装置と技術

ダブルブレースグレーティングを用いた赤外分光光度計[†]

石川 信*・井上 克*・喜多敏昭**・岩崎敏勝*

* 日立製作所那珂工場 勝田市市毛 882 (〒312)

** 日立製作所中央研究所 国分寺市東恋ヶ窪 (〒185)

(1978年4月26日受理)

Infrared Spectrophotometers Using a Double Blazed Grating

Makoto ISHIKAWA*, Masaru INOUE*, Toshiaki KITA**, Toshikatsu IWASAKI*

* Naka Works, Hitachi Ltd, 882 Ichige, Katsuta 312

** Central Research Laboratory, Hitachi Ltd, Higashikoigakubo, Kokubunji 185

(Received April 26, 1978)

1. はじめに

分光光度計に使用されるグレーティングは、ブレース波長付近では最大のエネルギー効率を示すか、その両側の波長、特に短波長側ではエネルギー効率が著しく低下する。赤外域では、可視・紫外域に比べて光源の放射エネルギーが低いため、スリットプログラムによって、出力が一定になるように工夫されているが、長波長側の分解能低下は避けがたく、広帯域用のものは、格子定数の異なる2個以上のグレーティングを切替えて使用していた。この2枚以上のグレーティングを切替えて使用する方式は、波長駆動機構が複雑になる他、2枚のグレーティングの波長合わせが困難である。また吸収のある波長位置で切替える場合は、スペクトルに段差も生じる場合がある。そのための装置の製作には高度の技術が必要とし、コスト高の原因になっていた。以上の問題点の解決をはかるため、今回新たに開発した高エネルギー効率のダブルブレースグレーティングを採用した新形赤外分光光度計[†]について述べる。

2. ダブルブレースグレーティングの性能

新形赤外分光光度計として、4000~650 cm^{-1} の高分

Fig 1 Optical diagram of infrared spectrophotometer

解形と、4000~400 cm^{-1} の広帯域形の2機種を開発した。Fig 1にこの光学系統図を示す。いずれも1枚の高エネルギー効率を有するダブルブレースグレーティングを使用した。これは1枚のグレーティング面に、格子定数を変えずに二分して異なるブレース角でルーリンクしたものである。Fig 2にその外観写真を示す。

2.1 回折光効率

このグレーティングの回折光効率を回折光の理論式²⁾より求めたのがFig 3, 4である。ダブルブレースグレーティングは120本/mmと66 $\frac{2}{3}$ 本/mmの2種のものを、ブレース波長は3 μm と10 μm 、ルーリンク面積

[†] 本報文の一部は第13回応用スペクトロメリー東京討論会で発表した(昭和52年10月5日)

Fig 2 Photograph of a double blazed grating

Fig 3 Calculated efficiencies of 120-line/mm gratings double-blazed at 3 and 10 μm (solid line) and single-blazed at 6 μm (dashed line)

64×64 mm のものを用いた シングルブレースグレーティングと比べてかなり広帯域にわたって高い効率で利用できる

特に 4000~400 cm^{-1} の広帯域のものは、従来 2 枚のグレーティングを切替えて使用していたのが 1 枚で全域切替なしで使用できることがわかる

2.2 分解能測定

このダブルブレースグレーティングを用いた新形赤外

Fig 4 Calculated efficiencies of 66 $\frac{2}{3}$ -line/mm gratings double-blazed at 3 and 10 μm (solid line) and single-blazed at 10 μm (dashed line).

分光光度計の分解能を、シングルブレースのものと比較検討するために、同一分光光度計でポリスチレンフィルムの 3,000 cm^{-1} 近辺における吸収スペクトルを測定した Fig 5 にその測定例を示す (A) はダブルブレースグレーティング 120本/mm, 3, 10 μm ブレースのもので本分光光度計の 4,000~650 cm^{-1} の高分解形に使用しているものである (B) はシングルブレースグレーティング 120本/mm, 6 μm ブレースのもので従来、この領域に使用していたものである。Fig. 6 は同様に大気中の H_2O と CO_2 の吸収スペクトルを測定し両者を比較したものである これらの測定結果より、ダブルブレースグレーティングの方が高分解能で測定できることがわかる Fig 7 は同様に 66 $\frac{2}{3}$ 本/mm のものについてポリスチレンフィルムの 3,000 cm^{-1} 近辺の吸収スペクトルを測定した例を示す (A) が本分光光度計 4,000~400 cm^{-1} の広帯域形に使用している、3, 10 μm のダブルブレースグレーティングで測定したもので、(B) が 10 μm のシングルブレースのものである 従来の分光光度計では、この領域のものは、この他に例えば 200本/mm, 3 μm ブレースのものと 2 枚のグレーティングを切替えて使用しなければならなかった (C) は 200 本/mm, 3 μm ブレースのグレーティングを使用したときの分解能を示す (この分解能かよいは溝本数に 3 倍の差があるため、本質的にきけられないものである) 広帯域形では、ダブルブレースグレーティングを用いることにより、全領域を 1 枚のグレーティングでカバーし、大切な指紋領域をグレーティングの切替えなしで測定ができ、しかも 2 枚のグレーティングを使用したときと同等の分

Fig 5 Transmission spectra of polystyrene film, obtained by a spectrophotometer with a double blazed grating (A) and with a single blazed grating (B) shown in Fig 3

Fig 6 Atmospheric absorption spectra observed by a spectrophotometer with a double blazed grating (A) and with a single blazed grating (B) shown in Fig 3

Fig 7 Transmission spectra of polystyrene film, obtained by a spectrophotometer with a double blazed grating (A) and with a single blazed grating (B) shown in Fig 4 and with a single blazed grating with 200 lines/mm and blazed at $3\mu\text{m}$ (C)

解能をうるることかできる*

2.3 偏光特性

AgBr ワイヤーグリット偏光装置を用いて、120本/mm の $3, 10\mu\text{m}$ のタフルフレスクレーティンクの偏光特性を測定した例を Fig 8 (A) に示す (B) はノノクルフレスクレーティンクの偏光特性を示す これよりタフルフレスクレーティンクの方が偏光特性がよいとあるから、偏光性試料を測定した場合にきれいな記録が得られることが判る

3. 測定例

タフルフレスグレーティンクを用いた赤外分光光度計の特長を示す 2, 3 の測定例を以下に示す

3.1 気体試料の赤外吸収スペクトル

Fig 9 は 100 mm 気体セルを用いてアンモニアガス (100 Torr) を測定した例を示す これは 120本/mm のタフルフレスグレーティンクを用いた高分解形のもので 高い分解能が得られていることを示している なお

この記録にはスヒートサフレンヨノンが併用されている

3.2 グレーティング切替波長位置に吸収のある試料の測定例

塩化ビニリテノフィルムのように、クレーティンクの切替波長位置に吸収のある試料の赤外吸収スペクトルを、全反射付属装置を用いて測定した例を Fig 10 に示す (B) は $1,200\text{ cm}^{-1}$ でクレーティンクを切替える当社従来装置を用いて測定した例で、スペクトルに段差を生じている (A) は新形装置で測定したもので クレーティンクの切替かないので段差が生ぜず正しいスペクトルが得られている このように偏光特性のある高分子試料、反射測定およびヒームコンテナを用いる微量試料の測定など各種の付属装置と組合わせて測定する場合でも、段差のない正しいスペクトルが得られる

3.3 全反射装置によるラミネートフィルムの分析例

包装材料としてよく使われているラミネートフィルムの透過法による測定例を Fig 11 (A) に示す このフィルムは厚さ約 0.1 mm で3層のラミネートであり、3層のスペクトルが重複していて解析を困難にしている例で、

* 特許申請中 (特願 昭51-892, 昭52-53104)

(A)

(B)

Fig 8. Polarization characteristics of infrared spectrophotometers with a double blazed grating (A) and with a single blazed grating (B) shown in Fig 3. Symbols p and s stand for light polarizations perpendicular and parallel to the grooves of a grating, respectively.

Fig. 9. Transmission spectrum of ammonium gas. An example for showing the high resolution over the wide wavenumber range

Fig. 10. Transmission spectra of vinylidene chloride film, obtained by a conventional instrument (B) and by a new instrument described in this paper (A)

全反射装置を用い、フィルムの表面の反射からスペクトルを求めた Fig 11(B), (C) はフィルムの A 面と B 面のスペクトルを示す。これはフィルムのごく表面のみに関与するもので、フィルムの内層と反対側の層の影響はほとんどないと考えられる。A 面はナイロン 6 および 12 を主としたもので、B 面はエチレンとビニルアセター

Fig. 11. Infrared spectra of laminated film. Transmission spectrum (A) and multiple internal reflection spectra of surface A (B) and surface B (C).

の重合体 (EVA) を主としたものであることがわかる。Fig 11(A) の透過法による 3 層のスペクトルから、A 面のナイロン、B 面の EVA のスペクトルを相殺して考えると、内層の物質はポリエチレンであることがわかる。すなわちこのラミネートフィルムは、ナイロン/ポリエチレン/EVA の 3 層よりなっていることがわかる。以上の 3 種のスペクトルを比較すると、4,000~400

Fig 12 Transmission spectra of stretched polypropylene film, obtained without a polarizer (A) and with a AgBi wire grid polarizer whose polarization is parallel to the stretched direction of the film (B) and in perpendicular to that of the film (C)

の切替え位置で段差が生じるか、ここでは非常にきれいなスペクトルが得られた

4. お わ り に

高エネルギー効率でタフルフレースのクレーティングを用いた、高分解形と広帯域形の2機種の赤外分光光度計を作ったか、いつれもその特長を示す測定結果が得られた。前者では高い分解能を実現し、後者では化学分析に重要な指紋領域を1枚のクレーティングでカバーして、しかも全域にわたり高い分解能で測定でき、従来のようにスペクトルの段差に悩む心配がなく、きれいなスペクトルが得られた。

文 献

- 1) 石川信 倉橋徹 泰地義雄 井上克 日立 S I ニュース 20, No 3, 18 (1977)
- 2) 瀬谷正男 後藤克也 分光研究 5, 16 (1956)

cm^{-1} 領域を全反射装置を使用して測定したスペクトルでさえも、クレーティングによる段差が生じないので解析を非常に容易にしている例である。

3.4 延伸ポリプロピレンフィルムの偏光スペクトル

各種高分子フィルムについて、その配向を赤外偏光スペクトルで調べると有力な情報が得られる。Fig 12(A)は延伸ポリプロピレンフィルムの測定例を示す。

このフィルムを AgBi をワイヤークリット偏光装置を用いて測定した例を Fig 12(B)(C) に示す。(B)は試料の延伸方向に対し平行、(C)は垂直な偏光を入射させたときの吸収スペクトルである。一般に偏光装置を使用すると、分光器の偏光特性が影響して、クレーティング