講座

分 光 技 術
第 2 講 赤 外 分 光 技 術

西 沢 誠 治・名 越 利 之

日本分光株式会社 東京都八王子市石川町 2967-5 (〒192)

(1993 年 5 月 31 日受理)

Techniques of Spectroscopy
II. Infrared Spectroscopy

Seizi NISHIZAWA and Toshiyuki NAGOSHI

2967-5, Ishikawa-cho, Hachioji-shi, Tokyo 192,
JASCO Corporation

(Received May 31, 1992)

1. はじめに

天体放射スペクトル観測に始まる赤外分光の歴史は、古く 19 世紀¹⁾に遡るが、今世紀初頭、分子化学論の黎明期において、赤外吸収スペクトルが分子結合構造に帰する固有量として解析²⁾されるにいたって、赤外分光は分子化学での分光分析法としての展開を始めた。

1940 年代半ば、モノクロメーターの波長送りに追従してスペクトル強度を自動出力する分光測光技術（自記式）が開発され³⁾、同年代後半には、その実用装置（自記式赤外分光光度計）の開発が勢力的に進められた。1950 年代前半には、国産の実用装置³⁾も完成され、同年代において赤外分光測光技術の基礎が固められた。当時の分散系は、もっぱらアルカリハライド人工結晶のプリズム分光器であった。プリズムの角分散（透過波長域、屈折率、頂角）設計により、近赤外 ($0.5 \sim 9.5 \mu\text{m}$; CaF_2)、中赤外 ($1 \sim 15.5 \mu\text{m}$; NaCl , $2.5 \sim 25 \mu\text{m}$; KBr)、および遠赤外 ($11 \sim 38 \mu\text{m}$; CsBr , $22 \sim 50 \mu\text{m}$; CsI) 波長域がカバーされた^{3,4)}。この装置技術に帰因して区分された波長域は、分子化学的には、それぞれ分子振動の

倍音・結合音、基準振動、および回転運動の吸収スペクトル波長域に照応するものであるが、現在においても、慣習的に踏襲されている。

1960 年代初期には、超精密加工技術の躍進によって、回折格子の溝切削精度が飛躍的に向上し、さらにまたプラスチック技術の実用化に支えられて、レプリカの製作が容易になり、高純度レプリカ回折格子の量産が可能になった。分光測光の分散系は、一挙に回折格子分光器に置き換えられた。回折格子の実用化は、装置の設置環境条件を極めて楽なものにし、高分散（高分解）分光測光を容易にし、またプリズム透過特性で制限されていた分光測光波長域を一挙に拡張した⁴⁾。ここにきて、分散型赤外分光光度計（複光束光学的零位方式）の分光測光技術はほぼ完成されたとみられよう。さらに、1970 年代後半には、デジタル電子回路およびマイクロコンピュータ技術の汎用時代に入り、現在汎用の測光技術（電気的直接比方式）⁵⁾も完成した。

これまで汎用されたほとんどの赤外分光分析装置が分散素子を用いた分光測光であることから、赤外分光測光の装置技術は、特に注釈のない限り、一般に分散型分光

測光技術を指すものであった。近年、汎用の赤外分光分析装置としても、二光束干渉計を用いたフーリエ変換型分光測光の赤外分光 (FTIR) 装置が急速に普及している。特に、1980 年代初頭において、ミニコンピュータ、さらに 16/32 ビットマイクロコンピュータの民生・実用化に支えられた小型 FTIR 装置の開発⁶⁾はその普及を加速した。FTIR 装置技術の進展はめざましく、同年代後半にはほとんど完成されたとみられよう。現在では、分散型分光と共に FTIR は重要な赤外分光測光技術である。

この講座では、赤外分光技術として、まず測光方式と装置構成を述べ、その主要な構成要素である光源、分散系、検出器について、現在実用されている装置技術を述べる。FTIR の測光技術については別講に改められるので、ここでは、主として分散型赤外分光技術に絞る。また前講 (阪井: 第 1 講 “遠赤外分光技術”⁷⁾) に述べられた事項については重複を避け割愛する。

2. 装置構成と測光方式

2.1 装置構成

赤外分光分析に実用の分光測光装置 (汎用赤外分光光度計) は、測定波数域、スペクトル分解、測光強度域など分光学的基礎性能の違い、光学配置、測定スペクトルの種類、また測定スペクトル演算加工処理など装置機能の違い、またその装置機能の拡張性の差異などによって、その形態は多種多様である。しかし、そのいずれも機能的には同等ないくつかの要素で構成されている。分光測光系では、それら機能要素の複合性を上げて、短時間に多量の光学的有効情報を取り込むための技術が追求され、また装置構成では、要求仕様を達成するための最も簡素な構成が合理設計される。

分散型分光測光の基本的な光学系は、測定波数の全領域にわたって連続スペクトルをもつ光源放射光束を入射スリット上に集光する光源集光部、その入射スリットからの連続光を分散素子 (プリズム、回折格子) で分散させ、その分散光の結像面に置かれた出射スリットによってきわめて狭い波数幅の単色光を取り出すモノクロメーター (monochromator)、およびその単色光を検知素子面上に集光する検出器集光部で構成される。この基本的な光学系を基礎にして、汎用赤外分光光度計においては、比スペクトル (分光透過率・反射率スペクトル) 測定のための機能要素が複合される。比スペクトル測定では、モノクロメーターの波数走査とともに、試料物質からの透過 (反射) 光強度を比較光束の光強度に対して同時 (あるいは逐次) 比較して、その比率を直ちに自動

記録する。そのための機能要素として、光変調光度計 (photometer), 波数 (波長) 送り機構, 比スペクトル演算処理, および表示記録器が複合される。

実際の光学配置には、単光束型光学配置と複光束型光学配置とが用いられる⁸⁾。前者は光源から検出器に至る全光学系が単一路で結合され、したがって単一の測定光束をもった光学配置である。一方後者は、光学的に等価な対称配置の並列 2 光路を備え、試料物質が挿入される光束 (試料光束) I_s とその光束に対して常に比較基準となる光束 (比較光束) I_0 との二つの測定光束をもった光学配置である。実用装置では、それぞれの光学配置に適用されるいくつかの測光方式に基づいて分光測光系が構成される。

汎用赤外分光光度計では、試料室が設けられ、通常その試料室はモノクロメーターの入射側 (光源集光部の直後) に置かれる。この試料位置では光源放射の直射を受けて、試料物質に物性的変質や加熱・温度上昇を引き起こすことが懸念される。特にこの加熱・温度上昇は、試料物質からの熱放射や励起発光を試料光束に重畳させ、透過・反射測定の測光強度域 (ダイナミックレンジ) を狭め、また線形特性を劣化させる。この障害を避けるために、試料室は原則的にモノクロメーターの出射側に置かれるべきである。しかし、赤外分光測光では、光源放射が弱く、検出器感度が低くまたその受光面が 1~2 mm 径程度の小さい面であることなどから、むしろ全光学系にわたる光束損失を可能な限り小さくすることが装置技術の上で最も重要になり、従って光学配置に対する結像整合の最適化設計、また実装上の光学的最適調整が追求される。試料室配置についても、試料物質や付属装置の光路への挿入が引き起こす結像ずれによる検出光強度の劣化を避けるために、モノクロメーター入射側配列^{9,10)}がとられる。光変調機構には光束チョッパーが用いられる。その光学は位置には、光束断続セクター羽からの熱的背景放射による寄与を少なくする考慮が必要である。そのための装置技術的工夫が種々検討されており、光学配置においては光束チョッパーのモノクロメーター入射側配列が一般的である。

2.2 分散型分光測光法

分光測光系についての情報理論に基づく解析的な取り扱いが南¹¹⁾によって与えられ、またそれに基づく測光法が系統的に分類されている。現在の分散型赤外分光に実用されている測光法の主要なものについて述べる。

単光束光学配置に実用されている測光法 (単光束断続光交流測光方式) を Fig. 1(a) に示す。また Fig. 1(b) には、平面回折格子モノクロメーターを用いた典型的な

(a) 単光束断続光交流測光方式

(b) 単光束光学配置

Fig. 1. 単光束での分光測光法

L_1 : 光源, CH_1, CH_2 : チョッパー, S_1 : 入射スリット, S_2 : 射出スリット, F : 光学フィルター, G : 回折格子, D : 検出器, $M_1 \sim 7$: 鏡

単光束型光学配置の実例を示す。この光学配置では、光源 L_1 からの赤外放射は球面鏡 M_2 でモノクロメーターの入射スリット S_1 上に集光される。モノクロメーターは放物面鏡 M_3 をコリメート鏡とした平面回折格子 G によるリットロー型配列 (littrow mounting) と呼ばれるものである。モノクロメーターの射出スリット S_2 から取り出された分散光の一部は、それに重畳した不要回折次数の回折光を透過型フィルター F で排除して単色光にした後に、焦点距離比の比較的大きな楕円鏡 M_6 で像縮小して検出器 D の受光素子面上に集光される。モノクロメーターからの射出光は、通常測定波数域に渡って波数（または波長）リニアに走査される。

単光束光学配置での分光測光には、連続光直流測光方式、断続光直流測光方式および断続光交流測光方式が知られている⁵⁾。一般に、実用装置においては、断続光交流測光方式 (Fig. 1(a)) が広く用いられている。この交流測光方式では、直流的変動、偽信号成分の影響を軽減するために、断続光に変調された測定光束の変調検出信号が光束断続周波数を中心周波数とする基本波帯域通過の同調増幅によって交流測定される。交流信号は光束遮断周期での同期整流によって復調される。その復調出力が、低減通過フィルターで高域雑音削減ののち、モノクロメーターの波数走査に対して記録される。

単光束測光は、光源放射の分光放射束分布を絶対測定するのに適していることから、実際的にはその多くが光物性の基礎研究に用いられる。そこでは、装置定数として、標準光源の分光放射束 $P_B(\sigma)$ に対する出力強度 $V_B(\sigma)$ 比 (装置定数: $\gamma_B(\sigma) = V_B(\sigma)/P_B(\sigma)$ を求めておく必要が

ある。また単一光路での連続測定であることから、透過・反射光強度の高速測定に有利である。たとえば、生体内酸素活性化過程における反応中間体（不安定酸素分子種）追跡測定では、断続周波数 1.5 KHz の断続光強度を MCT 検出器で連続測定し、酸素分子種の特異吸収バンド σ_i 近傍を比較的狭い波数域 ($\sigma_i \pm 50 \text{ cm}^{-1}$) にわたって高速走査 (約 $120 \text{ cm}^{-1}/\text{sec}$ 程度) している。

単光束での比スペクトル測定では、試料光束についての出力強度 $V_s(\sigma)$ が、それとは異なる時刻に測定された比較信号の出力強度 $V_0(\sigma)$ に対して規格化される。したがって、反射率・透過率スペクトル測定を目的とする汎用赤外分光光度計では、もっぱら次に述べる複光束光学配置による分光測光法が用いられる。

複光束型光学配置での分光測光法⁶⁾は、測光系構成の点から、試料光束 I_s 及び比較光束 I_0 の光強度を、単一の検出器で時間分割信号列にして検出する単検出器方式と、二つの検出器を用いてそれぞれ独立に同時検出する複検出器方式とに分けられる。

複検出器方式では、 I_s 及び I_0 の光強度検出信号 V_s, V_0 がそれぞれ独立に同時出力されることから、比スペクトルはその検出信号強度比 V_s/V_0 を波数走査に従って逐次出力することによって記録される。強度比 V_s/V_0 の算出処理にはいくつかの方法⁵⁾が提案されているが、そのいずれにおいても、前置増幅回路を含む一対の検出器に対して、各々の検出感度特性が測光波数全域にわたって一致していることが望まれる。検出感度特性の等しい一対の検出器を備えることは装置製作の上で重大な負担になる。

一方、単検出器方式では、試料光束 I_s と光束 I_0 とを、光束断続回転セクター鏡で時間配列の断続光束に変調したのち同一光路に戻し、単一の検出器受光面上に集光させる。検出器は、 I_s, I_0 の光強度検出信号 V_s, V_0 、および光束遮断時の背景信号 V_D の時間列信号を出力する。比スペクトルは、その時間列信号から $V_0 - V_D$ に対

(a) 光学的零位方式

(b) 電氣的直接比方式

Fig. 2. 複光束単検出器構成での分光測光方式

(a) 光学的零位方式

(b) 電気的直接比方式

Fig. 3. 複光束単検出器測光での光学配置¹⁰⁾

L : 光源, W : 光学くし減光器, CH_1 : 回転半円鏡チョッパー, CH_2 : 回転セクター鏡, S_1 : 入射スリット, S_2 : 出射スリット, G_{1-3} : 回転格子, F : 光学フィルター, TC : 検出器 (真空熱電対), SC : 試料光束側セル, RC : 比較光束側セル, $M_{1,3,4,6,7,8,11,12}$: 平面鏡, $M_{2,5}$: 球面鏡, M_9 : 効物面鏡 (コリメーター鏡), M_{13} : 楕円鏡.

する $V_s - V_D$ の強度比を求め、その強度比を波数走査に
応じて逐次記録することによって得られる。時間列信号
から比スペクトルを出力する信号処理には種々の方法⁵⁾
が提案されている。それらのうちで、最も広く実用され
てきた代表的な2つの方法 (光学的零位方式と電気的直
接比方式) の測光系構成を Fig. 2 に、それぞれの典型
的な光学配置を Fig. 3 に示す。

光学的零位方式 (Fig. 2(a)) は、 I_0 に対する I_s の光
強度検出信号の強度差を誤差信号として I_0 の減光量に
負帰還する完全閉ループ構成の測光法式である。この方
式では、光束遮断セクター羽をもたない光路切換セクター
鏡を用いて交照型の時間分割にして、 I_0 と I_s とを交
互に同一光路に乗せて検出器に投射する。光強度検出信
号は、従って $V_0 - V_s$ に比例した振幅強度をもつ交流信
号になる。この出力信号は、同期整流・炉波された後に
閉ループ系の誤差信号として、比較光束 I_0 に挿入され
た光学くし (くし形減光器, Fig. 3(a)) の駆動系に帰還
される。この誤差信号を零にする光学くし挿入 (減光)
量は V_s/V_0 に比例した量になる。比スペクトルは、波数
走査に追従して光学くし挿入 (減光) 量を自動記録する
ことによって得られる。

この光学的零位方式は、光源光束および検出信号の有
効利用率 (不規則雑音係数) および測光系の安定性 (完
全閉ループ構成) の面で優れた分光測光法であるが、測
光強度の正確さが、光学くしの機械的出来上り精度およ
びその駆動精度 (サーボモーター、伝達機構、ポテンシ
ヨメーター等の線型特性) の達成度によって制限され
る。一般に、100% T 近傍では光学くし先端微小部分の
機械的精度によって、また 0% T 近傍では帰還ループ利
得の減少および駆動制御の低下によって、0% T 及び
100% T 近傍での量的な扱いは避けられる。通常 20~60
% T 範囲内での測定が推奨されている。

一方、電気的直接比方式 (Fig. 2(b)) では、 I_s , I_0 透
過区画および光束遮断区画をもつ光束断続回転セクター
鏡 (Fig. 3(b)) で断続され、一周内に背景放射成分 I_D
を有する時分割光束列に変調される。検出器からは、 V_s ,
 V_0 および背景信号 V_D で構成された時分割信号列が出
力される。その時分割信号列から各々の信号成分を分離^{5,8,10)}
し、背景放射による寄与分 V_D を補償した正味の
検出強度 $V_s^0 = V_s - V_D$ および $V_0^0 = V_0 - V_D$ の強度
比 V_s^0/V_0^0 を直接比演算処理によって出力する。この電
気的直接比方式は帰還ループをもたない完全開ループ構
成の測光法である。

2.3 干渉型分光測光法

干渉型分光測光法では、光源放射光を干渉計に投射し
て、その出射光として得られる干渉波の時空間強度分布
を物理数学的演算処理で波数軸上の強度分布に変換する
ことによって、光源放射の分光スペクトルが出力され
る。干渉計には、二光束干渉計と多光束干渉計に大別さ
れる多種の光学配列のものが知られていて、またそれら
を用いた分光測光法も実際的にはそれぞれ特異性をも
つ。現在、赤外分光分析に実用されている干渉型分光測
光法は、二光束干渉計 (主として走査型 Michelson 干
渉計、他に走査型 Lamellar 格子干渉計および Martin-
Puplett 干渉計¹¹⁾ など) から出射される干渉光強度の相
対光路差の変化を高速フーリエ変換演算処理 (Cooley-
Turkey: FFT アルゴリズム¹²⁾) して分光スペクトルを
得る Fourier 変換赤外 (FTIR) 分光測光法¹³⁾ に限られ
る。FTIR 分光測光法には、分光学的に優れた点; 光源
光束 (エネルギー) の有効利用率 (Jaquinot's aperture-
advantage¹⁴⁾) および単位時間当たりの測光スペクトル
要素の多重度 (Fellgett's multiplex-advantage¹⁵⁾) の
有効さが知られる。また、装置技術においては、レーザ
ー光干渉計による高波数精度の達成 (Conne's advan-
tage¹⁶⁾)、高速多重走査による信号雑音比の改善、迷光
混入の低減および高分解測光の容易さの達成などの有利

さが指摘される。ここでは、典型的な実用装置をもとに、その測光技術を概述するに止める。

一般的に汎用されている走査型 Michelson 干渉計を用いた Fourier 変換赤外分光光度計 (汎用 FTIR) の分光測光系構成¹⁷⁾を Fig. 4 に示す。また、Fig. 5 には、その典型的な光学配置^{18,19)}を例示する。Fig. 4 にみられるように、光源放射光は平行光束にされて走査型 Michelson 干渉計に入射される。干渉計では、入射光束がビーム・スプリッターで反射および透過の2光束に分割される。透過光束は固定された平面鏡 (固定鏡) で、また反射光束は定速度で光路差走査する平面鏡 (可動鏡) で、それぞれ反射した後に再びビーム・スプリッター面上に戻る。そのビーム・スプリッター面上では、両光束間の相対光路差が完全に等しい時に、透過・反射光束に含まれる全波長成分について同位相干渉が引き起こされ、最も強い振幅強度の干渉光が現れる。可動鏡の光路長走査に伴

って両光束間に相対光路差が生じると、個々の波長成分が各々異なった位相で重畳されることになり、したがって干渉光の振幅強度は減少する。この干渉光は、その約半量が光源側に散逸損失するが、残りの半量が試料室を通過した後に赤外検出素子面上に集光され、その振幅強度に比例した強度の電気信号 (Fig. 4 に示される IF/SIG) として検出される。

可動鏡の光路長走査に伴う相対光路差 x に対して、干渉光 $A(x)$ の振幅強度: $E(x)=A(x) \cdot A^*(x)$ は、波数 σ についての入射光スペクトル強度分布を $B_0(\sigma)d\sigma$ とすると、

$$E(x)=\frac{1}{2} \int_0^{\infty} \varepsilon(\sigma) B_0(\sigma) \{1+\cos (2 \pi \sigma x)\} d \sigma$$

で表わされる。ここで、 $\varepsilon(\sigma)=4 T(\sigma) \cdot R(\sigma)$ 、 $T(\sigma)$ および $R(\sigma)$ はそれぞれビーム・スプリッターの光束エネルギー透過および反射率である。スペクトル強度分布 $B_0(\sigma)$ は、そのフーリエ変換;

$$\varepsilon(\sigma) B(\sigma)=\int_0^{\infty} I(x) \cos (2 \pi \sigma x) d x$$

で求められる。ここで、 $I(x)$ は $E(x)$ より非干渉成分 $E(0)$ を差し引いた残り部分: $I(x)=E(x)-1/2 E(0)$ であり、インターフェログラム (interferogram) と呼ばれる測定量 (干渉光検出信号) である。

定速度 $v[\text{cm/sec}]$ での走査では、その相対的光路差 $x[\text{cm}]$ が $x=2vt$ になることから、検出器が受ける干渉光は、波数 $\sigma[\text{cm}^{-1}]$ の光束成分に対して周波数 $f=2\sigma v$ [1/sec] の交流信号として検出される。従って、検知器から出力される干渉光信号は、測光波数域の最大波数 $\sigma_{\max}$ の測光では、 $f_{\max}=2\sigma_{\max} v$ までの全周波数成分が

Fig. 4. 走査型 Michelson 干渉計を用いた FTIR の分光測光¹⁷⁾

Fig. 5. 測光汎用 FTIR の光学配置^{18,19)}

[a] 光路: Michelson (振幅分割) 型測光,

[b] 光路: Martin-Puplett (偏光分割) 型測光

重量変調された交流信号である。この干渉光信号は、可動鏡走査により、サンプリング間隔 $h=1/2\sigma_{\max}$ 単位で、一走査当りデータ・ポイント数 $P_{\min}=2\sigma_{\max}/\Delta\sigma$ (光路差長 $1/\Delta\sigma$) が取り込まれる。 ($\Delta X_{\min}=1/\Delta\sigma$) が取り込まれる。ここで、 $\Delta\sigma[\text{cm}^{-1}]$ はスペクトル分解である。通常、SNR 改善 (ランダム雑音に対する N 積算効果) のために、多数回走査について平均化処理されたデータ・セットが、複素 Fourier 変換 (FFT アルゴリズム¹²⁾) 演算処理によって波数軸ドメインに変換される。

FTIR 分光測光での分光学的有利さは実用装置においても実現されている。例えば、Fig. 5 に示される光学配置^{18,10)}での分光測光では、実用測光波数域: 23,000~5 cm^{-1} , スペクトル分解 0.06 cm^{-1} , 測光感度: 4.5 Abs が達成されている。また、走査速度任意設定の高速走査のみならず、Martin-Puplett 干渉計配置での分光測光¹⁰⁾, およびステップド・スキャン (0.6 μm /ステップ) での可動鏡駆動による測光²⁰⁾ も容易にしている。

しかし、走査型 Michelson 干渉計を用いた FTIR の分光測光は、単光束測光 (Fig. 1) であり、したがって、比 (透過・反射率) スペクトル測定には、試料スペクトル測定とは異なった時刻に測定された参照スペクトルとの比演算操作がなされねばならない弱点をもつ (2.2 節参照)。

3. 光 源

赤外分光測光の光源には、近赤外域 (0.5~2.5 μm)、中赤外域 (2~25 μm , 5000~400 cm^{-1}) そして遠赤外域 (500~3 cm^{-1}) にわたる全赤外域に連続スペクトル放射をもち、また高い分光放射率 $\epsilon \approx 1$ をもつ放射体が理想的である。この意味で、太陽が最も理想的な光源放射体であるが、それに匹敵する人工的放射体は容易に見出せない。実際的には、個々のスペクトル測定波数域について、最も有利に適合する放射体が選択的に用いられる。最近では、広い分光測光波数帯域が求められることから、いくつかの放射体が複合 (光学配置上で光路複合 (Fig. 5 では 2 放射体を複合)、あるいは実装構造の上で機械的に複合) して用いられることも多い。赤外放射としては、①熱的放射、②プラズマ放射、③シンクロトロン放射、および④レーザなどが知られている。一方、汎用装置の実用光源としては、放射性能はもちろんのこと、製作および使用の面で諸条件が求められる。まず、①放射性能として、輝度 $L[\text{W} \cdot \text{str}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}]$ の高い放射体 (高融点・高分光放射率材、高放射効率構造、高電気・光交換効率材) であること、②使用の上で簡便 (電気的に直接発光、長寿命、大気中で安定放射) であること、

Fig. 6. 黒体の分光放射輝度 $B_\lambda d\lambda$ ($d\lambda=10 \text{ nm}$)²¹⁾

③製作コストが低い; 安価な素材、機械的形狀加工が容易、消費電力が低いことなどの諸条件が求められる。これらの諸点から、実用装置の光源には、もっぱら熱的放射体が汎用され、特殊な研究目的の追求には、コヒーレント放射など種々の放射体が用いられる。

3.1 熱放射光源

汎用赤外分光光度計では、もっぱら熱放射体が用いられる。その最も理想的なものとしては、外部加熱型空洞炉をもつ熱放射体 (黒体炉) である。黒体放射においては、黒体温度 $T[\text{K}]$ に対して、その分光放射束密度 W_λ が $W_\lambda = C_1 \lambda^{-5} \{\exp(C_2/KT) - 1\}^{-1}$ (プランクの放射則)、 W_λ の最大値波数 $\lambda_m[\mu\text{m}]$ について、 $\lambda_m T = 2897.79 \mu\text{mK}$, また λ_m よりも十分長波長側においては、 $W_\lambda \approx (C_1/C_2) T(1/\lambda^4)$ (レーリー・ジーンズの式) で表される (Fig. 6)²¹⁾。ここで、 $C_1 = 1.191 \times 10^{-16} \text{ W} \cdot \text{cm}^2$, および $C_2 = 1.438 \text{ cm} \cdot \text{deg}$ である。したがって、黒体の放射エネルギーは、 $\lambda \approx \lambda_m$ 近傍では T^5 で増加するが、 $\lambda \ll \lambda_m$ では T に比例して増加するにとどまる。赤外光源としては、長波長側の放射エネルギーを増すために発熱体を高温することは、その利得のわりに散乱光として妨害になる短波長光を増加させ、また発熱体の寿命を短くする実用上の負担を加えることから必ずしも有利ではない。一般に、測光波長域の短波長端を λ_m 近傍にする発熱体温度の、通常の中赤外域では $T \approx 1400 [\text{K}]$ 程度の熱放射が用いられる。

完全な ($\epsilon=1.0$) 放射体炉 (理想黒体炉) の実現は、原理的に不可能であるが、それに近い放射体炉の実現は可能である。加熱空洞をつくり、その空洞体の実効放射率を 1 に近づける材料と形状を設計し、その空洞体の内壁温度を一樣にして、また空洞体の内壁温度の測温と制御を精密にすることである。炉心材料としては、1200°[K] 以下のものには、一般に銅または鉄の粗面を高温酸化させたものが用いられ、1200°[K] 以上では、空洞体壁をグラファイトにして、不活性 (Ar, He など) ガス雰囲気中で加熱される。加熱酸化された鉄粗面では、放射率 $\epsilon \approx 0.7$ であり、それを 15°円すい形状の黒体炉にした場

合には、放射率 $\epsilon \geq 0.99$ になることが知られている²³⁾。

分光分析のための汎用赤外分光光度計の実用光源としては、比較的分光放射率の高い熱放射体をできるだけ簡素な構造にして用いられる。近赤外域ではもっぱらタングステンハロゲン電球が用いられ、または中赤外域では一般的に炭化けい素棒、ネルンスト棒、ニクロム・コイルなどの発熱体が実用されている。遠赤外域では主に高圧水銀灯が用いられる。

炭化けい素棒発熱体²³⁾ (商品名：グローバ、エレマ、シリコニットなど) は、炭化けい素 (SiC) 材に添加剤を混合して角・円柱形状に整形したものを高温焼結した発熱素子である。実用的には比較的小型のもの、たとえば直径 5 mm、長さ 50 mm 程度の棒状素子が用いられ、供給電力 50~100 W 印加電流 6~7 A 程度で発熱させ、一般に 1400 K 近傍の温度で用いられる。SiC 発熱素子の分光放射率 $\epsilon(\lambda)$ は温度昇高とともに高くなる。その値は、添加剤の種類によっていく分異なるが、1400 K において、2 μm 域で $\epsilon(\lambda) \approx 0.75$ 、4~1 μm で $\epsilon(\lambda) \approx 0.85$ 、また 14 μm 域で $\epsilon(\lambda) \approx 0.8$ 程度であり、中赤外全域にわたって比較的高い²⁴⁾。しかし、60 μm を越える長波長域では、次第に透過率が増して放射率の低下が現れる。この発熱体は一般に 100 μm 域までの赤外光源に有効利用されている。

ネルンスト発熱体 (Nernst glower)²⁵⁾ は、希土類元素を主成分とする混合物 (たとえば、 ZrO_2 : 80%, ThO_2 : 10%, Ca(OH)_2 : 5%, MgO : 5%, H_3BO_3 微量) を少量のグリセリンで練って棒状 (直径 1~3 mm、長さ 30 mm 程度) に整形したものを炭素アーク、酸水素炎などで焼結した白色陶器状の素子にして、その両端に白金線の電極を付けた発熱体である。ネルンスト発熱体は、比較的低い消費電力 (20~30 W)、電流 (0.5~1.3 A) で高温 (1600~2000 K) が得られ、また分光放射率が、6~14 μm 域では炭化けい素棒発熱体のそれよりもいく分高いことから、中赤外域において、放射エネルギーの強い光源として知られる。

構造的に簡素で、寿命が長く、また放射エネルギーの有効端数域の広い赤外光源として、細いセラミック棒の芯にニクロム線やカンタル線をコイル状に密巻した発熱体が有効利用されている。特に、酸化皮膜を付けたニクロム線は、比較の広い赤外遠赤外・波数域にわたって高い分光放射率 (約 0.8~0.85) をもち、発熱温度はいく分低い (通常、1000°C 近傍) が、2~100 μm に及ぶ広い波長域の実用光源として有用されている。実用装置の光源では、たとえば、直径 6 mm、高さ 30 mm の発熱体において、消費電力 60 W、電流 4 A、約 1100°C で用

いられている。

白金線やその合金線のコイル状発熱体が、特に高温 (約 1600°C) 発熱体として利用される。白金線は、裸線のままでは分光放射率が著しく低いために、通常 ZrO_2 や ThO_2 などのネルンスト材粉末をコイル表面に塗布・焼付けることによって分光放射率を高めたものが用いられる。この塗布・焼付面の寿命が比較的小さいために、実用装置の光源としては一般に用いられない。また、高温セラミック材の薄い円筒に白金線やその合金線を巻いてセラミック円筒を加熱し、そのセラミック円筒からの熱放射を利用すると、高温・体分光放射率の光源がえられる。赤外波数域に有効な光源としては、これらの他にも幾種類かのものが知られている (文献参照^{26), 27), 28)}。

遠赤外域の光源には、高圧水銀灯が一般に用いられている。その分光輝度は 300~5 μm 域において、また放射光エネルギーの圧力依存が 1~750 Torr にわたって、Bohclansky²⁹⁾ によって測定されている。その測定結果によると、放射光強度は、短波長域 (5~15 μm) では圧力とともに増加するが、長波長 (60~320 μm) になるにつれて圧力依存は減少し、300 μm ではほとんど圧力によらない。また、黒体放射に対する高圧水銀灯 (約 700 Torr) の分光輝度および放射エネルギー $I^{30)}$ ($\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$) は短波長域では黒体放射から大きくはずれ、60 μm において約 1000 K の黒体放射と同程度である。その放射エネルギー密度は、長波長になるにつれて黒体放射に近くなり、150~300 μm 域では 5000 K の黒体放射と同程度になる。また Plyler³¹⁾ によって比較測定されたグローバ放射に対する市販高圧力水銀灯 (125 W, 3 気圧) の放射エネルギー比は 60~70 μm 域ではグローバ放射とほとんど同程度であるが、長波長になるにつれて強くなり、200 μm 域ではグローバ放射の 6 倍以上にもなる。これは長波長域において、高圧水銀灯放射が黒体放射に近づくのに対して、グローバ放射がその分光放射率の著しい低下のために黒体放射からずれることになる。

3.2 その他の放射光源

赤外分光測光の最も重大な悩みは、測光感度の低いことにある。測光感度の改善には、輝度の高い光源と検出感度の高い検出器とが求められる。

近年、中赤外から遠赤外域レーザーの利用が比較的容易になり、またコヒーレントな光源を用いた新しい分光測光法が精力的に試みられている⁷⁾。さらに、小型電子蓄積リング³²⁾の利用も現実的になり、シンクロトロン放射 (SR 光) を光源光束とする赤外分光測光の応用展開³³⁾が期待される。例えば、放射強度の強さとともに、SR 光のもつ空間的指向性の有利さが、マイクロサンプリン

Table 1. 分散素子の種類と利用波長域

波長域の分類	X線	紫外線			可視線	赤外線			電波
		極紫外 (真空)	遠紫外	近紫外		近赤外	〔中〕赤外	遠赤外	
波 長	5nm 50Å	200nm 2000Å	300nm 3000Å	380nm 3800Å	750nm 7500Å	3.0μm	25μm	3000μm 3mm	
プリズム									
LiF(72°)		110nm				7μm			
水晶(30,60°)		170nm				3.5μm			
CaF ₂ (60°)			300nm			9μm			
クワンガラス(60°)			300nm			2.5μm			
フリット(60°以下)									
NaCl(60°)						2.0μm	15μm		
KCl(60~83°)						2.0μm	18μm		
KBr(60~85°)						5μm	25μm		
CsBr(30~60°)							10μm	30μm	
CsI(14~27°)							30μm	50μm	
回折格子									
エシェット格子	10Å	2000Å			7500Å				
凹面		3000~1500 1/mm α=1~6°, 斜入射		2000~600 1/mm α=3~64°					
平面	1000Å			2000~600 1/mm α=3~64°		4μm	20	50 80 160 640	
						200	40	20 6 3 1	
						[1/mm] α=10~30°		[1/mm] α=10~25°	
エシェル格子									
ラファ格子									
干渉計									
ファブリ・ペロー									
マイケルソン									

グ赤外分光分析の応用を広げることであろう（紙面の都合で詳述を割愛する）。

4. 分散系

光の分離を行うものとして分散素子を用いるものと干渉計を用いるものの2つの方式がある^{33,34)}。一般的に使用される分散素子を、Table 1に示す。プリズムは、材質による透過波長領域が狭いために、赤外分光のように広い波長領域を対象とする分光には今日ではもはや用いられない。回折格子は、反射で使用する場合には、格子定数を適切に選ぶことにより任意の波長領域で使うことができる。ここでは、回折格子と干渉計について概述する。

4.1 回折格子

回折格子は、波長掃引を行うモノクロメーターの分散系に用いられる場合と、波長掃引を行わないで測定領域

の全波長を取り込む多波長同時測光分光に使用される場合とがある。このうち多波長同時測光分光においては、高次光の重なりを避けるために、前置分散系を用いた狭い波長範囲の分散系においてのみ利点を有する。

回折格子の装置設計には、回折光強度が最も強くなるブレイズ角と分光器の光学配置との適切化が必要になる。その設計のための基礎事項を列挙すると、
回折の式； $m\lambda = d \cos \theta (\sin i + \sin \beta_m)$ ，ここで、 d =格子定数、 i =入射角、 β =回折角、 $m=0, \pm 1, \pm 2$ (次数) ……である。

分散；回折格子の性能は、基本的に単位波長あたりの回折角をいかに大きくさせるかによって決まる。角分散は、この性能を示す指標であり、単位波長あたりの回折角 β の変化量として定義される。回折の式を λ で微分することにより導かれる。既ち $(d\beta/d\lambda) = Nm/\cos \beta$ ，ここで $N=1/d$ 。

逆線分散；回折格子型分光器の分散特性は、出射スリット位置での、分散方向に対する単位長さあたりの波長差によって比較される場合が多い。この量は、逆線分散 (D) と呼ばれ、分散に焦点距離 f を掛け逆数を取り、 $f \cdot d\beta = dx$ において得られる式； $D = d\lambda/d\beta = \cos \beta / Nmf$ 、で定義される。従って、この D の値とスリット幅とから波長分解が容易に見積もられる。従って、 D は分光器の装置設計上の重要なパラメーターとなる。

回折格子には、凹面回折格子のようにそれ自身が結像能力を持つものと平面回折格子のように他のミラーやレンズなどの結像素子を併用するものがある。またその種類としては、ルーリングエンジンを使用して刻線されるエンシェット回折格子が有名である。近年では、レーザー干渉を利用して作成されるホログラフィック回折格子などすぐれた回折格子が供給されている。また、凹面回折格子は結像面（スペクトル面）に球面状の曲率を持つ。そのためにマルチチャンネル検出器を用いた多波長同時測光の場合には適さなかった。最近、結像面がフラットになるように設計されたフィールドフラット型回折格子が市販されるようになった。しかし、これには明るさの点とスリット像の湾曲などについて難点がある。

分散型分光法においては、出射スリットから出射する光の波長（波数）を走査するために、回折格子への入射平行光束の入射角を走査させなければならない。その走査法としては、波長にリニアな走査が可能なサインバー送りと波数にリニアな走査が可能な逆サインバー送りがある。それぞれ、ユーザー要求に応じて使い分けられている。

4.2 干渉計

干渉計は、原理的にはすべての波長域に渡って有効であるが、その製造技術面での制約によって、主として可視域より長波長域で実用されている。

干渉計は、分光測光の装置技術の上では、分散系として位置づけられる。分散型分光測光では、分散素子とミラーやレンズの結像素子を用いて光学的にフーリエ変換することによって分光スペクトルを出力するが、干渉型分光測光では、干渉計から出力されるインターフェログラム (2.3 節参照) をフーリエ変換することにより分光学スペクトルを得る。光源光束（エネルギー）の有効利用¹⁴⁾および単位時間当たりの測光スペクトル要素の多重度の有効さ¹⁵⁾をもつ干渉型分光測光 (2.3 節参照) の利点は、広い波長領域を高分解で測定するときに発揮される。一方、分散型分光法は、特別に高い分解を要求せずに、また比較的狭い波長領域を分光測光する場合に有利である。

Fig. 7. 2 光束干渉計

- (a) Jamin 干渉計,
- (b) Rayleigh 干渉計,
- (c) Mach-Zehnder 干渉計,
- (d) Michelson 干渉計,
- (e) Twyman-Green 干渉計,
- (f) Gezel
- (g) プリズム移動干渉計 (I),
- (h) プリズム移動干渉計 (II)

Fig. 8. 多光束干渉計

- (a) etalon または、Fabry-Perot 干渉計
- (b) Lummer-Gehrcke 干渉計

干渉計としては数多くのものが提案されている。そのうち 2 光束干渉計として、Jamin, Rayleigh, Mach-Zehnder, Michelson, Twyman-Green, Genzel, プリズム移動式の干渉計などが知られている (Fig. 7)。また、多光束干渉計 (Fig. 8) としては、Fabry-Perot (または etalon), Lummer-Gehrcke などの干渉である。これら

の干渉計は、光学的には、等厚干渉と等傾角干渉との2つに大別される。ここでは現在、分光測光に実用されているファブリー・ペロー干渉計とマイケルソン干渉計について触れるに止める。

ファブリー・ペロー干渉計 (Fig. 8(a)) では、エタロンの間隔を調整することにより干渉次数を調整することができ、したがって高分解にするときには、エタロン間隔を大きくとればよい。しかし、その間隔を大きくすると次数の重なりも多くなるために、高次干渉成分を遮断するために前置分散系との併用が必要になる。

マイケルソン干渉計 (Fig. 7(d)) は、2光束干渉計の最も典型的な干渉計である。現在実用の干渉型分光測光では走査型マイケルソン干渉計が用いられる。そのスペクトル分解 $\Delta\sigma[\text{cm}^{-1}]$ は、2光束間の光路差 $X[\text{cm}^{-1}]$ 決められ、 $\Delta\sigma=1/X$ である。インターフェログラムの

Table 2. 走査型マイケルソン干渉計による分光測光のパラメーター

$\Delta\sigma[\text{cm}^{-1}]$: スペクトル分解,
 $X[\text{cm}]$: 可動鏡の掃引距離,
 $\sigma_{\text{max}}[\text{cm}^{-1}]$: 最大測定波数,
 $a[\text{cm}]$: 最大入射孔径,
 $h[\text{cm}]$: インターフェログラムのサンプリング間隔,
 $L[\text{cm}]$: コリメーター焦点距離,
 $f[\text{Hz}]$: スペクトル波数 σ における変調周波数,
 $v[\text{cm/sec}]$: 可動鏡の掃引スピードである。

$\Delta\sigma$	σ_{max}	a	h	L	f
$1/2X$	$1/2h$	$2L(\Delta\sigma/\sigma_{\text{max}})^{1/2}$	$2v\sigma$		

サンプリング間隔 $h[\text{cm}]$ は、通常 He-Ne レーザーの発信波長 $\lambda_{\text{He-Ne}}$ をリファレンスに用いて、 $\lambda_{\text{He-Ne}}$ の整数倍もしくは整数分の1にされる。最大測光波数 σ_{max} は、その間隔 $h[\text{cm}]$ で決められ、 $\sigma_{\text{max}}=1/2h$ である。これから分光測光に関するパラメーターを Table 2 にまとめて示す。

5. 検 出 器

一般に波長 $0.75\mu\text{m}$ から 3mm 程度までを赤外波長域と呼ばれている。この赤外域で実用される検出器には、量子的検出器と熱的検出器とに大別される種々のものがある。その主要なもの^{35,36)}を Table 3 に示す。また Fig. 9 には、それら検出器の分光感度特性を示す。

5.1 量子的検出器

量子的検出器は、単体の光伝導度変化を利用した光伝導度型検出器と、 p 形と n 形との接合によって生ずる光

Fig. 9. 赤外線検出器の分光感度特性

Table 3. 赤外線検出器の分類と特性

分 類	検 出 器	波長範囲 μm	動作温度 (K)	D^* ($\text{cm}^2\text{Hz}^{1/2}/\text{W}$)	立上り時間 μs
熱的検出器	熱電対・サーミスタ ニューマチック 熱電検出器		300	$D^*(2,10,1)=8\times 10^8$	10000
			300	$D^*(2,10,1)=1\times 10^8$	5000
			300	$D^*(2,10,1)=1\times 10^8$	500
			300	$D^*(2,10,1)=2\times 10^8$	40000
量子的検出器	真性導電検出器	光導電型	PbS	$D^*(500,600,1)=1\times 10^9$	200
			PbSe	$D^*(500,600,1)=1\times 10^8$	5
		光起電力型	HgCdTe	$D^*(500,1000,1)=2\times 10^{10}$	1
			Ge	$D^*(2,10,1000,1)=1\times 10^{11}$	2
	不純物半導体検出器		InAs	$D^*(500,1200,1)=1\times 10^{10}$	1
			InSb	$D^*(500,1200,1)=2\times 10^{10}$	1
			HgCdTe	$D^*(500,1200,1)=1\times 10^{10}$	0.005
			Ge:Au	$D^*(500,900,1)=1\times 10^9$	0.05
			Ge:Hg	$D^*(500,900,1)=6\times 10^9$	0.05
			Ge:Cu	$D^*(500,900,1)=8\times 10^9$	0.05
			Ge:Zn	$D^*(500,900,1)=5\times 10^9$	0.05
			Si:Ga	$D^*(500,900,1)=5\times 10^9$	0.05
			Si:As	$D^*(500,900,1)=5\times 10^9$	0.05

起電力型検出器とに分けられる。量子的検出器は、総じて検出感度が高く、また応答速度が速い。しかし感度に波長依存性があり、そのほとんどの使用に冷却が必要であることが難点になる。

真性導電検出器（真性半導体検出器）³⁷⁾の動作原理は、エネルギーギャップ E_g より大きいエネルギー $h\nu$ の光により、電子は価電子帯から伝導帯に励起され、価電子帯に正孔が残る。この結晶に電界をかけておけば正孔と電子によって生ずる結晶の伝導度変化を利用して光強度の検出を行うものである。現在、一般の赤外分光装置には、感度と応答速度の点から HgCdTe (MCT) が多く用いられている。光起電力型検出器は、Si フォトダイオードと同様に、P-N 接合を持った接合型の検出器である。また、不純物半導体検出器は、イオン化エネルギー E_i より大きい光エネルギー $h\nu$ の入射により、不純物電子が伝導帯に、一方、正孔が価電子帯に遷移することによって生ずる伝導度変化を利用している。

5.2 熱的検出器

熱的検出器は、一般に冷却を必要とせず、光の波長に依存しない感度特性を有し、また広い波長域に渡って感度を有することから、広く実用されている。しかし、最小検出感度レベルと応答速度の面で劣ることが難点である。熱的検出器には、①熱電対（接点の温度上昇による起電力変化）②ニューマティックセル（大気型検出器で気体の熱膨張による圧力変化、例えばゴーレイセル）、および③焦電型検出器（焦電効果を有する結晶における光吸収での温度上昇にともなう電気分極の変化、例えば LiTaO₃ や TGS）がある。

5.3 実用装置での利用

実用赤外分光装置では、一般に MCT (HgCdTe) と共に TGS が主に用いられている。遠赤外領域での高感度測定は、もっぱら液体ヘリウム冷却での Si (または Ge) ボロメーターが用いられる。

5.4 高感度化とマルチチャンネル化

最近では、検出器の高感度化が進んでいる。特に近赤外領域では、InGaAs や Ge または、アバランシェフォトダイオードなどの高感度検出器が利用され始めている。

また、イメージセンサのように遠くの物体を認識するような場合には、いわゆる大気窓と呼ばれる波長領域を利用することが多い。大気窓としては、3~5 μm と 8~14 μm が使い分けられることが多い。大気窓のうち 3~5 μm 帯の検出器としては、PtSi ショットキバリア³⁸⁾、PbS³⁹⁾、PbSe⁴⁰⁾、InAs、PbTe、InSb⁴¹⁾などの化合物半導体と HgCdTe、HgZnTe⁴²⁾、PbSnTe⁴³⁾、

PbSnSe⁴⁴⁾などの3元化合物半導体材料がある。8~14 μm 帯では、3元化合物半導体材料の混晶比を変えたものが使用される。現在の開発の重点は、量子的検出器にその中心が置かれている。これらの開発の結果として、PtSi のモノリシックなイメージセンサが実用化され、価格は高いが市販されるなどの波及効果を生んでいる。しかし、そのほとんどが ~15 μm までの波長に制限されており、また集積度の点でも高い集積度を持ったものはごく僅かである。赤外分光測光の装置技術の観点から、集積度と感度とその向上、および検出波長範囲の広帯域化などについて今後の発展が期待される。

5.5 検出部集光系

赤外・遠赤外分光光度計に広く用いられる検出部の集光系を Fig. 10 に示す。これら検出器部光学系がそれぞれ分光光度計の入・出射光束に対して光学的結合整合の最適化設計のもとで結合される。前述のように分散型の分光光度計においては、これらを直列にした単光束光学配置と複光束配置とがある。

5.6 基礎的検出特性

ここでは、赤外分光測光装置に使用される検出器の基礎的特性のうち重要な事項について簡単に説明⁴⁵⁾を加える。

分光感度；光源の波長範囲があらかじめ分かっている

Fig. 10. 赤外・遠赤外分光で使用される検出部光学系

M_m : モノクロメーター, D : 検出器,
 S : 出射スリット, M_0 : 集光鏡,
 W : 透過窓, K : クライオスタット,
 C_1 : 冷却窓, C_2 : 冷却部, E : 検出素子,
 F : フィルター, L_p : ライトパイプ,
 L_c : ライトコーン, S : 試料

ときは, Fig. 9 の分光感度特性から検出器を選択することになる. また, 放射温度計として使用する場合には, 測定する対象物の温度から検出器を選ばなくてはならない. 物体の温度が分かると, 黒体放射として取り扱うことにより放射エネルギーを予測することができる.

NEP (Noise Equivalent Power); 光束強度が既知の入射光に対する検出器の応答度 (Responsivity; A/W) と光を入れない状態での暗電流出力 (Noise output; A/ $\sqrt{\text{Hz}}$) との測定値に対して, $\text{NEP} @ \lambda_p [\text{W}/\sqrt{\text{Hz}}] = \text{Noise}/\text{Responsivity} @ \lambda_p$ で表現される量である. ここで, $\text{Responsivity} @ \lambda_p$ は, 入射光の波長における入射放射パワー当たりの検出器の光電出力である.

D* (D-Star); 検出器の感度は, NEP により見積もることができる. NEP は受光面積の項を含んでいる. 従って, 検出器相互の比較を行うときには, 面積の影響を取り除いた評価値として, 次のように定義される D* が

Fig. 11. 検出器の非線形出力と補正係数
非線形出力のフィッティング係数

A = -3.716858 E - 01
B = 1.10557461 E + 00
C = -5.06683020 E - 03
D = -1.5253394 E - 05
E = 3.49000629 E - 07
F = -1.67973357 E - 09
G = 2.68195145 E - 12

補正係数のフィッティング係数

A = 4.35018097 E - 04
B = 3.81622136 E - 01
C = 1.19566284 E - 01
D = -4.94627565 E - 01
E = 2.89441967 E + 00
F = -3.88234234 E + 00
G = 1.98165965 E + 00

用いられ, $D^*[\text{cm}\sqrt{\text{Hz}}/\text{W}] = (\text{Active Area})^{1/2}/\text{NEP}$ で表される.

時定数; 検出器の応答で示す時定数 (τ) は, ある決まった入射光を投射した場合に検出信号が最終到達値の 63% に到るのに要する時間として定義される. カットオフ周波数 (f_c) との関係は, $\tau = 1/2f_c$ で表現される.

5.7 線形特性の改善

TGS のように入射光強度に対する出力が線形に増加する検出器だけでなく, 非線形な出力特性を持つ検出器もある. 例えば, MCT の場合を例にとると, 入射光強度に対する出力値は Fig. 11 のようになる.

一般に真性導電検出器のうち MCT のように光強度が強くなると線形性が崩れてくる検出器は, 検出器に入射する光量の少ない領域 (線形性の保たれる領域) のみを使用するように設計されている. そのため, 光強度に対するダイナミックレンジが制限されている. 特に, フーリエ変換赤外分光測光では, 干渉計で作成されるパワースペクトルに変形を与えるなどの問題を生じる. 従って, 汎用のフーリエ赤外分光光度計においては, 非線形感度特性の検出器の使用には, 線形性が近似的に保証される強度領域に制限する装置設計がなされている.

ダイナミックレンジを広げるという観点から様々な試みがなされている⁴⁰⁾. その一つのやり方として, 入射光強度に対する検出器の出力値を正確に測って, これから補正係数を算出するという試みがなされている. 例えば, Fig. 11 に示されるように, MCT 出力に対して, 高次式;

$$Y(X) = A + BX + CX^2 + DX^3 + EX^4 + FX^5 + GX^6$$

$$X \equiv \text{TGS} \equiv \int_0 B(\sigma) d\sigma$$

によるカーブフィッティングを施し, A から G までの係数を求めれば良い. ここで, $Y(X)$ は MCT の相対出力, X は TGS の相対出力, そして $B(\sigma)$ は TGS 検出器に入射する分光入射パワーである. これから, 各入射光強度に対する補正係数を求めると, Fig. 11 の補正係数の曲線が求められる. 従って, MCT の出力に対して求めた補正係数を掛け合わせることで, 入射光強度に対する線形な出力関係が得られる. しかし, この非線形問題については, いまだ完全な解決には至っていない.

5.8 複合型検出器

広い波長範囲をカバーし, その全域に渡って高い検出感度を有する検出器を見いだすことは至難である. 従って, 比較的高い感度が要求される分光測光においては, 分散素子や透過材料と同様に使用する波長範囲に適合し

Fig. 12. 複合検出器によって得られたマイケルソン干渉計のスペクトル出力
光源：ハロゲンタングステン
BS: CaF_2 に Si 装着

た検出器を選び出すことが重要である。

検出波長域を広げ、その上、高い感度を確保する分光測光の手段として、異なった波長範囲に高い感度を有する複数の検出器を組み合わせる複合型検出器を利用する方法がある。筆者らは^{18,19)}、MCT, Si フォトダイオード, Ge を複合化した検出器を汎用フーリエ変換分光装置に実用し、約 2000 cm^{-1} から約 15000 cm^{-1} 付近に到るまでの広い波長範囲をカバーしている。Fig. 12 は、その複合型検出器で得られた分光スペクトル出力である。

6. おわりに

赤外分光測光の装置技術について、実用化された具象例をもとに、基礎的事項を重点的に概説した。現在、その大部分は既に成熟したものに高められたとみられるが、個別技術（例えば、光源、検出素子など）においては日進月歩の進展があり、また、当講では触れられなかった高感度測光、微小（顕微）測光、高速測光、時分割測光、高多素子面（2次元）測光、相関分光など新しい測光技術も精力的に展開されつつある。紙面容量にて削除部分もあり、勿論浅学にての拙稿ではあるが、当講が新技術展開への幾分なりともご参考になれば望外の幸いである。

当講内容について、筑波大名誉教授：工藤恵栄博士に多大のご教示を頂き、また日本分光(株)会長：宮崎直氏に貴重なご示唆を頂いた。加えて、当稿をまとめるにあたって、筑波大講師：小島誠治博士に多大のご尽力を頂いた。ここに、深謝の意を表します。

参考文献

- 1) W. Herschel: Phil. Trans. **90**, 284, 437 (1800).
- 2) W. W. Colentz: Bull. **35**, Carnegie inst Publ. (1905).

- 3) 工藤恵栄：化学の領域，増刊 21 号 (1956)，三石明善，南茂夫：赤外分光装置，近畿化学工業会，(朝倉書店，東京，1964)。
- 4) P. L. Richards: J. Opt. Soc. Am. **54**, 1474 (1964).
工藤恵栄：Jasco Report, **1**, 1 (1964).
岩崎敏勝：光学技術ハンドブック，久保田 広，浮田祐吉，會田軍太夫 (編)，(朝倉書店，東京，1968) p. 1088.
- 5) 南 茂夫：分光研究，**19**, 71 (1970).
南 茂夫：“応用分光学ハンドブック”，吉永 弘 (編)，(朝倉書店，東京，1978) p. 534, p. 554.
- 6) Nicolet: FT-IR spectrophotometer model MX-S,
日本分光：フーリエ変換赤外分光光度計 FT/IR-3 型
S. Nishizawa, F. Kaneuch and S. Kimura: Conference digest, 1983 International Conference on FTS, paper No. 6, 17 (1983).
西沢誠治: Inspec. **5**, 94 (1984); Inspec. **6**, 92 (1985); Inspec. **7**, 83 (1986).
- 7) 阪井清美：分光研究，**42**, 40 (1993).
- 8) 南 茂夫：光学技術ハンドブック，久保田 広，浮田祐吉，會田軍太夫 (編)，pp. 1015-1020, (朝倉書店，東京，1968) p. 105.
南 茂夫，藤田 茂：分析機器，**4**, 24 (1966).
- 9) 工藤恵栄：分光の基礎と方法，(オーム社，1985) p. 339.
- 10) 西沢誠治：分光技術ハンドブック，南 茂夫，合志陽一 (編)，(朝倉書店，東京，1991) p. 385.
- 11) D. H. Martin, E. Puplett: Infrared Phys. **10**, 105 (1970).
C. L. Mok, W. G. Chambers, T. J. Parker, and A. E. Costley: Infrared Phys. **19**, 437 (1979).
P. A. R. Ade, A. E. Costley, C. T. Cunningham, C. L. Mok, G. F. Neill, and T. J. Parker: Infrared Phys. **19**, 599 (1979).
- 12) J. W. Cooley and J. W. Tukey: Math. Comput. **19**, 297 (1965).
- 13) 概説書；
G. A. Vanasse, Jr. A. T. Stair & D. J. Baker ed.; Proceedings of Aspen International Conference on Fourier Spectroscopy, 1971, USAF.
R. J. Bell; *Introductory Fourier Transform Spectroscopy*, Academic Press, New York, 1972.
P. R. Griffiths; *Chemical Infrared Fourier Transform Spectroscopy*, John Wiley & Sons, 1975.
J. R. Ferraro, L. J. Basile; *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, Vol. 4 (1985), Vol. 3 (1983); Academic Press, New York.
P. R. Griffiths & J. A. de Haseth; *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, Chem. Anal.

- Vol. 83 (1986); Jhon Wiley & Sons, New York.
- 14) P. Jaquinot and C. Dufour: J. Rech. du CNRS Sci. Lab. Bellevue (Paris), **6**, 91 (1948).
P. Jaquinot: J. Opt. Soc. Amer. **44**, 761 (1954).
P. Jaquinot, J. Phys. Radium, **19**, 223 (1958).
- 15) P. B. Fellgett: Thesis, University of Cambridge, U.S.A. (1951).
- 16) J. Connes and P. Connes: J. Opt. Soc. Am. **56**, 896 (1966).
- 17) 日本分光: フーリエ変換赤外分光光度計 FT/IR-型, FT/IR-5M 型
西沢誠治: JASCO IR Report, **2**, 1 (1984).
- 18) 日本分光: フーリエ変換赤外分光光度計 FT/IR-3 VM7 型
寺前紀夫: 現代化学, No. 205, 64 (1988).
- 19) M. Wada, K. Shirawachi and S. Nishizawa: Jpn. J. Appl. Phys. **30**, 168 (1991).
和田三男: 分光研究, **40**, 167 (1991).
- 20) 百生秀人, 桒木憲治: 平成3年度日本分光学会講演予稿, 講演番号 21, 43 (1991).
- 21) 工藤恵栄: 分光の基礎と方法, (オーム社, 東京, 1985) p. 9.
- 22) 工藤恵栄: 分光の基礎と方法, (オーム社, 東京, 1985) p. 22.
- 23) S. Silverman: J. Opt. Soc. Am. **38**, 989 (1984).
- 24) 工藤恵栄: 工業と製品, **3**, 118 (1963).
- 25) J. L. Hales: J. Sci. Inst. **29**, 133 (1952).
- 26) C. S. Rupert, O. Strong: J. Opt. Soc. Am. **42**, 684 (1952).
- 27) D. B. Braund, A. R. H. Cole, J. A. Cugley, et al.: Optics, **19**, 2146 (1980).
- 28) H. R. Carlon: Appl. Optics, **5**, 1281 (1966).
- 29) J. Bohdansky: Z. Physik, **149**, 383 (1957).
- 30) L. Genzel: *Far Infrared Properties of Solid*, S. S. Mitra, S. Nudelman eds, p. 51 (Plenum Press, New York, 1970).
- 31) E. K. Plyler, D. J. C. Yates, H. A. Gebbie: J. Opt. Soc. Am. **52**, 859 (1962).
- 32) 住友重機: AURORA
H. Yamada: J. Vac. Sci. Tech. **B8**, 1628 (1990).
山田廣成: 日本赤外線学会, 研究会資料 (IR-93-5) (1993) p. 1.
- 33) H. A. Gebbie, Appl. Opt. **8**, 501 (1969).
- 34) 南 茂夫: 分光技術ハンドブック, 南 茂夫, 合志陽一(編), (朝倉書店, 東京, 1991). p. 352.
- 35) 鈴木範人: 光の検出器とその使い方, 鈴木範人(編), 日本分光学会, 測定法シリーズ, 22, (学会出版センター, 東京, 1991) p. 89.
- 36) E. H. Putley: J. Sci. Instrum. **43**, 857 (1966).
- 37) I. Melgailis: J. Luminescence, **7**, 501 (1973).
- 38) W. F. Kosonocky, et. al, IEEE Trans. Vol. ED-32, pp. 1564 (1985).
- 39) T. K. Chu, et. al, Proc. of SPIE. **409**, 89 (1983).
- 40) H. Zogg, M. Huppi, Appl. Phys. Lett. **47**, 133, (1985).
- 41) A. Bahraman, D. N. Pocock, Technical Digest IEDM 83, 726 (1983).
- 42) A. Sher, et. al, Appl. Phys. Lett. **46**, 59 (1985).
- 43) G. A. Gelandarov, et. al, Sov. Phys. Solid State. **25**, 115 (1983).
- 44) D. K. Hohnke, et. al, Appl. Phys. Lett. **29**, 98 (1976).
- 45) 工藤恵栄: 分光の基礎と方法, (オーム社, 東京, 1985) p. 561.
- 46) D. B. Chase, Applied Spectroscopy. **38**, 4, 491 (1984).