赤外分光測光における走査歪みの解析

南 茂 夫*・筒 井 滋*

(昭和43年8月10日受理)

Analysis of Tracking Error in Infrared Recording Spectrophotometry

Shigeo MINAMI and Shigeru TSUTSUI

Department of Applied Physics, Faculty of Engineering, Osaka University
(Higashinoda 9, Miyakojima, Osaka)

The tracking error caused by the dynamic characteristics of recording spectrophotometers is discussed and analyzed. Under the limited signal-to-noise ratio and available measuring time, the distortion of bands in the recorded spectrum due to the insufficiency of the response of the recording system introduces an appreciable error. The analysis is carried out by computing the distortions for Gaussian and Lorentzian bands by means of an analog simulator after having derived the transfer functions of the recording spectrophotometers. Prior to demonstrating the process of this procedure, the detailed steps in simplifying the block diagrams of the systems are illustrated. The analysis of the tracking errors is carefully done taking into consideration that the signal-to-noise ratio is dominated by the detector noise. The computed values of the tracking errors are in good agreement with the experimental ones obtained with commercial instruments. This procedure of the analysis might be helpful not only to the determination of the parameters in instrument designing but to find the optimum condition of the measuring programs in the recording spectrophotometry.

1. 緒 言

自記分光測光においてその測光性能の評価には、単なる測光精度だけでなく測光に要する時間も含めて考えなければならない。換言すれば測光系を一種の情報処理系とみなして評価しなければならないことであり、特に長波長領域の赤外分光測光において、利用出来る有効エネルギーの低下、検知器の感度不足等から測光に長時間を要することを考えれば、きわめて妥当な評価法と言えよう。このような評価基準に従うものとすれば、自記分光測系の構成に当たっては有効な情報を最大限に利用するように諸要素を合理的に結合しなければならないことが必然的に要求される。それには選択すべき系の design parameter や動作条件を、測光精度との関連においてあらかじめ明確にしておく必要がある。筆者らはこのような見地に立ち、所要の解析をシミュレーションの手法で実行するため、各種分光測光系の信号伝達状態を模擬

できるアナログシミュレータを試作し、装置の詳細およびシミュレーションの実例について既に報告した¹⁾。

自記分光測光において現われる主な測光誤差はたとえ迷光・高次光除去が完全であり、工作精度などに由来する機械系自体の誤差が無視しうとしても、光学的装置関数(スリット関数)で左右されるスペクトルの歪み、増幅記録系の応答が有限であることにもとづく走査歪み、ならびに主として検出器から生ずる不規則雑音にもとづくものが考えられる。これらのうち前二者は系統的誤差であるから、系の動作条件や design parameter などと関連して解析することが出来るものである。特に光学的装置関数で表わされるスペクトルの歪みに関しては、過去においてその補正法も含めて詳しく解析されている^{2,3)}。また不規則雑音による誤差に関しては、上述の

- 1) 筒井 滋, 南 茂夫, 藤田 茂, 分光研究 **16**, 78 (1967).
- 2) K.S. Seshadri, R.N. Jones: *Spectrochim. Acta* **19**, 1013 (1963).
- 3) A.F. Jones, D.L. Misell: *Brit. J. Appl. Phys.* **18**, 1479 (1967).

* 大阪大学工学部応用物理学教室 (大阪市都島区東野田9丁目)。

ような配慮が特に要求される赤外域の自記分光測光系では光束断続法を採用するのが常識であり、搬送波近傍では雑音のパワースペクトルはほぼ平坦と考えられるので、後に示されるようにこの種の誤差は比較的容易に近似評価できる。

一方走査歪みに関しては従来から解析に容易な一次系あるいは臨界制動型二次系のフィルタを対象とした場合が多く^{4,5)}、また Stewart⁶⁾ は上記以外の種々の伝達関数をも解析の対象としているが、いずれも伝達関数とこれに対応する系の信号伝達状態あるいは装置の実際的構成内容との関係が明確にされていない。また走査歪みを単にピーク値の誤差のみとしたり、場合によって line shift のみなど単一のパラメータのみに注目している場合が多く、走査歪みの評価法に関しても充分とは言えない。

筆者らはこのような点を考慮し走査歪みの解析に先立ち、系の信号伝達状態をブロック図で記述し、これにもとづき系の伝達関数を導くことにより、実際の装置との関連を明らかにした。走査歪みは Ramsey 法³⁾ と同じく真のスペクトルに対する記録スペクトルのピーク値および半値幅の誤差ならびに line shift で評価し、さらに真のスペクトルの形状として Gauss 形および Lorentz 形の単一波形と仮定したが、これらの妥当性をも同時に検討した。解析は試作したアナログシミュレータにより実時間で行なわれるので、系の特性、入力波形の設定等はきわめて簡単となることはもちろんである。

解析結果から自記分光測光における最適系の設計についての条件および既製の装置を使用する上での測定条件

設定の基準が明らかになったが、さらに各種の系についてその周波数特性を検討することによって、この取扱いの妥当性を確認した。また市販されている自記分光測光装置を使用して実際のスペクトルの走査歪みを実測し、筆者らの解析法が実用上充分満足しうることを認めた。

2. 自記分光測光系の伝達関数による表示

走査歪みの解析を実行するためには自記分光測光系の伝達関数を導かなければならないが、以下では各種の自記分光測光系をそれらの信号伝達状態の相違に着目して次の二方式に分類して検討を進める。すなわち単光束直接記録方式で代表される開ループ系方式と複光束光学的零位方式の閉ループ系方式について考察するものとして Fig. 1 および 2 にそれぞれの方式をブロック図で表示してある。ここで系はすべて線形要素で構成されると考え且つ搬送波交流系を直流系で近似している。また検知器および増幅器の周波数特性は、信号の占有周波数帯域内で定数とみなしそれらの伝達関数をそれぞれ K_d , K_a で示してある。さらに同期整流回路後部に配置されるフィルタは通常は R.C 素子で構成されており、 T_f , T_{f1} , T_{f2} は実数と考えることができる。さらにこのフィルタにより同期整流回路出力のうち、いわゆるリップルとなつて現われる一次以上の高調波は無視し得る程度に小さくなるものとする。以上の仮定は一般の自記分光測光系で十分に成り立つ事柄である。また検知器自体から発生する不規則雑音は検知器後部に加わる外乱とみなすことが出来るので、それぞれ図に示されるようにこの雑音のパワースペクトル $N(\omega)$ で表示してある。

Fig. 1. Functional block diagram of single-beam spectrometer (a) and its representation by a single block (b).

- 4) S. Brodersen: *J. Opt. Soc. Am.* **43**, 1216 (1953).
- 5) G. Schreiber: *Z. angew. Phys.* **18**, 221 (1964).
- 6) J.E. Stewart: *Infrared Phys.* **7**, 77 (1967).

Fig. 1 (a) において $I(Vt)$ および $I_0(Vt)$ はそれぞれ対象となる試料光束強度および標準光束強度であり、また $Y(Vt)$ は記録波形である。いずれも本来は波数 ν の関数

Fig. 2. Functional block diagram of optical null double-beam spectrophotometer and steps in the reduction of the diagram to an equivalent single block.

であるが波数走査速度 $V(\text{cm}^{-1}/\text{sec})$ を介して時間関数として示してある。Fig. 1 (b) は Fig. 1 (a) のブロック図に対してブロック変換をほどこして簡単化したものであるが、フィルターの周波数帯域幅は記録用チャートレコーダのそれに比較して十分に狭く設計されるので、走査歪みに関してはこのチャートレコーダの伝達関数はほとんど関与しないことになり、Fig. 1 (b) では省略してある。また雑音は検知器直後から系に加わる外乱と考えられるが、Fig. 1 (b) では等価的に検知器に入射する光束の不規則変動に変換してある。この結果から開ループ系方式の伝達関数は実質的にはフィルタの伝達関数すなわち一般には一次系あるいは二次系で近似されることになる。

Fig. 2 (a) の閉ループ系方式では測定の対象は強度比 $I(\nu)/I_0(\nu)$ であり、 $Y(\nu)$ はその記録波形である。 $I_0(\nu)$

は後に述べるように一定と考えることができるので、Fig. 2 (a) は前記の場合と同様の手法によつてブロック変換をほどこして Fig. 2 (b) のように書き替えられ、さらにこれは Fig. 2 (c) のように簡単化されることになる。また雑音に対する取り扱いも同じく系に入射する光束の不規則変動とみなすことができる。この結果から閉ループ系方式の伝達関数は少なくとも三次以上の系となることが明らかとなるが、一巡伝達関数が三次以上のフィードバック系では条件によつて発振を起こす可能性があり、一般に閉ループ系方式でも二次系に近似出来る状態で使用される。これはサーボモータにタコゼネレータを用いたフィードバック回路を付加することによつて等価的に T_m の値を大きくできること、あるいは適当な回路定数を選択して T_f の値を大きくするなど、 T_f あるいは T_m の一方が結果として省略出来る状態に系を設

定出来るからである．さらに閉ループ系方式の特徴は Fig. 2 からも明らかなように，その伝達関数に I_0 も関与していることである．したがって I_0 が変化すれば系の応答も変化し，いわゆる線形可変係数系として取扱わなければならないが，一般に複光束の分光光度計では I_0 をほぼ一定に保つ機構を含むことが多く，また波形歪みを取り扱う場合には，狭い波数域を対象とするので以下の議論では I_0 が一定，すなわち線形定数係数系として取り扱う．

上記の考察にもとづき自記分光測光系は系の信号伝達状態あるいは構成内容にふれることなく一般に Fig. 3 に示されるように考えるものとする．ここで $G(s)$ については系の伝達関数が一次系で近似される場合には

$$G(s) = \frac{1}{\tau s + 1} \quad (2.1)$$

となる．ただし τ は系の時定数である．また二次系で近似される場合には

$$G(s) = \frac{1}{T^2 s^2 + 2\zeta TS + 1} \quad (2.2)$$

と置き， ζ は系の減衰係数， T は固有周期を表わす．これらの定数と系の構成要素個々の特性を表わす定数との関係は Fig. 1, 2 を参考として簡単に決めることができる．また雑音 $N_1(\omega)$ はもちろん $N(\omega)/Kd$ あるいは $N(\omega)/I_0 Kd$ を表わすものとする．この場合系の入力信号 $X(\nu)$ は開ループ系方式では $I(\nu)$ または $I_0(\nu)$ であり，閉ループ系方式では $I(\nu)/I_0(\nu)$ であるなどの相違もあるが，ここではその内容にふれずに一様に $X(\nu)$ と表わすものとすれば，記録波形 $Y(\nu)$ は $X(\nu)$ に雑音が重畳したデータが伝達関数 $G(s)$ を通過した出力と考えることができる．ここで記録波形 $Y(\nu)$ はもちろん $X(\nu)$ そのものが望ましいから，自記分光測光系は $X(\nu)$ および雑音すなわち雑音を含むデータから必要な情報 $X(\nu)$ を抽出するフィルターと考えてよい．

Fig. 3. Input and output relation of a spectro-photometric system.

さて Fig. 3 において，系は線形であるから，パワスペクトル密度 $N_1(\omega)$ の雑音にもとづく出力のパワ σ_0^2 は

$$\sigma_0^2 = \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty N_1(\omega) |G(j\omega)|^2 d\omega \quad (2.3)$$

となる．すでに述べたように雑音 $N(\omega)$ はパワスペクトルがほぼ一定と見なしうるので， $N_1(\omega)$ も同じ性質となり

$$N_1(\omega) = \text{const} = P \quad (2.4)$$

と置くことができ，(2.3) 式は次式のように書替えらる．

$$\sigma_0^2 = \frac{P}{2\pi} \int_0^\infty |G(j\omega)|^2 d\omega = P \Delta f |G(j\omega)|^2_{\omega=0} \quad (2.5)$$

ただし

$$\Delta f = \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty \frac{|G(j\omega)|^2}{|G(j\omega)|^2_{\omega=0}} d\omega (\text{HZ}) \quad (2.6)$$

であつて， Δf は系の等価雑音帯域幅と称せられるものである．したがって，(2.6) 式の定義にもとづき (2.1) 式で表わされる一次系の等価雑音帯域幅 Δf は

$$\Delta f = \frac{1}{4\tau} \quad (2.7)$$

となり，また (2.2) 式で表わされる二次系については

$$\Delta f = \frac{1}{8\zeta T} \quad (2.8)$$

となることが簡単な計算によつて得られる．また一般に $|G(0)|^2 = 1$ となるから，(2.5) 式は

$$\sigma_0^2 = P \Delta f \quad (2.9)$$

となり，検知器雑音のパワスペクトルが明らかであれば，(2.9) 式の関係にもとづいて雑音による誤差は簡単に評価されることになる．

3. 吸収スペクトルの形状に関する検討

走査歪みの解析に必要とされる自記分光測光系の伝達関数は前記の結果により一般には一次系あるいは二次系と考えることができるので，この特性をアナログシミュレータに設定することはきわめて簡単でありシミュレーションの実施に当たり特に問題は生じない．しかしながら走査歪みの解析には系の特性と共に入力信号波形すなわちこの場合吸収スペクトルの形状が重要であるので，以下これを検討してみる．よく知られるように $Y(\nu)$ は光学的装置関数 $O(\nu)$ および記録系装置関数 $g(\nu)$ と真のスペクトル $X(\nu)$ の convolution 積分で与えられ，次式で表わされる．

$$Y(\nu) = g(\nu) * O(\nu) * X(\nu) \quad (3.1)$$

ただし $g(\nu)$ は系のインパルス応答を波数の関数として表わしたもので，すでに求めた伝達関数 $G(\nu)$ と次の関係がある．

$$\int_0^{\infty} g(Vt) e^{-st} dt = G(s) \quad (3.2)$$

したがって走査歪みの解析において、系への入力波形として設定すべき形状は $O(\nu) * X(\nu)$ であり、仮に $X(\nu)$ の形状を固定するものとしても $O(\nu)$ の形状によつて入力波形の形状が変わり一層複雑な問題となる。そこで以下においては議論を簡単にするために光学的装置関数にもとづく歪みが充分に無視できる場合、すなわち $O(\nu)$ が一応 δ 関数に近似できる場合を対象とするものとする。したがって (3.1) 式は

$$Y(\nu) = g(\nu) * X(\nu) \quad (3.3)$$

と考えられることになる。

このように仮定するとしても筆者らの解析の対象が吸収スペクトルの場合であるから、 $I(\nu)$ および $I_0(\nu)$ と光学濃度 $D(\nu)$ (通常は透過率の逆数の常用対数値を用いる場合が多いが、ここでは自然対数値で定義する) との関係は

$$\log_e \frac{I_0(\nu)}{I(\nu)} = D(\nu) \quad (3.4)$$

であり、一般の分光光度計の測光系では透過率

$$\frac{I(\nu)}{I_0(\nu)} = f(\nu) e^{-D(\nu)} \quad (3.5)$$

が測定される点を考慮しなければならない。この $D(\nu)$ は一般に Voigt 形とすべきであるが、簡単のため Gauss 形あるいは Lorentz 形と仮定するものとしても系への入力信号の形状は一般に (3.5) 式の $f(\nu)$ で与えられる形となり当然のことながら $D(\nu)$ すなわち、Gauss 形あるいは Lorentz 形とも異なるはずである。以下においてこの差異を検討するが、まず $D(\nu)$ が Lorentz 形と仮定するものとして

$$D(\nu) = \frac{B}{A(\nu - \nu_0)^2 + 1} \quad (3.6)$$

とおく。ただし $\nu_0(\text{cm}^{-1})$ は吸収帯の中心波数、 B はこの波数における optical density となり、また A は吸収帯の半値幅を決める定数である。(3.6) 式において $\nu - \nu_0$ を新たに ν_1 と置くと、(3.5) 式は

$$f_L(\nu_1) = \exp\left(-\frac{B}{A\nu_1^2 + 1}\right) \quad (3.7)$$

の形となる。この関数の peak 値は e^{-B} であり、また半値幅を $2W$ とすれば

$$AW^2 + 1 = \frac{-B}{\log_e \frac{1}{2}(1 - e^{-B})} \quad (3.8)$$

の関係がある。同様に $D(\nu)$ が Gauss 形と仮定できる

時には、前述の場合と同じ定数を用いて

$$D(\nu) = B \cdot \exp\{-A(\nu - \nu_0)^2\} \quad (3.9)$$

と表わされ、したがって

$$f_G(\nu_1) = \exp\{-B \exp(-A\nu_1^2)\} \quad (3.10)$$

となる。この場合も吸収帯の peak 値は e^{-B} であり、半値幅 $2W$ と A の関係は

$$AW^2 = -\log_e \left\{ \frac{-\log_e \frac{1}{2}(1 - e^{-B})}{B} \right\} \quad (3.11)$$

となる。

ここで波数 ν_1 を W で規格化して新たに

$$u = \frac{\nu_1}{W} \quad (3.12)$$

とすれば

$$f_L(u) = \exp\left(\frac{-B}{AW^2 u^2 + 1}\right) \quad (3.13)$$

$$f_G(u) = \exp\{-B \exp(-AW^2 u^2)\} \quad (3.14)$$

となり、これらは (3.8)、(3.11) 式により AW^2 を消去して B および u のみの関数として表わされる。Fig. 4 はこの結果であるが、比較を容易にするためピーク値を 1 に規格化するため $\{1 - f(u)e^B\}$ の形に変換して画いてある。

Fig. 4. Plot of $\{1 - f(u)e^B\}$ as a function of u for various B 's.

Fig. 4 において B が 0.2 すなわち吸収帯ピークの透過率が 81.9% で表わされる浅い吸収の場合には、それぞれ真の Gauss 形あるいは Lorentz 形波形と最大 0.5% の差以内で一致している。 $D(\nu)$ が Lorentz 形の場合には B が 2 すなわち吸収ピークが透過率 13.5% で表わされるときでも最大 1.5% の差以内で真の Lorentz 形、波形に一致している。一方 $D(\nu)$ が Gauss 形の場合には Lorentz 形の場合ほど一致は良くないが、 B が 1 すなわち吸収ピークの透過率が 36.0% となる時、吸収の裾部分を除けば 1% 以内の差で真の Gauss 形波形と一致している。一般に B の値が増大し、吸収が深くなるほ

ど、スペクトルの形状は真の Gauss 形あるいは Lorentz 形から隔たることが明らかである。一方 Brodersen⁷⁾ によれば静的な分光測光においても透過率が 20 % 以下となれば雑音による光学濃度の測定誤差が急激に増大することが示されており、実用上吸収スペクトルも Gauss 形あるいは Lorentz 形関数とみなせる範囲で分光測光が実施されるものと考えることができる。

4. 走査歪みの解析結果ならびに最適系の決定

(3.3) 式において $g(\nu)$ が δ 関数でないかぎり $Y(\nu)$ と $X(\nu)$ は異なり、その差異が走査歪みであるが、記録系における誤差はこの歪みに (2.9) 式で与えられる不規則雑音による誤差が重畳したものである。しかしながら系は線形と考えているから走査歪みだけを独立に評価しう。この評価はつまるところ $Y(\nu)$ と $X(\nu)$ の比較であつて、一般に二種の波形の比較は二乗誤差面積等を判定基準にすることが多いが、対象をスペクトルに限ると、ピーク値と半値幅の変化量で評価される場合が多く、筆者らもこの方法を採用するものとする。ここで比較の基準となる波形はもちろん測定すべきスペクトル $X(\nu)$ で Gauss 形波形であれば

$$X(\nu) = P \exp\left(-\frac{\nu^2 \log_e 2}{W^2}\right) \quad (4.1)$$

とし、Lorentz 形波形であれば

$$X(\nu) = P \frac{W^2}{\nu^2 + W^2} \quad (4.2)$$

で表わすことにする。いずれの波形もピーク値に P 、半値幅は $2W$ としてある。したがつて Fig. 5 に示されるように記録波形 $Y(\nu)$ のピーク値および半値幅が、 P' 、 $2W'$ であるものとなればそれぞれの誤差は $\Delta P = P - P'$ 、 $2\Delta W = 2(W - W')$ で、また line shift は Δ で走査歪みが評価される。

Fig. 5. True and distorted band shapes.

Fig. 6 (a), (b), (c) は $X(\nu)$ として Gauss 形波形を取り、系の特性は一次系および種々の減衰係数の二次系としたときの走査歪みをアナログシミュレーションの手法で解析した結果をまとめたものである。それぞれビ

ーク値の誤差 $\Delta P/P(\%)$ 、半値幅の誤差 $\Delta W/W(\%)$ および line shift Δ/W を $1/K$ の関数で画いてある。ただし K は

$$K = \frac{8W\Delta f}{V} \quad (4.3)$$

で定義される量で、記録系の動作条件を定めるパラメータである。Fig. 7 は $X(\nu)$ として Lorentz 形波形をとつたときの同様の解析結果である。いずれの場合も解析結果の精度はピーク値および半値幅の誤差に関しては $\pm 0.3\%$ および line shift に関しては ± 0.02 である。系のパラメータ $1/K$ は (2.9), (4.3) 式から明らかにように走査速度に比例し、 Δf すなわち記録される雑音パワに反比例するので、この値ができるだけ大きな状態で自己分光測光が実行し得ることが望ましい。Fig. 6, 7 の結果から $X(\nu)$ の形状が Gauss 形あるいは Lorentz 形のいずれであつても、系を減衰係数が 0.8 の二次系に設定すれば広い範囲でピーク値および半値幅の誤差が最も少ないことが明らかであり、最適な系であるものといえる。また line shift はたとえば一次系のそれよりも大きくなるが、反面この系ではほぼ $1/K$ すなわち走査速度に比例する範囲が広くなり、この意味でも優れていることになる。もちろん最適な系は分光測光の要求によつて当然異なるはずで、たとえばスペクトルが Lorentz 形

Fig. 6, (a)

7) S. Brodersen: *J. Opt. Soc. Am.* **43**, 877 (1953)

Fig. 6, (b)

Fig. 7, (a)

Fig. 6, (c)

Fig. 7, (b)

Fig. 6. Tracking errors for a Gaussian band in various system responses. (a) peak height errors, (b) half-width errors and (c) line shifts.

Fig. 7, (c)

Fig. 7. Tracking errors for a Lorentzian band in various system responses.

と仮定できるとき、もしピーク値の誤差の許容限度が1.5%であれば減衰係数が0.6の二次系がより優れていることが Fig. 7 の結果から明らかである。

走査歪みを小さくするためには、系の周波数特性が出来るだけ高い周波数まで平坦なものが望ましいことは当然予想される。そこで以下それぞれの系の周波数特性について検討を試みる。Fig. 8 は各種の系の周波数特性を等価雑音帯域幅を等しくして比較するために、角周波数 ω を等価雑音帯域幅 Δf で規格化して Bode 線図で表わしたものである。ただし、振幅および位相特性は、

$$G(j\omega) = |G(j\omega)| e^{j\angle G(j\omega)} \quad (4.4)$$

の関係から得られる。これらの結果から、減衰係数が0.8の二次系の振幅特性が他の系のそれよりもより広い範囲で平坦であり、また位相特性は $-\omega/4\Delta f$ に近いことが認められる。停留位相の原理⁸⁾にもとづき、線形系を通過したときの信号の遅れ Δt は

$$\Delta t = -\frac{d}{d\omega} \{\angle G(j\omega)\} \quad (4.5)$$

であるから

$$\angle G(j\omega) = -\omega/4\Delta f \quad (4.6)$$

であれば

$$\Delta t = 1/4\Delta f \quad (4.7)$$

となり、line shift Δ は

$$\Delta = Vt = \frac{V}{4\Delta f} \quad (4.8)$$

となる。したがって筆者らの評価法では

$$\frac{\Delta}{W} = \frac{V}{4W\Delta f} = \frac{2}{K} \quad (4.9)$$

となり、この比例関係は Fig. 6 (c), 7 (c) に点線で画いてあるが、Fig. 8 の位相特性からも最適系の line shift が広い範囲でこれら直線で近似できることがわかる。

(a)

(b)

Fig. 8. Comparison of the frequency responses for second order systems under the same noise equivalent band width. (a) amplitude versus frequency, (b) phase angle versus frequency.

5. 走査歪みの実例

走査歪みの解析結果を実用的見地から検討するため、市販の装置を用いて走査歪みを実測してみる必要がある。この場合最も問題となるのは装置の伝達関数決定法である。

8) S. Goldman: "Frequency analysis, modulation and noise", McGraw-Hill Book Company, Inc., N.Y. 1948.

Stewart⁶⁾ は試料光束を変調して直接装置の周波数特性を決定しているが、実用上複雑な手続を要するから、筆者らはより簡単に実施出来る系のインディシャル応答を利用する方法を用いた。一次系の時定数はその系のインディシャル応答が定常値の約 63.2% に達する時間であることを利用して測定されることが多いが、筆者らはこの手法を二次系にも適用してみた。任意の二次系のインディシャル応答で定常値の 50% および 80% に達する時間をそれぞれ t_{50} , t_{80} とすれば、これらの比 t_{80}/t_{50} は減衰係数の関数として Fig. 9 (b) に示される関係にある。同様に t_{80} にかわり、他の値たとえば定常値の 90% に達する時間を考えても同様の曲線が画かれる。また t_{50} と固有周期 T の比 t_{50}/T , あるいは t_{80}/T などとも同様に減衰係数の関数として

Fig. 9. Diagrams for determining ζ and T of second order system from the indicial response measurements. (a) plots of t_{50}/T , t_{80}/T and t_{90}/T as a function of damping coefficient ζ . (b) plots of t_{80}/t_{50} and t_{90}/t_{50} as a function of ζ .

Fig. 10. Example of indicial responses of a commercial double-beam infrared spectrophotometer for various sample beam intensities.

Fig. 9 (a) に示されるような関係にある。したがって、実際の自記分光測光装置の伝達関数を決定するときには、まず試料光束のシャッタを瞬間的に開きそのときのペンの応答を一定時間送りの状態で記録しインディシャル応答とする。この結果から直ちに Fig. 9 (b) の関係を用いて減衰係数が定められ、次に Fig. 9 (a) によって固有周期が定められることになる。この場合これらの定数の測定精度は時間 t_{50} , t_{80} などの精度に依存するので、記録紙の送り速度を出来るだけ一定かつ高速にすることが望ましい。

Fig. 10 は市販の自記分光測光装置（日立 225 型）のインディシャル応答の一例で、前述の方法で記録したものである。この際注意すべきことは実際の機器では大信号に対して多少なりとも必ず増幅器あるいはサーボモータの飽和現象が起こり、いわば非線形動作をすることになってこれまでの議論の適用が困難となることである。Fig. 10 においてもこの傾向が顕著に認められるからインディシャル応答の測定に際しては、装置の動作が十分に線形と考えられる範囲にあるように光束を適当に減衰させなければならない。反面実測値には雑音が重畳しており、これが定数決定時の誤差要因の一つとなるから、線形と考えられる範囲で出来るだけ大きなインディシャル応答を採用すべきことは更めて述べるまでもない。Fig. 11 (a) は (b) に示すインディシャル応答をもつ様に実際の分光光度計を設定した場合に現われる走査歪みの実測例であり、対象は Benzene の 1036 cm^{-1} の吸収帯である。

Fig. 11. Typical band distortion (a) caused by a system of which indicial response is shown in (b). (Benzene band at 1036 cm^{-1})

Fig. 12 は Fig. 11 に示したようなデータを各種の動作条件に対して集積し、上記の方法で装置の伝達関数を測定した後、吸収帯を Lorentz 形として走査歪みの解析を行なった結果の一例である。試料は同じくベンゼンの 1036 cm^{-1} の吸収スペクトルである。Fig. 13 はこのスペクトルで走査歪みが充分に無視できると考えられる状態で記録したものであり、別にピーク値および半値幅を記録スペクトルのそれに等しくした Gauss 形および Lorentz 形波形も合せて画いてある。以上の結果

から、このスペクトルが Lorentz 形波形に近似出来ることは明らかである。Fig. 12 の実線は Fig. 7 の曲線の必要部分のみを描いたものである。走査歪みの実測値がこの曲線に一致しないのは、Fig. 13 に示されるごとく実際のスペクトルが真の Lorentz 形波形でないことにも原因しているが、むしろ実測される記録スペクトルに含まれる雑音による走査歪みの測定誤差ならびに波長走査速度が必ずしも一定でない事などの影響が大きいものと考えられる。しかしアナログシミュレーションによ

り求めた走査歪みの値と実測値とは実用上十分な範囲で一致しており、シミュレーションによりえられた結果が実際の分光測光時における走査歪みの解析または補正にそのまま適用しうることが明らかとなった。

Fig. 12. Experimental peak height errors (a) and half-width errors (b) of the benzene band measured with a commercial instrument. The solid lines are derived with the simulation technique for a Lorentzian band.

Fig. 13. The benzene band taken under the extremely slow scanning rate. Dotted and solid lines respectively shows the calculated Gaussian and Lorentzian band profiles.

6. 結 言

自記分光測光系の伝達関数が実用される測定条件の下では一次系あるいは二次系で近似されることを導き、これらの系による Gauss 形および Lorentz 形スペクトルの走査歪みをアナログシミュレーションの手法によって解析した。走査歪みは真のスペクトルに対する記録スペクトルのピーク値および半値幅の誤差ならびに line shift で評価を行なった。以上の結果から自記分光測光

における最適系は減衰係数が 0.8 の二次系であることが明らかであるが、これは周波数特性を検討することによっても確認される。単光束直接方式の伝達関数は一般には減衰係数が 1 以上の系となり、最適系は複光束光学的零位方式で実現されることになる。したがって装置の使用上の特長は別として、測光方式としては、複光束光学的零位方式が種々の点で優れていることが良く知られているが、上記のごとく最適系が実現される点においてもこの方式が有利であることがいえる。しかしながら

Fig. 2 のブロック図からも明らかなように、この系の伝達関数には標準光束強度も関与しており、この値が常ば一定と考えられる範囲においてのみ以上の事がいえるのであつて、系の特性を一定に保つためにはスリット幅を制御したりあるいは AGC を用いるなどの必要性があることにもなる。さらに装置によつては speed suppression が用いられることが多いが、この場合はもちろん筆者らの解析の対象外である。

最後に実用されている自記分光測光装置を用いて吸収スペクトルの走査歪みを実測し、筆者らの解析結果が実用上の見地から充分に妥当なことを確認した。今日市販

されている自記分光測光装置で高精度のものほど使用者の設定すべき動作諸元が多くなり、これらの選択はほとんど使用者の経験にゆだねられているのが実状であるが、この解析結果はこの際の選択基準となり得るものと考えられる。

終わりに望み本研究を行なうに当たり、終始御指導を賜つた大阪大学工学部応用物理学教室藤田茂教授、ならびに赤外分光光度計の使用に当たり種々御便宜を計つていただいた日立那河工場の方々にこの紙面をかりて厚く御礼を申し上げる次第である。