

# ガスによる赤外線吸収特性

豊田工場第一設計課 河 栗 清 好  
同 上 渡 辺 敦 夫

## Absorption Laws for Gases in Infra-red Region

Kiyoyoshi Kawakuri, Atsuo Watanabe  
(First Design Sect., Toyoda Works)

### Synopsis

The non-dispersive Infra-red Analyzer is one of the application of infra-red absorption spectra to the analysis of mixtures of chemical compounds. Some of Gases do not obey Beer's law of absorption due to pressure broadening. A discussion is given of the influence for the infra-red analyzer by pressure broadening.

### I. ま え が き

近年プロセスアナライザとして赤外線ガス分析計が非常な勢いで普及してきている。これは赤外線ガス分析計がプロセスアナライザとしてすぐれた特長を持つと同時に、広い適応性を持っているためである。赤外線分析計が普及し広範囲の分野に使用されだすと、各方面でより有効な成果を上げるべく種々検討が加えられてきている。そして使用に際してはいろいろ注意しなくてはならない問題があることが指摘されている。このような問題はだいたい、その測定原理から発生している問題であるので、ここではガスによる赤外線吸収について検討を加え、さらに、そこから発生する赤外線分析計に及ぼす影響について検討してみたい。

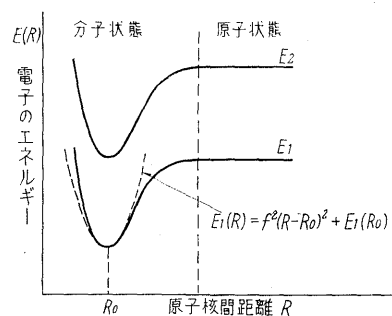
### II. ガスによる赤外線吸収スペクトルの微細構造

ガスによる赤外線吸収スペクトルは非常に複雑で一般的な取扱いができないが、二原子分子の場合は割合簡単でしかもその特長をつかまえられるので、ここでは二原子分子の場合をとり上げて考察を進めて行きたい。

赤外線が分子によって吸収されるのは赤外線としての放射エネルギーが分子の運動エネルギーに変わることによって起こる。したがって吸収される赤外線の波長は分子の内部エネルギーと密接な関係を持ってくる。ここでまず二原子分子の内部エネルギーを求めてみる。二原子分子は二つの原子が電子を介して結ばれており、電子はその二つの原子核に対して種々のエネルギー準位をとる。この電子のエネルギー準位  $E_n$  は原子核間の距離  $R$  を変数として決められる。この電子のエネルギー準

位  $E_n(R)$  がどのように変わるかは次の考察からだいたいの様子を知ることができる。

まず分子が平衡状態にあるとき原子核間距離は一定の間隔  $R_0$  をとる。この分子が平衡状態より原子核間距離が小さくなると原子核同志は反撥される。ということは結合に関係している電子のエネルギーは増大される。また原子核間の距離が増大する時は引き寄せる力が働きやはり電子のエネルギーは増大する。この様子を図で示せば第1図のようになる。このように電子のエネルギーは原子を結合させると同時に原子核の運動をも規制している。



第1図 原子相互作用曲線

Fig. 1. Interaction curve of atoms

このようなポテンシャルでの分子のエネルギーは次の式で与えられる。

$$H = \frac{M^2}{mR} + \frac{1}{2} m \left( \frac{dR}{dt} \right)^2 + E_1(R) \quad \dots\dots\dots(1)$$

$H$ : 分子のエネルギー

$M$ : 原子核の角運動量

$m$ : 換算質量 [ $m = (m_1 m_2 / m_1 + m_2)$ ,  $m_1, m_2$  は二つの原子核の質量]

$E_1$ : 電子のエネルギー

式(1)で与えられる分子の全エネルギーは回転のエネルギーと振動のエネルギーに分けられる。

回転のエネルギーは

$$H_{rot} = \frac{M^2}{2mR^2} = \frac{M^2}{2A} \quad \dots\dots\dots(2)$$

$A$ : 分子の慣性モーメント

振動のエネルギーは

$$H_{vib} = \frac{1}{2}m\left(\frac{dR}{dt}\right)^2 + E_1(R) \quad \dots\dots\dots(3)$$

である。分子が振動しているため原子核間距離  $R$  は変化しており、厳密に言えば分子の慣性モーメントは一定ではないが、近似的に一定とみなされる。したがって回転のエネルギーは角運動量の2乗だけによる。 $M^2$  は次の式で与えられる。

$$M^2 = \frac{h^2}{4\pi^2}l(l+1) \quad l=1, 2, 3, 4, \dots\dots\dots(4)$$

回転のエネルギーは次のように表わされる。

$$H_{rot} = \frac{h^2}{8\pi^2A}l(l+1) \quad l=1, 2, 3, \dots\dots\dots(5)$$

式(3)で示される振動のエネルギーは位置のエネルギーの役目をする電子のエネルギーを含んでいる。このエネルギーは第1図で示されるように  $R$  の関数として示され、その零点付近では  $R$  の二次関数で近似される。この場合式(3)の振動は調和振動子の振動となる。したがって振動のエネルギーの取り得る値は次の式で与えられる。

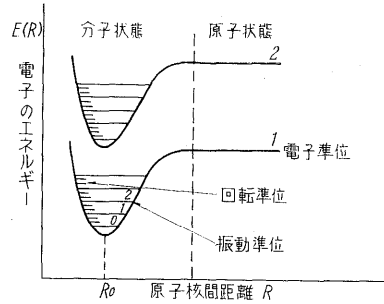
$$H_{vib} = \left(n + \frac{1}{2}\right)h\nu \quad n=1, 2, 3, \dots\dots\dots(6)$$

二原子分子の内部エネルギーの状態はまず二つの原子核のまわりに電子が軌道を取り、それぞれ準位を持つ。この電子準位は分子の結合のため原子状態の準位より下がってきて最小になるところで原子核間距離は安定する。この電子のエネルギーにより結合されている原子核は振動および回転の運動を起し、その場合取るエネルギー準位は式(5)および(6)で与えられる。したがって二原子分子のエネルギー準位は概略第2図に示すようになる。

もしも分子の内部エネルギーが変わり  $\Delta E$  だけ少なくなったとすると、そこから式(7)で与えられる振動数の光を出す。

$$\nu = \frac{\Delta E}{h} \quad \dots\dots\dots(7)$$

また逆に振動数  $\nu$  なる光を吸収すれば内部エネルギーは  $\Delta E$  だけ増加する。したがって二原子分子においても



第2図 二原子分子のエネルギー準位

Fig. 2. Energy levels of diatomic molecule

内部エネルギーの変化に対応して多数のスペクトル線がみられる。しかしここでみられるエネルギー準位の間で遷移が全面的に行なわれるわけではなく、遷移を支配する選択規則があって、これにしたがう遷移だけが許される。振動エネルギー準位が遷移するのは

$$\Delta n = \pm 1 \quad \dots\dots\dots(8)$$

の場合である。 $\Delta n$  は振動エネルギー準位が遷移する前とあとの  $n$  の違いである。また回転のエネルギー準位が遷移するのは

$$\Delta l = \pm 1 \quad \dots\dots\dots(9)$$

の場合である。この選択規則にしたがって分子のエネルギーが変わるとき、この分子によって吸収される光の振動数は

$$\nu_i = \nu - \frac{h}{8\pi^2A} \cdot 2l \quad \dots\dots\dots(10)$$

である。ここに示される式の中に含まれる  $l$  はもちろん量子数で  $1, 2, 3, \dots$  と与えられるが、それぞれのエネルギー準位のうちの準位のものが多いかということはその時の温度で決まってくる。

回転量子数  $l$  を持つ分子の数  $n_l$  は分子の総数  $N$  として次のように表わされる。

$$n_l = N \frac{\omega_l e^{-\epsilon_l/kT}}{\sum_l \omega_l e^{-\epsilon_l/kT}} \quad \dots\dots\dots(11)$$

ただし 
$$\epsilon_l = \frac{h^2}{8\pi^2A}l(l+1)$$

$$\omega_l = 2l + 1$$

であるから式(11)は次のようになる

$$n_l = N \frac{(2l+1)\exp(-l(l+1)h^2/8\pi^2AkT)}{\sum_l (2l+1)\exp(-l(l+1)h^2/8\pi^2AkT)} \quad \dots\dots\dots(11')$$

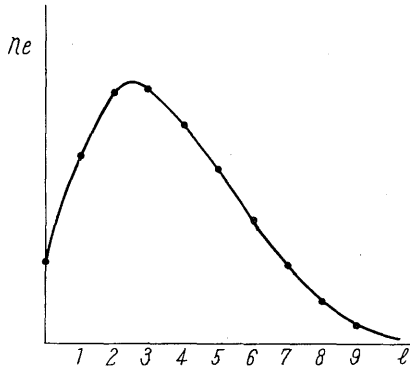
$h^2/8\pi^2Ak$  を  $\theta$  と置き  $T \gg \theta$  とすれば式(11')は次のようになる。

$$n_l = N \frac{\theta}{T} (2l+1) e^{-l(l+1)\theta/T} \quad \dots\dots\dots(12)$$

$l$  を連続変数と考えれば

$$2l+1 = \sqrt{\frac{2\tau}{\theta}} \dots\dots\dots(13)$$

のとき  $n_l$  は最大となり  $n_l$  は第3図のように分布する。



第3図 回転準位の分布

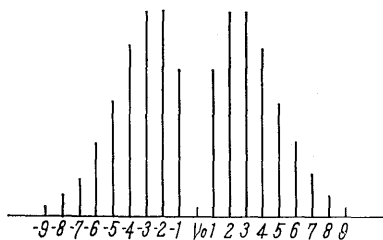
Fig. 3. Distribution of rotation energy level

分子のエネルギー準位は初期状態で式(12)のように分布するので式(10)で示されるスペクトルもその強さが回転量子数が変わるにしたがって変わってくる。スペクトルの吸収の強さは吸収の起こる回転量子数での分子の数  $n_l$  に比例するのでスペクトルは第4図に示すようになる。

二原子分子の吸収スペクトルを分解能の高い分光器で測定すれば第4図のような微細構造が観察される。普通の分光器ではそこまで高い分解能は得られず観察されるスペクトルはその包絡線のような形になる。

### III. 赤外線吸収スペクトルの幅

二原子分子の吸収スペクトルについてその微細構造を調べてきたが、それはそれぞれの現象を近似したり、また他からなんの影響をも受けずとして求めてきた。したがって第4図のスペクトル線は理想的な状態において観察されるもので、実際は吸収スペクトルは線ではなくある幅を持つ。この幅は実際の分子が計算してきたような理想的な分子でないこと、および分子から放射する時、放射場の反作用力が粒子の運動を変え、放出する放射を



第4図 吸収スペクトルの微細構造

Fig. 4. Fine structure of absorption spectra

も変えることのためスペクトル線はいわゆる自然幅を持つ。その他次のような原因で幅を増加する。

- 1) 励起されている分子の近くにいる分子と衝突して基底状態に遷移する時線の幅を変える。
- 2) 励起状態にある分子がまわりの分子と相互作用して励起状態を変える。

2)のような現象は双極子モーメントを持つ分子の場合に起こる。しかしここで考えている分子はそういう双極子モーメントを持つ分子ばかりではないので、主に 1)の原因によりスペクトル線の幅が広がるのが原因であろうと考えられる。

古典的な考え方では励起された分子は調和振動子として振動してその振動数に相当する放射線を放出している。この振動子が衝突により急に止まったりまた弱められたりすることがあると、その振動子にはある外力が加わり振動が減衰されたことになる。その時の振動子の運動方程式は次の式で示される。

$$\ddot{x} + 2\sigma\dot{x} + \nu_0^2 x = 0 \dots\dots\dots(14)$$

$\sigma$ : 衝突による減衰係数

式(14)から

$$x = e^{-\sigma t - i\nu_0 t} \dots\dots\dots(15)$$

が求まる。一周期に平均した振動子のエネルギーは

$$W = \frac{1}{2} m (\dot{x}^2 + \nu_0^2 x^2) = W_0 e^{-2\sigma t} \dots\dots\dots(16)$$

となりエネルギーは指数関数的に減少する。このような振動子によって放出される光の振幅は  $\dot{x}$  すなわち  $-\nu_0^2 x$  に比例する。これは振動子の振幅と同じ割合で減少するから

$$E = E_0 e^{-\sigma t - i\nu_0 t} \dots\dots\dots(17)$$

となる。式(17)はもはや単色光ではなく、ある強度分布  $I(\nu)$  を持った光である。この強度分布を求めるため式(17)をフーリエ変換する。

$$E(t) \int_{-\infty}^{\infty} E(\nu) e^{i\nu t} d\nu$$

$$E(\nu) = \frac{1}{2\pi} E_0 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i(\nu_0 - \nu)t} e^{-\sigma t} dt$$

であるから

$$E(\nu) = \frac{1}{2\pi} E_0 \frac{1}{i(\nu_0 - \nu) + \sigma}$$

となる。したがって強度分布は

$$I(\nu) \approx |E(\nu)|^2 = I_0 \frac{\sigma}{2\pi} \frac{1}{(\nu - \nu_0)^2 + \sigma^2} \dots\dots\dots(18)$$

となる。

ガスによる赤外線の吸収スペクトルは第4図に示すように何本ものスペクトル線が並んでいる。この1本1本のスペクトル線が衝突による減衰により広がるがって

る。光の放出の際式(18)のように分布するガスの吸収係数は次の式で与えられる。

$$k(\nu) = \sum_m k_m(\nu) = \sum_m \alpha_m \frac{\sigma}{2\pi} \frac{1}{(\nu - \nu_m)^2 + \sigma^2} \dots\dots(19)$$

$k(\nu)$  : 全体の吸収係数

$k_m(\nu)$  : m番目の吸収スペクトルにおける吸収係数

$\alpha_m$  : m番目の吸収スペクトルの強さ

$\nu_m$  : m番目の吸収スペクトルの中心の波数

$\sigma$  : 衝突による減衰の強さ

上の式から吸収係数は分子の衝突回数によりその強さが異なることがわかる。圧力が増せば分子同志接近し衝突回数が増し、 $\sigma$  は大きくなる。また分子が異なれば質量や直径が異なり、衝突しても減衰の強さが異なってくる。このように吸収係数は圧力によっても共存するガスによっても変わる。

吸収係数が式(19)のように分布することは吸収スペクトルに幅を持つことになる。この吸収スペクトルの幅は圧力および共存分子により異なる。吸収係数が異なれば、また全体の吸収も違ってきて吸収の強度によりガス濃度を測定している赤外線ガス分析計においては指示変動となつてあらわれてくる。

#### IV. 赤外線ガス分析計における指示変動

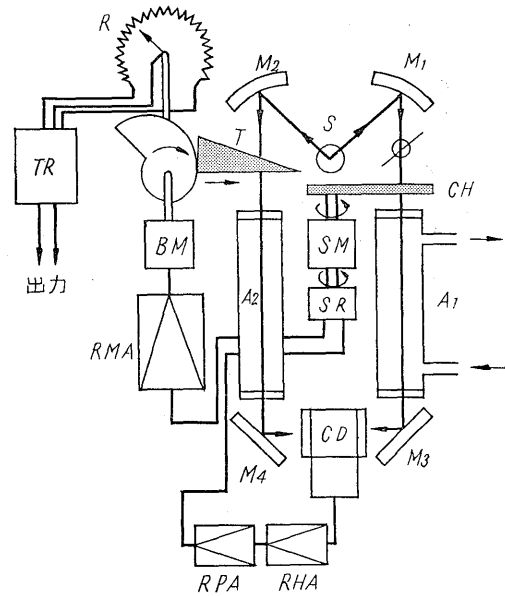
赤外線ガス分析計は第5図に示すような構成となっている。この分析計で赤外線の検出器は特定の波長の赤外線を吸収するようなガス(測定するガスと同じ)を封入し、その膨張により金属膜を駆動するようになっているコンデンサディテクタである。ガス濃度の測定は試料管中の測定ガスによる赤外線の吸収と等量の赤外線を標準管側に設置されたトリマによるしゃ光させてその時生じるトリマの移動によって行なわれる。

この赤外線ガス分析計によりガスを測定する場合次のような現象が起こる。

- 1) 一定分圧の測定ガスを入れて置き赤外線に不活性なガスを入れて全圧を増して行くと指示値が上ってくる。その上り方は混合する気体により異なる。
- 2) 試料管に一定濃度の測定ガスを封入しておき検出器に封入するガスの分圧を下げて行くと指示が上がる。

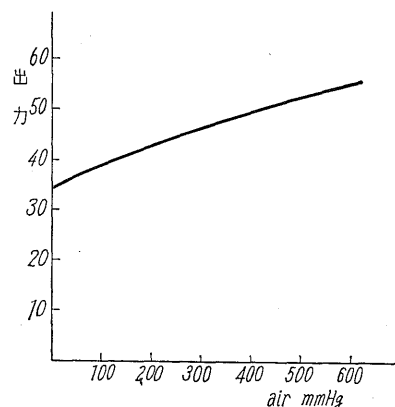
1)の現象をグラフに示すと第6図のようになり 2)の現象は第7図のようになる。1)の現象は圧力による変動と同時に混合していく他ガスの種類によっても異なり、1気圧でのガスの種類による変化については第8図に示す。

この現象は分子間の衝突による減衰によりスペクトル



- $M_1, M_2, M_3, M_4$  : 反射鏡
- S : 赤外線光源
- T : トリマ
- CH : チョッパ
- SM : シンクロモータ
- SR : 同期整流器
- $A_1$  : 試料管
- $A_2$  : 標準管
- CD : コンデンサ検出器
- RHA : ヘッドアンプ
- RA : プリアンプ
- RMA : メインアンプ
- BM : バランシングモータ
- R : しゅう動抵抗
- TR : 出力回路

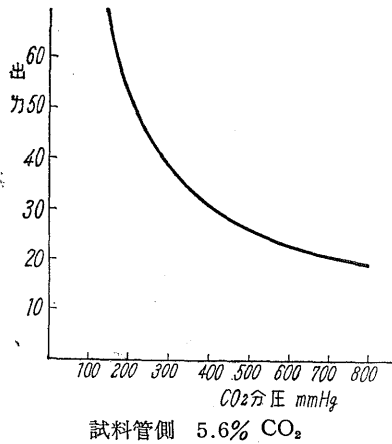
第5図 ポジティブ形赤外線ガス分析計の構成  
Fig. 5. Composition of positive type infra-red analyzer



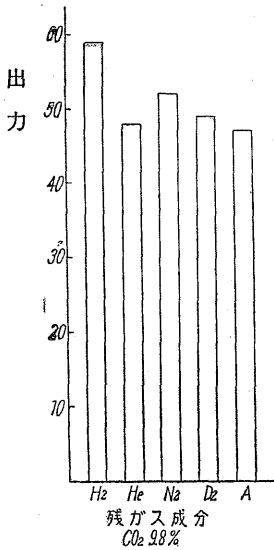
$CO_2$  分圧 : 121 mmHg 一定  
第6図 測定ガス分圧を一定して空気を加えた時の変動出力

Fig. 6. Out put deflection of air pressure in sample tube

線が広がるることにより吸収の強さが変わってくるため起こるとすれば理論的に取り扱える。第5図において光



第7図 検出器中のCO<sub>2</sub>分圧変化に対する出力変動  
 Fig. 7. Out put deflection by changes of partial pressure of CO<sub>2</sub> in detector cell



第8図 他ガスによる影響  
 Fig. 8. Influences due to presence of foreign gases

源の強さ  $I_0$  トリマのしゃ光量  $x$  とすると標準側を  
 通って検出器に吸収される光量は

$$\int_0^\infty (1-x) \left\{ 1 - \exp \left[ - \sum_{m=0}^\infty \frac{\pi^{-1} a_m \sigma l}{(\nu - \nu_m)^2 + \sigma^2} \right] \right\} I_0 d\nu \dots (20)$$

となり、右側の測定側を  
 通って検出器に吸収される光量は

$$\int_0^\infty \exp \left[ - \sum_{m=0}^\infty \frac{\pi^{-1} a'_m \sigma' l'}{(\nu - \nu_m)^2 + \sigma'^2} \right] \left\{ 1 - \exp \left[ - \sum_{m=0}^\infty \frac{\pi^{-1} a_m \sigma l}{(\nu - \nu_m)^2 + \sigma^2} \right] \right\} I_0 d\nu \dots (21)$$

となる。ただし

$\nu$  : 波数

$\nu_m$  : 測定ガスの  $m$  番目の吸収スペクトルの波数。

$\sigma, \sigma'$  : 検出器、試料管内のガスの衝突による減衰量。

$a_m, a'_m$  : 検出器、試料管内の測定ガスの  $m$  番目の吸収スペクトルの強さ。

$l, l'$  : 検出器、試料管の光路の厚さ。

このガス分析計では左側の標準管側を通ってくる光量と右側の試料管側を通ってくる光量と等しくなる位置でトリマは止まる。また検出器に封入されているガスも試料管中の測定ガスも同種のガスなので各スペクトル線の位置が等しく、1本1本は同じように広がるのでこのスペクトル線の1本について考えれば、スペクトルの幅が隣のスペクトルに達しないかぎり全体での吸収状態がわかる。スペクトル線の代表的な1本について左右両光路を通り検出器に吸収される光の強さが等しいとすれば次の式が成り立つ。

$$\int_0^\infty (1-x) \left\{ 1 - \exp \left[ - \frac{\pi^{-1} a_n \sigma l}{(\nu - \nu_n)^2 + \sigma^2} \right] \right\} I_0 d\nu = \int_0^\infty \exp \left[ - \frac{\pi^{-1} a'_n \sigma' l'}{(\nu - \nu_n)^2 + \sigma'^2} \right] \left\{ 1 - \exp \left[ - \frac{\pi^{-1} a_n \sigma l}{(\nu - \nu_n)^2 + \sigma^2} \right] \right\} I_0 d\nu \dots (22)$$

式(22)はまた次のようにあらわせる。

$$(1-x) = \frac{\int_0^\infty \exp \left[ - \frac{\pi^{-1} a'_n \sigma' l'}{(\nu - \nu_n)^2 + \sigma'^2} \right] \int_0^\infty \left\{ 1 - \exp \left[ - \frac{\pi^{-1} a_n \sigma l}{(\nu - \nu_n)^2 + \sigma^2} \right] \right\} d\nu}{\int_0^\infty \left\{ 1 - \exp \left[ - \frac{\pi^{-1} a_n \sigma l}{(\nu - \nu_n)^2 + \sigma^2} \right] \right\} d\nu} \dots (23)$$

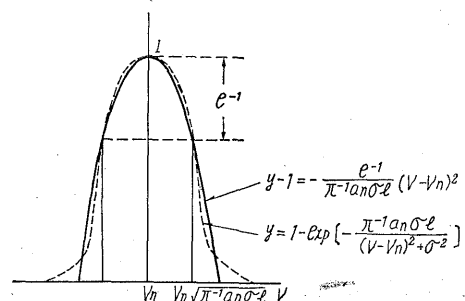
式(23)の右辺の分母、分子は次のようにして近似的に計算できる。

まず分母で積分される式は次のようになり、その概略は第9図に示される。

$$y = 1 - \exp \left[ - \frac{\pi^{-1} a_n \sigma l}{(\nu - \nu_n)^2 + \sigma^2} \right] \dots (24)$$

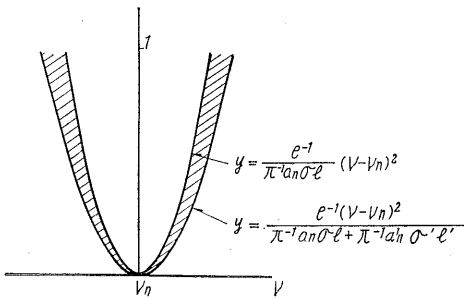
ここで  $\sigma \ll a_n l$  とすれば  $\nu = \nu_n$  で  $y = 1$

$\nu = \nu_n \pm \sqrt{\pi^{-1} a_n \sigma l}$  で  $y = 1 - e^{-1}$  となる。式(24)をこの3点を通る二次曲線で近似し、式(23)の分母の積分を二次曲線と  $y = 0$  で囲まれた面積に近似する。分子の積分さ



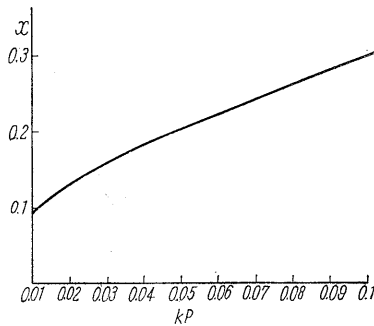
第9図 関数の近似

Fig. 9. Approximation of function



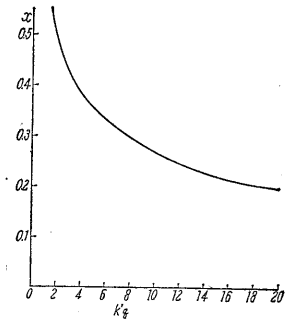
第 10 図 関数の近似

Fig. 10. Approximation of function



第 11 図 p と x の関係

Fig. 11. Relation between x and p



第 12 図 x と q の関係

Fig. 12. Relation between x and q

れる式は次のようになり、その積分値は第 10 図で斜線をつけた部分で示される。

$$y = \exp \left[ - \frac{\pi^{-1} a'_n \sigma' l'}{(v - v_n)^2 + \sigma'^2} \right] - \exp \left[ - \left\{ \frac{\pi^{-1} a'_n \sigma' l'}{(v - v_n)^2 + \sigma'^2} + \frac{\pi^{-1} a_n \sigma l}{(v - v_n)^2 + \sigma^2} \right\} \right] \dots \dots \dots (25)$$

したがってそれぞれの式を二次曲線で近似し  $y=1$  と囲まれた面積を計算し、式(23)分子の積分を近似する。その結果式(23)は次のようになる。

$$1 - x = \frac{\sqrt{a' \sigma' l' + a \sigma l} - \sqrt{a' \sigma' l'}}{\sqrt{a \sigma l}} \dots \dots \dots (26)$$

式(26)はまた次のように示される。

$$x = 1 + \sqrt{\frac{a' \sigma' l'}{a \sigma l}} - \sqrt{1 + \frac{a' \sigma' l'}{a \sigma l}} \dots \dots \dots (27)$$

式(27)で  $\sigma'$  は試料管内の分子間衝突の強さでこの値は試料管の全圧が増加すればそれに比例して増す。他の条件が変化しないとすれば式(27)は次のようになる。

$$x = 1 + \sqrt{k p} - \sqrt{1 + k p} \dots \dots \dots (28)$$

$p$ : 試料管の全圧

また式(27)の  $a$  は検出器に封入されたガスの吸収スペクトル線の強さで、これは赤外線吸収ガスの分圧が大きくなればそれに比例して強くなる。ここで他の条件を一定にして検出器内に封入する赤外線を吸収するガスの分圧を変えるとすると式(27)は次のようになる。

$$x = 1 + \sqrt{\frac{1}{k' q}} - \sqrt{1 + \frac{1}{k' q}} \dots \dots \dots (29)$$

$q$ : 検出器内に封入する測定ガスの分圧

式(28), (29)の  $p$  および  $q$  を変数とした  $x$  の値をグラフに示すと第 11 図, 第 12 図のようになる。このグラフと実験で得たグラフ第 6 図, 第 7 図と比較すると非常に似た傾向を持っている。このことから赤外線ガス分析計において起こる圧力とか混合ガスが変わったため生じる指示値の変動は分子間衝突のため生じるスペクトル線の広がりにより吸収特性に変動をもたらすためであるといえる。

このように赤外線ガス分析計において圧力や混合ガスにより指示変動が起こることとは使用の際いろいろ注意をしなければならない。普通の測定の場合測定圧は大気圧で測定しているので圧力では影響されないが、混合ガスはいろいろあり、それぞれ影響の及ぼしかたが違うので調整の際には必ず測定状態の混合ガスにて行なわなければならない。

検出器に封入するガスの濃度も指示値に影響する。したがって赤外線ガス分析計に用いる検出器は完全に密封されたものでなければならない。

## V. あとがき

赤外線ガス分析計は適用範囲が広く、今後ますます普及するだろう。このような分析計も他の工業計測器と同様使用に際しては充分考慮を払わなくては充分の成果を上げ得ない。たとえば温度計の選定において測定箇所を知った上で最も適切な保護管を選びエレメントを選ぶであろう。なんでも温度計さえ持ってくれば温度が測れるのだという考えは工業計測においては通用しない。これと同様分析機器においてはそれにも増して測定対象を考慮しなくてはならない。考慮すべき点についてはもうすでに口やかましくいわれているが、さらに赤外線ガス分析計はその測定原理から他ガスの影響など予想されることがあり、使用の際はそのようなことを考慮の上調整する必要もあるのでここに改めてその影響について考察してみた。

## 参考文献

- (1) 河栗: 富士時報 30 No.4 (昭 31)
- (2) J.R. Nielsen: Rev. of Modern Phys. 16 No. 3 and 4 (1944)
- (3) F.E. Littman and J.Q. Deuton: Anal Chem. 28 No. 6 (1956)
- (4) S. Clien and M. Takeo: Rev. of Modern Phys. 29 No. 1 (1957)
- (5) N.D. Coggesball and E.L. Saier: Journ. of Applied Phys. 17 No. 6 (1946)



\*本誌に記載されている会社名および製品名は、それぞれの会社が所有する  
商標または登録商標である場合があります。