U. D. C. 535. 243

FIS-1形 日立遠赤外分光光度計

Type FIS-1 Hitachi Far Infrared Spectrophotometer

岩 橋 勲* 松 本 孝 一* 稲 葉 雅 夫*
Isao Iwahashi Kôichi Matsumoto Masao Inaba

内 容 梗 概

500 cm^{-1} (20 μ) ～ 60 cm^{-1} (157 μ) の波数領域をカバーする FIS-1 形日立遠赤外分光光度計について報告する。

本分光光度計は，その測光方式として遠赤外領域では最初の試みである複光束光学的零位法を採用し，また光源として炭化ケイ素棒（グローバー）と高圧水銀灯を併用してそのエネルギー効率を高めている。500 cm^{-1} ～ 60 cm^{-1} の波数領域はリトロー形にマウントされた 30 l/mm, 20 l/mm および 8 l/mm の 3 種の回折格子でカバーされ，すべて一次光が利用されている。不要の高次の短波長光を取り除くためにレストストラーレンフィルタ，透過フィルタおよび粗面反射鏡が用いられている。回折格子，フィルタなどの波数域別の交換はあらかじめプログラムされたカムにより自動交換されるようになっている。検知器はダイヤモンド窓を有する(Golay pneumatic cell) が用いられる。全光学系統は水蒸気の吸収を除くために排気され，約 10^{-2}mm Hg の真空度を保持するようにされてある。本装置はまたツマミの切り換えにより単光束用に容易に変換でき，種々の測定に便利となるようにされている。単光束および複光束によって得られた水蒸気の吸収データ，100 % (line) およびテフロンの吸収データなどが示される。100 cm^{-1} 近辺の水蒸気の吸収から 0.5 cm^{-1} の分解能を示すことが認められる。

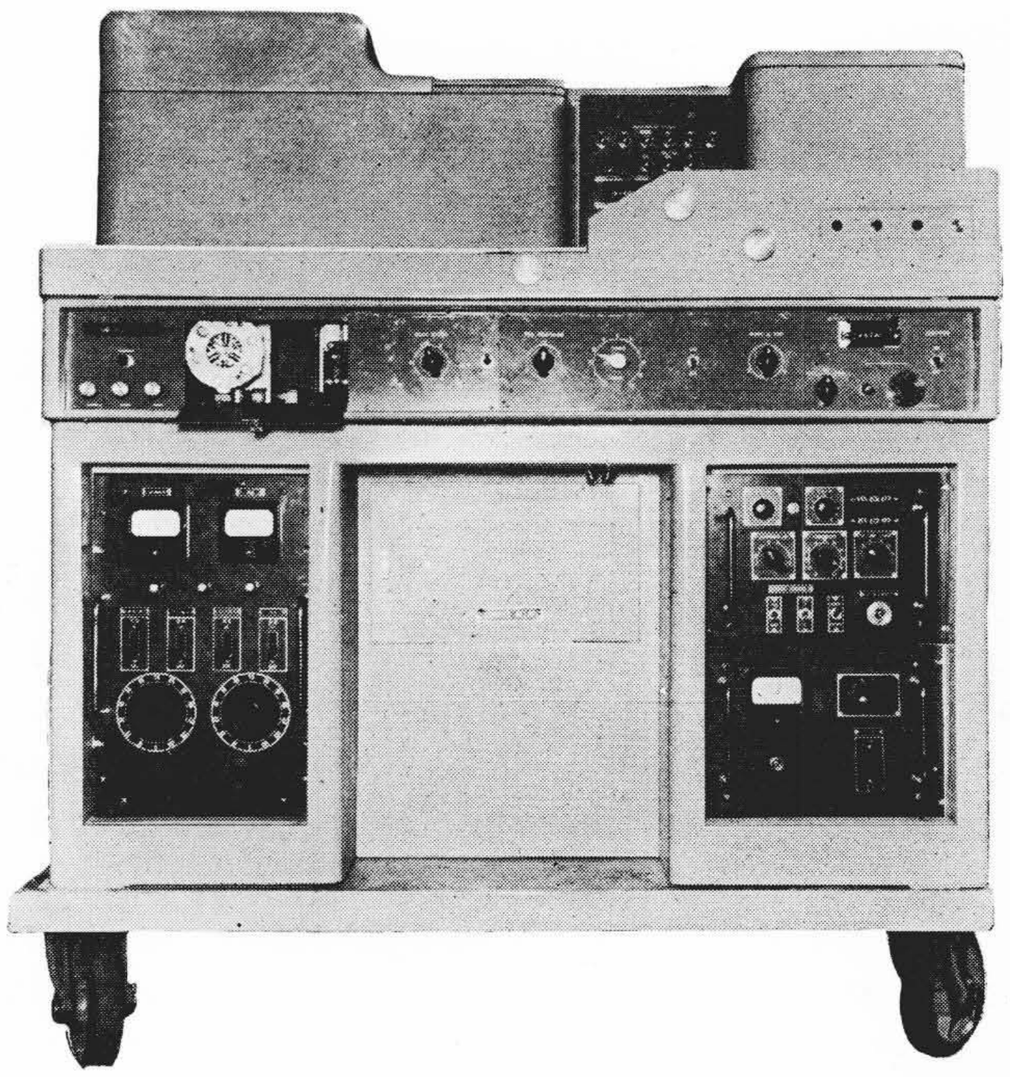
1. 緒 言

遠赤外領域の研究はかなり古く，1900 年前後から始められており，各地の大学，研究所などですでに自製の分光器による研究がかなり行なわれてきている。これらの研究は，遠赤外領域に現われる軽い分子の回転スペクトルや重い原子を含む分子の振動スペクトルの測定による分子構造の解明，定性分析および化学反応の研究を含み，かつ格子振動の測定，半導体の free carrier の測定，また浅い不純物準位の測定，超電導体の測定，サイクロトロン共鳴吸収の測定，反強磁性共鳴吸収の測定，光学定数の決定など種々の物性研究を含んでいる[(1)(2)]。これらの研究は装置の発展とともにさらに進歩，発展することが期待されるが，これまでに用いられてきている遠赤外分光器は[(3)~(23)]そのほとんどが自製のもので，かつその測光方式が単光束であるため測定に不便なものが多い。そこで，われわれは大阪大学工学部吉永研究室との共同研究により，主として化学分野で便利に利用されることを目的とした全自動式，複光束，光学的零位法による FIS-1 形遠赤外分光光度計の試作を完成した。

よく知られているように，遠赤外領域では波長が長くなればなるほど光源エネルギーが低下していくために，分光器設計上種々の難点がはいってくる。光学的零位法は種々の複光束測光法のなかではその検知測光する S/N 比を考慮する限りでは最もよい方法の一つである。

われわれは遠赤外領域ではもっとも重大視せねばならないと考えられるこのエネルギーの有効利用の点を考慮して光学的零位法を採用した。しかしこの場合，たとえば試料を冷却または加熱したときに記録の縦スケールに難点を生じることが予想される。このように遠赤外分光器としては一機種であらゆる要求性能を満たすことはほとんど不可能といえるかもしれない。分子の振動および回転スペクトルは一般的にその大部分が常温で測定されるとみてよいから，大部分の測定が複光束光学的零位法で便利に行なわれよう。本器はまた上述の難点に対しては単光束としての測定も可能なように設計してある。

本器の正面外観図を第 1 図に示す。示されてあるように，デスク形でその大きさは幅 120 cm，奥行 80 cm，高さ 120 cm であり，コンパクトでかつ操作の容易な構造である。



第 1 図 FIS-1 形日立遠赤外分光光度計正面

2. 光 学 系

本器の光学系統図を第 2 図に示す。遠赤外分光器の光源としては

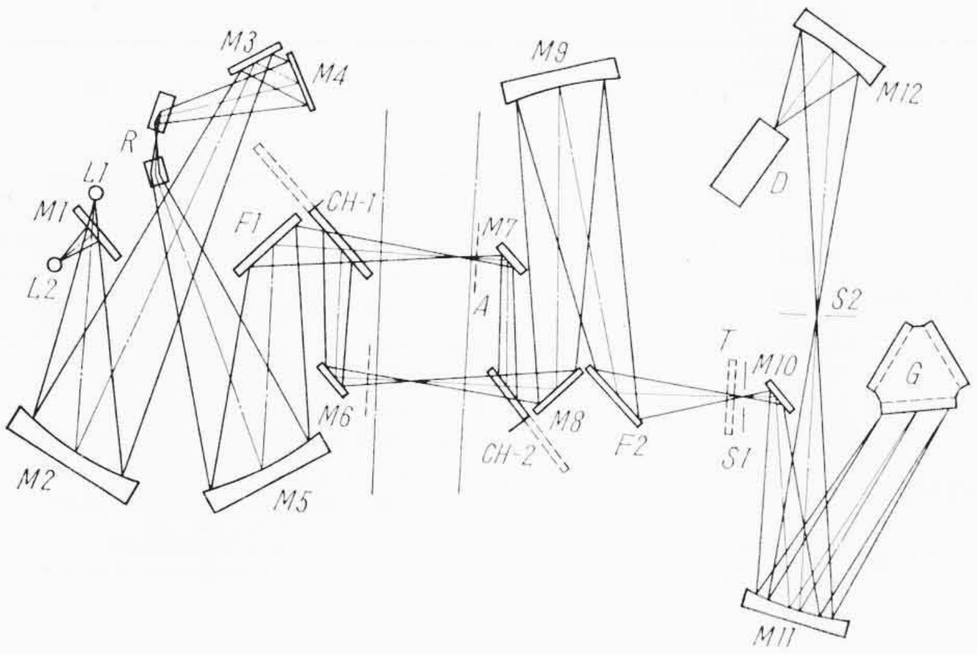
(1) 連続放射でかつできるだけ長波長の放射エネルギーの大なること

(2) 放射エネルギーの長波長対短波長比ができるだけ大きいこと

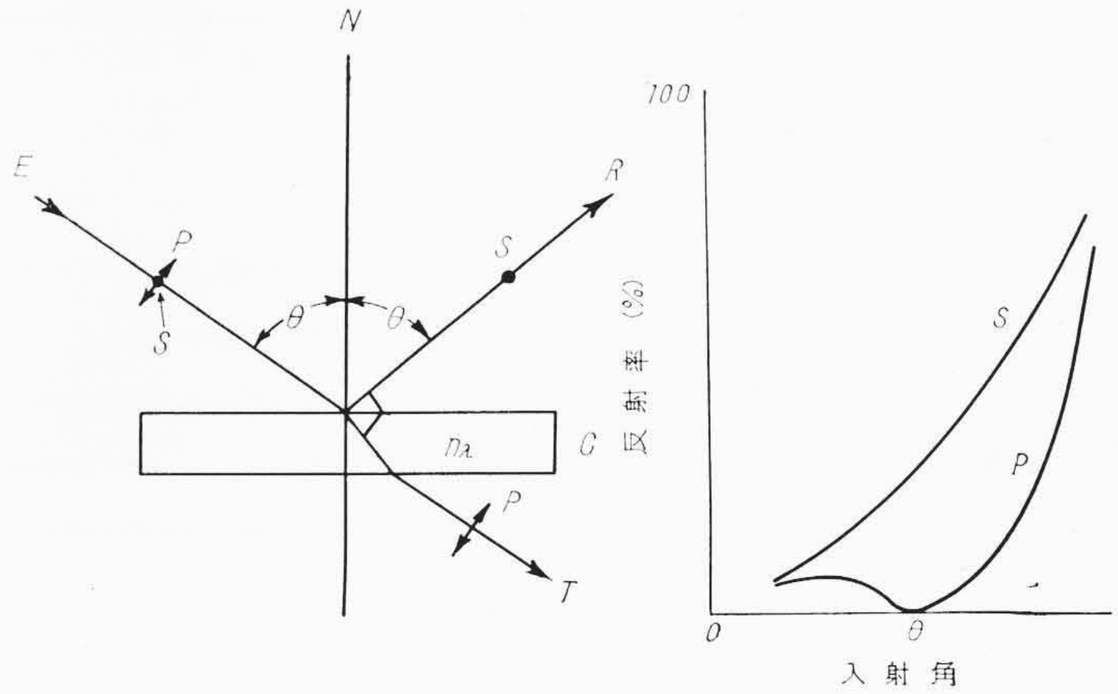
が要求される。この要求に適合するものとして，一般に短波長側に熱放射光源が，長波長側に高圧水銀灯が用いられている[(24)(25)]。

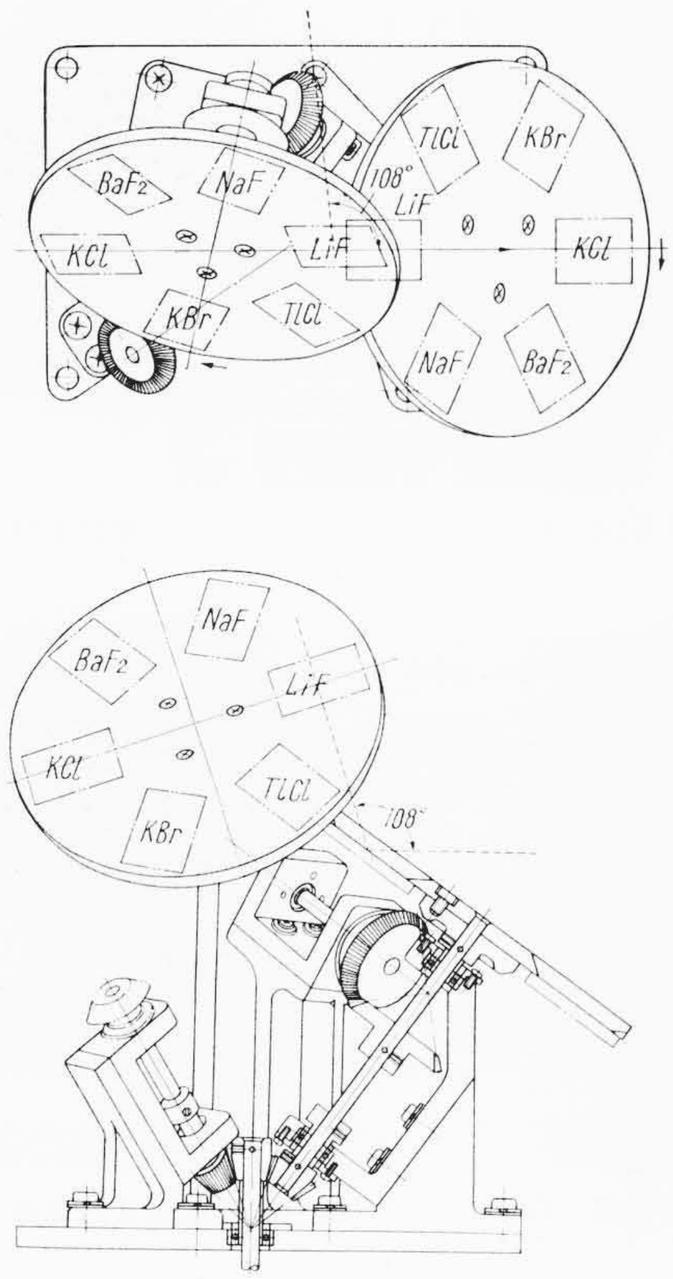
本器でも 2 種類の光源を使用し，500 cm^{-1}～117.5 cm^{-1} の波数範囲に炭化ケイ素棒（グローバー）を，125 cm^{-1}～60 cm^{-1} の波数範囲に高圧水銀灯を用いる。炭化ケイ素棒（L1）と高圧水銀灯（L2）の選択は平面鏡（M1）をスライドさせることによって行なわれる。

* 日立製作所那珂工場

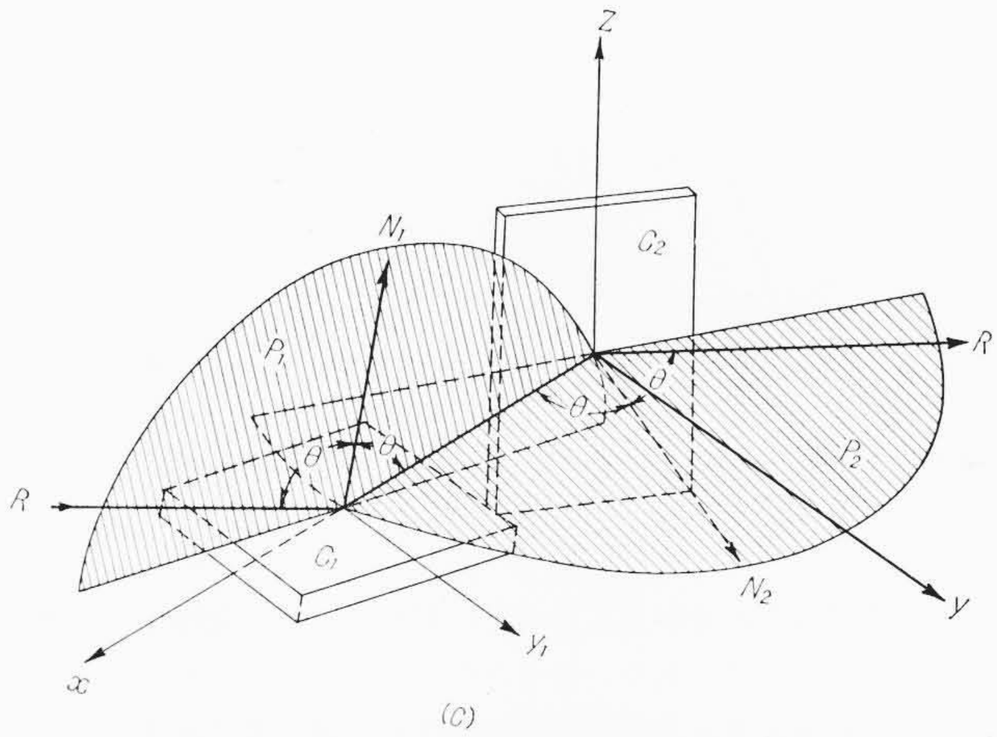


第2図　光　学　系　統　図





第3図　レストストラーレン機構



第4図　レストレストラーレンフィタル入射面直交方式の説明

C_1, C_2：レストストラーレン結晶
N_1, N_2：結晶面への垂線
θ：偏向角(ブリュースタ角)
P_1, P_2：入射面
R：光線軌跡
x, y, z：座標

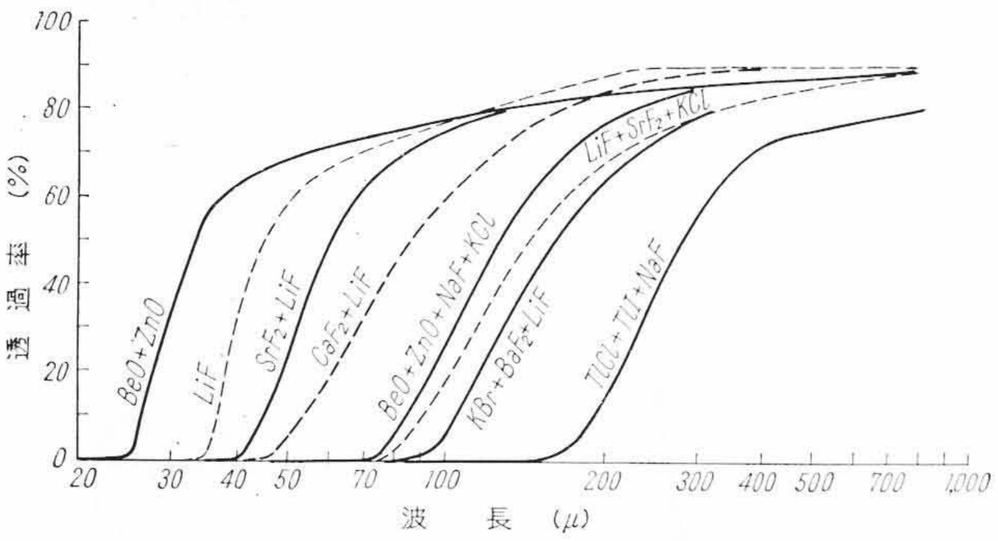
光源L1またはL2から放射される光は球面鏡M2，平面鏡M3およびM4を経てレストストラーレンフィルタにはいる。レストストラーレン(Reststrahlen)は**第3図**に示すように，6種類の結晶を使用し，2個の保持板上に保持されている。2個の円板上の結晶はそれぞれ同種類のものが対になって光路に入り，各結晶面への入射面が直交しかつ偏光角 (Brewster angle) で入射する立体的光学系を採用してフィルタリングの効果をより一層高めている。この原理を**第4図**によって説明する。**第4図**(a)において，レストストラーレン結晶Cへ入射角θで光線が入射し矢印の方向に反射(R)および透過(T)したものとする。今入射点より結晶面に立てた垂線Nと入射光線Eを含む入射面内で振動する成分をP成分，これと鉛直方向の振動成分をS成分とする。反射率と入射角の関係は，フレネル(Fresnel)の式によって求められ，S成分およびP成分の反射率は**第4図**(b)のように示される。図からわかるようにS成分の反射率は0となることはないが，P成分はある入射角θでその反射率が0となる。このときの入射角を偏光角またはブリュースター(Brewster)の角と呼び，次の関係が成立する。すなわち，今真空中から屈折率n_λの結晶に入射した場合とすれば

$$\tan\theta = n_\lambda$$

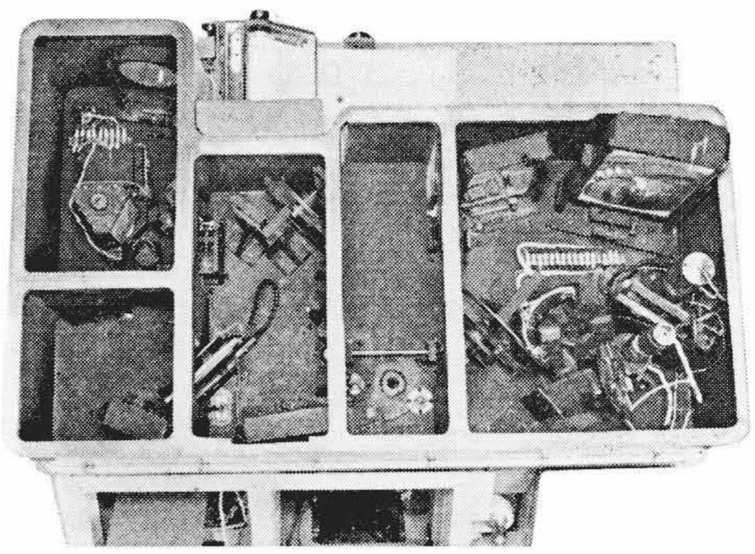
この原理をレストストラーレン結晶に応用する。すなわち，**第4図**(C)において，波長λの光をθなる偏光角で入射させたものとする。屈折率 n_λ は波長λの関数であるから使用する結晶を決めれば入射角θが定まる。第1の結晶面C_1では，上記から明らかなように反射した光はS成分のみとなる。次に第2の結晶C_2を，その入射面が第1の結晶への入射面と互いに直交するようにし，第1の結晶面からの反射光がまた偏光角で入射するように置けば，第1の結晶面から反射されたS成分は，第2の結晶面に対してはP成分として入射することになる。したがって，第2の結晶面からの反射光は0となる。そこで，この波長λの光を除去したい短波長にとっておけば，レストストラーレンの反射特性[13][26][27]に加えて，さらにこの効果が加わり一層効率の高いフィルタリングが行なわれることになる。このレストストラーレン入射面直交方式の効果は実験によっても確認されているが，この結果は後報にゆずりたい。フィルタリングとしてはこの方式を主フィルタとして試料室の前方光源側に配置し，試料が高温となることをできるだけ防いでいる。さらにより完全なフィルターリングを行なうために粗面反射鏡および透過フィルタを併用して，全波数領域における迷光を5%以下におさえている。フィルタリングとしては不要の光をできるだけ除去するとともに所要波数のエネルギーをできるだけ低下させないことが望まれる。波数域別のフィルタの組み合わせは種々のものが考えられるが上記2

第1表　波数域別仕様

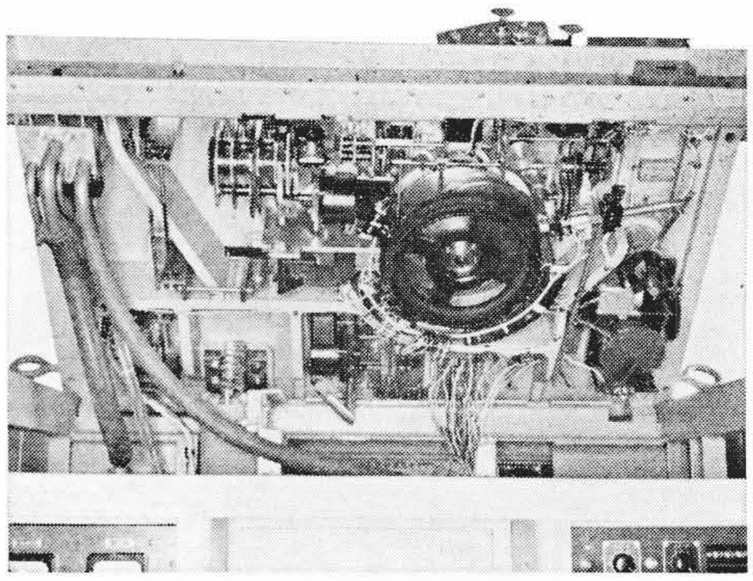
波数領域 (cm^{-1})	回折格子 (l/mm)	レストストラーレンフィルタ	透過フィルタ	粗面反射鏡
500～410	30	LiF	—	2枚の800メッシュの粗面反射鏡 (Two 800 mesh roughened plate)
410～260	30	NaF	—	2枚の800メッシュの粗面反射鏡 (Two 800 mesh roughened plate)
267.5～193	20	BaF_2	〔BeO+ZnO〕粉末透過フィルタ (Powder filter)	2枚の800メッシュの粗面反射鏡 (Two 800 mesh roughened plate)
193～142.5	20	KCl	石英板 (Ouartz Plate)	2枚の800メッシュの粗面反射鏡 (Two 800 mesh roughened plate)
142.5～117.5	20	KBr	〔LiF+SrF_2〕粉末透過フィルタ	2枚の800メッシュの粗面反射鏡 (Two 800 mesh roughened plate)
125～80	8	TlCl	石英板+ススフィルタ (Sooted Polyethylene)	2枚の800メッシュの粗面反射鏡 (Two 800 mesh roughened plate)
80～60	8	TlCl	石英板+〔BeO+ZnO+NaF+Kcl〕粉末透過フィルタ	2枚の800メッシュの粗面反射鏡 (Two 800 mesh roughened plate)



第5図　粉末透過フィルタ(powder filter)の分光透過率



第6図　FIS-1形日立遠赤外分光光度計光学系



第7図　FIS-1形日立遠赤外分光光度計機構部

条件をみたす組み合わせが最も望ましい訳で，これを見出すには数多くの実験検討が必要であり，筆者らの最も苦心を要したところである。現状で最善と考えられる波数域別仕様は第1表に示すとおりである。透過フィルタのうち粉末透過フィルタ (Powder filter)[28] はポリエチレンに種々のレストストラーレン結晶を混合して板状に成形したもので，その分光透過率の一例を第5図に示す。

レストストラーレンを経た光は球面鏡M5，粗面反射鏡F1を経てチョッパミラーCH-1にはいる。チョッパミラーCH-1およびCH－2は機構的に連結されており，完全に同期して10 C. P. S. で回転する。CH－1で試料光束と標準光束の複光束に分離された光はそれぞれ平面鏡M6およびトリマと，くし形絞りおよび平面鏡M7を経てCH－2で合体し，以後の光路に両光束を交互に伝達する。種々の測定に便利となるように，試料光束内に光束焦点を配置する設計にしてある。次に平面鏡M8，球面鏡M9，粗面反射鏡F2を経て入射スリットS1にはいる。入射スリット前方に透過フィルタ保持台Tがあり，レストストラーレンに対応して6種類の透過フィルタが保持できるようになっている。スリットは入射および出射とも両開きで高さは12 mm，最高約10 mmまで開けるようになっている。

入射スリットを経た光は平面鏡M10を経てコリメータM11にはいり，ここでコリメートされた光が回折格子Gに入射する。

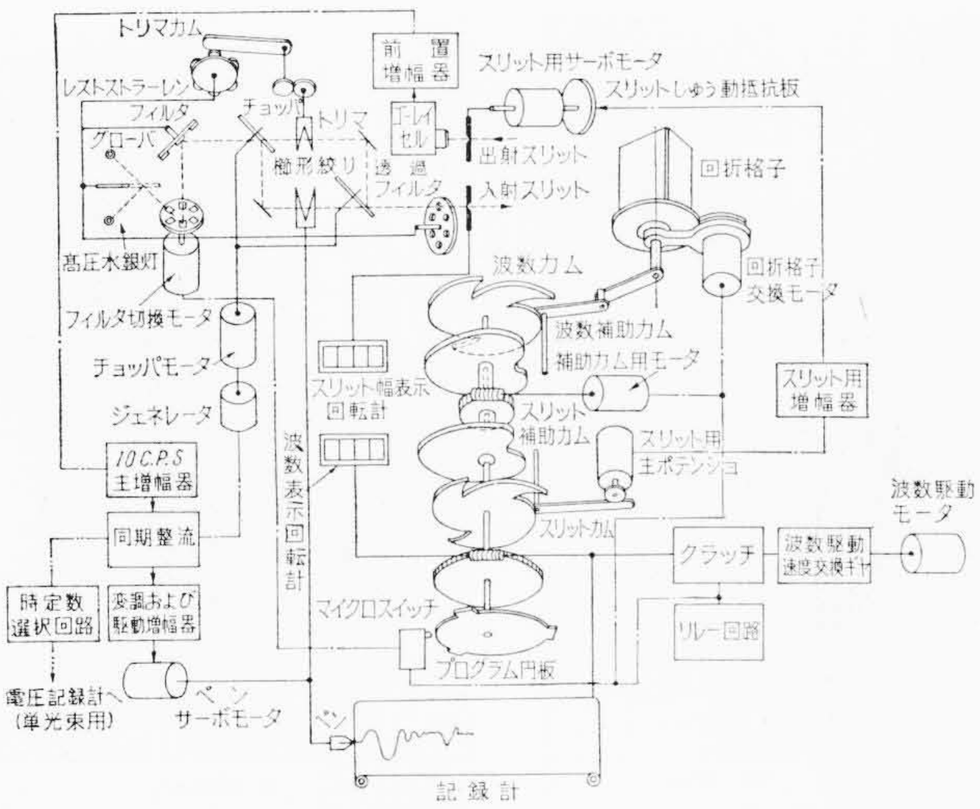
コリメータは軸はずし20度の放物面鏡でその焦点距離は約300mmである。回折格子は有効面積64 mm×64 mm，ブレーズ角26度45分格子常数がそれぞれ30 l/mm，20 l/mm，および8 l/mmの3種類を三角形状の保持台に保持する。回折格子のマウンティングはよく知られたリトロー形で500 cm^{-1}～60 cm^{-1}の全波数域にわたってすべて一次の回折光が利用される。回折格子によって回折された光は出射スリットから取り出され，約60度の軸はずしだ円面鏡によって出射スリットの⅕縮尺像を検知器上に結ばせる。検知器は3 mmϕのダイヤモンド窓を有するゴーレイ　ニュウマチック　セルを用いる。第6図に光学系の上面写真を示す。

3. 機　構　部

全光学系および駆動機構の一部は真空タンク内に保持され，測定中は妨害となる水蒸気の吸収を除去するために約10^{-2} mm Hgまで排気される。この排気は100l/min. の油回転ポンプで約20分でこの真空度に達する。水蒸気の除去法としては乾燥窒素を流す方法もあるが時間的にもまた利用するエネルギーの点からも排気する方が望ましいと考えられる。

回折格子切換モータ以外のすべてのモータは真空タンク外にあって“O”-ringでシールされた光学系ベースを通してタンク内機構部に連結されている。光源は炭化ケイ素棒および高圧水銀灯のいずれも，かなり高温となるために水冷されるが，これも完全にシールされた水導管により外部水導管に連結されるようになっている。断水時の保護のために断水リレーが設けられてあり，水が通らない限り光源は点灯しないようになっている。

波数駆動部，スリット駆動部，レストストラーレン駆動部およびペン駆動部などは光学系ベース下側に取り付けられてあり，増幅器，制御系および電源などはその下部に配置されてある。光学系ベースより上部は約45度持ち上げることが可能であり，機構部の調整およびチェックに便なるようにしてある。内部機構の見えやすいこの



第8図　機　能　系　統　図

状態を第7図に示す。記録計は装置の前面にあり，スプロケット平面移動式で得られるスペクトルがオペレータに見やすいようにされてある。

装置の前面には光路にあるレストストラーレンフィルタおよび回折格子の種類を表示するためのランプやスキャン状態を表示するランプがあり，かつ波数およびスリット幅を表示する回転計がある。

波数は 0.1 cm^{-1} まで，スリット幅は 0.01 mm まで読み取ることができる。操作は正面パネルの押しボタンスイッチおよびツマミを操作することによって簡単に行なわれる。

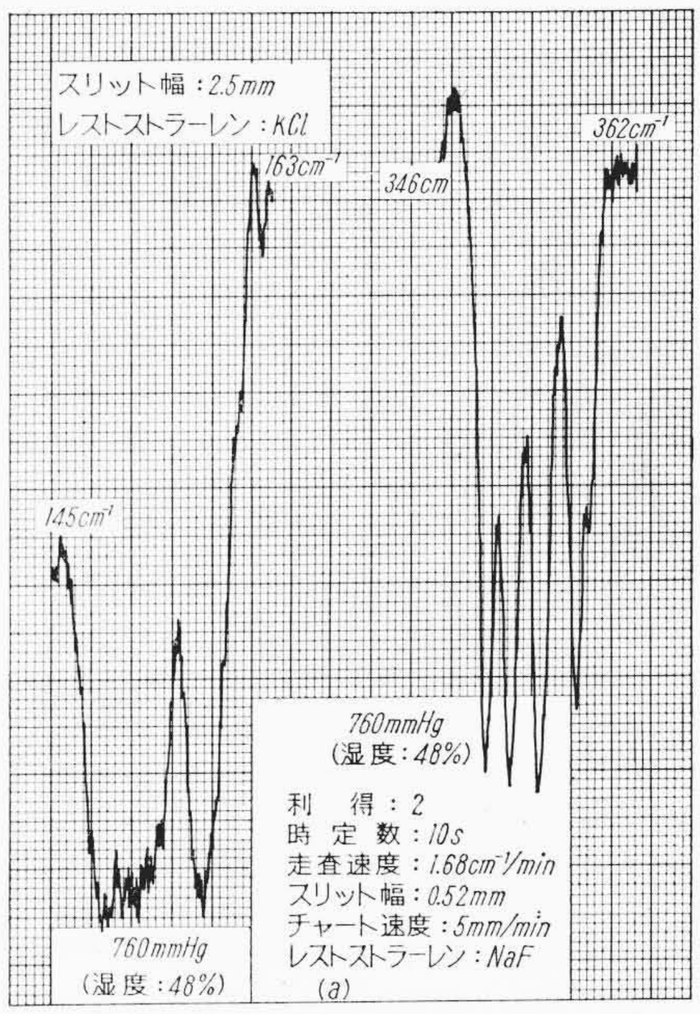
4. 機　能　系　統

第8図に本器の機能系統図を示す。Golay pneumatic cell からの出力は，前置増幅器，10 C. P. S. 主増幅器で増幅され，同期整流後変調されて駆動増幅器でさらに増幅され，その出力によってペンサーボモータを駆動する。光学的零位は通常のくし形絞りによって行なわれ，ペンおよびくし形絞りはペンモータに連結して自動記録を行なう。単光束による測定の場合は，標準側光束を閉じるとともに，同期整流後の出力を時定数選択器を通して電圧記録計に導かれるようになっている。この場合を考慮して増幅器に高度の直線性をもたせてある。スリット幅は手動によってもまた自動的にも可変であり，自動の場合は出射スリットから取り出されて検知器にはいるエネルギーが常に一定となるように自動制御されている。

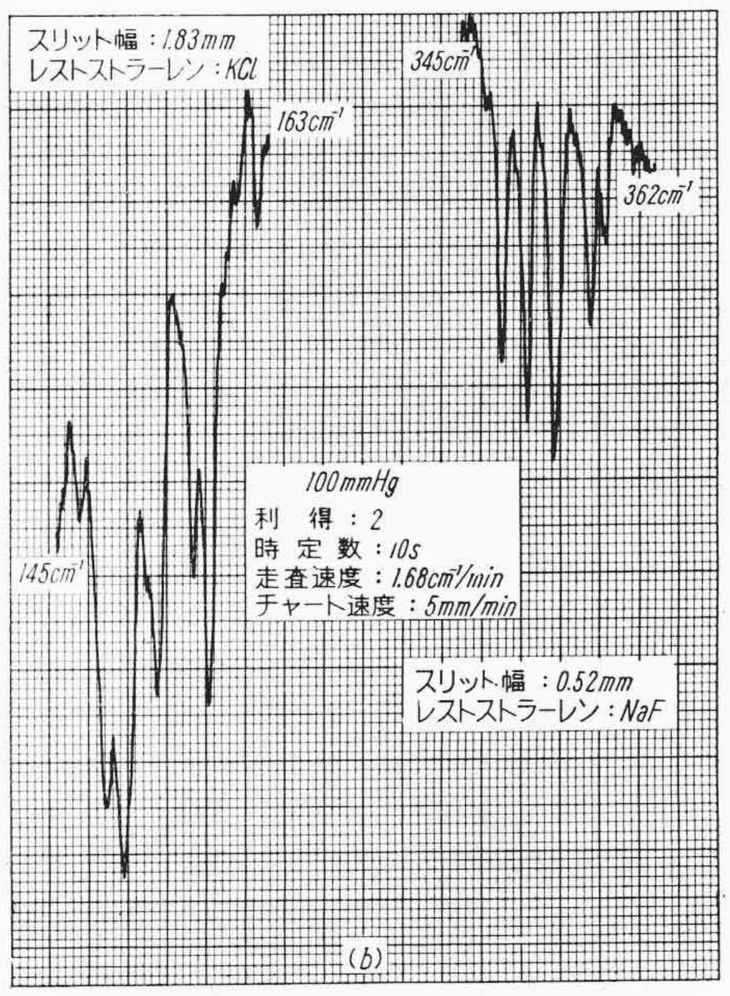
波数の駆動は，等波数駆動させるためのカムによって行なわれるが 3 種類の回折格子に対して波数カムは 3 枚羽根形状となっており，回折格子の切換部の波数が両回折格子によって重なるように設計されてあるため，回折格子の切換部においても断点のない記録が得られる。また3種類の回折格子および6種類のレストストラーレンによる 100% (line) の不整を補うために光路にあるレストストラーレンに対応してトリマを調整するトリマカムがあり，100% (line) の段付を自動的に補正している。

操作は完全自動であり，スタートボタンを押せば測定終了まで自動的に行なわれる。回折格子，レストストラーレンフィルタなどの交換は波数カムと同軸に設けられた制御カムによってあらかじめプログラムされた波数位置で自動交換されるようになっている。波数カムおよびスリットカムの段付部のスライダ接点の転移をスムースに行なわしめるために補助カムが設けられてあり，回折格子の切換部において自動的に動作するようになっている。

遠赤外領域では利用できるエネルギーがきわめて少ないために，走査速度はかなりおそくせざるを得ないが，本器では表面パネルの



第9図(a)　FIS-1 形日立遠赤外分光光度計のタンク内の水蒸気と真空度の関係



第9図(b)　FIS-1 形日立遠赤外分光光度計のタンク内の水蒸気と真空度の関係

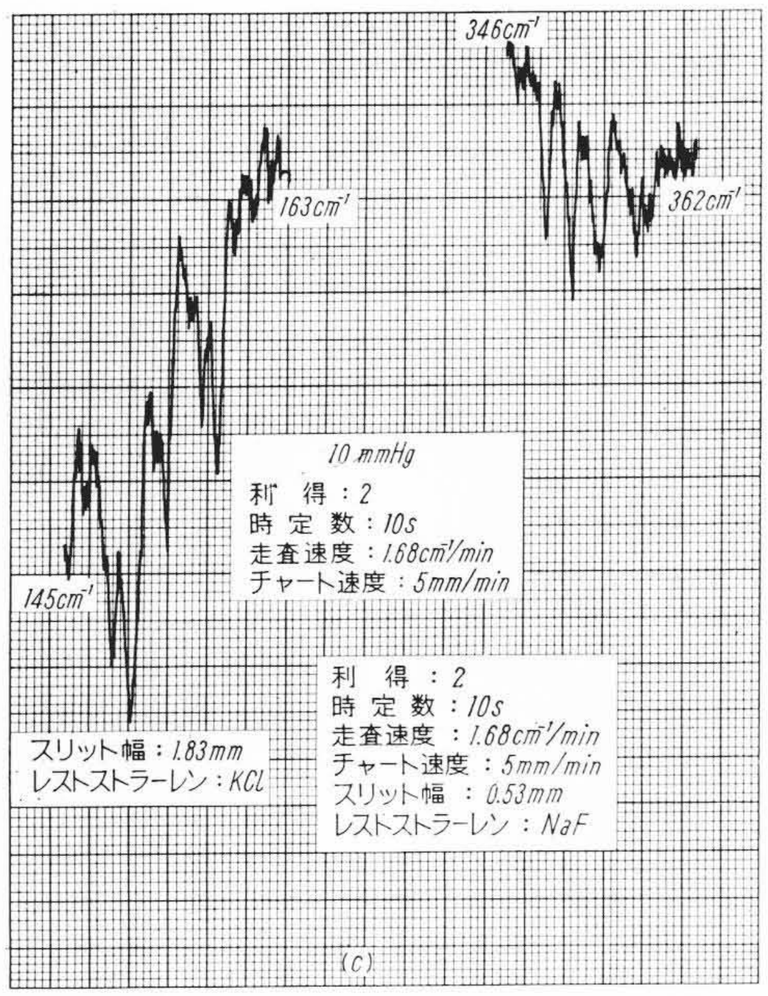
ツマミの切り換えによって 0.42 ～ 13.4 cm^{-1}/min の範囲で6段階の切り換えが可変であり，さらにギヤ交換によりおそい速度をとることができる。

波数戻しの場合または波数の早送りの場合はクラッチの動作により 77.9 cm^{-1}/min の速度で駆動される。任意波数領域を自動走査するためにタイマ機構が設けられてあり表面パネルのツマミによって波数域が選択できるようにされている。

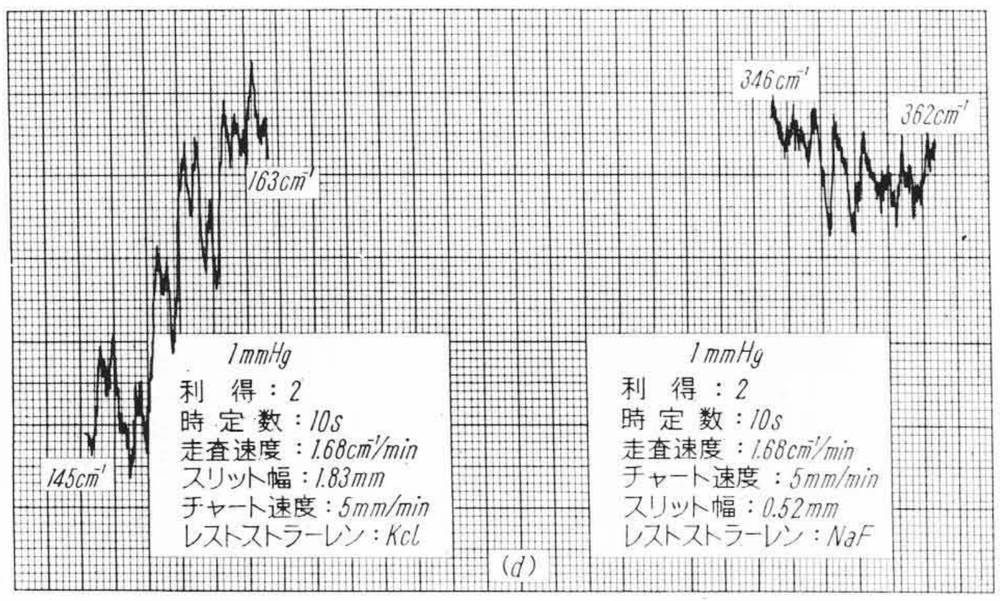
記録チャートのスケールは透過率目盛が 1.5 mm/% であり，波数目盛は標準が 1.5 mm/cm^{-1} にとられてあり，表面パネルのツマミによりその X 2 および X½ の 3 段階に可変である。

5. 測　定　例

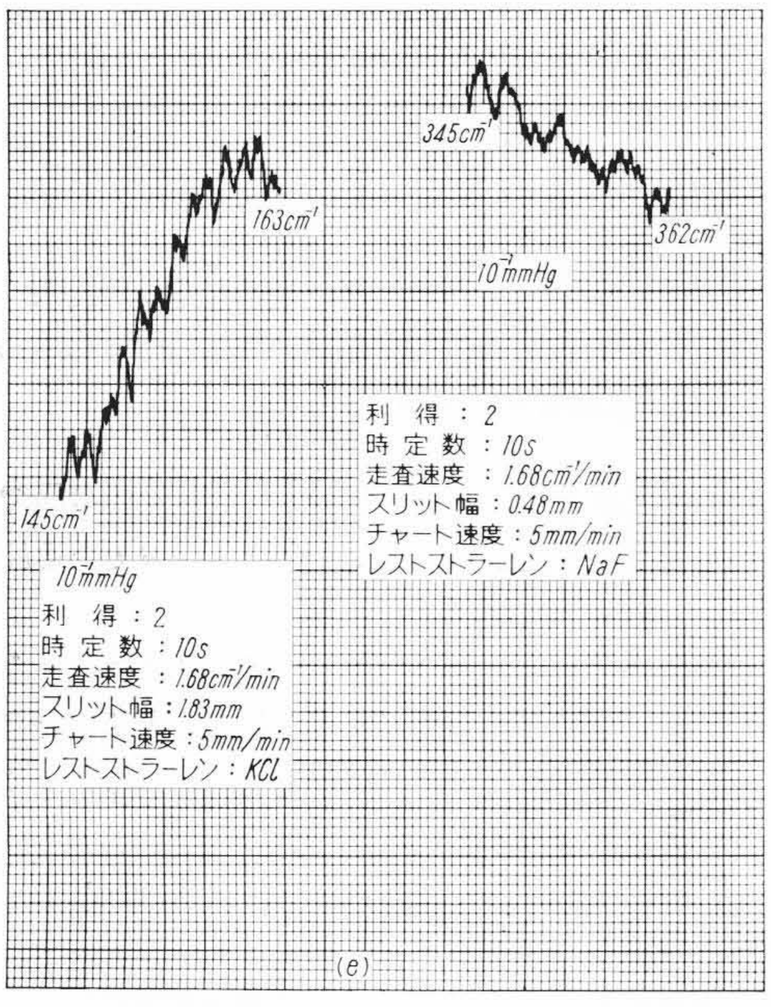
遠赤外領域では前述のように，大気中の水蒸気の吸収が全域にわたって現われるために本分光器では全光学系を真空タンク内に納め



第9図(c)　FIS-1形日立遠赤外分光光度計のタンク内の水蒸気と真空度の関係

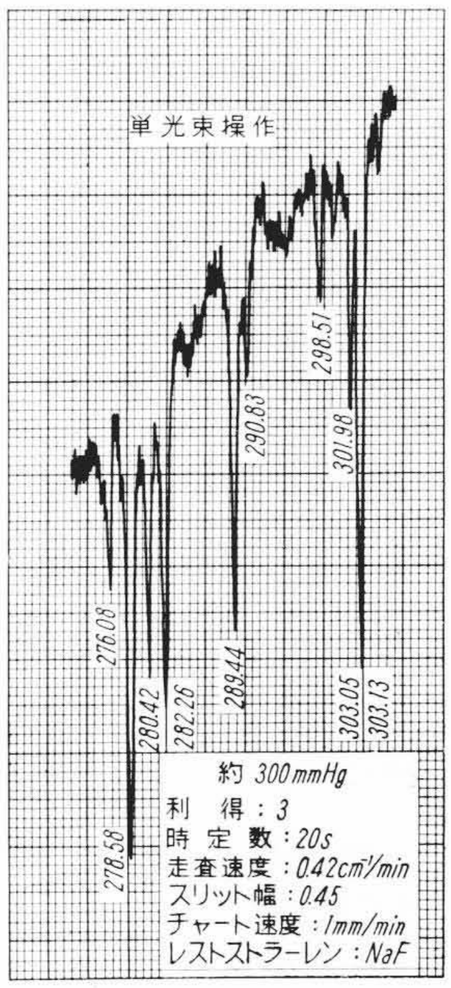


第9図(d)　FIS-1形日立遠赤外分光光度計のタンク内の水蒸気と真空度の関係

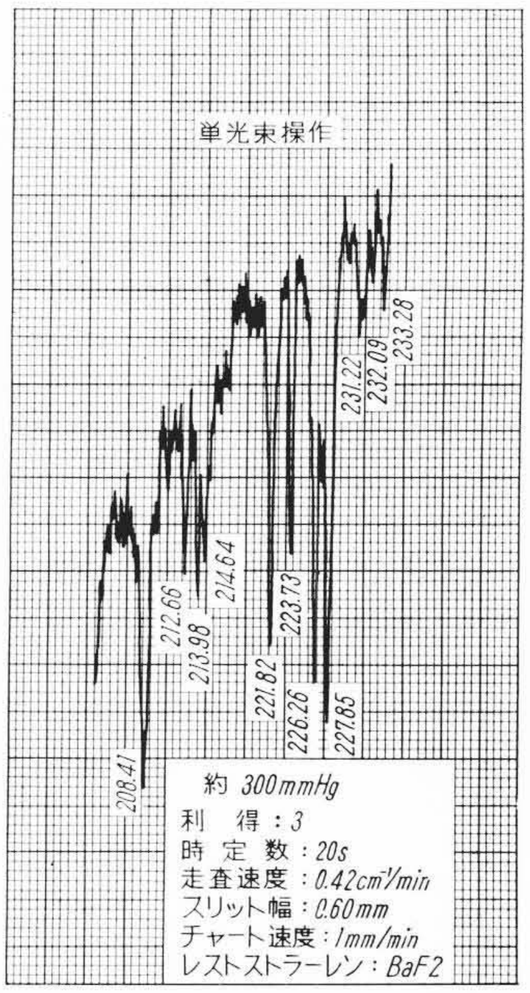


第9図(e)　FIS-1形日立遠赤外分光光度計のタンク内の水蒸気と真空度の関係

てその妨害を除去しているが，一方全域にわたってこのような吸収が存在するのはほとんど水蒸気が唯一と考えられるので分光器の性



第10図　単光束による水蒸気の吸収（その1）



第11図　単光束による水蒸気の吸収（その2）

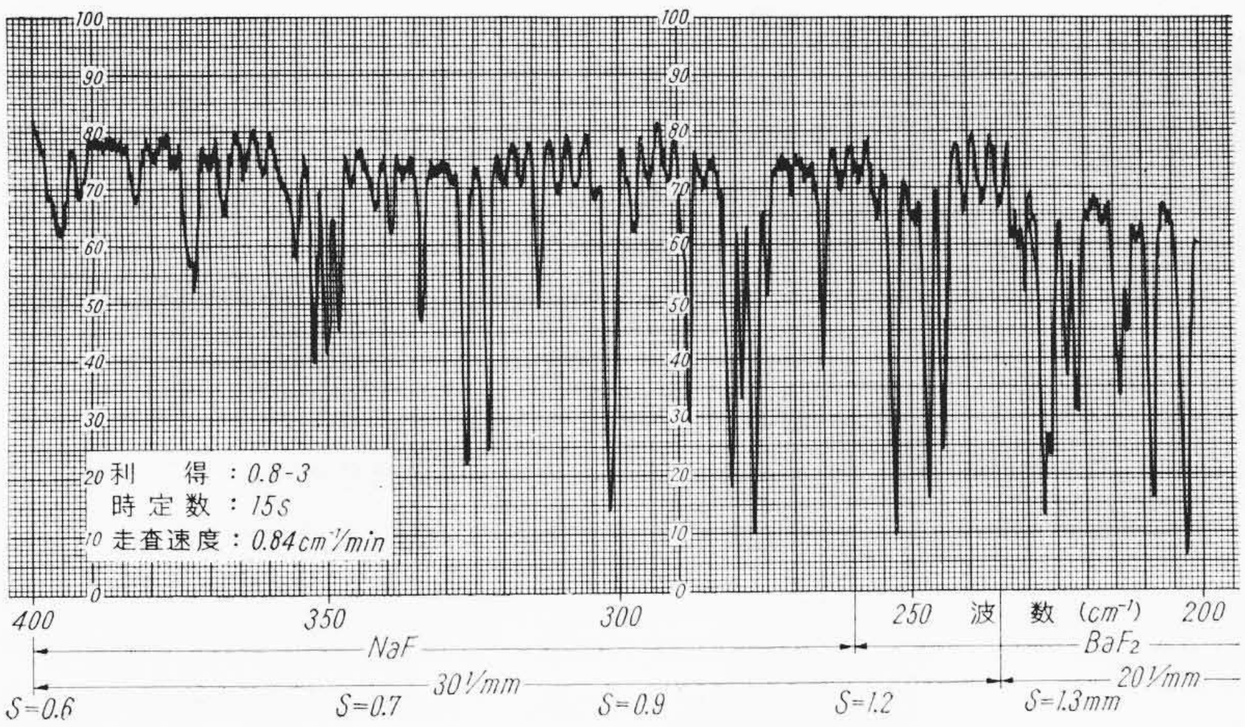
能たとえば波数の較正（Caribration），分解能の評価および迷光のチェックなどに非常に便利に利用できる。この水蒸気の吸収スペクトルはかなり以前から測定され，その回転エネルギー準位の解析が行なわれている[10][15][29]~[32]。

まず本分光器タンク内の水蒸気による吸収量がどの程度のものかを**第9図**に示す。外気の湿度が48％で全く排気しなかった場合の350 cm^{-1} および150 cm^{-1} 近辺の大気の吸収を単光束で測定したものを**第9図**(a)に示す。測定条件はデータ上に記したとおりである。

これは光源から検知器に至るまでの全光路による吸収であり，本分光器の全光路は約3.6 mである。**第9図**(a)から大気圧の状態では350 cm^{-1} 近辺の吸収の深さはスペクトル観察上大略適当であるが，150 cm^{-1} 近辺ではかなり飽和状態となっている。次に分光器タンクを約100 mm Hgまで排気したときの同様のデータを**第9図**(b)に示す。

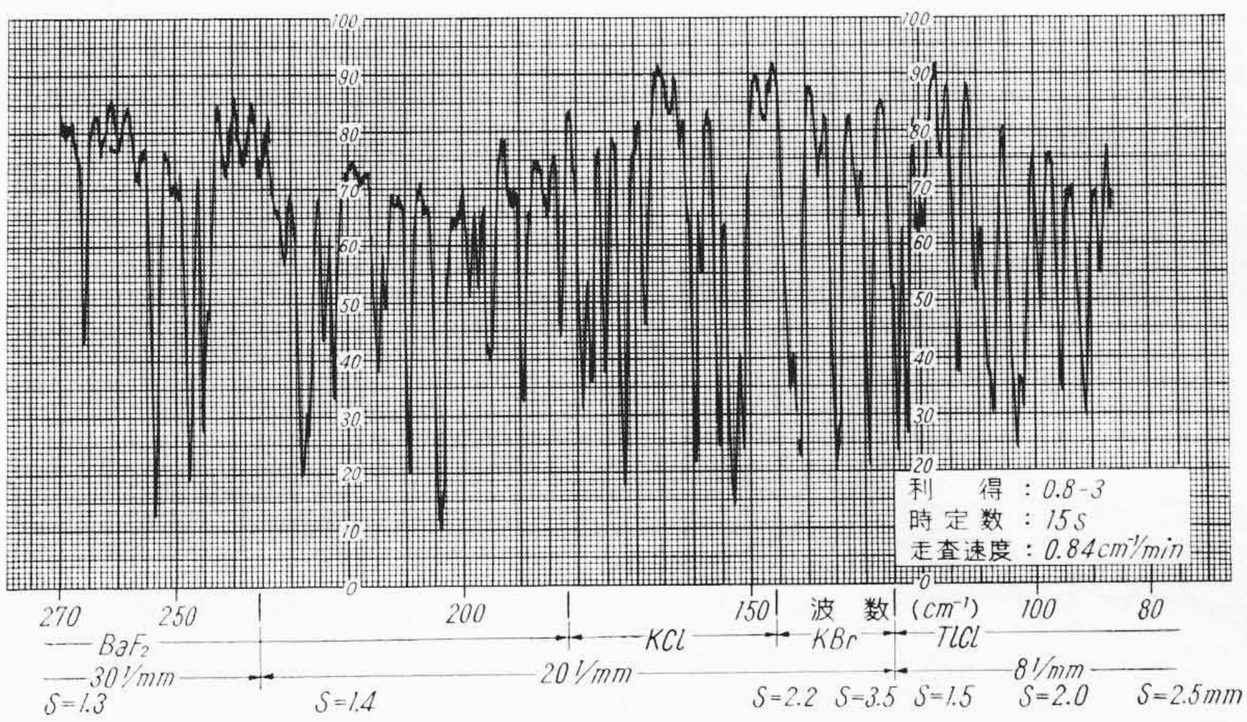
この状態では350 cm^{-1} 近辺の吸収の深さはかなり減っており，一方150 cm^{-1} 近辺ではこの程度がちょうど適当になっている。さらに排気して10 mmHg程度のときの状態を**第9図**(c)に，1 mmHg程度のときの状態を**第9図**(d)に，10^{-1} mm Hg程度のときの状態を**第9図**(e)に示す。排気するにしたがって吸収の深さが減少し，約10^{-1}mm Hgでほとんど吸収が消えることが示される。この測定はスリット幅一定で行なわれているので検知器にはいるエネルギーの変化にしたがって測定値が変化している。単光束で得た高分解の水蒸気の290 cm^{-1} 近辺および220 cm^{-1} 近辺の吸収を**第10図**および**第11図**に示す。図に示したスペクトルの波数はBenedict氏ら[31]の計算式によるものである。

次に複光束で得られた400 cm^{-1} ～ 60 cm^{-1} の水蒸気の吸収を**第12～14図**に示す。これは試料光束側に湿度75％，大気圧の大気が充てんされた10 cmガスセルを置き，標準側に補償のためのポリエチレン板を置いたときの測定値である。ガスセルの窓板は厚さ1 mmのポリエチレン板で，この面の干渉しまがデータに重なっているのが認められる。**第15図**に302 cm^{-1} 近辺および214 cm^{-1} 近辺の波数スケールを2倍に拡大した高分解スペクトルを示す。また**第16図**に195 cm^{-1} 近辺および103 cm^{-1} 近辺のそれを示す。100 cm^{-1} 近辺の分解から0.5 cm^{-1} の分解が明らかに認められる。この



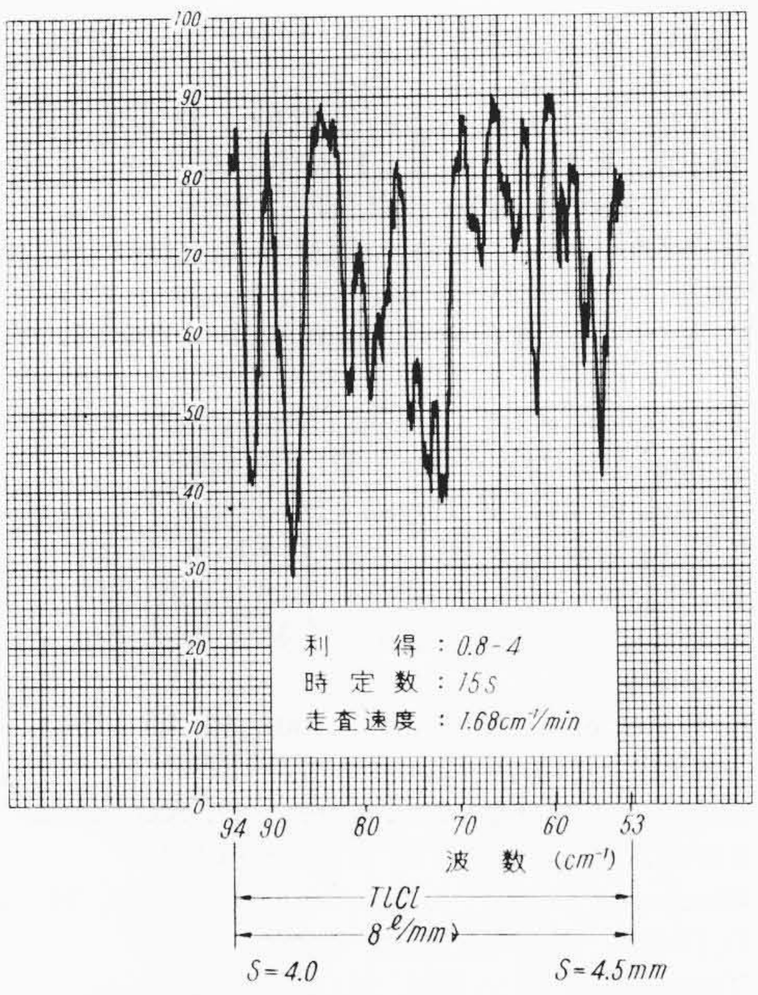
レストストラーレン　NaF，BaF_2
回折格子　30 l/mm，20 l/mm

第12図　複光束による水蒸気の吸収(その1)



レストストラーレン　BaF_2, KCl, KBr, TlCl
回折格子　30 l/mm，20 l/mm，8 l/mm

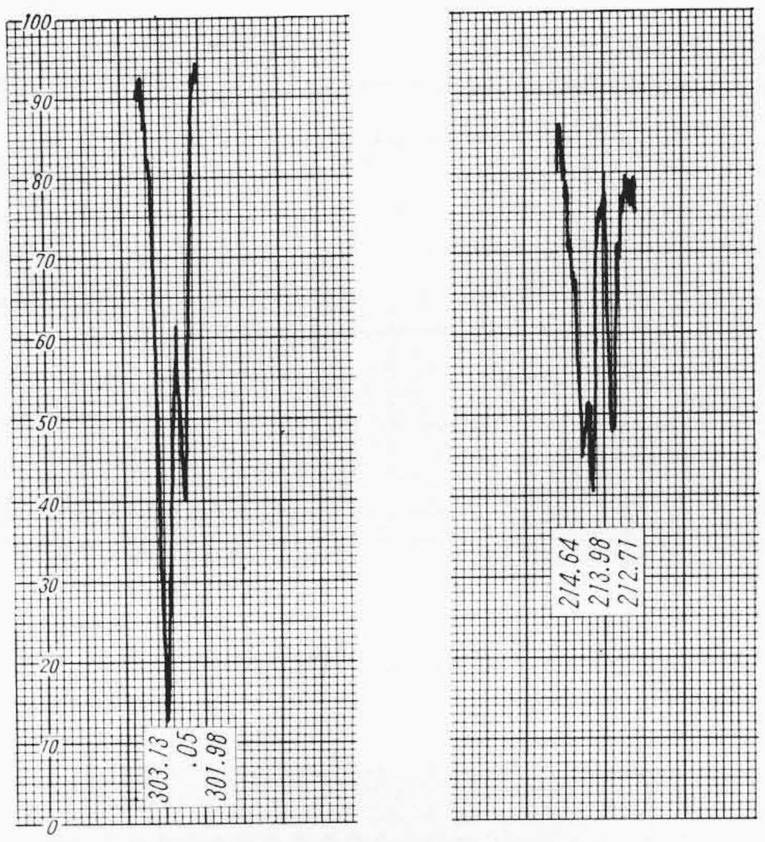
第13図　複光束による水蒸気の吸収(その2)



レストストラーレン　TlCl　回折格子　8 l/mm

第14図　複光束による水蒸気の吸収(その3)

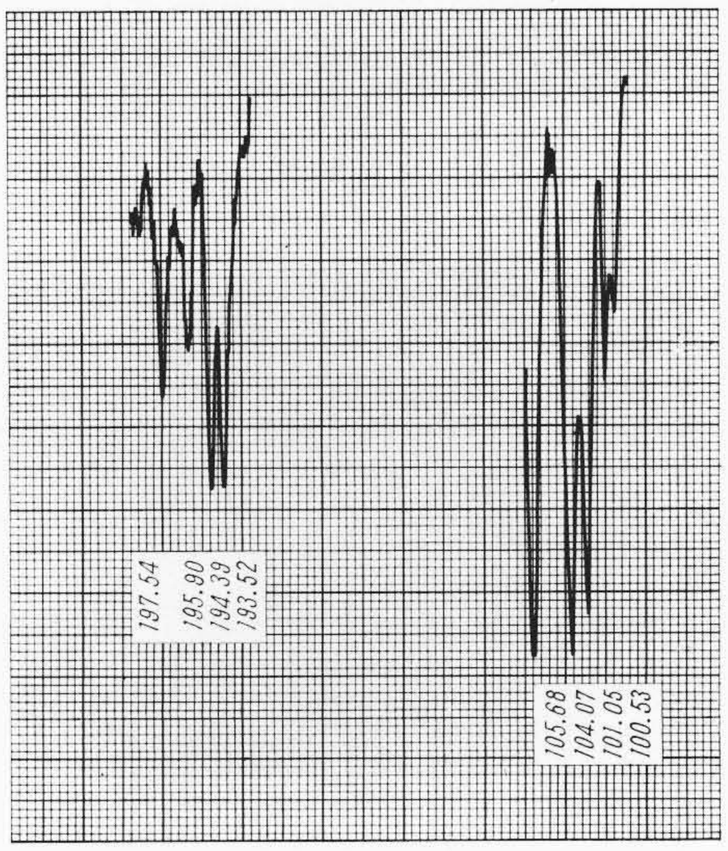
領域において第12～14図に示すように，複光束形分光器で連続した水蒸気の吸収が得られたのは，これが最初のものと思われる。また第15～16図に示される高分解能から本器によるこの分野での高性能測定 (High Performance) が大いに期待できよう。



スリット幅：0.40mm
利　得：0.8-3
時定数：15s
走査速度：0.42cm⁻¹/min

スリット幅：0.50mm
利　得：0.8-4
時定数：15s
走査速度：0.42cm⁻¹/min

第15図　水蒸気の高分解スペクトル(その1)



スリット幅：0.55mm
利　得：0.8-3
時定数：15s
走査速度：0.42cm⁻¹/min

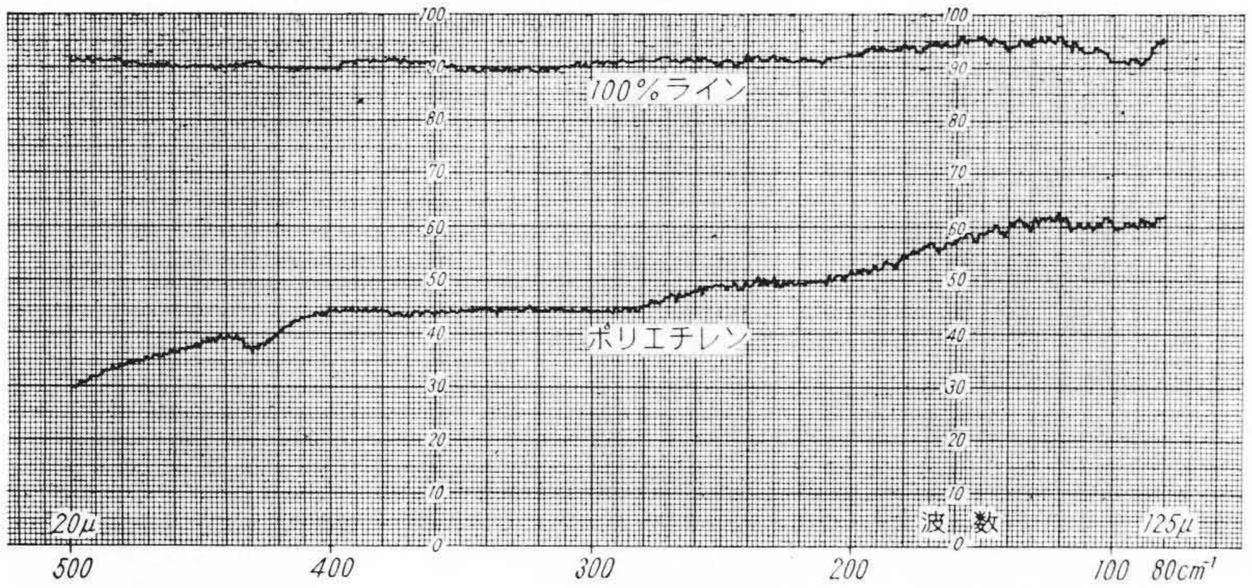
スリット幅：1.2mm
利　得：0.8-3
時定数：15s
走査速度：0.42cm⁻¹/min

第16図　水蒸気の高分解スペクトル(その2)

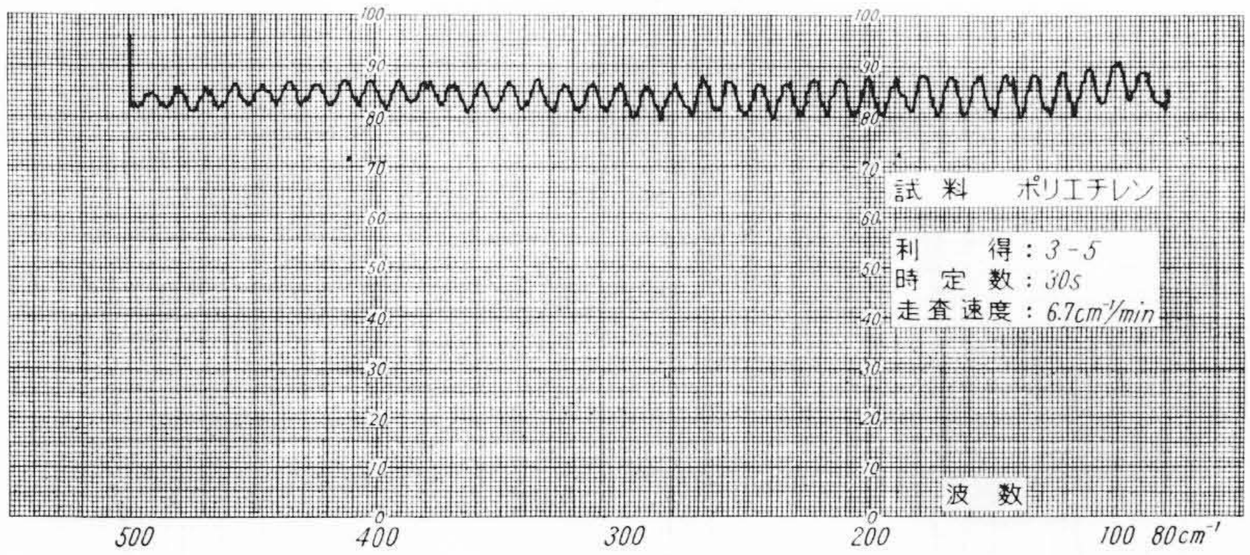
次に500～80 cm^{-1} 領域の100％ライン (line) と厚さ3mmのポリエチレンの透過率を第17図に示す。100％ラインは従来のプリズム赤外分光器に比べてドリフトは大きいがエネルギー限界における使用と，回折格子や種々のフィルタの交換を考えればこの程度でやむを得ないのではないかと思われる。第18図に厚さ約0.45mmのポリエチレンによる干渉じまを示す。このようなしまのピッチから分光器の波数精度のチェックができよう。第19図に厚さ0.2mmのテフロンの吸収を示す。204 cm^{-1} 近辺に非常に強い吸収が認められる。

6. 結　　言

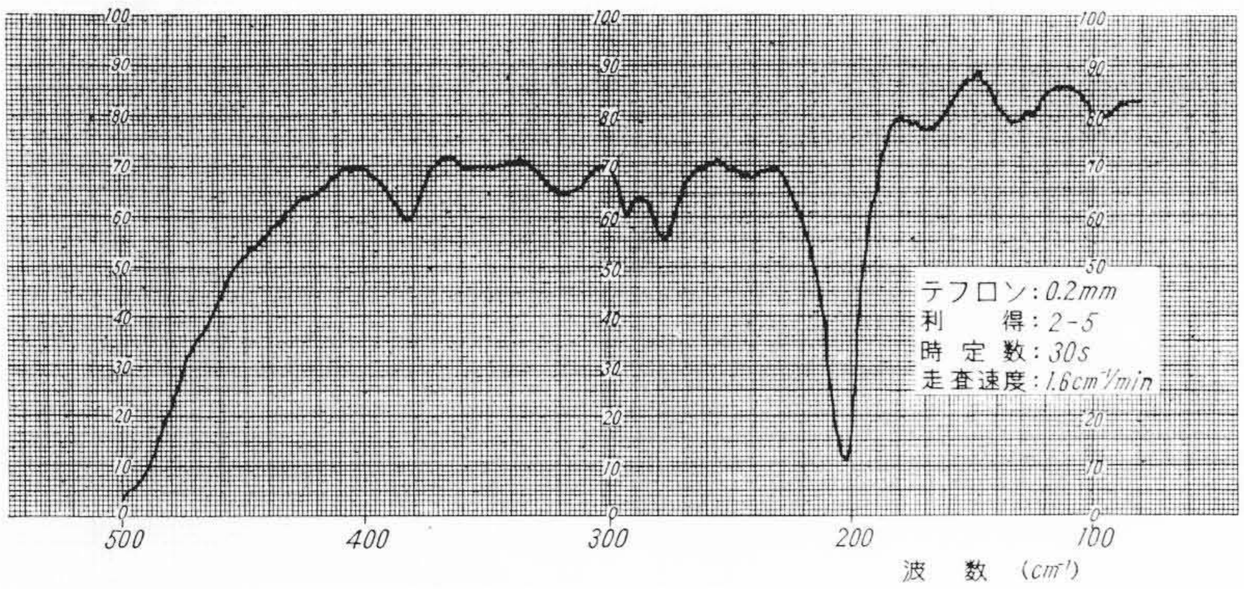
複光束光学的零位法および単光束としても測定可能な日立FIS-1



第17図　100% line とポリエチレンの透過率



第18図　ポリエチレンの干渉じま



第19図　テ　フ　ロ　ン　吸　収

形遠赤外分光光度計について述べた。遠赤外領域で生ずる種々の問題点に対しては下記のような特長を有しているので，化学分野で便利に利用されることが期待される。

（a）　この分野では最初の試みである複光束光学的零位法の採用によるエネルギー効率の高い光学系を用いていること。

（b）　水蒸気の除去法として真空方式を採用していること。

（c）　光源として炭化ケイ素棒と高圧水銀灯の2種類を交換使用しエネルギー効果を高めていること。

（d）　回折格子，レストストラーレンフィルタなどは所要の波数領域で自動的に交換できること。

（e）　レストストラーレンフィルタを2個対で用い，各結晶面への光の入射面を互いに直交させて除去すべき短波長光に対して偏光角で入射させる立体的光学系を採用し，フィルタリングの効果を著しく高めていること。

（f）　回折格子の切り換えによる波数の切換部は波数が互いに重なるように設計されているため記録には断点が生せず連続記録が得られること。

（g）　スリット幅はプログラムにしたがって自動開閉でき，かつ手動によっても開閉できること。

（h）　回折格子および各種フィルタの交換による透過率100%ラインの各波数領域による差異は試料側光束中にそう入したトリマ位置を自動的に出し入れすることにより補償できること。

（i）　単光束用増幅器および時定数変換器をも併属しているため，単光束としての測定およびエネルギー曲線の測定が可能であること。

データに認められるように性能においても所期の目的を達成したがまだ多くの問題点が残されている。たとえば，くし形絞りによる透過率直線性の問題，冷却または加熱試料測定の問題，種々の付属品の開発，長短両側への波長域拡大の問題，さらにまた測定の面からはいかなる試料にも応じ得る試料採取法の研究などがある。これらの問題を今後さらに解決していかなければならない。

最後に，本分光器の試作に際して懇切なるご指導をいただいた大阪大学工学部吉永教授ならびに南氏に深甚なる謝意を表するとともに，終始ご指導いただいた牧野工場長，肥後課長ならびに現 Hipe 中村技術部長に厚く謝意を表する次第である。

参　考　文　献

(1)　吉永　弘，他：赤外線吸収スペクトル理論と応用，第11集33 (1962) 南江堂
(2)　宮沢辰雄：分光研究 10, 131 (1962)
(3)　H. M. Randall & F. A. Firestone: Rev. Sci. Inst., 9, 404 (1938)
(4)　H. M. Randall: Rev. Mod. Phys., 10, 72 (1938)
(5)　C. Y. Liang, et al: J. Chem. Phys., 25, 543 (1956)
(6)　T. K. Mc Cubbin: J. Opt. Soc. Amer., 40, 537 (1950)
(7)　T. K. Mc Cubbin, Jr., & W. M. Sinton: ibid, 42, 113 (1952)
(8)　R. A. Oetjen, et al: ibid, 42, 559 (1952)
(9)　C. R. Bohn, et al: J. Chem. Phys., 21, 719 (1953)
(10)　L. Genzel u. W. Eckhardt: Z. Phys., 139, 578 (1954)
(11)　L. Genzel u. W. Eckhardt: ibid, 144, 311 (1956)
(12)　A. Hadni: Rev. d'Opt., 33, 576 (1954)
(13)　R. C. Lord & T. K. Mc Cubbin, Jr.,: J. Opt. Soc. Amer., 47, 689 (1957)
(14)　N. G. Yaroslavski, et al: Optics & Spectroscopy 1, 507 (1956)
(15)　N. G. Yaroslavski & A. E. Stanevich: ibid 5, 384 (1958) 6, 521 (1959)
(16)　H. Yoshinaga, et al: J. Opt. Soc. Amer., 48, 315 (1958)
(17)　M. Sergent: Rev. d'Opt., 37, 552 (958)
(18)　L. Genzel, et al: Z. Phys., 154, 1 (1959)
(19)　L. A. Duncanson, et al: Spectrochim. Acta, 15, 64 (1959)
(20)　D. W. Robinson: J. Opt. Soc. Amer., 49, 966 (1959)
(21)　E. K. Plyler & N. Acquista: J. Res. Nat. Bur. Stand., 56, 149 (1956)
(22)　E. K. Plyler & L. R. Blaine: ibid, 60, 55 (1958)
(23)　A. Hadni: J. Phys. Rad., 17, 77 (1956)
(24)　E. K. Plyler: J. Opt. Soc. Amer., 52, 859 (1962)
(25)　末本好郎，他：応用物理 31, 299 (1962)
(26)　A. Mitsuishi, et al: J. Opt. Soc. Amer., 52, 14 (1962)
(27)　E. D. Palik: ibid 50, 1329 (1960)
(28)　Y. Yamada, et al: ibid, 52, 17 (1962)
(29)　H. M. Randall, et al: Phys. Rev., 52, 160 (1937)
(30)　L. R. Blaine, et al: J. Res. Nat. Bur. Stand, 66A, 223 (1962)
(31)　W. S. Benedict, et al,: ibid, 49, 91 (1952)
(32)　K. N. Rao, et al: J. Opt. Soc. Amer., 52, 862 (1962)