綜説と解説

ア メ リ カ の 分 光 器

(昭和31年1月10日受理)

吉 永 弘

American Spectrometers

Hiroshi YOSHINAGA

私は1954年9月末日渡米し、Ohio State UniversityのProf. R. A. Oetjen の研究室で約1年を過し最近帰朝しました。その第一の仕事はこの研究室にある遠赤外分光器を使つて遠赤外分光光学の研究ですが、渡米以前から吾々の研究室に遠赤外分光器を設置したいと計画していましたので、これに対する準備をして来ると云うのが第二の仕事でした。尙私従来から赤外とは限らず一般の分光器には関係が深いので、この機会にアメリカの分光器を調査して来たいと云うのが第三の仕事で、幸に Prof. Oetjen の適切な紹介により、大学・研究所は勿論分光器製作会社も意外に立入つて見学することが出来ました。

遠 赤 外 分 光 器

University of Michigan には Prof. Randall のつくつた有名な遠赤外分光器¹⁾があり、遠赤外域の分子スペクトルの研究に著しい働きをしたもので、以前から深い関心を持つていましたので二度目にゆきました。これをつくつた当時としては実に立派なもので、特に明るい放物面反射鏡、20"×10" の echelette grating は今でも得難いものですが、detector には現在 Golay detector がこの波長域には最適とされていますが、場所的な関係からこれが使えないので初期のままの thermopile を使っています。その他細い技術的な面に於いて不便な点が多い様で、どうしても古い分光器という感じです。

Johns Hopkins University にも固体の遠赤外域の光学的性質の測定等に活躍した有名な遠赤外分光器²⁾がありましたが、これは現在分解して放置されており、後述の Ohio State University の分光器に比べるとまるで玩具の様な気がしました。

次に Ohio State University³⁾ にある Prof. Oetjen

のつくつた遠赤外分光器に就いて述べます。これは約5年前につくられたもので、その後色々改良が加えられ、私も1年間これの改造とこれを使つて遠赤外域の測定に従事しました。この分光器は、 $f=1\text{m}$ の off-axis の放物面反射鏡を使つた Littrow 型の光学系で、光源は水硝子を塗つた Pt-strip を電流で加熱したものを使用していましたが、最近長波長域には Hg-lamp を使う様になりました。Hg-lamp は 100μ から長波長域では Pt-strip に優り、 100μ 以下でも純粋な熱放射の様な近赤外域の強い放射の為の妨害が少ないので、放射の絶対強度は Pt-strip に劣りますが Hg-lamp を使うこともあります。光源から出た放射は分光器に入射する前に不要な短波長放射をよくフィルターする必要があり (echelette grating で高次のスペクトルが重なってきますから)、LiF・CaF₂・NaCl, KRS-5 等の Reststrahlen crystal による filter, grating を利用した filter, NaCl 又は KBr の chopper による filter が、波長域により適当に組合わされて使用されます。echelette grating は 9"×7" の面積を有し、550本/吋・180本/吋・90本/吋・45本/吋のものが波長域に応じて取換えて使われます。これらの echelette の blaze angle は 20° で、尙 Michigan の分光器は 24° Johns Hopkins の分光器の 10° で、どんな角度が最良かは議論の余地のあるところですが。射出スリットを出た放射は $f=33"$ ・6.5" の楕円面反射鏡で射光スリットの像が縮小されて Golay detector に入射します。Golay detector は 40μ から長波長域に対しては水晶の window が使用出来ませんが、これより短波長域ではダイヤモンドが透明で、従つてダイヤモンドを使つた detector は 20μ から長波長の全域にわたつて使用出来て便利です。只上記の

楕円面反射鏡では射出スリットの像の大きさが $11\text{mm} \times 4\text{mm}$ あり、これ以上の面積のダイヤモンド窓が必要でこれはなかなか困難な問題です。Golay detector の出力は増幅されてレコーダーに自記されます。20 μ より長波長域では殆んど全波長域にわたって水蒸気の吸収がありますので、分光器全体は排気出来る様になっています。grating の回転・Reststrahlen crystal・filter grating 等の取換え或は反射又は透過を測定する試料の移動等は、motor が分光器にはいつて外から自由に操作出来る様になっています。motor を真空中で使うことは、モーターの種類によつて問題が起りますが、この種の真空は 10^{-2}mm Hg で充分なので、分光器の設計上の一つの簡便なゆき方と思います。この分光器は現在 20 μ から約 600 μ まで測定が出来て、その分解能は波長域によつて変わりますが平均して 1cm^{-1} 位です。

この分光器は上記の波長域で活用されているアメリカで唯一の分光器で、最近分子の回転或は振動スペクトルの研究は勿論、結晶の格子振動・自由電子の研究に、或は半導体のエネルギー準位の測定に、この種の分光器の必要性が認められて、同じ様な分光器が Naval Research Laboratory 等でつくられつつあります。

最近ドイツの Ludwig Genzel 等が分解能は劣りますが 1.4 mm の長波長域まで測定出来る分光器⁴⁾を完成しており、大阪大学の吾々の研究室にも同種の分光器を試作中です。

この種の分光器は極めて大規模で高価になること、スリットが大きいので半導体結晶の様な大きい試料の得られない場合に困難が伴うこと、等の問題があります。それで最近 National Bureau of Standard の Prof. Plyler の研究室及び M.I.T. の Prof. Lord の研究室では Perkin Elmer の赤外分光器の prism の代りに小型の echelette grating を入れたもので、100 μ 位まで使用出来るものを試作しています。現在その分解能は前記の大型には及びませんが、遠赤外分光器の分解能は grating の分解能で決めるのではなくて利用出来るエネルギー量に影響されて来るのですから、将来この様に小型で簡便な分光器でよい分解能をもつたものも可能と思います。特に小形の測定試料に対しても困難が起らず又安価で出来ますので、興味ある一つの傾向と思われます。

又 University of Michigan で簡単な反射鏡とシェーパーでアルミニウム板に切つた echelette grating を使つた極めて簡易な遠赤外分光器を試作しているのを見ましたが、これでも或る程度の分光測光は可能なので、用途によつてはこれも一つのゆき方です。

近赤外高分解能分光器

数 μ の近赤外域では PbS, PbSe, PbTe 等の photo conductive cell が従来の detector に比べて極めて高い感度を持つているので、これと適当な echelette-type grating とを組合せて $0.1 \sim 0.03\text{cm}^{-1}$ と云う様な高分解能の分光器が発達しつつあります。

Ohio State University にも Prof. H.H. Neilsen の研究室でこの種のものが使われていますが、University of Michigan では $f=3\text{m}$ の大球面鏡を使つた Ebert 型 multi-pass の分光器が試作中です。この分光器では grating の回転に高精度を要求するので、gear を使わない特殊な装置を使つています。勿論全体を真空にする必要あり、そのタンクは実に龐大なものです。Johns Hopkins University の Prof. J. Strong のところでも同種のものを試作中でした。

3月初旬の Pittsburgh Conference、4月の New York に於ける Optical Society of America の meeting その他の講演会とこれ等に伴う盛大な展示会から得た資料・及び Perkin Elmer・Baird Associates・Jarrell-Ash・Bausch and Lomb・Beckman・Applied Research Laboratories 或は Eppley Laboratory の見学から得た資料について、アメリカの commercial spectrograph に就いて述べます。尚カタログに書かれている様な個々の分光器の説明は省略します。

赤外分光器

Perkin Elmer では double-beam・Zero-method の model 21, double-beam・direct ratio の model 13, double-pass の model 112 について色々の話をききました。double pass 型では chopper が入射スリットの後方に来るので、測定試料を入射スリットの前方に置くと試料自体からの輻射を拾い込むことになるので、射出スリットの後方に置く様にすることがあること、double-beam 型のもので、水蒸気及び CO_2 の強い吸収のある波長域ではどうしてもその影響が無視出来ないとのこと。gas analyser として bichromator analyser と云うものをつくり始めていましたが、これは従来の gas analyser の不安定さをさける為に吸収のない波長域の光を標準にとるもので、分光器と従来の gas analyser の中間をゆくものと云えるでしょう。Baird Associates では新型のものが完成されていましたが、これは旧型に部分的な改良を加えて要するに使いよくしたと云う程度

のものです。Beckman ではIR-2, IR-2A, IR-2T, IR-3, IR-4 (試作中), DK-1, DK-2, DR の各型について話をしました。IR-3 は完備した分光器ですが高価すぎるわけで、この記憶標準化の自記法を簡単なIR-2A 型の分光器に使用した IR-2T 型は失敗作であること、それで今 IR-4 を試作中ですが、これは double monochromator を使用することは IR-3 と同様ですが、記憶標準化法は使わず double-beam-zero-method を採用しています、又 IR-3 と同様真空にするつもりとのことでした。DU 型から発達した DK-1, 特別に設計された記録器をつけた DK-2 は赤外と云つても photo conductive cell の使える近赤外域だけですが、使用している detector が他の赤外分光器の thermocouple 等とはちがつて高感度で増幅が容易ですから、何と云つても仕事は楽です、DR 型の様に scanning をやらないで特定波長に対して各種の試料を同時測定出来るのは、使い途によつては便利な型です。

この種の赤外分光器にあらわれてきている一般的な傾向としては、(1) double-beam・zero-method が一番無難な方式で、どの maker もこの方法を採用する方向に進んでいること。(2) 分解能の向上を競い prism の分解能には満足出来ない時代が近づいていて、主分散系としては grating を使用しその高次の重畳を防ぐ filter として fore-prism を使用しようとしていること、等が感ぜられます。又分光器を真空にすれば、従来恒温恒湿とやかましく云つていた問題が大いに緩和されます。

尙 Eppley Laboratory で Perkin Elmer の分光器に Golay detector を使用して CO_2 の 15μ 附近の吸収帯の実に見事な curve を見せてくれました。Golay detector は thermocouple 等に比して形が大きいので、従来の分光器にはそのまま使えないかも知れませんが、detector としてはすぐれたものと思います。

可視・紫外域の emission spectrum 用の分光器

これには写真測光を行うものと所謂カントメーターの様に光電測光を行う型のものとあり、勿論夫々異なつた特徴をもつています。

前者の型の分光器は Jarrell-Ash, Baird Associates, Bausch & Lomb 等で色々の型の分光器がつくられています。その一般的な傾向としては、(1) 何れも皆 grating 分光器で、大型で分散度・分解能の大を競い (Doppler limit の $1.2 \text{ \AA/mm}$ に達しているものもあり)、C の 2297 Å の線は Fe の線からきれいに分離され、又従来不可能な微量分析が可能となつてきています。

(2) 光学系としては従来の周知の grating の mounting にとらわれないで、特に垂直型又は水平型の Ebert mounting が意外に広く採用されています。

尙 Jarrell-Ash の order sorter は一種の direct-vision prism で、grating による order の重畳を分離しようとする目的のもので面白い考案と思いますが、理論的には波長毎に異なる prism が必要なわけで、実際には1個の prism では一般の波長に対しては分離が満足でなく、十分熟練した分析者にはそれ程必要なものではないと思います。

次に光電測光を行い分光分析結果をメーターで直読するか、記録器に自記させる型の分光器としては、Applied Research Laboratories の従来の各種の“Quantometer”の他に“Quantograph”が出来ており、Baird Associates では従来の“Direct Reader”の他に“Spectrometer”, Jarrell-Ash では“Atomcounter”があり、Fisher Co. でも新しい型のものをつくつていました。これらの一般的な傾向を述べますと、(1) 分光器の床面積を小さくし且つ多くの受光器を容易に配列出来る様に、又接近したスペクトル線の受光が可能な様に、色々の光学系が採用されています。これらの光学系では焦点位置は厳密には複雑な曲線となる筈ですが、大型の分光器では焦点深度が深く且つ光電測光では focusing がやかましくないで、新しい光学系を採用出来るものと思います。例えば Fisher Co. のものは Rowland mounting に大きな平面反射鏡を使つて半分に折曲げているわけで土の両方の order の spectrum を同時に使えますが、focusing の精度はどの程度かわかりません。Quantograph では水平型の Ebert mounting で写真も同時にとれる様になつていますが、対称からはずれた位置では focusing は次第に悪くなります。Jarrell-Ash のものは入射スリットの後方の上下2個の反射鏡で spectrum を上下2段につくる様になつていますが、これでは入射スリットの一様な照射が必要になります。しかしとに角従来の Paschen-Lunge とか Eagle とかにとらわれないで、新しい光学系を考えてみる必要のあることを痛感しました。(2) としては測定結果の指示には自記方式・時計式の指示器・或は pulse を読み取る計数器式のもの等色々ありますが一利一害で優劣は決められないでしょう。(3) 万能型の大きなものでなく、特殊使用目的に適合する様な小型のものが色々出来つつあります。特に恒温恒湿の室を必要としない炉前分析等の現場用のものも Baird Associates でつくられていました。これらのカントメーター式のものでは特定の二三の点を

抑えれば、室全体を恒温恒湿にする必要はありません。

尙定量分光分析では試料が不均質（広い意味の偏析）の場合には一点一点に於ける分析値が得られて、化学分析値と一致しないことが起ります。この問題に対してはアルミニウム類の分析は勿論鉄鋼類の分析にも円盤型の試料を使つて広い表面に於ける平均分析値を出す様にしている様です。

その他気付いた断片的なこととしては、Bausch & Lomb から replica grating を使い、増幅電気回路は print による価格 \$ 250 と云うアメリカでは破格に安い分光光度計を売出していました。

grating の ruling engine は、M.I.T. のものは商品の製作を目的としない特別のもので、Johns Hopkins・Bausch & Lomb のものは実によく活用されて居り（Michigan のものは赤外用の echelette gratingのみを引く）、Baird のものは実に簡単なものでした。Applied Research Laboratories・Jarrell-Ash の様なところでも ruling engine を持つて居る様ですが、日本で grating が出来ないことは実に残念に思います。恐らくどこかで本腰を入れて着手すれば、必ず成功するものと思います。

最後に一言したいことは、現在日本に高価な分光器が続々と輸入されつつあります。勿論今純粹研究は勿論分光分析その他の応用方面に高性能の分光器が欠くべから

ざるものでありますが、私の一年間の滞米から得た結論として、現在 grating と detector は輸入の必要があると思いますが、その他の部分は十分に国産可能だと思います。Aluminum Company of America の研究所で聞いた話ですが、ここで沢山のカントメーターを購入している中には実に“terrible”なものが混ざつてくる。しかしカントメーターを使わなければ仕事が出来ないのであるから、何とか使いこなしてゆく様に努力しているのだとのことでした。日本の分光器使用者が徒らな外国品崇拜を止めて、日本の分光器を育成してゆくと言う気持が必要であると共に、maker の方は狭い国内でお互に競争すると云う愚は止めて、お互の長所を尊重し合い助け合うと云うゆき方をすれば、小さい安価な部品の輸入だけで、満足の国産の分光器が活用される様になることは不可能ではないと信じます。

参考文献

- 1) H.M.Randall, F.A.Firestone : *R.S.I.* 9, 404 (1938).
- 2) T.K.McCubbin, W. M. Sinton : *J. Opt. Soc. Am.*, 42 113 (1952),
- 3) R.A.Oetjen, W.H.Haynie, W.M.Ward, R.L.Hansfer, H. E.Schauwecker & E.E.Bell : *J. Opt. Soc. Am.*, 42, 559 (1952).
- 4) L. Genzel, W.Echhardt : *Zeit. f. Phys.*, 139, 578 (1954).