綜説と解説

回折格子分光写真器

遠山 健次郎¹⁾

Grating Spectrograph

Kenjirō TŌYAMA

(Research Department, Shimadzu Seisakusho, LTD)

1. 序 言

1940年代には光電測光方式が分光分析装置に本格的に
 応用されてその結果各種の Direct Reading Spectro-
 meter が完成された。また発光法にも蛍光法の発達、マ
 ルチソースの利用等相当の成果があつたか分光器自身に
 は殆ど進歩かなかつた。日本およびヨーロッパの分光分
 析者は主として中型水晶分光写真器、大型水晶分光写真
 器を使用し、米国の分析者は大型水晶分光写真器や回折
 格子分光写真器 (5A/mm程度) を使用している状態に
 あつた。

しかし1952年に G. R. Harrison がエシール分光器¹⁾
 を発表し、同し年 W. G. Fastie がエパート型分光器²⁾
 の改良²⁾を提案してから分光器自身にも種々の改良変形
 が試みられて一般に分散度の大きい回折格子分光写真器
 に対する関心かにわかに高まつた。

応用の面からみれば原子力工業の発達に伴いウラニウ
 ム、シリコニウム等の複雑なスペクトルを分析する必要
 や、ハフニウム、ボロン、ベリリウム等極微量の元素を
 分析する必要からできるだけ分散度の大きい分光器が必
 要であり、また一方ジェット機やロケットの材料として
 のステンレス、稀土類元素、ジェット鋼、高温耐熱合金
 等の分析にも分散度の大きい分光器が必要である。

それに米国およびヨーロッパにおける回折格子の生産
 も漸く拡大されたことかこの傾向に一層拍車をかけたとい
 えよう。

わが国でも昨年より数台の回折格子分光写真器が輸入
 され、国産品の製作も進行しており、一般工業界の関心
 か高まつている。

本文では分光分析者の立場よりみて、如何なる型式の
 回折格子分光器があるか、夫々の型式の利害得失、型式
 の撰撰にあつた問題点従来の水晶分光写真器との比
 較等について概観し最後に目下筆者の処で製作中の2種

の回折格子分光写真器について紹介することにする。

2. 回折格子の各種の Mounting

まず最初に凹面回折格子の Mounting にはどのよう
 なものかあるかを考えてみる。

2. 1. The Rowland Mounting

歴史的には最も古いか今日では殆ど用いられていな
 い。構造は Fig. 1 に示す通りであつてスリット S を交

Fig. 1 The Rowland Mounting

S: slit

G: grating

C: camera

G', C': position for different spectrum range

点とする直角なレールの上に回折格子 G とカメラ C とか
 乗つており、G、C は堅牢なビームでできてゐる。この
 構造では G、C がレール上をどう動いても G、C、S は
 常に G、C を直径とする Rowland 円上にある。この配
 置では常に normal spectrum が得られるわけであり、
 normal (回折格子面の法線と Rowland 円の直径に相当
 する。)の両側 10°~15° を用いられは殆ど一定で linear
 な分散をあたえる。

◆ 島津製作所研究部

1) 瀬谷: 分光研究 No. 9, 11 (1954)

G. R. Harrison, J. E. Archer and J. Camus
 J. Opt. Soc. Am., 42, 706 (1952)

2) W. G. Fastie: J. Opt. Soc. Am., 42, 641 (1952)

Rowland の時代 (1883年) には回折格子が波長の正確な測定の最良の器械であつたのであるが分光学の変遷はこの Mounting をすたれさせた。例えば干渉計の発達によつて nonlinear なスペクトル中の波長の計算がずつと正確にできるようになつた。そこでこの Mounting の特徴である Compact, higher intensity, larger range 等に比して欠点の方が遙かに大きく今日では分光学者に顧みられなくなつたわけである。その欠点としては重い可動部分を正確にうごかすことが難しく、調整が厄介であり、astigmatism は他の Mounting に比して非常に大きく 40° 以上の入射角では特に大きい。

以上の理由によつてこの Mounting は今日殆んど問題にならず以下の論議においても再びとり上げないことにする。

尙 Kayser は Handbuch der Spektroskopie, Bd. I 中に Rowland Mounting について精密に述べており参考になる点が多い。

2. 2. The Abney Mounting

これは Rowland Mounting の逆である。回折格子とカメラは Rowland 円の直径の両端にあるところは同じであるが、これらを保持するビームは固定されており、Rowland Mounting では固定であつたスリットが今度は Rowland 円上を回転して回折格子への入射角を変えるのである。この方式では Rowland Mounting と同様スペクトルは constant dispersion をもつが astigmatism の為の誤差を免れず、またスリットと共に光源を回転せねばならぬことが何としても最大の難点である。

商品化されたものは少くこれもまず Mounting 撰択の論議の圏外におかれるべきものである。

(Applied Research Lab. 社の 1.5m の分光器でこの方式のものが一種ある。)

2. 3. The Runge-Paschen Mounting (Paschen Mounting)

Rowland 円上でのスリット、回折格子、カメラの位置は所望のスペクトル領域が得られるよう予め計算されている。この方式ではスリットも回折格子もカメラも機械的には全くうごかず構造が簡単堅牢である。(Fig. 2)

大型の研究用の器械では乾板が Rowland 円上の所望

の位置にクランプできるようにしてある。

Applied Research Laboratory (A. R. L) 社では各種の Paschen Mounting の分光器を作っておりカントメーターもこれによつている。代表的なもののひとつは 1.5m の分光器で以下やや委しく紹介する。

この分光器の cover する range は 1st order で

Fig. 2 The Runge-Paschen Mounting

2100~9060 Å, 2nd order で 1850~4500 Å であり、1回の露出で同時に撮影できる range は 1st order で 2500 Å が 15" の 35mm フィルム上に写る。

光の強度はスリット直前のフィルターで加減され、これは 100%~8% までの 8 個のフィルターよりなっている。

これとは別にカメラの中に任意の波長域に個々のスペクトル線の強度を加減するため 2 段フィルターが取り付けられるようになっている。この分光器には original (replica でないもの) の回折格子を使用し (1"×2" の ruled area で 24400 line/lines) 分散は 6,94 Å/mm である。

代表的なもうひとつの分光器は 2 m の分光器でこれは 1 吋当り 24400 lines と 36600 lines の 2 個の original の回折格子を隣接してセットし、入射角をわずかに変えることによつて目的に応じ何れか一方を使用するようになっている。

ruled area は 1.25"×2.5" と大きくしてある。

カメラ、スリット、フィルター等は 1.5m のものと同様である。この分光器で cover する range は Table 1. に示す通りである。

Table 1. A. R. L. Grating Spectrograph.

Grating	24400 line/in			36600 line/in		
	Dispersion	Avail. Range	Range/Exp.	Dispersion	Avail. Range	Range/Exp.
First	5.2 Å/mm	1850 Å—9200 Å	2500 Å	3.4 Å/mm	2100 Å—7000 Å	1600 Å
Second	2.6 Å/mm	1850 Å—4600 Å	1250 Å	1.7 Å/mm	1850 Å—3500 Å	830 Å

カメラは20時のフィルム式でフィルムは巻取式になっている。カメラ全体が Rowland 円のどの位置へも動かすことができる。

Paschen Mounting で長波長または高次のスペクトルを撮影するには入射角を大きくしなければならないが、こうすると結像上の誤差が急速に増大するのでまず入射角は 45° 以下にえらばれる。

Paschen Mounting では像は依然 astigmatic でありスリット上の点が焦点上の線と対応する。このことはスリットの塵埃のためスペクトルに横縞が入らず定量分析に好都合とも思われるがそれよりもスリット直前でハルトマン隔板や階段フィルター、回転セクターを用いることができず、像が astigmatism で垂直方向に引き伸ばされ intensity が減ずる欠点の方が大きい。

2. 4. The Eagle Mounting

1910年に A. Eagle が始めて行つたもので、プリズム分光器における Littrow 型と似ており、入射角が Littrow 型の場合は屈折角、Eagle 型の場合は回折角に等しい。Fig. 3 に示すように Eagle Mounting ではスリ

Fig. 3 The Eagle Mounting

The circles, all of the same diameter, centre in points 1, 2, 3, and 4 and the corresponding positions of the grating and plate are indicated by the same numbers.

ット、回折格子、カメラはすべて Rowland 円上にあり、スリットとカメラは回折格子の $\text{norm } 1$ の同じ側にある。実際はスリットは円の内側にあり、全反射プリズムが Rowland 円上の仮のスリット位置より光を曲げている。Baird Associates や Adam Hilger で作っているこの型の分光器では反射面をへらす意味で全反射プリズムを除き Fig. 4 のような型式をとっている。何れにしても波長の変換には回折格子の回転、回折格子の前後動、カメラの回転の3つが必要で一本のねじでこの3つの運動が連動して行われるか、または reversible motor

Fig. 4 Eagle Mounting Spectrograph

S: slit

G: grating

C: camera

G', C': position for different spectrum range

でおこなわれる。

Eagle 分光器は astigmatic であるからスペクトルの高さの制限はカメラの取枠でおこなう。取枠は Rowland 円上でおよそ $20^\circ \sim 30^\circ$ を cover するがこの部分は勿論 normal ではない。カメラ、取枠、回折格子の運動は連動になっているが最近の回折格子で最高の Resolving Power を得るには機械的に正確にうごかすのが難しいとも云われる。

2. 5. The Wadsworth Mounting

凹面回折格子の Mounting のなかでは Wadsworth の Mounting だけが stigmatic なスペクトルを与えるので分光分析には最も好都合である。Fig. 5 において M

Fig. 5 The Wadsworth Mounting

S: slit

M: spherical mirror

G: grating

C: camera

C': position for different spectrum range

は球面鏡でスリット S から焦点距離の位置に固定されている。これで回折格子を平行光線で照らす。回折格子とカメラ C は重いビームの上で対抗して置かれ、G の下の軸を回転中心として長さを変える。

回折格子の一般式より

$$\cos \theta_1 \left(\frac{\cos \theta_1}{r_1} - \frac{1}{R} \right) + \cos \theta_2 \left(\frac{\cos \theta_2}{r_2} - \frac{1}{R} \right) = 0$$

θ_1 : 入射角 r_1 : 入射光の光路長 R : ローランド円の直径 θ_2 : 回折角 r_2 : 回折光の光路長

Wadsworth 型では $r_1 = \infty$ であるから

次のようになる。

$$r_2 = \frac{R \cos^2 \theta_2}{\cos \theta_1 + \cos \theta_2}$$

回折格子とカメラの normal に沿うて回折する光、つまりカメラの中央に入る光に対しては $\theta_2 = 0$ 、かくして上の式はさらに簡単になり

$$r_2 = \frac{R}{1 + \cos \theta_1}$$

これは極座標における放物線の式である。 θ_1 が増した時スペクトルを焦点面に保つためには回折格子とカメラの距離をこの式に従って増さねばならぬ。この距離を変えるには望遠鏡の式で2個のビームを用いる。回折格子はビームの一方の上にピボットで支えられ、ビームはこのピボットの周りに回転する。カメラは他方のビームの上に固定されている。カメラ部の適当な運動はカムフオーアローラーで為される。このローラーは放物線状に切られたカムに接している。分光器の angular dispersion は回折角の cosine に逆比例して変る。

回折格子の式を微分すれば

$$n\lambda = a(\sin \theta_1 \pm \sin \theta_2)$$

$$\left[\frac{d\lambda}{d\theta_2} \right]_{\theta_1 = c} = \pm \frac{a}{n} \cos \theta_2$$

θ_2 はビームの軸のまわりに左右対称に $-\theta_2$ より $+\theta_2$ まで変るので angular dispersion はカメラの中心で最小値をとる。

Wadsworth の分光器でできるスペクトルは結局 normal と云われ、Wadsworth カメラは grating の中心で 9° 以上の角を減多にとらぬので dispersion は 21ft. 半径の回折格子で20吋の乾板上で 0.5% 以下しか変らぬ。

Wadsworth Mounting は凹面回折格子の Mounting の中で唯一つの stigmatic な Mounting である。つまりスリット上の点が乾板上で点の像を生じる。

このことによつて次のような利点が生じる。

- ④ 光源の像はスリット上に投射されこの光の像は乾板上で光源の垂直方向の分布をそのままに結像するので、微量分析のため陰極弧光法を利用することが可能である。

- ⑤ スリットの直前で三角楔、ハルトマン隔板、回転

セクター、階段フィルターを使用することができる。astigmatic の分光器ではカメラ部でおこなうか（その場合光の損失が大きい）、secondary focus の位置でおこなうか（その場合も20吋のスペクトル全域にわたり鋭な焦点をむすぶことはむづかしい）しなければならない。

- ⑥ 外部の光学系つまりレンズ、セクター、電極支持台をうごかすことなく波長域の変換ができる。astigmatic 分光器で secondary focus を使用するとき波長の変化に応じてその位置が変るので各部を一つ動かさねばならず higher order の撮影の場合には電極支持台の位置は実際上無理な処まで動かさねばならぬことになる。

- ⑦ フアブリーペローのエタロン、ルンマーゲリク板、マイケルソンのエシエロン、およびハリソンのエシエールをスリット直前におき二次的な分解と分散を得ることができる。これらは超微細構造、Isotope shift 等目下重要性をましつつある問題の研究に用いられる。

- ⑧ Wadsworth Mounting では astigmatism がない為長い ruling の回折格子を使用できる。たとえば Jarrell Ash 社の分光器では $1\frac{1}{2}'' \times 5\frac{3}{8}''$ という大きな回折格子を用いている。このこととスペクトルに astigmatism がなく線が垂直方向にひろがらぬ為 Intensity がつよく Optical Speed が早い。

2. 6. The Ebert Type

これは凹面回折格子の Mounting ではなく、平面回折格子と凹面鏡の組合せによる分光器の方式である。

Fig. 6 に示すごとく球面鏡の焦点面にあるスリット

Fig. 6 Original Ebert Type Spectrograph

- S: slit
- M: spherical mirror
- G: plane grating
- P: plate

から入った光は鏡の右半分当たり、平行となり回折格子に進む。回折光は鏡の左半分に当たつてのち、焦点面内の乾板または出口スリット上に結像する。乾板と入口スリットとは鏡の軸より等間隔にありたとえば鏡としては焦点距離30吋、直径 $7\frac{1}{2}$ 吋のものを使用し回折格子として

30,480line/in を用いると 2nd order で $5 \text{ \AA/mm}$ の分散がえられる。

この方式は鏡を使った Littrow 型分光器とよく似ているが、Littrow 型では extreme ray が同じ光路を通らず像の片側にフレアーが生じるのに対してこの方式では extreme ray が同じ光路長をもちフレアーの少ない鋭なコントラストが得られる。Littrow 型で完全な像を得るには Off-axis の放物面鏡が必要であるが、この方式では球面鏡で良好な像がえられる。収差は astigmatism を残すのみであるがこれは彎曲スリットの使用によって避けることができる。

1930年に Czerny および Turner³⁾ は Ebert Type をより一般化した Fig. 7 の型式を示し、この型式に収差

Fig. 7 Czerny and Turner Type Spectrometer

- S₁: entrance slit
- M₁: collimating mirror
- G: plane grating
- M₂: camera mirror
- S₂: exit slit

の少ないことを始めて明らかにした。

この型式は Ebert Type の鏡を二個に分け、その曲率中心を別のところにおいたことになる。

この型式は現在伊国 Optica 社の 4 m 回折格子分光写真器に採用されており、また A. R. L. 社で最近製作しているカントグラフ Fig. 8 もこの型式の変形とみられる。

H. Ebert が始めて上記 Ebert Type を述べたのは 1889

Fig. 8 A. R. L. Quantograph

年であり、その後殆ど分光学者に忘れられていたのを W. Fastie が Czerny Turner 型の分光器より注目して Ebert Type のすぐれていることを始めて明らかにし、さらにこれの変形として Fig. 9 に示す Fastie-Ebert 型を考案し Jarrell Ash 社がこれを製作したのである。

Fig. 6 の original の Ebert Type では monochromometer として用いるときはよいが、分光写真器として用いるときは乾板上で鏡の軸から遠ざかるにつれて収差が著るしくなり結局使用可能な乾板の長さはこれに相当する Wadsworth Mounting の場合の半分となる。

これに対し Fig. 9 の Fastie-Ebert 型では回折格子

Fig. 9 Fastie-Ebert Type Spectrograph

- S: slit
- M: spherical mirror
- G: plane grating
- P: plate

の下方に入口スリットを置き、それと対称に回折格子の上方に乾板をおく。よつて乾板の中心では系は Self-correcting で像は stigmatic であり coma がないのである。乾板の両端では僅かの coma と astigmatism があらわれるがこれは Wadsworth Mounting の場合と同じ程度である。

Fig. 6 の Ebert Type では鏡の直径は乾板と回折格子の幅との和が必要であるが、Fastie-Ebert 型では Fig. 9 に示すように回折格子を乾板と鏡との中間にしているの、必要な鏡の直径は乾板の長さの半分と回折格子の幅との和となり鏡ははるかに小さいもので済むことになる。

3. 各種の Mounting に対する論議

2. においてのべた各種の Mounting にはそれぞれの特長があるがその中で現在実用されている Paschen-Lunge Mounting, Eagle Mounting, Wadsworth Mounting, Ebert Type につき代表的な意見をまとめてみると次のようになる。

3) M. Czerny and A. F. Turner: *Z. Physik*, 61, 792 (1930)

4) R. F. Jarrell, *J. Opt. Soc. Am.* 45, 259 (1955)

3. 1. Paschen Lunge Mounting に対する意見

3. 1. 1. R. A. Sawyer の意見⁵⁾

この Mounting の特長は他のどんな Mounting によるよりもずっと広いスペクトル領域を同時に撮影できることである。回折格子の normal またはその近くの range では “normal dispersion” であるが多くの場合 nonlinear な領域もよく使うのでこの点は 具合がわるい。大型の Paschen Mounting ではコンクリートの上に各要素が固定され部屋全体が分光器となつている。このように Paschen Mounting では移動部分がなく rigid なる点は長所である。

大抵の Paschen Mounting では 45° という入射角が選ばれている。というのはかくすれば長波長または高次の撮影が可能となるからである。この点もつと角度を大きくしたいが、結像上の誤差が急速に増大する。そこで最高の resolving power を得るためにスリットの長さを減らすか回折格子の ruling の長さを減らすより仕方がないが何れにしても光の Intensity をひどく減少させることになる。

3. 1. 2. G. H. Dieke の意見⁶⁾

移動部分がなく rigid で焦点調整の必要のないことは利点であるが、astigmatism は可成大きく、これは入射角に依つている。そこでスリットを幾つか設けて入射角を小さくすることにより astigmatism を減らせるけれども、これは Paschen Mounting の利点を損うものである。

Paschen Mounting の最大の欠点は Large Space つまり床面積の広いことであり大きな分光器では予め予定して部屋の大きさを設計せねばならない。また満足な温度調節もむづかしい。(但しこれは1939年の意見である)

3. 1. 3. G. R. Harrison の意見⁷⁾

現在 (1949年) 大型の凹面回折格子には一番よく用いられている。スリットと回折格子と乾板が固定しているというのは非常に利点で一回の露出で各領域が一度に撮影できる。Rowland 円の全円周が利用できるけれども normal の領域は dispersion が一番 uniform で astigmatism も最小で最も有用である。高次を用いようとするときには 12° 以上 60° 迄の入射角が撰ばれる。

3. 2. Eagle Mounting に対する意見

3. 2. 1. R. A. Sawyer の意見

乾板取枠は Rowland 円上でおおよそ $20^\circ \sim 30^\circ$ を cover するがこの部分は既に normal ではない。乾板上の dispersion は長波長に向つて増大し、さらに一つの setting から他の setting へと変り長波長になる程増大する。

astigmatism は Rowland または Abney Mounting に比してずっと小さく、短波長に対しては入射角回折角の 40° という角度まで凹面回折格子としてこの波長に対して得られる最小値を示す。大きな角に対しては astigmatism は使用しうる限度内にとどまる。しかし 40° の入射角では Paschen Mounting より大きい。

一定数の溝の回折格子において、得られる最も長い波長は Eagle Mounting 若しくは Paschen Mounting においてのみ約 70° 内至 80° という入射角によつて得られる。但しこの場合極めて大きい astigmatism が不可避となる。

Eagle Mounting の利点は主として器械が compact なる点である。今 6m の回折格子を Eagle なら 1.5×7 m の Space に set できるが他の Mounting では 7×7 m を必要とする。

他方欠点としては機構部分に極度の精度が要求されることである。

3. 2. 2. G. R. Harrison の意見

利点としては Wadsworth 型より高次で一層長い波長が得られること、一層 compact なることと、容易に振動と温度より保護しうること、その回折格子のもつ分散と分解能を最高度に利用できること等である。

欠点としては astigmatic なること、一度に限られたスペクトル range しか使用できぬこと、astigmatism を除く色々な方法が考えられているが何れも不便で一時に極く狭い range しか cover し得ぬこと等である。

3. 2. 3. G. H. Dieke の意見

乾板取枠がスリットの近くにあり入射角と回折角が殆ど同じであるため compact である。

かくして狭い space しか要らぬ為恒温に保つのが容易である。astigmatism は低次についてはその波長における最小値に近い。また回折格子と乾板との運動も適当に組めば決して厄介でなくむしろ簡単である。また最大の欠点の astigmatism も色々な工夫で (円筒レンズの使用や secondary focus の利用やらで) 避けることができる。

3. 3. Wadsworth Mounting に対する意見

3. 3. 1. R. A. Sawyer の意見

回折角の増加と共に球面収差と astigmatism が急速にますので Mounting は普通 normal の近くで調整さ

5) R. A. Sawyer: Experimental Spectroscopy. P. 145, 1946.

6) G. H. Dieke: Sixth Summer Conference on Spectroscopy. P. 71, 1939.

7) G. R. Harrison: Practical Spectroscopy, 1949.

れる。回折格子から乾板取枠までの距離、乾板取枠の傾き、乾板の彎曲は各セットの位置ですべて変る。その為調整は上述の各 Mounting よりも一層困難である。

Rowland circle Mounting (Wadsworth 以外のものを指していう) では乾板の彎曲は変らない。

Wadsworth Mounting における dispersion は決して normal ではない。如何なる入射角においても直線性よりの偏倚は Rowland circle Mounting におけるより一層急速である。

この Mounting の主たる利点は回折格子の normal で astigmatism が消失し実際に全使用領域で 0 になることおよび 2nd Order の像のコマと球面収差による誤差のないことである。像がかく完全で astigmatism のないことは像の intensity を非常につよくしている。

また回折格子は結像距離の半分の位置で使われるので solid angle は 4 倍でスペクトルは同じ回折格子を用いた Rowland Circle Mounting にした場合より 4 倍明るくなる。これはコーリメーティングミラーの反射損失で少し失われるが大したことはない。

3. 3. 2. G. R. Harrison の意見

利点としては回折格子より乾板取枠までの距離の $1/6$ に等しい領域が stigmatic でこれは定量分析の際特に重要である。与えられた回折格子では分散が半分になるが、これは只普通の 2 倍の曲率半径のものをえらべば事が済む。(明るさも 2 倍の半径のものをえらべば同じになる。) 与えられた回折格子では光の明るさは 4 倍になり astigmatism の除去によつてそれ以上になる。特別の凹面鏡を要するがこれは高価ではない。Harrison としては Eagle Mounting より Wadsworth Mounting がよいとしている。

3. 3. 3. G. H. Dieke の意見

astigmatism をとることを主目的とするときにはこの方式が最もよい。乾板と回折格子の間隔が小さく dispersion は半分になるが、厳密には Wadsworth Mounting は半分の焦点距離をもつた他の Mounting と比較されねばならぬ。この時には分散と明るさは同じになる。

この Mounting の欠点は高価なことである。波長領域を変えるためには回折格子を回転し、乾板取枠をうごかす。focal curve は円ではなくて放物線であり、各部の運動は Eagle Mounting より一層複雑になり構造は一層注意深く作られねばならぬ。最後に Space は同じ分散度をもつた Eagle Mounting より可成大きくなるが Paschen Mounting より小さく、およそ Rowland Mounting に要すると同じ位である。

3. 4. Ebert Type に対する意見

3. 4. 1. R. F. Jarrell の意見

明るさの点、astigmatism や coma が少く良好な像を与えるという点では Fastie-Ebert Mounting は Wadsworth Mounting と同じであるが次の諸点でより一層すぐれている。すなわち一層 compact であり、機構的に一層簡単であり、平面回折格子を使うため同じ性能の凹面回折格子より一層明るく、波長範囲は一層長波長まで使用でき、焦点面は殆ど平面に近い。また射出スリットと検出器を補充すれば容易に Scanning type の直読式分光光度計に変換することもできる。

4. 如何なる回折格子分光写真器が望ましいか

既に各種の回折格子分光写真器についてその特長、利点欠点を述べたので、次には今後新たに回折格子分光写真器を採用せんとする場合、考慮すべき諸点について項目別に述べることにする。

4. 1. astigmatism

Ebert Type が Fastie によつて再認識される迄は、あらゆる凹面回折格子の Mounting の中で Wadsworth Mounting のみ stigmatic であつた。

Eagle Mounting では僅かの astigmatism があり、Paschen Mounting では Rowland Eagle の両 Mounting より更に大きい。分光分析に際して stigmatic の分光器の便利な点は前述の通りであり、この点では Harrison も薦めているように Wadsworth Mounting が問題なしにすぐれていた。

astigmatism が実際のどの程度の量であるかの見当をつけるためには Table 2. をみればよい。

Table 2. Comparison of the angle of incidence and the astigmatism.

$\lambda=5500\text{\AA}$, grating 15,020 lines/inch.

Order	Rowland Mounting		Eagle Mounting	
	Angle of Incidence	Astigmatism	Angle of Incidence	Astigmatism
First	18° 59'	0.112 l	9° 22'	0.053 l
Second	40° 35'	0.557 l	18° 59'	0.212 l
Third	77° 20'	4.34 l	29° 12'	0.476 l
Fourth	Impossible		40° 35'	0.876 l
Fifth	Impossible		54° 23'	1.321 l

これは 1" 当り 15,020本の回折格子について $5500\text{\AA}$ の波長に対する astigmatism を Rowland Mounting と Eagle Mounting について比較したもので Eagle の方が遙かに小さいことを示す。1 は回折格子の ruling の長さである。

Fastie Ebert Type では 3.4m の焦点距離の凹面鏡を用いた場合、乾板の中央では入射角の如何にかかわらず常に astigmatism は零であり、10吋の乾板 2 枚を用いる場合取枠の両端つまり 10吋離れた位置での astigmatism は無視しうる程度であり 15吋離れた位置でも尙許容しうる範囲内にある。

Baird 社や Hilger 社の回折格子分光写真器では Wadsworth Mounting を用いず Eagle Mounting を使用している。これは Wadsworth が機構的に複雑で器械が高価となる上に Space を大きく必要とするので敢えて astigmatic の Eagle Mounting をえらんだのであろう。A. R. L. 社では Paschen Mounting を使用し、階段フィルターが使用できぬ代りに、スリットの前に 8 ケのフィルターを備え、また乾板上に任意の位置に 2 段フィルターを挿入できるようにして astigmatic 分光器の欠点を一部補っている。

しかし Wadsworth Mounting の欠点は Fastie-Ebert Type の出現によつてすべて解決された。構造は最も簡単で Space も小さくてすみ、しかも Stigmatic であるからこれは最も望ましい型といえよう。前記 Jarrell Ash 社の他に Bausch & Lomb 社でもこの Type の回折格子分光器を作っている。

これは Dual Grating Spectrograph と称せられ 600 groove/mm と 1200 groove/mm の 2 個の回折格子を Fig. 10 に示すごとく相並んで上下に設置し、分散の違

Fig. 10 Bausch & Lomb Dual Grating Spectrograph

つたスペクトルを乾板上に同時に写すことができる。stigmatic で良好な結像をえられることは Bausch & Lomb の回折格子の優秀さと相俟つて actual resolving power は Second order で 165,000 と称せられ、これは現在の分光写真用乳剤の分解能を凌駕するものである。

4. 2. dispersion

分光器としては分散度ができるだけ大きいと同時に一度の撮影で広い range がとれることが望ましい。このため回折格子分光器では 4 吋×10吋の乾板を 2 枚使つて 20吋を撮影するかまたは 20吋の長さだけうつるフィルムを用いている。

Table 3 に各国の代表的な分光写真器を列挙して分散度とスペクトルの range を示した。

Table 3. Comparative characteristics of various grating spectrographs

Maker	Grating	Reciprocal linear dispersion	Total range	Plate or film	Range at one setting
Baird (Eagle M.)	15000/in 3m	5.5 $\text{\AA}/\text{mm}$	1st. 1800—21000 A	10" plate	1350 $\text{\AA}$
		2.8	2nd. 1800—10500		700
		1.8	3rd. 1800— 7000		450
		1.4	4th. 1800— 5200		350
A. R. L. (Paschen M.)	24400/in 3m	6.94	1st. 2100— 9000	15" film	2500
		3.47	2nd. 1850— 4500		1250
	24400/in 2m	5.2	1st. 1850— 9200	20" film	2500
		2.6	2nd. 1850— 4600		1250
	36600/in 2m	3.4	1st. 2100— 7000	20" film	1660
		1.7	2nd. 1850— 3500		830

Hilger (Eagle M.)	14400/in	9.0	1st. 1800—12000	12" film	2640
	2m	4.5	2nd. 1800— 6000		1320
	14400/in	6.0	1st. 2000—10000	20" plate	2500
	3m	3.0	2nd. 2000—10000		1250
		1.5	3rd. 2000— 7300		833
			4th. 2000— 5500		625
Jaco (Wadsworth M.)	15000/in	5.0	1st. 1800— 9800	20" plate	2500
	3.4m	2.4	2nd. 1800— 4900		1250
		1.6	3rd. 1800— 3270		625
	30000/in	2.4	1st. 1800— 4900	20" plate	1200
	3.4m	1.2	2nd. 1800— 2450		600
		...	3rd.		
Jaco (Ebert M.)	7500/in	10	1st. 2000—30000	20" plate	2500
	15000/in	5	2nd.		
	30000/in	2.5	3rd.		
		0.17	...		
Optica (Czerny Turner M.)	17640/in	6	1st.	8×30cm plate (8×30×2 plate) (35mm film)	1800
	2m	3	2nd.		900
		1.5	3rd.		600
Bausch & Lomb (Ebert M.)	14700/in	8	1st. 1850—24000	10" plate	2000
		4	2nd. 1850—12000		
		2.6	3rd. 1850— 8000		
	29400/in	4	1st. 1850—12000	10" plate	1000
		2	2nd. 1850— 6000		
		1.3	3rd. 1850— 4000		
Shimadzu (Ebert M.)	15000/in	5	1st. 2000— 30000	20" plate	2500
	30000/in	2.5	2nd.		
	3.4m	...	3rd.		
		0.17	...		
Shimadzu (Paschen M.)	30000/in	3.8	1st. 1800— 8000	10" film	900
	2.2m	1.9	2nd. 1800— 4000		

元来定性分析の際には2200Åより4700Å迄が重要で、この range が一度の撮影で cover されることが望ましい。さらに切りつめれば As, B の短波長の線を除外して2400Åより4400Åまで凡そ2000Åの撮影が望ましい。しかし Table 3 で示すようにこのことは何れの分光器でも10吋乾板1枚では到底無理であり20吋使用によつて始めて cover し得られる。

cover される range と分散とは相反するものであり、適当な妥協点を見出さなければならぬが、20吋乾板で2000~2500Åを cover するとしたとき 5Å/mm が分散度の妥協点となる。

次に 5Å/mm の分散度(reciprocal linear dispersion)とはどれ位かということを示すために大型水晶分光写真器との分散を比較すれば Fig. 11 の如くなる。

Fig. 11 Relative Dispersion Grating and Prism Spectrographs

5Å/mm は大型水晶分光器の3100Åの分散に匹敵し、その 2nd order 2.5Å/mm は2500Åの分散に匹敵し、3rd order 1.7Å/mm は2200Åの分散に匹敵する。よつてこの回折格子分光器の 2nd order は炭素やボロンの分析には大型水晶分光器より分散度は劣るが、分解能がすぐれているのでよりよい結果を期待する。

4. 3. Blaze

最近の回折格子は溝の形を調節して特定の波長域にスペクトルのエネルギーが集中するよう作られている。このことは Fig. 12 に示す如く、回折格子の溝が所要の角度をもつた二つの面よりなるように ruling に用いるダイヤモンドの双先を研磨することによつて成し遂げられるのである。溝の所要の角度はエネルギーを集中すべき希望のスペクトル域の中心波長が丁度、回折光の中で溝

Fig. 12 Sectional Diagram of Plane Diffraction Grating

面に当つて鏡面反射する波長と等しくなるように定めればよい。Fig. 12 で云えば入射角αに対して回折角βなる方向の波長が明る。この波長を Blazed wavelength といい、この波長の附近を Blazed region という。

平面回折格子では Blazed region の幅は Blazed wavelength を次数で割つた値に略等しく、この領域は Blazed Wavelength を中心に長短両波長にひろがつている。たとえば1次で7500Åという Blazed Wavelength をもつた回折格子の Blazed region は1次で3750Åより11,250Åにわたり、2次では3750Åを中心として1875Åより5625Åにわたるのである。

溝が Fig. 12 の如く2つの平面よりなつていれば零次の両側に2つの Blazed region が存在するわけである

Fig. 13 Shimadzu Spectrograph by Paschen-Lunge Mounting

が、普通回折格子は一方の面を比較的小さな傾斜で作って1次2次用として用い、峻しい方の面を高次に用いる。かくすれば1個の回折格子で分散を小さく、coverする波長域を広くする使用法と、分散を大きくし狭い波長域を利用する使用法と2通りに使いわけることができて甚だ有利である。

さて各国の回折格子のBlazeの模様をしらべてみると次のようになる。

Jarrell Ash Co. Wadsworth mounting の分光器の記述では1次は high intensity, 2次は good, 3次は still useful とありBlaze になっているのかどうか不明であつた。新しい Ebert Type の分光器では4000 Å Blaze で1次2次が high speed であり、3次は useful intensity と述べられている。

A. R. L. Paschen mounting であるが Blaze に関する記述は全くない。

Hilger Eagle mounting の分光器で2次の green に Blaze となっている。

Baird Associates. Eagle mounting で1次の可視部に high concentration となっている。

Optica 光の強度は1次2次で実際上等しいとなっている。

Bausch & Lomb 200 Åより112.5 μまですなわち紫外部、可視部、赤外部、遠赤外部の全域に亘つて所要の波長に Blaze する回折格子を供給している。

4. 4. Space

G. R. Harrison はその著 Practical Spectroscopy 中で大型回折格子の mounting につきまず第一に考えねばならぬのは Space の問題であると云っている。床面積の大きな装置の設置のためには大きな作業室が必要で設備費もかさみ、一方大きな Space 程恒温に保つことがむづかしくなる。

大きさに就いて云えば Eagle, Ebert が最も小さく Paschen 最も大きく、Wadsworth は Paschen よりやや小さい。

Eagle, Ebert ならば廊下におくこともできようし部屋の出し入れも自由であるが Paschen では部屋の出入口の扉を壊さぬと出し入れに支障を来す場合もおこりうる。

4. 5. 価格

機構の複雑な Wadsworth が最も高価で Paschen 最も安く、Eagle, Ebert が中間と考えられる。

4. 6. 光電測光への適応性

スペクトル線の強度を光電子増倍管で測定する直読式

分光分析装置 (Direct reading instrument) は現在世界各国で製作され、我国でも次第に普及する傾向にある。

よつて近い将来定量分析が光電測定でおきかえられるとき、現在所有する回折格子分光器をそのまま利用できぬか、ということは当然問題となる。

光電測光を能率的におこなう為には焦点面に多数の射出スリットを配置し、目的元素のスペクトル線を数多く選別して同時に測光する。すなわち分光器は monochrometer ではなく Polychrometer として用いられる。測光に使用するスペクトル線は、1) 近接する妨害線のないこと、2) 分析すべき含有量に応じ適当な強度を有すること、3) 共存元素の影響を受けぬこと、4) 主体元素のスペクトル線と類似の発光特性を有すること等を考慮して選定される。

よつて光電測光のためには各元素に最適のスペクトル線を自由に選別できるよう分散度が大きく、同時に利用できる波長範囲の広いことが望ましい。

Eagle, Ebert Mounting では回折格子の回転によつて波長が変わるので同時に利用できる範囲が狭い。Paschen-Lunge Mounting では光学系がすべて固定されて波長範囲が広いので光電測光に最適である。

しかし光電測光では所定の元素に就いて定量分析をおこなうのみで成分未知の試料の定性分析には全く無能力である。定量分析としては分散度の大きな光電測光用分光器を、定性分析用としては分散度の小さな分光写真器を備えるのが普通となるが、複雑なスペクトルのみを取扱う分光分析室では分散度の大きな1台の分光器で写真法と光電法を併用することが望ましい。

この要求に対して A. R. L. 社では前出 Fig. 8 に示すごとく射出スリットを乾板取枠の傍に設けて分光写真器を monochrometer として用い、また取枠焦点面上に射出スリットを取付け光電測光のできる Quantograph なる装置を製作し、Optica 社はその Czerny-Turner 型分光写真器の焦点面に多数の射出スリットを並べて光電測光を可能とし、Jarrell Ash 社はその Ebert 型分光器に光電測光用附属装置を附加する計画を進めている。

島津製作所でも次のべるように写真式と光電式との併用を考慮した分光器を製作中である。

5. 島津回折格子分光写真器について

わが国では幾多の先輩の努力にもかかわらずいまだ分光光学用として十分性能のよい回折格子を製作することに成功していない。

よつて島津製作所では Bausch & Lomb より回折格子を輸入し、現在2種の回折格子分光写真器を製作して

いる。

Bausch & Lomb の回折格子を作る Ruling Engine はもと Michelson によつて始められ Gale が改造したいわゆる Michelson-Gale Engine を Chicago 大学で三度び改造して Bausch & Lomb に贈られたもので、現在世界では Johns Hopkins 大学と Wilson 天文台とこの Bausch & Lomb のみが 175mm 以上の巨大な回折格子を Ruling しようと云われるものである。

Bausch & Lomb より供給される回折格子は Replica である。これは BSC-2 なる焼鈍特性のすぐれた Glass blank の上に透明なプラスチックの極く薄い Replica 層がはりつけられアルミニウムの真空蒸着が施されている。プラスチック層は強靱で 125°F で長時間保持しても何等異状を示さない。これは Original Grating よりすぐれていることであるが尙次の 2 点でも Original より優っている。

Original grating ではアルミニウム面に Ruling した際、溝と溝との間の稜線が残る。これは電子顕微鏡で観察できる程のものであるが Replica ではこの稜線が溝の底となり、光路に影響なく。回折格子の効率はより一層改善される。また Replica ではアルミニウム蒸着面が犯された場合、蒸着をやり直すことができる。BSC-2 の glass blank の線膨脹係数は $8.3 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ であつてスペクトラム合金の略 $1/3$ 程度である。

Bausch & Lomb の回折格子について尙特筆すべきはその 1 個々々について実測した性能の証明書がついていることである。証明書の内容は幾何学的寸法、溝数、Blaze wavelength, Blaze angle の外に 3 つの波長での Efficiency, Resolving power が理論分解能の何%であるか、first ghost の程度が 5461 Å の 1 次光の強さの何%であるかが明記されている。例えば 203×153mm の平面回折格子で 600/mm 5500 Å Blaze のものについて云えば Resolving power は理論値の 90% であり、first ghost の程度は 0.05% である等である。

5. 1. Ebert Type 回折格子分光写真器

Stigmatic image の得られる点、構造が簡単で space の小さい点等で Ebert-Fastie 型のすぐれていることは既述の通りであるが、現在製作中のものは次のごときものである。

10 吋の乾板 2 枚を用いて 2000 Å のスペクトルを同時に撮影する為には 5 Å/mm の reciprocal linear dispersion が必要である。この dispersion を得るために溝数の多い回折格子を用いて分光器の鏡の焦点距離を短くする方法と、溝数の少ない回折格子を用いて鏡の焦点距離を大きくする方法とあるが、同じ ruling engine で作る回折格子では溝数の少ない方が性能はすぐれており、さらに焦点距離が短いと 20 吋の乾板の両端では astigmatism が増大する。このため回折格子としては 600/mm を標準として用い、鏡の焦点距離を 3.4m とした。かくすれば 1 次

で 5 Å/mm, 2 次で 2.5 Å/mm の dispersion が得られる。さらに高分散度を必要とする場合には 1200/mm の回折格子と交換し、1 次で 2.5 Å/mm, 2 次で 1.2 Å/mm の dispersion を得る。

何れの回折格子も Blazed wavelength を 5000 Å とえらんであるので 1 次では 5000 Å を中心として 7500 Å より 2500 Å 迄が明るく、2 次では 3750 Å より 1250 Å 迄が明るい。高次の撮影には回折格子の溝の傾斜の急峻な側を利用する。

線引面積は 56mm×128mm (600/mm) と 52mm×137mm (1200/mm) で何れも充分明るく、焦点面の彎曲は 10 吋の中央で 1.5mm の彎曲であり、乾板、フィルムの何れをも使用しうる。

分光器の方向は従来の中型水晶分光写真器と同じく、向つて左より右へ光線がすすむ様にし、撮影範囲を変えるための回折格子の回転はスリット位置の直下にとりつけられたハンドルで行われる。カメラには 4 吋×10 吋の乾板または 2 吋×10 吋の乾板がそれぞれ 2 枚宛使用されるがフィルムも使用できるようになっている。カメラ部の末端では尙 astigmatism が少なく、そのスペクトルは十分使用可能であるので、反射鏡によつてスペクトルの一部を射出スリットに導きモノクロメーターとして使用する。

定量分析用として光電測光法を使用する場合には乾板の代りに焦点面に射出スリットを取つければならないが、その方式については現在検討中である。

5. 2. Paschen-Lunge 型回折格子分光写真器

光電測光による同時定量分析のためには Ebert 型よりも Paschen-Lunge 型の方がすぐれていることは前述の通りである。光電測光を主体とし写真測光をも併用できるようにした分光器を目標として、曲率半径 2.2m の凹面回折格子を使用した Paschen-Lunge Mounting による大型分光写真器を製作中である (Fig. 13)。

この型では 1 次で 1800 Å より 8000 Å 迄が同時に利用でき dispersion は 1 次で 3.8 Å/mm である。2.2m の Rowland 円周上に射出スリットが並べられ、光電測光用に用いられる。Rowland 円の前方に回折格子の法線と直角に走る反射鏡によつてスペクトルの一部は下方へ曲げられカメラで撮影される。反射鏡とカメラはモーターによつて駆動され任意の波長域を撮影する。光電測光の場合には光路を遮らぬようカメラは長波長端へよせておく。

6. 結 言

わが国の経済事情より考えれば、装置が大型化し設備費が高くなるのは決して好い傾向ではない。しかし分光分析上の理由からどうしても高分散度が必要な課題に対しては回折格子分光写真器の採用が必要である。この為の回折格子分光写真器の国産化も上述のように進行している。またこの場合分光器に適当に対応する強力高性能の発光装置もすでに筆者等のところで完成された。この上は国内分光学者の努力の結集によつて Bausch & Lomb 製品にも匹敵すべき優れた性能の回折格子が製作される日の一日も早からんことを切望するばかりである。