Fig. 5 は NaCl プリズムを用いて, NH_3 の 10.5μ 吸収帯 (ν_2) を測定したもので, スリットの巾は 1.1 mm に固定したものである. このスペクトルを同図の下に示したような Dennison⁶⁾ の廻折格子を用いた測定結果と対照すると, $\nu_2(1^+-0^-)$ と $\nu_2(1^--0^+)$ の所謂 inversion doubling によるずれは R 枝では分解されていないが, P 枝では J の大きい所で明瞭に分解されている.

6) H. Y. Sheng, E. F. Barker and M. M. Dennison: Phys. Rev., 60, 786 (1941)

又 $\nu_2(1^--0^+)$ の Q 枝と $P(1)$, $\nu_2(1^+-0^-)$ の Q 枝と $R(0)$ の間隔はそれぞれ約 10 cm^{-1} であるが, 之は明らかに分解されている. 之を Barnes⁷⁾ が検流計を用いてこの 10.5μ 帯を測定した結果と比較すると, 決して劣っていないことがわかる. 之等の測定結果からこの分光器の分解能は 10μ で約 8 cm^{-1} 程度であることがわかる. 之は理論値にほぼ近い.

最後に本研究に多大の御指導をいただきました藤岡由夫教授に厚く御礼を申し上げます.

赤 外 分 光 器 の 試 作

(II) 検流計を用いた Littrow 型赤外分光器の試作

(昭和 30 年 2 月 10 日受理)

工 藤 恵 栄*

Tentative Construction of an Infrared Spectrometer (II) Construction of a Littrow Type Infrared Spectrometer using a Galvanometer

Keiei KUDO

(Institute for Optical Research, Tokyo University of Education.)

In previous year, a Wadsworth Littrow type infrared spectrometer using a galvanometer was built. In the spectrometer, a prism was set at minimum deviation, the prism and Wadsworth mirror were rotated simultaneously. In this time, a Littrow type spectrometer which is not a minimum deviation type has been built, and its resolution power has been examined theoretically and experimentally.

1. 序 説

Wadsworth Littrow 型赤外分光器は希望する波長に対してプリズムが常に最小フレになるように, プリズムと Wadsworth 鏡とを共軸で廻転し, これに対して Littrow 鏡を固定するものであつて, プリズムを最小フレで用いる目的では秀れた方法である. プリズムを最小フレで用いる理由には

- 光線の追跡が楽であつて, 設計が容易である.
 - プリズムに平行でない光線が投射される場合にはプリズムによる非点収差が起る. この非点収差は最小フレのとき最小である.
 - 倍率が 1 である. 即ち入射スリットとその像の大きさが全く等しい.
- 等が挙げられる.

しかるに之等の理由はそれ程重要なものではない. 何故なら赤外分光器の光学系は至つて簡単なものであるから, 設計には光線の追跡を行つても決して繁雑でない. 次にプリズムによる非点収差は, できるだけ平行光束をプリズムに投射すればきけることが出来る. 即ち収差の少ないような反射鏡をコリメーターとして用いればよい. 拋物面鏡を用いれば球面収差は自然に消え, 他の収差も左程大きくないから, プリズムによる非点収差は重大な影響を及ぼすとは考えられない. また像の倍率もそれ程異なるものでなく, 物点と像点が反射鏡の焦点面にあるから今の場合殆んど 1 と考えて差支えない. それ故最小フレにとらわれる必要はない. むしろスペクトル検出の場合には最小フレから全く離れた状態で使用すると, 分散が大きくなるから都合がよい.

このように考えると, プリズムと Wadsworth 鏡を

* 教育大学光学研究所 (新宿区百人町 4-400)

同時に廻転するような複雑な方法を止めて、プリズムを固定しておき、その分散光を受ける平面鏡のみを廻転し、その廻転角によつて希望する波長の光を取り出す方法がむしろ簡単であるまいか。

Baker¹⁾, Barnes²⁾ 等が最初この種の分光器を考えたのであるが、Littrow 鏡のみを用いるために Littrow 型赤外分光器と呼ばれる。既に Wadsworth Littrow 型赤外分光器の試作で、その改善すべき点が十分わかつたので、更に進んで Littrow 型赤外分光器の試作を行った。

2. 光学系

試作した分光器の外観は Fig. 1 に示したようなもので、スペクトルは検流計のノレを記録用ドラムの印画紙上に書かせるようにした。

その光学系を Fig. 2 に示す。光源 S から出た光は平面鏡 M_1 及び球面鏡 M_2 で入射スリット S_1 上に集められる。この入射スリットは長さ 24mm の両開きスリットで、プリズムによる像の曲りを補正するために 19.1 cm の曲率半径をもたせた。

Fig. 1 The complete spectrometer.

Fig. 2 Optical arrangement.

S_1 から出た光はコリメーター鏡 $C.M$ で反射されて平行光束としてプリズム P に投射される。 $C.M$ は 5.5° の軸外し抛物面鏡で焦点距離 $f=50$ cm である。

1) E. B. Baker and Robbs: R. S. I., 14, 362 (1943)

2) R. B. Barnes and R. S. McDonald: J. of App. Phys., 16, 77 (1945)

プリズム P は面の大きさ 8×6 cm の NaCl 60° プリズムで、当研究竹内人工結晶研究室で製作したものである。プリズム P を通つて一度分散された光の中希望する波長の光は Littrow 鏡 $L.M$ で反射されてプリズムに再投射される。プリズムを二度通つたこの光はコリメーターによつて反射されて、出射スリット S_2 の所に入射スリットの像をつくる。出射スリット S_2 は入射スリット S_1 と同一の長さを持つ直線スリットで両開きである。 S_2 を出た光は平面鏡 M_3M_4 によつて方向を変え楕円面鏡 $E.M$ によつて熱電対 $T.C$ の受光面に投射される。 $E.M$ はその縮小比が $1/9$ になつていて、約 8° の軸外しとなつてゐる。

赤外線エネルギーが小さいために、赤外分光器で常に問題になることは、如何にしてそのエネルギーの損失を最小限にするかということである。この問題については Wadsworth Littrow 型赤外分光器の試作の項で詳細に述べたが、この Littrow 型についても全く同じことがあてはまる。波長 λ の光を考え、この光がプリズム P を一度通過した後 $L.M$ で再びプリズムに投射される際、損失少なくコリメーター鏡 $C.M$ に投射されるためには専ら S_1S_2 の間隔が小さくしなければならない。即ち S_1 と S_2 の間隔を小さくすることが光の損失を少なくする上に一番大切な条件である。この分光器では S_1S_2 の間隔は 1 cm とし、同一台に取りつけられていて常に同一巾で開くようにした。

スリットの開閉及び Littrow 鏡 $L.M$ の廻転即ち波長の変化はカム及びレバー系によつて同期されており、また $L.M$ の廻転は波長または波数間隔が一樣になるようになつてゐる。波長が 0.2μ 変化する毎に自動的に信号用の光を記録用ドラムの印画紙に送るようになってゐるから波長は直ちに知ることが出来る。またスリットの巾は検流計のノレが常に一定になるようにカムを補正したが、これは室内の水蒸気や炭酸瓦斯の変化のために十分とは行かなかつた。

用いた熱電対は当研究所の中村正年氏の製作したもので 10^{-4} mmHg で $30 \mu V/\mu W$ の感度、内抵抗 10Ω のもの、検流計は $5 \cdot 10^{-8}$ V 感度のものである。

分光器箱は全部気密にできていて、吸収管を入れる部分の光路の両端にも KBr の窓を貼り、分光器の内部と外部とは完全に遮断した。内部には乾燥剤を入れるようになってゐるから、プリズムがくもる心配は全然ない。

Fig. 3 は光源側から見た分光器内部の写真で、右側にコリメーター鏡と乾燥剤を入れる箱が、また左側には楕円面鏡が見える。真中の箱の部分が吸収管を入れる部分

Fig. 3 Photograph showing monochromator and cell box.

Fig. 4 Monochromator.

である。

Fig. 4 はコリメーター側から見た写真で、左側一番下から順にコリメーター鏡、波長及びスリットカム、プリズム台、Littrow 鏡、入射および出射スリットが見え、右側には楕円面鏡および熱電対が見える。

3. 分解能

Littrow 型赤外分光器の分解能については Baird³⁾等

が光線を追跡して行っているが、ここでは分解能を表す理論的な式を導き、測定値と理論式がどの程度に合致するかを調べて見た。

スリットが無限に狭い場合の分解能は例によつて、

$$\Delta\nu' = \nu/2b(dn/d\lambda) \quad (1)$$

である。ここで b はプリズムの有効底長、 $dn/d\lambda$ は分散を表す。

スリットの巾が広がると、廻折像以外にスリットの巾による分解能を更に加えねばならない。今入射および出射スリットの巾を s_1 および s_2 とし、コリメーターの焦点距離を f とする。入射スリットはコリメーターの軸上焦点面にかつプリズムの主断面に垂直におくものとする。

問題を簡単にするために、反射鏡の収差は無視し、プリズム面およびその材質に欠点はなく、またスリットの曲率は理想的であつて、全光学系は完全に調節されているものとする。

今 Fig. 5 の如く入射角および屈折角の記号を定めると、プリズムの主断面上の光に対しては、

Fig. 5 Notations of angles.

Fig. 6 A schematic diagram showing the spectrum width of the image of the entrance slit at the focal plane.

3) W. S. Baird, H. M. O'Bryan, G. Ogden and D. Lee: J.O.S.A., **37**, 211 (1947)

$$\left. \begin{aligned} \sin i_j &= n \sin r_j, \quad (j=1, 2, 3, 4) \\ r_1 + r_2 &= r_3 + r_4 = \phi, \quad i_3 = 2\beta - i_2 \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

が成立つ。ただし ϕ はプリズム角, β はプリズム面と Littrow 鏡とのなす角である。

所で入射スリットの巾 s_1 の一端 A_1 より出た波長 λ_1 の光は像面の A_1' に, B_1 より同波長の光は B_1' に結像する。 A_1B_1 の間からでた波長 λ_1 の光は $A_1'B_1'$ の間それぞれ対応する所に結像するから, 入射スリット A_1B_1 の像は $A_1'B_1'$ である。その実巾を s_1' とする。 λ_1 より波長の僅か異なる光は分散も僅か異なるから, A_1 からでた光では波長 $\lambda_1 - d\lambda_1$ の光が B_1' に結像し, B_1 からでた光の中波長 $\lambda_1 + d\lambda_1$ の光が A_1' の所に結像する。従つて像の実巾 s_1' を波長巾で表わすと $2d\lambda_1$ である。所で入射スリットの巾 s_1 の両端からでた波長 λ_1 の光はプリズムに $di = s_1/f$ の入射角の変化をもたすから, モノクロメーターを通つて入射スリット面でつくられる像の実巾 s_1' は (2) 式を n —一定として i_1 の変化に対する i_4 の変化を求めれば

$$s_1' = f di_4 \quad (3)$$

なる関係から得られ, 計算の結果次の式が得られる。

$$s_1' = \left(\frac{\cos i_2 \cos i_4 \cos r_1 \cos r_3}{\cos i_1 \cos i_3 \cos r_2 \cos r_4} \right)_{\lambda_1} s_1 \quad (4)$$

この式で s_1 の係数は波長 λ_1 の場合の像の横倍率である。

他方この波長巾はプリズムの角分散から容易に計算され, フレの角を D とすれば, 次の式が得られる。

$$2d\lambda_1 = s_1' / f (dD/d\lambda)_{\lambda_1} \quad (5)$$

次に入射スリットより出る波長 λ_2 の光についても全く同じように取扱えばよいから, 像の実巾を s_1'' としその波長巾を $2d\lambda_2$ とすると

$$s_1'' = \left(\frac{\cos i_2 \cos i_4 \cos r_1 \cos r_3}{\cos i_1 \cos i_3 \cos r_2 \cos r_4} \right)_{\lambda_2} s_1 \quad (6)$$

$$2d\lambda_2 = s_1'' / f (dD/d\lambda)_{\lambda_2} \quad (7)$$

今波長 λ_2 による像の中に巾 s_2 の出射スリット A_2B_2 があるものとし, その上をスペクトルが λ_1 から λ_2 へ移動するものとする。出射スリットに入る波長巾を $2d\lambda_2'$ とすれば,

$$2d\lambda_2' = s_2 / f (dD/d\lambda)_{\lambda_2} \quad (8)$$

である。

若し $s_2 > s_1''$ ならば $d\lambda_2' > d\lambda_2$ であるから, 出射スリットには λ_2 以外の光が常に入ることになり, $s_2 < s_1''$ ならば $d\lambda_2' < d\lambda_2$ で, s_1'' がスリットを蔽つている間はスペクトルが移動しても常に λ_2 が入ることになる。 $s_2 = s_1''$ 即ち $d\lambda_2' = d\lambda_2$ の場合には像全体の光を出射スリットが受けているから, スペクトルの僅かの移動で波長の区別をすることができ, 最も能率がよい。換言すれば出

射スリットの巾は像の巾と一致した方がよいことになる。

次に射出スリットに入る光の強度分布を考えねばならない。赤外線光源は通常連続光源であつて, そのエネルギー分布は波長が長くなるにつれて減少するが, 射出スリットに入る波長巾 $2d\lambda$ の狭い範囲では波長による強度差は無視して差支えない。今までの議論では分光器は波長 λ_2 が射出スリットに入るように調節されているのであるから, 射出スリットに入る光の強度は波長 λ_2 による強度 $I(\lambda_2)$ にスリットの波長巾をかけたものに等しい。 $I(\lambda_2)$ は Strong⁴⁾ または Broderson⁵⁾ に従つて次の式を用いることができる。

$$I(\lambda_2) = E_{\lambda_2} s_1 h_1 \pi (A/f^2) TFR \quad (4)$$

この式で E_{λ_2} は planck の輻射式, $s_1 h_1$ は入射スリットの巾および長さ, A および f はコリメーターの有効面積および焦点距離, T はプリズムの透過率, F はプリズム面の透過率および R は反射率である。

したがつて (7) と (9) をかけ合せば射出スリットに入る光の強度がわかる。このエネルギーは幾何光学的に考えれば, 射出スリット内に均等に分布していると考えてよいから, 射出スリット内の光の強度分布は全く巾 $2d\lambda_2$ の矩形状をなす。波長 λ_1 による強度分布も全く同様である。

かような状態で熱電対を用いて λ_1 と λ_2 を区別することができるためには少なくとも次の条件が必要である。

$$d\lambda = (2d\lambda_1 + 2d\lambda_2) / 2 \quad (10)$$

したがつてこれを以つて分解能と定義する。 $d\lambda$ は非常に小さい値であるから

$$(dD/d\lambda)_{\lambda_1} = (dD/d\lambda)_{\lambda_2} = (dD/d\lambda), \quad s_1' = s_1'' \quad (11)$$

としてよく (5) (7) を用いれば,

$$d\lambda = s_1' / f (dD/d\lambda) \quad (12)$$

$dD/d\lambda = (dD/dn) (dn/d\lambda)$ なる関係を用いれば, 次のようになる。

$$d\lambda = s_1' / f (dD/dn) (dn/d\lambda) \quad (13)$$

Littrow 型の場合のフレの角 D は

$$D = \pi + i_1 - i_4$$

であつて i_1 は一定であるから (2) を用いて

$$\frac{dD}{dn} = - \left\{ \frac{(\cos r_1 \cos i_2 + \cos i_3 \cos \lambda_4)}{(\cos r_1 \cos r_3 \cos i_2 \cos i_4)} \right\} \sin \phi \quad (14)$$

4) J. Strong: Phys. Rev., **37**, 1661 (1931); J. O.S.A., **39**, 320 (1949)

5) Svent Broderson: J.O.S.A., **43**, 877 (1953)

が得られる。したがってこの式と (4) を用いれば (13) は次のように書ける。

$$\Delta\lambda = \frac{-s_1}{f(dn/d\lambda) \sin \phi} \left(\frac{\cos r_1 \cos i_2 \cos i_3 \cos r_4}{\cos r_1 \cos r_3 + \cos i_2 \cos i_4} \right) \times \left(\frac{\cos i_2 \cos i_4 \cos r_1 \cos r_3}{\cos i_1 \cos i_3 \cos r_2 \cos r_4} \right) \quad (15)$$

赤外分光器では分解能を波数で表わすのが習慣であるから、 $\Delta\nu = -\nu^2 \Delta\lambda$ なる関係を用いれば、

$$\Delta\nu = \frac{\nu^2}{f(dn/d\lambda) \sin \phi} \left(\frac{\cos r_1 \cos r_3 \cos i_2 \cos i_4}{\cos r_1 \cos i_2 + \cos i_3 \cos r_4} \right) \times \left(\frac{\cos i_2 \cos i_4 \cos r_1 \cos r_3}{\cos i_1 \cos i_3 \cos r_2 \cos r_4} \right) \quad (16)$$

赤外分光器では入射および出射スリットは一定間隔 l を持つが、これら二つのスリットの中心がコリメーターの中心に張る角は近似的に l/f である。よつて波長 λ なる光を出射スリットに入れるためには、

$$i_4 = i_1 + l/f \quad (17)$$

でなければならない。したがって (15) または (16) を計算するためには (2) なる関係を用い、 i_1 より出発して r_1, r_2, i_2 を求め、つぎに i_4 より出発して r_4, r_3, i_3 を求めればよい。

若し入射および出射スリットが接近して l/f が無視できる程度であれば、 $i_4 = i_1, r_1 = r_4, r_2 = r_3 = \phi - r_1, i_2 = i_3$ となり $s_1' = s_1$ すなわち像の横倍率は 1 である。この場合には (15), (16) 式はそれぞれつぎのように書ける。

$$\Delta\lambda = -(s_1 \cos i_1 / 2f \sin \phi dn/d\lambda) \times [\cos \phi \{1 - (\sin i_1/n)^2\}^{1/2} + \sin \phi \sin i_1/n] \quad (18)$$

$$\Delta\nu = (\nu^2 s_1 \cos i_1 / 2f \sin \phi dn/d\lambda) \times [\cos \phi \{1 - (\sin i_1/n)^2\}^{1/2} + \sin \phi \sin i_1/n] \quad (19)$$

最小フレでプリズムを用いれば

$$\sin i_1/n = \sin(\phi/2)$$

および

$$\cos i_1 = \{1 - n^2 \sin^2(\phi/2)\}^{1/2}$$

であるから直ちに Wadsworth Littrow 型赤外分光器に述べた式の第一項が得られる。

(19) の式に (1) 式を加えれば、近似的に分解能を表わす式として次式が得られる。

$$\Delta\nu = (\nu^2 s_1 \cos i_1 / 2f \sin \phi dn/d\lambda) \times [\cos \phi \{1 - (\sin i_1/n)^2\}^{1/2} + \sin \phi \sin i_1/n] + \nu / 2f dn/d\lambda \quad (20)$$

スリットの巾 s_1 は検出装置の感度によつて異なる値をとるから、最適のスリット巾は実験的に決定

するより外はない。すなわち必要十分なフレを生ずるようなスリット巾を選ぶべきである。Table 1 には $i_1 = 48^\circ 38' 17''$, $f = 50$ cm および $\phi = 60^\circ$, $b = 8$ cm NaCl のプリズムを用いた場合に、検流計のフレを 3 m の所で 10 cm 生ぜしめるように選んだスリット巾に対する (20) 式の計算値を掲げた。

Table 1 Slit Width and Resolution Power.

Wave length (μ)	First term ($s_1 = 1$ mm)	Second term	Slit width used	Resolution
5	82.0 cm ⁻¹	3.9 cm ⁻¹	0.15 mm	16.2 cm ⁻¹
6	46.4	2.8	0.20	12.6
8	21.0	1.6	0.40	10.0
10	10.5	1.0	0.60	7.30
12	5.8	0.7	0.90	5.90
14	3.3	0.44	1.40	5.06

4. 結 言

この分光器の性能を調べる目的で種々のスペクトルを測定した。

Fig. 7 は空の吸収管による検流計のフレで、スリットカムによつてスリットを波長変化に応じて開閉し、で

Fig. 7 Emission curve of the radiation source modified by slit cam.

Fig. 8 Absorption spectrum of 0.085mm polystyrene film.

きただけ出力を一定になるようにしたか、短波長領域では水蒸気や炭酸瓦斯の吸収が余りにも強く、到底希望通りにはできなかった。

分解能を調べるのに最も都合のよいのは NH_3 瓦斯の 10μ 付近の吸収スペクトルで、その廻転帯の波長は Dennison⁶⁾, Randall⁷⁾ 等の正確な測定値がある。Fig. 8 は NH_3 瓦斯の 0.5 気圧長さ 8 cm の吸収管を用いて測定したスペクトルで、その分解能は 10μ で約 10 cm^{-1} と推定される。これは理論値にほぼ近い。検流計を用いた分光器の分解能としては満足すべきものと考えられる。

次に赤外分光器の波長較正には Polystyrene film の吸収スペクトルがよく用いられるが、この film の厚さ 0.085 mm の吸収スペクトルを Fig. 9 に示した。このスペクトルは吸収帯の中か割に広いから分解能を論ずるには不適當であるが、Baird³⁾ の自動記録式ダブルビーム赤外分光器によるものと比較すると、殆んどすべての吸収帯が検出されていることがわかる。

Fig. 10 は Ortho-, Para-, Di- 'Tri-Chlorophenol のそれぞれの量を加減して測定したスペクトルで、これによれば定性的な分光分析には使用できることが知られる。

前に試作した Wadsworth 型赤外分光器とこの分光器を比較することは、プリズムの大きさおよびその角度が異なること、コリメーターの焦点距離が異なること、又熱電対の前の反射鏡か今度の場合は楕円面鏡を用いたことらのために困難であるが、若しすべての条件を同じにすれば、Littrow 型の方が分解能もよく、製作上も簡単である。

この分光器は検流計を用いてあるので、検出される光の最小エネルギーは専らその感度で制限され、したがって分光器のスリットも或る程度以上に狭くすることかできない。したがって分解能を上げて精度の高い分光器とするためには、さらにスリットを狭くしてもなおその光の強度に応答できるような検出装置をつけねばならない。このような分光器についてはまた発表する機会を得たいと思う。

最後にこの研究を指導して下さいました藤岡由夫教授ならびに協力を惜しまなかつた三井化学工業株式会社目黒研究所の奥田寿氏に対し厚く御礼申し上げる次第です。

Fig. 9 Absorption spectrum of ammonia.

Fig. 10 Absorption spectrum of chlprophenol.

6) H. X. Sheng, E. F. Barker and Dennison: Phys. Rev., **60**, 786 (1941)

7) Oetzen, Kao and Randall: R.S.I., **13**, 515 (1942)