遠赤外干渉分光装置の試作*

松永邦英**・阪井清美**・色摩信義**・吉永 弘**

(昭和42年11月6日受理)

A Far Infrared Interferometer

Kunihide MATSUNAGA, Kiyomi SAKAI, Nobuyoshi SHIKAMA
and Hiroshi YOSHINAGA(Department of Applied Physics, Faculty of Engineering, Osaka University,
Higashinoda-9, Miyakojima-ku, Osaka)

A vacuum far infrared interferometer designed for the measurement of transmittance, reflectance and refractive index of the samples has been constructed. The instrument is used in the symmetric mode of operation for the measurement of the spectral power and in the asymmetric mode of operation for the spectral phase measurement. To improve S/N ratio without distortion of the signal, the interferogram is recorded stepwise using a stepping motor and its control system.

The reproducibilities of the transmittance and refractive index of the sample are presented to illustrate the performance of the instrument. The reproducibility of the refractive index is less than $\pm 0.3\%$.

1. 緒 言

遠赤外域の分光測光が物性等の研究手段として重要になり、多くの遠赤外分光装置の研究がなされている。現在、極低温ボロメーターのような性能のすぐれた検知器も作られ、又光源の研究も行なわれているが、一般に遠赤外域の分光測光では、利用できる光源のエネルギーが小さく、S/N 比の大きい測定が困難になつてくる。

干渉分光法の1つであるフーリエ分光法は、P. Jacquinot により指摘されたように¹⁾、大きな光束を利用できるばかりでなく、同時測光の利点もあつて、この領域の分光測光法として優れた方法であり、電子計算機の発達に伴い近年注目されてきた分光法である。フーリエ分光法で分光測光を行なう場合、検知器出力はスペクトルを直接表わすものでなく、ビームスプリッターで分けられた2光束の光路差 δ を変化させて得られるインターフェログラム $I(\delta)$ とスペクトル $B(\nu)$ の間には、連続スペクトルの場合次の関係がある。

$$I(\delta) = \int_0^{\infty} B(\nu) \cos 2\pi\nu\delta d\nu$$

したがってスペクトルを得るには、インターフェログラムをフーリエ変換すればよいことになる。フーリエ変換で求められたスペクトルを $B'(\nu)$ とすれば

$$B'(\nu) = \int_0^{\infty} I(\delta) A(\delta) \cos 2\pi\nu\delta d\delta$$

となる。ここで $A(\delta)$ はアポダイゼーション関数と呼ばれるもので、光路差を或る値で打切るために考えられた関数である。 $A(\delta)$ のフーリエ変換を $F(\nu)$ とすると

$$B'(\nu) = B(\nu) * F(\nu)$$

となり、求められたスペクトルは真のスペクトルを $F(\nu)$ で走査したものになる。 $F(\nu)$ はスペクトルの分解を決め、装置関数と言われる。フーリエ分光法における装置関数の半値幅は最大光路差に反比例するので、スリット幅で分解が決まってくる分散型の分光装置に比べ、S/N 比をおとさずに高分解の測定ができる。フーリエ分光法は S/N 比の点で有利であるばかりでなく、これを非対称法にして用いれば、光学定数が直接的に求められる²⁾ 大きな特色をもっている。

* 昭和42年4月第14回応用物理学関係連合講演会及び昭和42年10月第28回応用物理学会学術講演会において発表。

** 大阪大学工学部、大阪市都島区東野田町9丁目。

1) P. Jacquinot: *J. Opt. Soc. Am.*, **44**, 761 (1954).

2) E.E. Bell: *Infrared Phys.*, **6**, 57 (1966).

我々は遠赤外域において、透過、反射率及び屈折率の測定を高分解、高精度で能率よく行なうため、マイケルソン干渉計を用いた遠赤外干渉分光装置を試作し、測定値の再現性等について調べたので、これらの結果について報告する。

2. 装 置

2.1 光学系

Fig. 1 は試作した干渉分光装置の光学系を示している。高圧水銀灯を用いた光源 **S** からの光をマイケルソン干渉計に導くときの収差を減らすため、フロント鏡 **M**₁ と球面鏡 **M**₂ を組み合わせて球面鏡の軸はずし量を小さくしている。フロント鏡の孔による光束の損失は全光束の約 10% におさえられ、球面鏡は焦点距離 24 cm, 口径 12 cm のものを用いている。マイケルソン干渉計に入った光はビームスプリッター **B.S.** で振幅分割され、固定鏡 **M**₃, 可動鏡 **M**₄ で反射されたのちビームスプリッターで再び合成される。ビームスプリッターには、測定波数域に応じ 6 μ , 16 μ , 38 μ , の厚さのマイラーフィルムを用いる。ビームスプリッターへの入射角は **S** 成分と **P** 成分の総合エネルギー効率をできるだけ大きくするように 35 度に選ばれた。

対称法による透過率および反射率の測定では，試料はそれぞれTまたはRの場所におかれる．Tの位置では光源の像が二倍となつて結像されている．低温測定するとき

ターと取り換えることができるので、ヘリウム温度の測定では、検知器のクライオスタットに導かれているライトパイプ中に試料を入れる。なお低温測定の際、試料の熱放射による影響が遠赤外域では相当大きくなるので、これがインターフェログラムに重畳されないように、試料より光源側で光束の断続を行なっている。光束断続周波数は 10 cps に選ばれている。

球面鏡 M_{10} を含む光学系はインターフェログラムの直流成分を光学的に除去し、光源のゆつくりした輝度変化による雑音をとりぞくための光学的補正用のものである。チョッパー Ch_1, Ch_2 は機械的に連結されており、干渉計を通ってきた信号光束と補正光束を交互に検知器に入射させる。干渉計を通ってくる光はビームスプリッターで $1/4$ 以下にエネルギーが減少しているので、補正光束はアルミ板で作られたチョッパー鏡で反射させても十分な強度がえられる。補正光束の強度は光束減衰器 A で調節しながらインターフェログラムの直流レベルと一致させる。光学的フィルターとしては透過フィルター（結晶粉末をポリエチレン薄膜に混入したパウダーフィルター³⁾、水晶板）を用い、 F の位置におかれる。

可動鏡の駆動機構はパルスモーターの回転角を高精度の減速歯車を介しマイクロメーターに伝え、マイクロメーターのスピンドルが摺動台を動かすようになっている。摺動部を真空中で滑かに精度よく動かすためには摩擦係数の小さいテフロンを利用した。パルスモーターの

1 パルスによる回転角は 10 度で、この回転角により摺動台は光路差で 1μ の変位量となっている。摺動台の移動距離は対称法測定で最大 5 cm、非対称法による測定で ± 2.5 cm とすることができる。可動鏡の移動距離はパルスモーターを駆動するパルス数を計数すればよく、サンプリング点で積分を行なわせてゆく **static recording** の制御もパルスで行なえるので便利である。

フーリエ分光法ではインターフエログラムの中心位置の測定が問題になってくるが、インターフエログラムのピークの位置では光路差の変化による強度変

Fig. 1. Optical system of the far infrared interferometer

は同様に **T** または **R** の位置にクライオスタットを置く．
通常用いているゴーレー検知器は簡単に極低温ボロメー

- 3) Y. Yamada, A. Mitsuishi and H. Yoshinaga:
J. Opt. Soc. Am., **52**, 17 (1962).

Fig. 4. Analog integrator

5, 9 sec, 積分時間が 1, 2, ..., 9 sec で, サンプリグ間隔は 1, 2, ..., 99 μ となっている. これらの信号で ON になっているゲートを通った信号はフリップフロップをトリガーしてゲートを閉じると同時に次のゲートを開き, また同時に計数回路をリセットする. このようにして一つの計数回路でプリセットされた三つの数を次々に計数してゆき, 3 個の制御信号が取出される. 制御回路は積分開始の遅延, 積分, パルスモーター駆動の順に制御状態を移してゆき, 積分回路とパルスモーター駆動回路を制御する. パルスモーター駆動回路のゲートは積分終了の信号で開き, 選定されたサンプリグ間隔になると閉じる. この間決められたサンプリグの距離だけ可動鏡を動かす. 可動鏡の移動距離を計数するカウンタは別に接続している.

インターフェログラムの測定開始点を正確に調整するため, パルスモーターの駆動は手動でも行なえるようになっており, 光路差で 1 μ 毎に調整することができる.

3. 測定結果

3.1 透過率測定

マイケルソン干渉計を対称法として試料の透過率または反射率を測定する場合, 試料は Fig. 1 の T または R の位置におかれる. このときインターフェログラムは対称となり, 試料のスペクトルはインターフェログラムを余弦変換すれば求められる. したがってインターフェログラムのサンプリグ開始点は正しくインターフェログラムの中心に合せなければならない. 我々が試作した装置ではインターフェログラムの中心付近を階段状に記録させ, 手動で 1 μ ずつの修正を行ない, 中心に一致させる方法をとっている. 試料を入れない, すなわちバックグラウンドのインターフェログラムと試料を入れたときのインターフェログラムをそれぞれフーリエ余弦変換し, 対応する各波数のスペクトルの比で透過率や反射率が求

められる. この場合測定系が開ループであるのでゲインの変動がないように注意しなければならない.

対称法で測定する場合はサンプリグ開始点を正確に合せなければならない面倒さはあるが, S/N 比の取り扱いでは比例関係が成立するので, 測定精度の解析に都合がよい. またこの試作装置の摺動台では非対称法のとときの 2 倍の移動距離がとれるので, 高分解の測定に有利である. 透過率や反射率の測定精度はバックグランドスペクトルの S/N 比で決まるので, 使用するビームスプリッターによって有効測定範囲が限られてくる. Fig. 5 はビームスプリッターに用いたマイラーの膜厚によるバックグランドスペクトルの分布を示している. 長波長側の測定には厚いマイラーを用いる.

Fig. 5. Background spectra obtained with the mylar film of various thickness

Filter combinations

- B.S. 6 μ : Powder filter (BeO+ZnO)
+Sooted polyethylene
- B.S. 16 μ : Quartz+Powder filter (SrF₂+LiF)
+Sooted polyethylene
- B.S. 38 μ : Quartz+Powder filter (TiI+TiCl
+NaF)+Sooted polyethylene

Fig. 8-(b) および Fig. 9-(b) はマイラー (厚さ 50 μ) およびポリエチレン (厚さ 1 mm) の透過率と, 測定の再現性を示している. 透過率測定の積分時間は 5 sec で分解は 4 cm^{-1} である. 遠赤外域の測定で雑音を主として検知器の白色雑音であると考えれば, S/N 比を大きくするには積分時間を長くすればいいが, フィルタの特性により同一 S/N 比をうる波数範囲は高波数側にずれてくる. 透過率測定結果は回折格子分光器で得られた結果によい一致を示した.

Fig. 6 は水蒸気の吸収スペクトルを専用電子計算機と直結して求めた結果で, 装置関数の半値幅は 0.7 cm^{-1} である.

Fig. 6. Absorption spectra of water vapor

3.2 屈折率の測定

3.2.1 非対称透過測定法

非対称透過測定では Fig. 1 の Ta で示されるようにマイケルソン干渉計の一方の光路中に試料を入れる。このため光路差が変化し、インターフェログラムは非対称となる。Fig. 7 はバックグラウンドインターフェログラムとマイラーおよびポリエチレンを入れたときのインターフェログラムを示している。試料が測定波数範囲で分散を示す場合にはインターフェログラムの中心がずれるばかりでなく、形も非対称になるが、ポリエチレンのように屈折率がほぼ一定とみなされる試料では形は対称で、中心位置がずれてくる。このような場合、試料を入れたために生じた光路差の変化 D は試料の厚さを t とすると $D=2(n-1)t$ であり D を測定すれば

$$n=1+D/2t$$

で屈折率 n を求めることができる。一般に屈折率は波数により急激に変化しないので、後で述べるスペクトルの位相は上式の補正項と考えられる。したがって非対称法で屈折率を測定しようとするとき、 D と t の測定精度は屈折率の測定結果に大きな影響をもつてくる。

屈折率が波数によって変わる場合、試料による位相変化を $\phi(\nu)$ とすれば振幅透過率は $A(\nu) \exp[i\phi(\nu)]$ で表わされる。このとき波数 ν_0 のインターフェログラム $I(\delta)$ は

$$I(\delta)=A(\nu_0) \cos [2\pi\nu_0\delta-\phi(\nu_0)]$$

となり非対称となる。得られたインターフェログラムの正弦変換を S , 余弦変換を C とすれば

$$\tan \phi(\nu)=S/C$$

でスペクトルの位相を求めることができる。

Fig. 7. Interferogram obtained to show the relative displacements of the central structure

試料の振幅吸収率, 反射率を複素数でそれぞれ a, r とすれば試料の透過率は次式で表わされる.

$$A(\nu) \exp[i\phi(\nu)] = (1-r^2)a[1+(ra)^2+(ra)^4+\dots]$$

一般の透過測定の場合, 消滅係数 k は小さく, 屈折率を n とすると $a = \exp(2\pi\nu t)$ となり, 1 次近似をとれば位相 $\phi(\nu)$ は次のように表わされる.

$$\begin{aligned}\phi(\nu) &= 2\pi\nu(n-1)t \\ &= \phi_S(\nu) - \phi_B(\nu)\end{aligned}$$

ここで $\phi_S(\nu)$ は試料の位相スペクトル, $\phi_B(\nu)$ はバックグラウンドスペクトルの位相である. 上式から屈折率は次のように求められる.

$$\begin{aligned}n(\nu) &= 1 + \phi(\nu)/2\pi\nu t \\ &= 1 + \frac{[\tan^{-1}(S/C) + m\pi]}{2\pi\nu t}\end{aligned}$$

試料の内面反射を考慮した 2 次近似以上では, チャンネルスペクトルの位相 $\phi_C(\nu)$ を考えて

$$\phi(\nu) = \phi_S(\nu) - \phi_B(\nu) - \phi_C(\nu)$$

として求められる.

3.2.2 非対称反射測定法

試料の吸収が大きいと透過測定は困難であり, 反射測定によらねばならない. 試料の複素反射率 r は次のように表わされる.

$$\begin{aligned}r &= r \exp i\phi_r(\nu) \\ &= \frac{1 - (n + ik)}{1 + (n + ik)}\end{aligned}$$

鏡の反射による位相変化 π を考慮して, 試料の反射による位相変化 $\phi_r(\nu)$ は

$$\phi_r(\nu) = \pi + \tan^{-1}(S/C) + m\pi$$

となる. $\phi_r(\nu)$ と $r(\nu)$ から n と k はそれぞれ次のように求められる.

$$n(\nu) = \frac{1 - r(\nu)^2}{1 + r(\nu)^2 + 2r(\nu) \cos \phi_r(\nu)}$$

$$k(\nu) = \frac{-2r(\nu) \sin \phi_r(\nu)}{1 + r(\nu)^2 + 2r(\nu) \cos \phi_r(\nu)}$$

反射測定による光学定数の測定は透過測定に比べチャンネルスペクトルの影響はなくなるが, 計算がやや複雑になってくる.

3.2.3 屈折率測定結果

非対称法による測定では固定鏡側に試料を入れたのでインターフェログラムは Fig. 7 のように正の光路差側にずれてくる. したがってフーリエ変換で位相を求めるとき $\tan \phi(\nu)$ が主値をとるように, 測定の中心をインターフェログラムの中心にできるだけ近く決めた方が都合がよい. バックグラウンドのインターフェログラムの中心から D だけ離れた点を中心に, $-L$ から $+L$ までの光路差について測定を行なうとすれば, 計算されたスペクトルには $\exp(i2\pi\nu D)$ の項が加わり, 結局位相角 $\phi_S'(\nu)$ は $\phi_S'(\nu) = \phi_S(\nu) - 2\pi\nu D$ となる. これから屈折率は次のようになる.

Fig. 8. (a) Refractive index of mylar film
(b) Power transmittance of 50 μ mylar film
Vertical lines indicate the reproducibility of the measurement

Fig. 9. (a) Refractive index of polyethylene film
(b) Power transmittance of 1 mm polyethylene film
Vertical lines indicate the reproducibility of the measurement

$$n(\nu) = 1 + \frac{D}{2t} + \frac{1}{4\pi\nu t} [\tan^{-1}(S/C) + m\pi]$$

4. 結 言

波数 ν_0 の単色光の場合、インターフェログラムの中心を D' とすれば $\tan \phi(\nu_0)$ が主値をとる範囲は

$$-\frac{1}{4} < \nu_0(D' - D) < \frac{1}{4}$$

で与えられる。試料の分散が小さいとき、測定範囲の最大波数で上記の条件が満足されるように D を選べば $m\pi$ の項は 0 になる。このような測定では屈折率は $D/2t$ で近似され、スペクトルの位相測定で求められる $\phi(\nu)$ は補正項となるので、バックグランドインターフェログラムの中心と測定中心の距離 D と試料の厚さ t の測定精度は屈折率の測定精度を左右する。すなわち位相角が小さいとき屈折率の誤差は次のようになる。

$$\frac{\Delta n}{n-1} \approx \left[\left(\frac{\Delta t}{t} \right)^2 + \left(\frac{\Delta D}{D} \right)^2 + \left(\frac{\Delta \phi}{2\pi\nu D} \right)^2 \right]^{1/2}$$

ここで雑音による測定結果の誤差 $\Delta \phi$ は $\phi(\nu)$ が小さいときには小さい値であり、屈折率の測定結果に及ぼす影響は透過率測定に比べ小さくなる。 t および D を一定にして測定した結果の再現性は図にも示されているようにすぐれている。Fig. 8-(a) および Fig. 9-(a) はマイラーおよびポリエチレンの屈折率を非対称透過測定で求めたもので、積分時間を 5 sec にしたときの再現性も記されている。

フーリエ分光法では回折格子分光器やファブリーペロ分光装置のように高次光が重畳されてくることがなく、短波長光の除去はそれほど大きな問題とならない。しかしサンプリング間隔がスペクトルのバンド幅で制限されてくるので、測定範囲外の光は除去した方がよい。またインターフェログラムを A-D 変換する際、信号が最大である中心を A-D 変換器のフルスケールに調整するので、特に短波長光の除去が不充分であるとインターフェログラムの中心の信号が大きくなるため、微細なスペクトルの情報をもつ信号レベルに量子化誤差が入ってくるおそれがある。このため煤入りのポリエチレン、パウダーフィルター等により短波長光を除去し、雑音レベルを量子化誤差レベルの約 10 倍にとっている。

遠赤外域の分光測定で 100 cm^{-1} 付近までは複光束方式の回折格子分光装置でも S/N 比の大きい測定が比較的楽に行なえるので、試作した干渉分光装置は最大波数を 200 cm^{-1} に考えており、 $200 \text{ cm}^{-1} \sim 10 \text{ cm}^{-1}$ の透過率測定の再現性は積分時間 5 sec のとき $\pm 2.5\%$ 以内である。この範囲では回折格子分光装置で得られた結果とよく一致している。

非対称法による屈折率の測定ではインターフェログラムの中心の測定精度が問題となる。測定範囲に合せてピ

ームスプリッターを換えれば、ビームスプリッターの特性と組み合わせた透過フィルターによってスペクトルのバンド幅が変わり、長波長側の測定ではバンド幅が狭くなる。このためインターフェログラムの単位光路差当たりの変化量が小さくなるので、中心の測定精度も悪く

る。試作した装置では長波長光の測定るとき、中心の測定精度は $\pm 0.5\mu$ である。屈折率測定の再現性は主として雑音によつて決まり、積分時間を 5 sec としたとき通常の測定範囲では $\pm 0.3\%$ 以内で、チャンネルスペクトルのあらわれない試料では $\pm 0.02\%$ 以内となつてい

森田・砂原・石塚・山中・山田：グラッシーカーボン電極の発光分光分析への応用

グラッシーカーボン電極の発光分光分析への応用*

森田 清**・砂原広志**・石塚紀夫**・中山 登**・山田恵彦***

(昭和42年12月23日受理)

Application of Glassy Carbon Electrode to Emission Spectrochemical Analysis

Kiyoshi MORITA, Hiroshi SUNAHARA, Toshio ISHIZUKA

Noboru NAKAYAMA and Shigehiko YAMADA*

Government Industrial Research Institute of Nagoya

(1-1 Hirate Machi, Kita-ku, Nagoya)

*Tokai Electrode Mfg. Co., Ltd. Nagoya Plant

(Horie-cho, Showa-ku, Nagoya)

Application of glassy carbon electrode to the emission spectrochemical analysis, and especially possibility of the application to the continuous emission spectrometry are studied.

Glassy carbon electrode is easily reclaimed because of its impermeability. In spark discharge, dissipation of the electrode is small, and therefore the electrode can be used over 100 times.

Stable spark is obtained by use of glassy carbon electrode. Since spark column is thick, intensities of the spectral-lines are three times as intense as those obtained by use of ordinary carbon electrode. The impurities in glassy carbon electrodes are not important in the case of spark excitation, continuous emission spectrochemical analysis becomes possible if the rotating disk spark technique is used with samples prepared in liquid phase. It is thought that glassy carbon is only electrode material usable in continuous emission spectrochemical analysis.

1. 緒 言

グラッシーカーボンは東海電極製造株式会社の開発したものであるが、一般の黒鉛電極とことなりガラス状の光沢を有し、電気の良い導体であり、不透過性であり、耐熱性、耐薬品性であるため各方面で応用研究が進められている。分光分析用電極としてはすでに Peter¹⁾ はその低い熱伝導度の故に安定した孤光が得られる点を長所と

してあげており、Dümecke²⁾ は回転電極としての序論的かつ極く定性的な有用性を述べているが細部にはふれていない。

筆者らは数年前にグラッシーカーボン中の不純分の分光分析を試みた折、大気中でアークを点ずると一般の黒鉛電極と異なつた状況を呈し、常に新しい面が生ずることを見だし、かつ不透過性であることから再生が容易であり、金属電極に代るものとして使用できるのではないかという観点から検討を行なつた。その結果電極として賞用すべき点が多く、とくに溶液試料に用いる回転電極としては数100回以上の使用に耐え、したがって連続

* 昭和42年7月4日、10月18日、分析化学討論会および分析化学研究発表会で発表。

** 名古屋工業技術試験所，名古屋市北区平手町1。

*** 東海電極製造株式会社名古屋工場，名古屋市昭和区堀江町8-7。

1) H. Peter: Silikattechnik, 16, 23 (1965).

2) G. Dümecke and J. Wiegmann: ibid, 287 (1965).