によって影響を受ける可能性のあること、雰囲気ガスの拡散、対流および圧力などが通常の分析の場合と異なることなどがあり、これらの問題については将来検討が必要である。

電極物質の消耗量は、 $B, C, V^{\frac{2}{3}}$ に比例し、 R に逆比例する。また L にはほとんど無関係である。したがって、電極物質の消耗量は放電電流の平均値に比例するこ

とがわかった。

Raiskii spark 放電の場合には、平均電流を測定することができなかった。そのため、電極物質の消耗量が平均電流だけで規定され、発光装置の種類に無関係であるということは証明することができなかった。**Raiskii spark** の放電回路の電気的特性についてはさらに検討する必要がある。

鈴木：試作せる時間分解測光装置

試作せる時間分解測光装置

鈴木 範 人*

(昭和39年9月30日受理)

A Time-Resolved Photometer

Norihito SUZUKI

(Shimadzu Seisakusho Ltd.)

(18, Nishinokyo-Kuwabara-Machi, Chukyoku, Kyoto)

A time-resolved photometer is devised to make time-resolved measurements of low intensity spectra. The time resolution is made by applying a gate pulse on dynodes of a photomultiplier and the photocurrent of the photomultiplier is measured with an electrometer. The limit of the time resolution of this system is 2μ sec. and excellent stability is obtained by a proper setting of the gate pulse voltage.

1. 緒 言

光電子増倍管にゲートパルス印加し、時間分解分光測光を行なう方法は古くから行なわれている。この方法の長所は、微小光量の時間分解測光が可能であるということから、われわれは微小光量の測定を行なうため、最も簡単な回路構成を採ることを目標として、ゲートパルスによる時間分解測光装置の試作を行なった。

光電子増倍管に、パルスでゲート動作をさせる方法として、光電子増倍管に印加する高電圧をパルスにする方法¹⁾と、光電子増倍管の2次電子放射電極にゲート動作を行なう方法²⁾があるが、われわれは、2次電子放射電極にゲート動作をさせる方法を採用した。

ここでは、試作したゲートパルス発生装置の詳細、および光電子増倍管のゲート動作特性などについての報告を行なう。ゲート動作特性は Venetian blind 形の2次電子放射電極を持ったものと、RCA 形のものでは異なっているが、後者に関しては南らの報告^{2,3)}があるので、ここでは、前者に関するものにとどめる。

2. 回 路 構 成

この装置は、現象がおこっている任意の瞬間にゲートを開いて測光を行なうという目的を持った装置であるので、現象が開始されたことを知るための検出部と、ゲートを開く位相を決定する遅延回路と、ゲートパルスを発生する部分、および光電子増倍管にゲートパルス印加する部分から構成される。

光電子増倍管の2次電子放射電極にゲート動作をさせるためには、2次電子放射電極の電位配置を正常な状態

* 島津製作所科学器械工場第一技術課(京都市中京区西ノ京桑原町18)。

1) A. V. Phelps and J. L. Pack: *Rev. Sci. Instrum.* **26**, 45 (1955).

2) 近 璋三; 応用物理 **27**, 551 (1958).

3) 南 茂夫・西川勝彦・吉永 弘: 応用物理 **33**, 115 (1964).

Fig. 1. Gating connections of dynodes of photomultiplier.

からずらせて光電子の流れを止めておき、ゲートを開く時にだけ、正常な配置にもって来ればよい。ゲート動作を行なうための接続と、2次電子放射電極の電位配置をFig. 1に示す。図の電位配置は光電流を阻止している状態の配置である。a)は近²⁾らの行なった接続で、b)は筆者らの行なった接続である。近らの方法では、電子流を阻止するため3ケの2次電子放射電極を等電位にしているが、筆者らの方法では、1ケの2次電子放射電極を、その前段の電極に対して負電位においている。

Fig. 2. Basic circuit of monostable multivibrator.

パルス発生装置のトリガ信号検出部には1段の増幅回路をおき、遅延回路およびゲートパルス発生回路には陰極結合形の単安定マルチバイブレータを採用した。Fig. 2は陰極結合形単安定マルチバイブレータの基本回路である。マルチバイブレータの性能を左右する量として、

transition speedがあり、これが大であることが望ましい。マルチバイブレータを構成する2つの真空管回路の等価格子静電容量を C_1' , C_2' とすると、transition speedは、一次的には、 $g_m^2/C_1'C_2'$ に依存する。 g_m は真空管の相互コンダクタンスである。したがって、transition speedを大きくするためには、 C_1' , C_2' を小さくするため、格子-大地、陽極-大地、陽極-格子の浮遊静電容量を小さくすることと、真空管を g_m の高い状態で使うこと、すなわち、陽極抵抗を比較的小さく選んで、高い電流を流してやる必要がある。一般に入手が容易な真空管で $0.5 \mu \text{ sec.}$ の transition timeを得ることは容易で、 $0.05 \mu \text{ sec.}$ 位までは可能であるといわれている。単安定マルチバイブレータの出すパルスの中は、 $R_1 \cdot C_1$ で与えられる。 R_1 または C_1 の値を変化させることにより、パルスの中を変化させることができる。

Fig. 3は、パルス発生装置の電源を除く全体の回路である。 V_3 で構成される単安定マルチバイブレータが、遅延回路になっており、 R_2 の値を変化させることにより、この部分の出すパルス、すなわち遅延時間の変化が行なわれる。このマルチバイブレータは、現象の開始を告げる正のパルスで動作させられ、 R_2 の設定値によって与えられる一定の時間がたつと、次段、 V_4 および V_5 で構成されるゲートパルス発生用の単安定マルチバイブレータを動作させるのであるが、そのためにはパルスの立ち下りで、次段に送る正のパルスを出さなければならない。すなわち負のパルスを出して、その微分波形を次段に送らなければならない。この回路では、負のパルスを得るため、陰極から出力を取り出している。

V_4 , V_5 のゲートパルス発生回路のうち、特に重要な

Fig. 3. Circuit diagram of pulse generator.

量は出力抵抗の値である。この部の出力が、光電子増倍管に印加されるのであるが、その接続導線には浮遊静電容量があり、その浮遊静電容量と出力抵抗の積で与えられる時定数が、装置の出すゲートパルスの中の限界を与えるからである。したがってこの抵抗の値はできるだけ小さくしたいのであるが、出力真空管の電流量が与えられた場合、要求される出力電圧によって抵抗値は決ってしまう。われわれは、出力真空管として 6BQ5 を使用し、ゲート電圧を 200 V とするため、出力抵抗を 7K Ω とした。

単安定マルチバイブレータを安定に動作させるために、入力格子の偏奇電圧を適当に設定して、回路の動作点を定める必要がある。図中、 R_4 , R_5 , R_6 は回路の動作点を定めるための可変抵抗器である。

光電子増倍管の 2 次電子電極にゲートパルス印加するとき、いずれの電極を選ぶにしても、その電極は大地の電位にはない。したがって、ゲートパルス発生装置と電極を直流的に切り離す必要がある。 C_4 , C_5 はこの目的のために挿入された容量である。

第 1 段のマルチバイブレータは、第 2 段の遅延回路が位相決定のパルスを出し終って復帰したとき、まだ検出部よりのトリガ信号が終っていないければ、再度動作状態に入り発振の現象が生じるので、これを防止するため、トリガ信号が完全に終了するまで、第 2 段にトリガ信号を送らないようにする回路で、長いパルスを出す。ゲートパルス発生装置の各ステップの波形を Fig. 4 に示す。

Fig. 4. Waveforms of each section of pulse generator.

- a : Trigger waveform
- b : Output of delay circuit
- c : Gate putae

3. 動作特性

動作特性のうちの問題点として、ゲート動作の安定さと、ゲートパルスの形をとり上げる。

Fig. 5. Relation between gate voltage and photocurrent.

まず、動作の安定度であるが、ゲートパルスの電圧変

動が一定である場合、光電流の安定度はゲート電圧の設定値によって変化する。Fig. 5 は、EMI 9552 B において #7 と #9 の間 (#9 をゲート電極として使用) の電圧と光電流の関係を示すものである。最も安定なゲート動作の期待できるゲート電圧の値は、この曲線の傾斜が 0 になる点であるが、その値は、光電子増倍管に印加する高電圧の値によって変化する。したがって最も安定な動作を行なわせるためには、印加高電圧の変化を行なうと、それに応じてゲートパルスの電圧を変化させなければならない。ゲートパルスの電圧を最適値に設定した場合と、曲線の傾斜の大きい所に選んだ場合の安定度を比較するため、蓄電池で点灯されたタンダステン電球の光を、光電子増倍管 EMI 9552 B の印加電圧を 1000 V

とし、200 V (max, point), 10 μ sec. 巾のゲートパルスで測光したものと、他は同様な条件で、パルスの電圧を 160 V で測光したときの光電流の変動を Fig. 6 に示す。

つぎに、ゲートパルスの波形であるが、ゲートパルスの立ち上り、立ち下りの時間は、発生装置の内部抵抗と出力導線の浮遊静電容量の積で与えられるので、発生装置と光電子増倍管のおかれる位置間隔によって変化する。Fig. 7 に出力導線の長さ (ピコ線を平行に配線して接続) を変化したときの、波形歪の変化を示す、われわれの試作した装置においては、発生端子と光電子増倍管のゲート端子の距離を 20 cm としたとき、この歪によって制限されるパルス巾の限界値は 2 μ sec. である。これをさらに小さくすることがのぞましいのであるが、そのためには、さらに電流容量の大きい出力真空管を使用して、出力抵抗値を下げればよいと考えられる。

本装置による時間分解測光は separated dynode 形の光電子増倍管が用いられるところであ

Fig. 6. Stabilities of time resolved measurements.

ればどこでも採用できるのであるが、極紫外分光においては、光電子増倍管だけで検出できない場合があり、そのときにはサルチル酸ソーダの蛍光を用いて測光する方法が広く採られているがこの場合、もしサルチル酸ソーダの蛍光に残光があれば問題になる。Fig. 8 はこの残光の確認を行なうために行なった測定の略図である。光源として、パルス励起された水銀灯の $2537 \text{ \AA}$ のスペクトル線を使用し、サルチル酸ソーダを塗布したガラス板を用意し、それを挿入した場合と挿入しない場合の発光波形の測定を行なった。Fig. 9 はこの測定の結果であ

る。波形測定は $2 \mu \text{ sec.}$ の時間分解能の元で行なわれたのであるが、この時間分解の範囲においては、残光の問題は無視してよいことがわかる。

Fig. 7. Gate pulse waveforms.

- a: Length of lead wire is 20 cm
- b: " " 50 cm
- c: " " 100 cm

Fig. 8. Schematic diagram of afterluminescence measurement.

Fig. 9. Afterglow waveforms of mercury line

4. 測定について

光電子増倍管の出力をシンクロスコープで測定し、発光波形を求める場合には、光電子増倍管の出力回路の浮遊静電容量のため、分解時間を短くしようとすると、負荷抵抗を大きくすることができず、検出感度を上げることが非常に困難であるが、本法による測定の場合には、分解時間はゲートパルスの中と与えられ、光電子増倍管の負荷抵抗に無関係になり、負荷抵抗の値を任意に大きくすることができ、微小光量の検出が容易になる。また、ゲートパルスが印加されていない時には、光電子増倍管は働いておらず、この時間の光電流は検出されないで、時間平均値で与えられる暗電流のレベルは、測定の duty ratio だけ低下し、見かけの S/N の値は、ゲート動作を行なわない場合に比較して増加する。さらに、今一つの利点として、発光分光分析の場合に見られるごとく、外部誘導の多い場所で測定を行なう場合に、誘導の消去が可能であることが上げられる。時間分解がゲートパルスで行なわれていることから、光電流測定回路には充分大きな時定数を持たせることが出来、これが low pass filter として働くので、高周波として入って来る誘導を取り除くことができる。

Fig. 10 に、本装置を用いた時間分解分光測光装置の全系の一例を示す。図において、光電流の検出は負荷抵抗 ($20 \text{ M}\Omega$) または積分コンデンサで電圧に変えられ、この電圧は入力インバータンスが無限大の電位計増巾器によって測定され、その測定値は記録される。

Fig. 10. Block diagram of time resolved spectroscopy.

分光器の波長を目的のスペクトル線の波長に固定し、ゲートパルスの発生位相をゆっくり変化すれば、そのスペクトル線の波形が、ゆっくり記録される。逆に、ゲートパルスの位相を固定し、分光器の波長駆動を行なえば、その位相におけるスペクトル線のプロファイルを求めることができる。Fig. 11 は、発光波形の測定を行なったもので、Fig. 12 は 1930 Å 付近の鉄のスペクトル線を各位相において測定したものである。

5. 結 語

この装置は、現象がくり返しである場合の時間分解測定に対して、いくつかの利点を持った装置であり、発光分光分析の光源に見られるごとく、現実に測定対象となるものには、くり返し現象として扱ってよいものが多いので、測定に応用できる機会が多いと考えられる。

この種の装置において、今後解決しなければならない問題点は少なくなく、その一つとして、分解時間の限界の問題がある。光電子増倍そのものの分解時間は 10^{-8} sec. の桁だといわれており、われわれの試作した装置のそれに比較すると、2桁も長い。分解時間を短くするということは容易ではないと思われるが、これを少しでも短くすることにより、測定可能の現象の範囲が大巾に広がるであろう。

Fig. 11. Emission waveforms of iron spectral lines.

Fig. 12. Profile of iron lines about 1931 Å