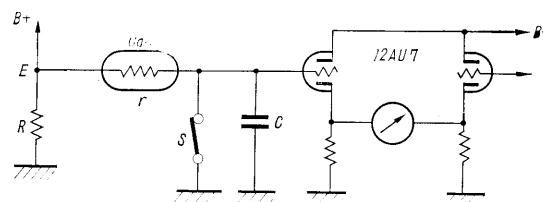
*赤堀 宏 *窪添守起 **片桐信次郎 **小 笹 進

電子顕微鏡写真撮影において、常に適正露出を与えるということは言うはやすくして行ないがたいことである。すなわち、電子顕微鏡の特長である広範囲な倍率変換と収束レンズによる大幅な明るさの調節は、われわれが観察している蛍光板上の映像を目まぐるしく変化させることになり、人間の勘もついまどわされざるを得なくなる。電子顕微鏡写真の撮影に長年の経験をもつ人でも決して勘のみでは一様な露出は行なえず、われわれは露出の過不足を後の現像処理によって調節し、ある程度黒化度をそろえているに過ぎないのである。乾板を使用した一枚撮りの場合はまだ写真処理による補正も可能であるが、ロールフィルムなどによる連続撮影の場合は露出ムラがあつてはもはや救いがたい。

最近の電子顕微鏡は一日の撮影能力が増大してきたばかりでなく、ロールフィルムの使用、シネ撮影など応用範囲が拡大され、写真処理はなかば自動化されるべきときにきている。もちろん写真処理は適正露出された乳剤を適正現像処理を行なうべきものでこれによって始めて正調な美しい写真が得られるのであるからいかに最初の適正露出が重要であるかがうなずけよう。

われわれはこれに対処してHU-11A形電子顕微鏡に完全自動露出計を標準品として組み込み、だれでも気軽に適正露出を得られるようにした。以下新構想による完全自動露出計について簡単な解説を試みよう。

露出計として考えられるのは蛍光板上の明るさを光電池、光電子増倍管などで検知する方法、終像付近の電子流密度をファラデーケージなどで測定する方法がある。われわれは両者の中間をとり特別に作られた蛍光板とCdSを電子線通路の一部に設置し、電子流密度の変化を蛍光板の発光変化に替えてこの光によりCdSを照射し、CdSの電気抵抗変化に替えてこれを増幅し、メータまたはオートタイマを働かせるようにした。第5図はその基本回路である。



第5図 基本回路図

第5図においてSはマイクロスイッチで通常は閉じているがシャッターのレバーと連動し、露出中は開くようになっている。今Sを開くとコンデンサCにEなる電源より供給された電流で充電がはじまる。Cの充電電圧をVとし、充電時間をtとすると

$$V = E \left(1 - e^{-\frac{t}{rc}} \right) \dots \dots \dots (1)$$

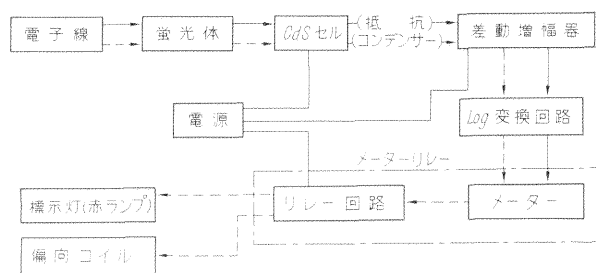
なる関係がある。tについて解くと

$$t = rc \log \left(1 - \frac{V}{E} \right) \dots \dots \dots (2)$$

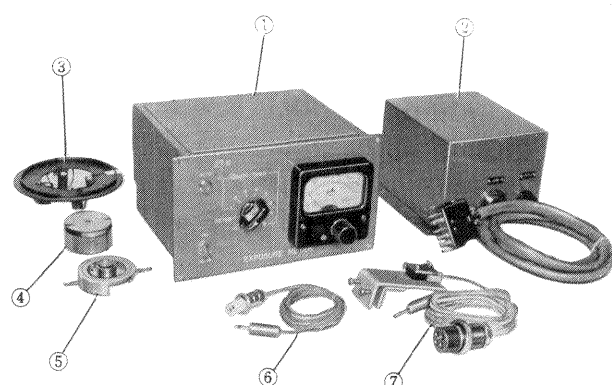
ここにおいて $V = V_0$ でメータリレーが働くように設定し、しかも $V_0/E \ll 1$ であるようにすれば

$$t = \frac{rcV_0}{E} \dots \dots \dots (3)$$

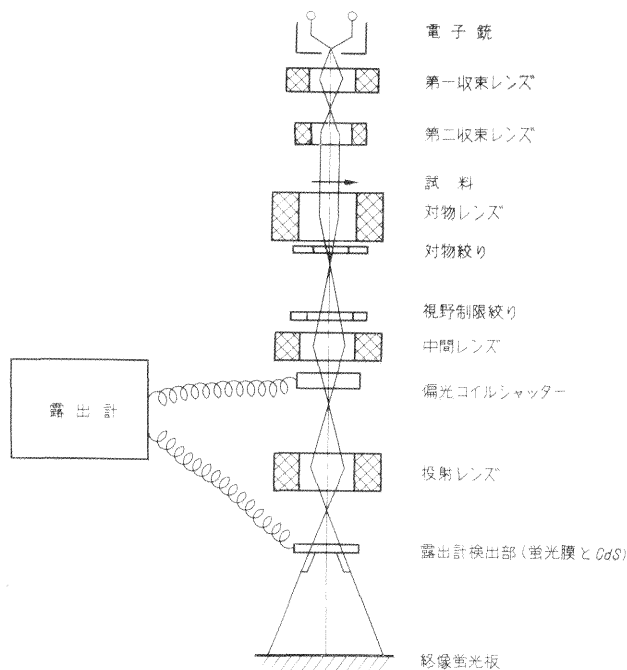
となる。rはCdSの抵抗値で光（すなわち電子流密度）の強弱に反比例して変化するから、C/Eを定めれば電子線密度に反比例してtが変化する。このtが露出時間であり、C/Eを写真乳剤の電子線に対する感光度にしたがって定めれば常に一定の露出が得られる。われわれはC/Eを8段階に選べいかなる感光材料にも適応できるようにした。また、この露出計は充電電圧 V_0 によってオートタイマーまたは、オートシャッターを働かせるようにしてある。第6図はそのブロックダイアグラムで、充電電圧 V_0 でメータリレーが働き、リレー回路が電磁シャッターの偏向コイルに電流を流して電子線を振らせると同時に、露出済の標示灯を点灯させる仕組である。第7図はHU-11Aに設置した場合の関係位置を示す。第8図は露出計の構成部品、第9図はHU-11Aに取り



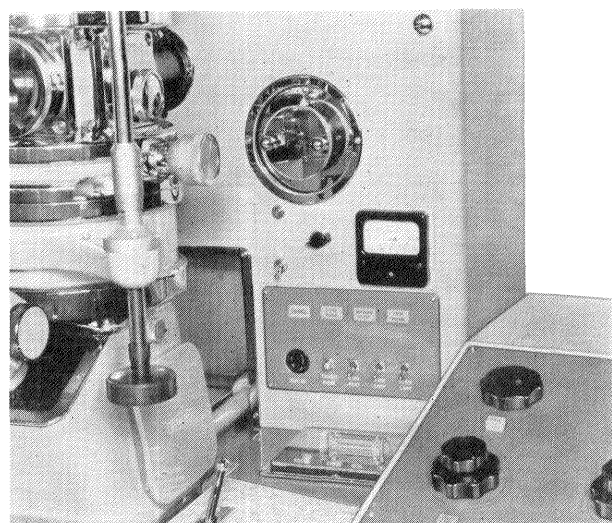
第6図 露出計原理説明図



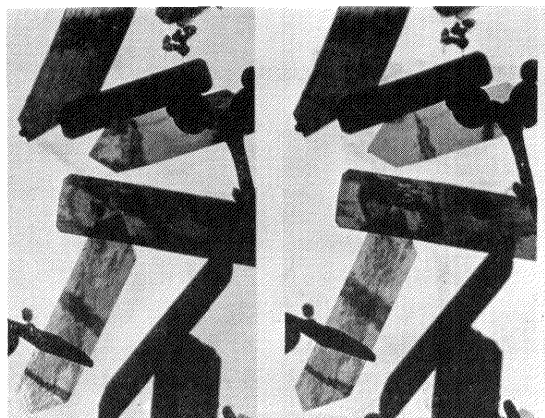
第8図 露出計構成品



第7図 露出計取付説明図

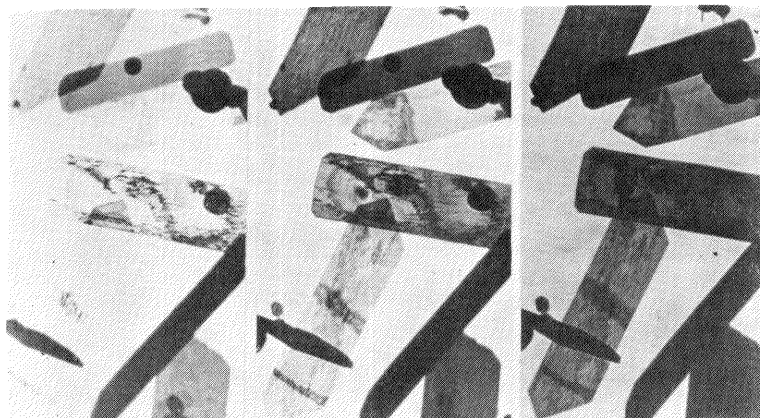


第9図 露出計取付状態



左 電子流密度 $3 \times 10^{-11} \text{ A/cm}^2$
右 電子流密度 $6 \times 10^{-12} \text{ A/cm}^2$
タイマーノッチを No. 5 に設定し電子流密度を大幅に変化させた場合で露出はほぼ一様である

第10図



電子流密度を $2.5 \times 10^{-11} \text{ A/cm}^2$ に保持したままタイマーノッチにより露出時間を変化した例

左 ノッチ No. 1 露出過度
中 ノッチ No. 3 適正露出
右 ノッチ No. 7 露出不足

第11図

付けた状態を示す。この露出計の性能を示す例として、 C/E を最適露出になるように定めて明るさ（電子流密度）を大幅に変えた場合（第10図）、電子流密度を一定に保ったまま C/E （すなわち露出時間）を変えた場合（第11図）を示す。

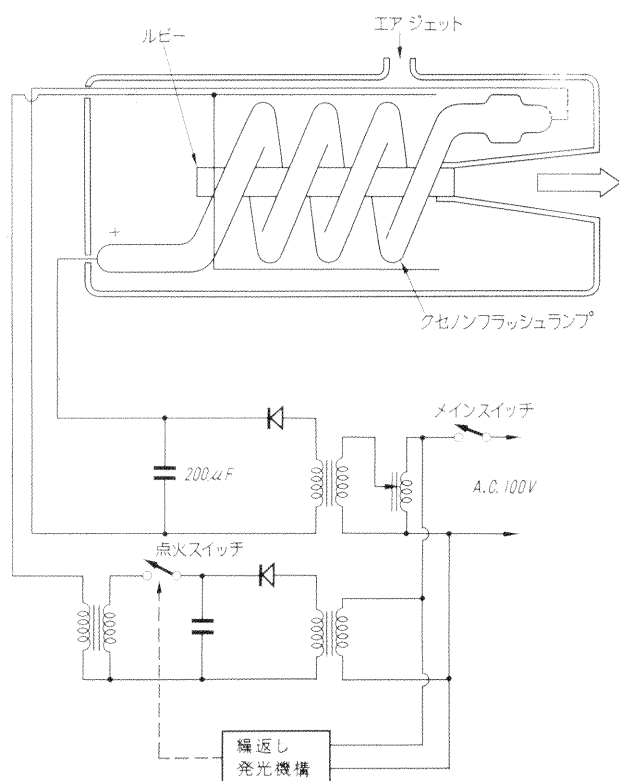
以上は H U-11 A に組み込んだ場合について述べたが、H S-7

の場合にも特別付属装置として使用できるようにしてある。H S-7 の場合は偏向コイルのシャッターを取り付ける場所がないので、完全自動シャッターとしては使用できないが、ランプ指示またはメーター指示による半自動タイマーとして使用することができ、実用上はなんらさしつかえない。

日立レーザーについて

*青木 哲

レーザー (LASER) は、Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation の頭文字を綴ったものである。これからわかるように、レーザーから出る光は誘導放射の現象を利用しているので電波と同じような位相のそろった波、すなわち Coherent な光が得られる。これは従来の光源とは全く異なっている点である。また広がりきわめて小さな平行光束で、単色性がきわめて良好かつエネルギーが大きい。このような光源の用途はきわめて広範なものといわれており、この需要にこたえるべく当社ではルビーレーザーを試作したので紹介する。試作中のこの製品の性能は次のとおりです。装置の概略を第12図に示す。



第12図 装置の概略

仕様

ヘッド

ルビーの形状: $6.4\text{mm}\phi \times 51\text{mm}l$

端面仕上: 平面度 $\lambda/10$ 平行度 5秒以内

99% 反射率の多層膜蒸着

クセノン・フラッシュ・ランプ

スパイラル状 2,000 W・sec

*日立製作所 那珂工場

電源

主コンデンサ: 5 kV 200 μF

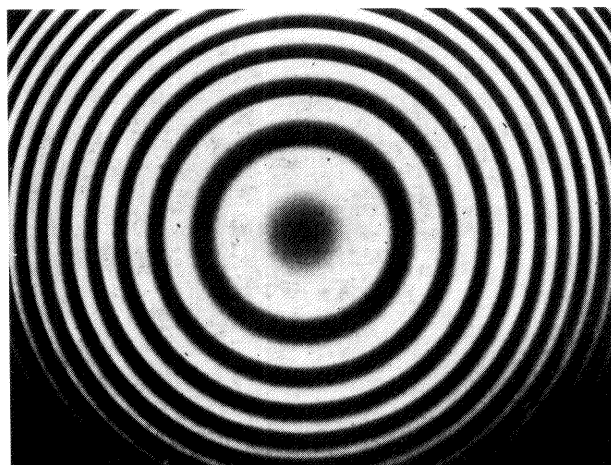
充電電圧および充電時間: 0 ~ 5 kV 15秒

特長

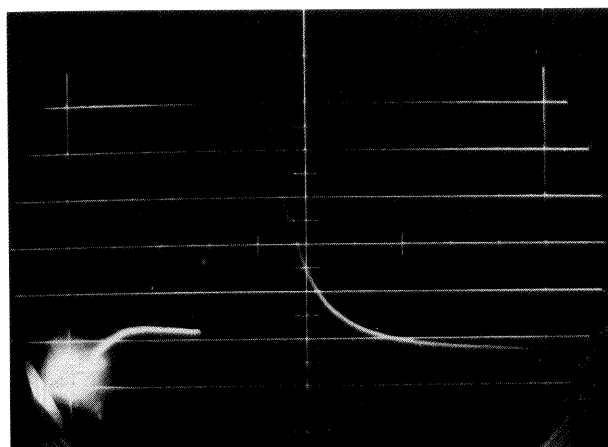
1. エア・ジェットによりクセノン・フラッシュ・ランプおよびルビーの温度上昇を押さえられるよう考慮してある。
2. 15~60秒間隔で自動繰り返し発光が可能である。
3. 電源には危険防止のための警告装置が備えてある。
4. カメラのシャッターと連動した発光が可能である。

撮影例

レーザー光のファブリ・ペロー干渉計によるスペクトル写真を第13図に示す。また発振波形をシンクロスコープで観測した写真を第14図に示す。



第13図 レーザー光のファブリペロー干渉計によるスペクトル



第14図 レーザー光の発振波形

HU-11 形 電子顕微鏡の電源装置について

*内 海 由 春

§ 1. 緒 言

フィラメントから放出される初速度電流 I_{th} は

$$I_{th} = S A_o T^2 \varepsilon^{-E_H/E_T} \dots\dots\dots(1)$$

で表わされる。ここで

- S : フィラメントの面積, m^2
- A_o : ダッシュマン定数
- T : 温度 $^{\circ}K$
- E_T : 温度の eV 換算値, $T/11600$
- E_H : 仕事函数, eV

である。この初速度電流の電子のエネルギーは一つの分布を示しておりマックスウェル-ボルツマン分布として知られている。今、数値例として $2,700^{\circ}K$ に熱せられたタングステンフィラメントについて 1 eV 以上のエネルギーを有する電子の数と全体との比をとると、(1) 式に関連して

$$I/I_{th} = \varepsilon^{-(11,600 \times 1)/2,700} = e^{-4.28} = 0.014 \dots\dots\dots(2)$$

と求められる。すなわち 1 eV を超える電子の数は全体の 1.4% となる。

初速度電流のエネルギーに比し十分高いエネルギーを与える電圧で加速する場合、初速度エネルギー分布はほとんど無視できる。最近の高性能電子顕微鏡にあつては電子線のエネルギーは極力一定であることが望ましく、たとえば $50 \sim 100\text{ kV}$ の加速電圧に対して 1 V 以下の変動に押さえる必要があり、これは初速度分布が問題となる値である。換言すると、タングステンフィラメントから放出される電子の初速度エネルギー分布が問題となるほど、電子顕微鏡の性能は追いつめられており、それに伴った高安定加速電源のみならず、磁界レンズの高安定電流電源が必要となつてきている。

他方電子顕微鏡の加速電圧とレンズ電流の安定度は分解能に対し次式により関連づけられており、所要安定度のめやすが得られる。

$$\delta c = Cc : \alpha \sqrt{\left(\frac{\Delta E}{E}\right)^2 + \left(2 \frac{\Delta I}{I}\right)^2} \ll \delta \dots\dots\dots(3)$$

ここで δc : 錯乱円の半径 E : 加速電圧 ΔE はその変化分

Cc : 色収差係数 I : 対物レンズ電流 ΔI はその変化分

α : 電子線の対物レンズに対する入射角

今、実際の数値例として、 $Cc \approx 1 \sim 2\text{ mm}$, $\alpha = 1 \times 10^{-2}$ ラジアン、期待する分解能 (δ) として $2\text{ \AA}$ をとるならば、

$$\left(\frac{\Delta E}{E}\right)^2 + \left(2 \frac{\Delta I}{I}\right)^2 \ll \{(1 \sim 2) \times 10^{-5}\}^2 \dots\dots\dots(4)$$

したがって

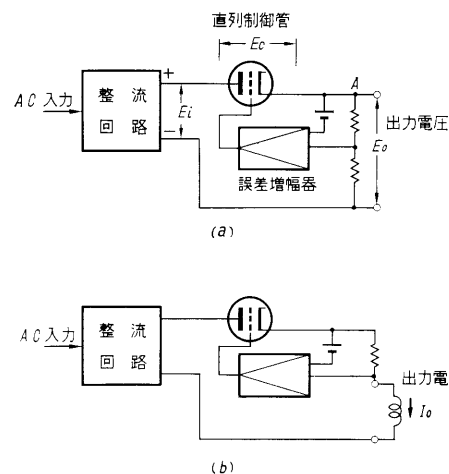
$$\Delta E/E \ll (0.7 \sim 1.4) \times 10^{-5} \dots\dots\dots(5)$$

$$\Delta I/I \ll (0.35 \sim 0.7) \times 10^{-5} \dots\dots\dots(6)$$

となる。

§ 2. 直列制御形安定回路と安定化率

HU-11A 形電子顕微鏡の加速電源、レンズ電源とも、直列制御形安定回路を用いている。第15図は原理図である。図で出力安定



第 15 図 直列制御形安定回路

電圧 E_o は

$$E_o = E_i - E_c \dots\dots\dots(7)$$

ここで E_i は整流器出力電圧、 E_c は制御管電圧であつて E_i の変動に対して E_o を一定に保つよう E_c が変化する、加速電源では E_i は約 $65\text{ kV} \sim 115\text{ kV}$, E_c は約 15 kV で E_o が $50\text{ kV} \sim 100\text{ kV}$ に保たれる。この場合接地点は A 点であつて、したがつて出力電圧は接地に対して負となる。

レンズ電源は定電流回路であつて、第 15 図 (a) の検出部分が (b) のようになるのみである。ただし制御管電圧 E_c は $100\text{ V} \sim 600\text{ V}$ 程度の範囲内にある。

第15図のような安定回路の特性のよさを示す値の一つとして、安定化率 S を用いる。 S の定義は

$$S = \frac{\Delta E_o}{E_o} \bigg/ \frac{\Delta E_i}{E_i} \dots\dots\dots(8)$$

または

$$= \frac{\Delta I_o}{I_o} \bigg/ \frac{\Delta E_i}{E_i} \dots\dots\dots(9)$$

ここで E_o , I_o は出力電圧、電流、 E_i は入力電圧、 Δ はその変化分を示す。したがつて、 S は入力および出力の変化の割合の比であつて、 S の値が小なるほど入力変動の影響を受けないことを示す。たとえば入力変動 5% に対し、出力を 1×10^{-5} の安定度 ($= \Delta E_o/E_o$, $\Delta I_o/I_o$) に保つに要する安定化率 $S = (1 \times 10^{-5}) / (5 \times 10^{-2}) = 2 \times 10^{-4}$ ということになる。

しかし安定化率は単に帰還形安定回路の一巡利得が大ききだけでは小とならず、次のような要素にわけられる。

出力安定度 = 入力変動 / 一巡利得による改善率

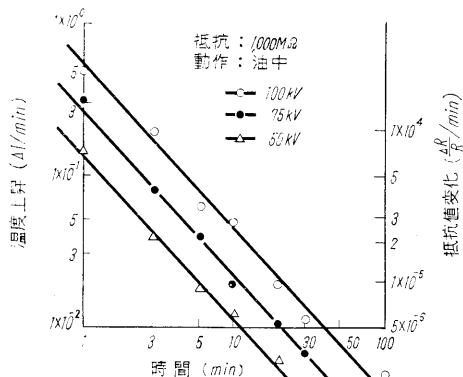
+ 基準電圧、基準抵抗の安定度

+ 増幅器変動 / 基準電圧 $\dots\dots\dots(10)$

(10)式右辺第1項は、増幅回路の利得に関係した改善率を十分大とすることにより、入力変動の影響を最小にし、さらに第2項、第3項を小とするように回路方式などの工夫が必要となる。

§ 3. HU-11A 電子顕微鏡電源の構成

HU-11A 電子顕微鏡電源では入力変動が $\pm 2\%$ 以下のとき、(10)式で示した右辺第1項が無視でき、第2項、第3項によって安定度が決まるよう設計されている。高压電源では、基準電圧に積層乾電池を用い、安定な差動増幅器を用いてドリフトを軽減し、高压安定度はほとんど、高压基準抵抗の安定性に依存している。



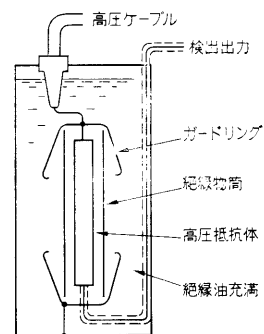
第16図 基準抵抗の温度上昇率と経過時間との関係

第16図は基準抵抗の温度上昇率および抵抗値変化率（高压出力の変化に対応する）と電圧印加後の経過時間との関係の実測値である。すなわち 50 kV、15 kV および 100 kV のとき 1×10^{-5} /分の安定度に達する所要時間はそれぞれ 5、10 および 20 分であって、その後はさらに安定になる。

他方絶縁油中で高压基準抵抗を使用した場合、油の流動による微小な雑音電流が基準抵抗回路へ流入し、出力のゆらぎを生ずることが、実験の結果わかっている。これを除くため基準抵抗のみを整流回路などと別の油槽に納め、適切なガードリングと絶縁管の併用により、変動を軽減することに成功している。第17図は高压基準抵抗の構成図である。

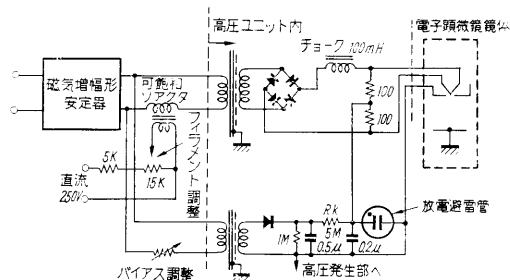
レンズ電流安定回路では、増幅器利得を十分大として(10)式右辺第1項の変動を十分小とし、電流検出用基準抵抗には安定なマンガニン抵抗を、増幅器は高压同様差動増幅器を用いている。レンズ電流安定回路と高压安定回路は、前者が電流帰還、後者が電圧帰還方式であることのほかは原理的には電圧、電流の大小による差違のみである。

HU-11A 電子顕微鏡電源のさらに一つの特長は、電子銃電源



第17図 高压基準抵抗の構成

の構成である。フィラメントはビーム電流のリップル成分を最小にするため直流点火を行なっている。また電子線の速度が一定であるためには、フィラメントの接地（この場合鏡体）に対する電位が安定でなければならない。通常用いられるウェネルト電極に対するバイアス電圧は自己バイアス方式によるが、この場合フィラメント電圧などの変化に伴い、フィラメント電位が変化してビーム電流を一定とする働きをする。他方固定バイアスによりウェネルト電圧を与えると、加速電圧の切り替えに伴って、ビーム電流値が大幅に変化してしまう⁽³⁾。この電源では、安定化した直流によるフィラメント電源と、最小限の固定自己バイアス抵抗および、変化可能な安定化した固定バイアス電圧の組み合わせにより、きわめてよい結果が得られている。第18図は電子銃電源の回路である。



第18図 電子銃電源回路

参考文献

- (1) Y. UTSUMI 他：HITACHI REVIEW Vol. 11, No. 3 p 20, 1962
- (2) 内海 他：日立評論 Vol. 44, No. 12, p 102, 1962
- (3) C. MUNAKATA 他：J. Electronmicroscopy Vol. 11, No. 1 1962

株式会社 日立製作所

本社

(新丸ビル) 東京都千代田区丸の内1丁目8番地
(第3大手町ビル) 東京都千代田区大手町2丁目8番地
(新大手町ビル) 東京都千代田区大手町2丁目4番地

営業所 東京、大阪、福岡、名古屋、札幌、仙台、富山、広島、高松

電話

東京(212) 1111 (大代)
東京(270) 2111 (大代)
東京(211) 1411 (大代)

電信略号

トウキョウ」ヒ タ チ
トウキョウ」ヒ タ チ
トウキョウ」ヒ タ チ

日立産業株式会社

本社 東京都千代田区神田司町1丁目17番地(楠本ビル)

電話東京(201) 8661 (代), 1601

電信略号 トウキョウ」ニツセイサンギョウ