最近の遠赤外分光装置

吉 永 弘*・藤 田 茂*・三 石 明 善*・南 茂 夫*

(昭和 33 年 6 月 6 日受理)

Recent Far-Infrared Spectrographs

Hiroshi YOSHINAGA, Shigeru FUJITA, Akiyoshi MITSUISHI
and Shigeo MINAMI

1. 緒 言

遠赤外域の定義は明白でないが、普通 KBr prism が使用可能である長波長側の限界の約 25μ から長い波長域で光学的方法で研究される領域を遠赤外域と云う。現在長波長側は約 1.4mm 迄記録されている。

遠赤外域の研究は 1900 年前後からドイツの Rubens によつて始められ、干渉を利用したり、Reststrahlen、石英レンズによる focal isolation などの方法が見出されて 300μ 位迄の極く粗い測定が行われていた。その後主に grating を用いた分光器が作られ、1930 年代にはドイツでは Czerny (Berlin), Hettner (Jena), Pohl (Göttingen) など、アメリカでは Randall (Michigan), Barnes (Princeton), Badger (C. I. T.) など、フランスでは Parodi (Sorbonne) などが遠赤外域の研究を行っていた。

この時代の分光装置は主に wire grating か laminar grating を用いたもので、測定も検知器として用いる radiometer, microradiometer, thermocouple などから得られる微小な振れを望遠鏡で $1/10\text{mm}$ 迄何回も読取って行つていて非常に困難なものであった。

唯この中 Randall らが 1938 年に作った分光装置¹⁾は、 20×10 吋の非常に大きな面積を持つた echelette grating を用いた 15μ から 140μ 迄の波長域の測定が出来るもので、thermopile からの出力を検流計を振動させて写真記録するようになっている自記真空分光装置である。この装置は、当時としては格段の 0.5cm^{-1} 位の resolution が得られ、 H_2O , NH_3 など簡単な分子の回転スペクトルの詳細な研究に活用され、現在でも市販の記録計による記録方式に改めるなど若干の改良を行つて使用されている²⁾。

戦後 1950 年代になつて遠赤外域の研究が再開され、

いくつかの装置が報告されている。

先ず 1950 年**に Jones Hopkins 大学の McCubbin と Sinton は 100μ から約 600μ 迄の小型の遠赤外分光装置を組立て、始めて HCl , NH_3 の回転スペクトルの最初の数本の吸収線を測定し、後に (1951) 12×12 吋の大きな echelette grating を用いた 700μ 迄の装置を作つた³⁾。

他方 Ohio 大学では Oetjen らが (1952) 本質的には Randall のと同じ光学系の自記真空分光装置を作つて⁴⁾、 40μ から 150μ 迄の波長域で便利に測定が行えるようにし、現在では 600μ 迄の測定が出来るようになっていて、主として簡単な分子の回転スペクトルの研究に盛んに活用されている。

他に California 大学の Pitzer の所で (1953) 分子の振動スペクトルを測定するための大型ではあるが、resolution, purity のあまりよくない真空分光装置を組立てている⁵⁾。

ドイツでは Frankfurt a. M. の大学で Genzel が (1954) 1mm 前後の波長域を目標にした大型の分光装置

* 大阪大学工学部、大阪市都島区東野田町九丁目

** 以下の年数は、報文の受理された年を示す。

- 1) H. M. Randall and F. A. Firestone: *Rev. Sci. Inst.*, **9**, 404 (1938).
H. M. Randall: *Rev. Mod. Phys.*, **10**, 72 (1938),
- 2) C. Y. Liang, S. Krimm and G. B. B. M. Surterland: *J. Chem. Phys.*, **25**, 543 (1956).
- 3) T. K. McCubbin, Jr., and W. M. Sinton: *J. Opt. Soc. Am.*, **40**, 537 (1950); *ibid.* **42**, 113 (1952).
- 4) R. A. Oetjen, W. H. Haynie, W. M. Ward, R. C. Hansler, H. E. Schauwecker and E. E. Bell: *ibid.*, **42**, 559 (1952).
- 5) C. R. Bohn, N. K. Freeman, W. D. Gwinn, J. L. Hollenberg and K. S. Pitzer: *J. Chem. Phys.*, **21**, 719 (1953).

Table 1

Place ^{*)}	Optical system ^{**)}	Region (μ)	Grating ^{***)}		Source	Filter	Detector ^{****)}	Resolution (cm^{-1})	Remark
Michigan (1938, 1954)	Littrow $f=90$	15~140	900 L/in 600 360 133	$20'' \times 10''$ $\alpha=24^\circ$	Pt or chromel strip	Reststrahlen, chopper sooted quartz. paraffin.	thermopile	0.5	vacuum
Jones Hopkins (1950, 1951)	Pfund $f=30$	100~700	$66\frac{1}{3}$ L/in 25	$12'' \times 12''$ $\alpha=10^\circ$	Hg lamp	Reststrahlen focal isolation quartz, KBr	Golay (Q)	1~2	—
Ohio (1952)	Littrow $f=100$	20~600	550 L/in 180 90 45	$9'' \times 7''$ $\alpha=20^\circ$	Pt strip, Hg lamp	Reststrahlen, quartz grating, chopper sooted polyethylene	Golay (D, Q)	0.5	vacuum
California (1952)	Pfund	22~77	500 L/in 380	$7\frac{1}{2}'' \times 8\frac{1}{2}''$	globar	Reststrahlen roughened polyethylene chopper	thermocouple	2	vacuum
Frankfurt a. M. (1954)	Czerny- Turner $f=60$	100~1400	160 L/in 80 40 30 20	215 mm $\times 215 \text{ mm}$ $\alpha=20^\circ$	Hg lamp	grating sooted paraffin polymer	bolometer	—	vacuum
Sorbonne (1954)	Pfund	8.5~50	14 L/mm 170 mm	$\times 120 \text{ mm}$ $\alpha=20^\circ$	globar	Christiansen chopper	thermopile	~1	—
Osaka (1957)	Czerny- Turner $f=100$	18~1000	480 L/in 320 160 80 40 20	$9'' \times 7''$ $\alpha=15^\circ$	Pt strip, Hg lamp	Reststrahlen, quartz grating sooted polyethylene	Golay (D, Q)	0.5~0.3	vacuum
N. B. S. (1955, 1957)	Littrow $f=27$	50~300	320 L/in 180 100 60	$2\frac{1}{4}'' \times 3''$	globar, Hg lamp	Reststrahlen grating roughened Ag mirror	thermocouple, Golay (Q)	—	—
Sorbonna (1955)	Pfund (?) $f=10$	50~100	8 L/mm 4	$50 \text{ mm} \times 40 \text{ mm}$ $\alpha=26^\circ$	globar (?)	Reststrahlen, chopper grating Christiansen	thermocouple	~5 (?)	—
M. I. T. (1957)	Littrow $f=27$	15~200	60 L/mm 40 8	68.6 mm $\times 54 \text{ mm}$ $\alpha=20^\circ$	Nernst glower, Hg lamp	Reststrahlen, chopper sooted quartz roughened Al mirror	Golay (D)	$0.3 \sim 0.5$ ($< 50 \mu$) $0.6 \sim 2$ ($> 50 \mu$)	—

*) 括弧内は報文の受理された年を示す.

**) f : focal length of collimator

***)

****) α : blaze angle

Q: quartz window, D: diamond window

を作り⁶⁾, HCN, H₂S などの長波長域の回転スペクトルの解析などを研究し, 現在では 100 μ から約 1.4 mm 迄の波長域の測定を行つている.

又, フランスでも Sorbonne で Hadni が (1954) 一枚の echelette grating を種々の次数で使用して 8.5 μ から約 50 μ 迄の測定を行う大型の装置を作つて⁷⁾, 分子の振動スペクトルの研究を行つている.

我々の研究室でも戦後 Randall のと同様な光学系の簡単な装置を作つて 30 μ 前後迄の測定を行つていたが, 最近 (1957) 18 μ から約 1 mm 迄の自記真空分光装置を完成した⁸⁾.

これらは殆どが出来るだけ高い resolution で広い波長域を測定する目的で作られた大型の分光装置である.

一方普通赤外域 (2.5~25 μ) の研究は優れた多くの赤外 prism 分光器の市販と相対つて急速に進歩した. しかし比較的簡単な分子でもその振動スペクトルの完全な解析などには遠赤外域における測定が必要で, 遠赤外域に使用出来る簡単な小型の分光装置に対する関心が高まつて来た. prism による分光でも CsBr, KRS-5 で約 40 μ 迄, CsI で約 50 μ 迄は測定出来るが, 今後予想される種々の研究には約 200 μ 迄の装置が望ましく, このため近年になって二, 三の小型の grating 分光装置が報告されている.

アメリカの N. B. S. の Plyler らは (1955) 市販の単光束の prism 分光器を若干改造して 50 μ から 125 μ 迄の測定が出来るようにし後に (1957) 300 μ 迄波長域を拡げた⁹⁾.

又, M. I. T. の Lord らも (1957) 同様にして小型で 200 μ 迄測定の出来る装置を作つた¹⁰⁾.

他方 Sorbonne の Hadni も (1955) 100 μ 迄の小型の装置について報告している¹¹⁾.

これらは何れも echelette grating を用いた分光装置であるが, 最近になつてエネルギーの利用率をあげるために干渉を利用したものが Jones Hopkins 大学の Strong ら¹²⁾と, Frankfurt a. M. の Genzel ら¹³⁾によつて報告されている.

大型の分光装置の主なものについては既に述べているので¹⁴⁾, ここでは大型のものとして最も新しい我々の装置について比較的詳しく述べ, 他に Plyler と Lord の小型の装置及び干渉を利用したものについて書くことにする.

Table 1 に今迄述べた grating 分光装置を表にして与えてある.

この他にも簡単な測定のために組んだ grating 分光装

置や, Reststrahlen のみを利用したものなどがあるが, ここでは省略する.

2. 遠赤外分光装置の特殊性

遠赤外域における分光装置も本質的には普通赤外域の分光装置と同様であるが, この領域に特有ないくつかの問題がある.

第一に遠赤外域では前にも述べたように約 50 μ 迄の波長域を除いては, prism として使用出来る透明な物質がない. 従つて分散には grating を用いる必要があり, 異なつた次数の不要な光 (遠赤外域では grating は殆ど一次で使用されるから短波長のものが問題になる) が重なつて来ることは避けられない. 殊に遠赤外域で専ら使用される echelette grating では高次のものも強く現われ, fore-prism を使用することは出来ないから filter が必要になる. 更に次に述べる光源の強度分布から分るように短波長側の強度は長波長側のものに較べ格段に大きいので, 他の領域に較べ filter の問題が殊に重要になる.

第二に遠赤外域で使用される光源は, 輝度が非常に小さい. 例えば 1500°K の黒体輻射の場合相対分光強度は Table 2 のようになる. 従つて遠赤外域で分光測定を可

Table 2. Relative spectral intensities of the 1500°K black body radiation in the infrared region.

Wavelength (μ)	Relative intensity
2	1
50	5.8×10^{-5}
100	2.8×10^{-6}
300	2.1×10^{-9}
500	5.6×10^{-10}

- 6) L. Genzel and W. Eckhardt: *Z. Phys.*, **139**, 578 (1954); *ibid.*, **144**, 311 (1956).
- 7) A. Hadni: *Rev. d'Optique*, **33**, 576 (1954).
- 8) H. Yoshinaga, S. Fujita, S. Minami, A. Mitsuishi, R. A. Oetjen and Y. Yamada: *J. Opt. Soc. Am.*, **48**, 315 (1958).
- 9) E. K. Plyler and N. Acquista: *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **56**, 149 (1956).
E. K. Plyler and N. R. Blaine: *ibid.*, **60**, 55 (1958).
- 10) R. C. Lord and T. K. McCubbin, Jr.: *J. Opt. Soc. Am.*, **47**, 689 (1957).
- 11) A. Hadni: *J. Phys. Rad.*, **17**, 77 (1956).
- 12) J. Strong: *J. Opt. Soc. Am.*, **47**, 354 (1957).
- 13) L. Genzel and R. Weber: *Z. angew. Phys.*, **10**, 127, 195 (1958).
- 14) 吉永弘, 三石明善: 物理学会誌, **11**, 185 (1956).

能にするためには大きな grating を用い、焦点距離が小さく面積の大きな鏡、長い slit を用いる必要があり装置は必然的に大型になる。

第三に遠赤外域では殆ど全領域に水蒸気の回転スペクトルによる非常に強い吸収が現われる。このため broad な band の定性的測定には乾燥した空気を密閉した装置内に流して測定が行えるが、詳細な研究には装置を 10^{-2} mm Hg 程度の真空中に排気する必要がある。このため種々の操作 (grating の回転, slit の開閉, filter の変更など) をすべて外部から制御出来るようにすることが必要で、電動機を真空中に入れるとか、其の他種々の機構上の困難が生じる。

他に吸収セルの窓材などに全領域で使用出来る適当な固体がないことも実際測定上困難な点である。ダイヤモンドは全領域に透明であるが、大きなものは勿論得られないので Golay cell の窓に使用されるだけで、他に限られた波長域では前にのべた CsBr, CsI などが $50\ \mu$ 以下の短波長側で、水晶が 1 mm 程度の厚さで約 $80\ \mu$ より長い波長で使用出来るだけである。現在専ら用いられているのは polyethylene で、全領域で透明であるが扱い易いので真空装置に用いるときは難点がある。

3. 我々の遠赤外分光装置^{*)}

光 学 系

光学系を Fig. 1 に示す。光源 A からの光は実線で示すように平面鏡 B, 球面鏡 C で反射された後、D・E で

Fig. 1. Arrangement of optical components of spectrograph.

A: source, B: plane mirror, C and K: collecting mirrors, D and J: rotating holders, E and G: vertical holders, F: chopper, H: shutter, L: horizontal holder, M: entrance slit, N and Q: main spherical mirrors, P: grating, R and T: plane mirrors, S: exit slit, U: plane mirror, V: ellipsoidal mirror, W: window, X: Golay detector, A', B' and M' are components corresponding respectively to A, B and M, for the projected double-pass use of the spectrograph.

反射型 filter 又は試料に入射し, chopper F の位置で一度結像される。ここで chop された後 G・H で反射型 filter 又は試料で反射した後球面鏡 K により入射 slit M 上に結像される。slit を通った光は球面鏡 N で平行となり, echelette grating P に入射する。回折光は球面鏡 Q で反射され, 小平面鏡 R で直角に曲げられ, 射出 slit S 上に単色光の像ができる。slit を出た光は小平面鏡 T で直角に曲げられ, 中央に孔の開いた大型平面鏡 U に入射する。ここで反射された光は楕円面鏡 V で集光され, 真空タンクの窓 W を経て検知器 X に入射する。

対称の光学系を用いているので光源を A' の位置に移し slit M' より光を入射させることによって点線で示したような光路を光が通り, Walsh 鏡 M によつて複光路に簡単に変更することが可能である。

分光装置の写真を Figs. 2~4 に示す。Fig. 1 と同じ記号で各部品を示してある。

分散用の echelette grating P は Michigan 大学製で、面積は 7×9 吋, blaze 角は 15° である。grating は現在 8 個用意され、それぞれ 20, 40, 80, 160, 320, 480, 720, 960 本/時の格子常数で、一次の blaze 波長はそれぞれ 652, 326, 163, 81.5, 40.7, 27.2, 18.1 および $13.6\ \mu$ で使用される*。

楕円面鏡 V は面積 208×208 mm で、焦点距離は 165

Fig. 2. Photograph of spectrograph from source end. For key to letters designating components, see caption to Fig. 1.

* 現在は短波長側は $18\ \mu$ まで測定可能である。

Fig. 3. Photograph of spectrograph from grating end. For key to letters designating components, see caption to Fig. 1.

Fig. 4. Photograph of spectrograph, showing control console at right.

mm と 838mm で slit の像を約 1/5 に縮小している。球面鏡 N, Q は Czerny-Turner mounting で用いられ、焦点距離 1000 mm, 直径 310 mm である。両方の鏡の相接する端は切り落され、鏡の中心間の距離を 235 mm (直径より小) に接近させ収差を小さくしてある。

slit M, M', S は同じ寸法で、電動機によりギヤを介して常に等しい幅に開閉される。slit の長さは 54 mm, 幅は 0~20 mm に調節できる。又幅は回転計数計で 0.1 mm まで指示される。

光源は波長域に応じて 2 種類のものを使いわけている。60 μ より短い波長域では、断面積 0.13×10mm の白金薄板に水晶の粉末を水硝子で着け、75 mm 間隔の

電極間にこれをはさみ約 2V で 80A 流して加熱したものを用いた。長波長側では熔融石英管壁の水銀灯を用いた。石英管は長さ 220 mm 直径 30 mm であり、電圧約 160 V 電流約 8.3A である。

検知器は Eppley Lab. 製の Golay cell で、短波長域ではダイヤモンド窓 (面積 4×7 mm, 厚さ 1 mm) のものを、長波長域では水晶窓 (面積 4×12 mm, 厚さ 0.5 mm) のものを用いている。検知器以外はすべて真空タンク内に収めてあり、遠赤外線は小さな polyethylene の窓 W を通して検知器に達する。タンクの窓と検知器の窓との間隔は約 3 mm であるが、乾燥窒素をこの間に流すことにより大気吸収を殆ど除去できる。

filter と試料の支持台および filter

反 射 型

(1) 回転支持台

D と J にそれぞれ電動機で回転される支持台があり、それぞれ 4 個の試料又は filter を着けることができる。光の当る面積は 61×80 mm で、入射角は約 15° である。回転支持台の回転角は非常に精度が必要であるが、平面鏡を用いて調べた所、支持台を回転しても平面鏡を交換しても slit 上で光源の像の移動は認められなかつた。

(2) 鉛直支持台

E と G にそれぞれ電動機で上下に移動される支持台があり、各々に 4 個の反射試料又は filter を着けることができる。光の当る面積は 40×50 mm で、入射角は約 52° である。この鉛直支持台は試料が小さくて済む点がありであるが、入射角の小さい必要のある固体試料の測定に用いるのには難点がある。この支持台の移動位置の精度は回転型のものと同様である。以上計 4 個の支持台に 16 個の filter や試料をつけることができ、それらの組合せが多数可能である。

(3) Reststrahlen 結晶

結晶の Reststrahlen を利用して不要の波長域の光を除去できるので、filter 用に LiF, NaCl, KBr, KRS-5 の結晶板を用意してある。

(4) filter 用 grating

echelette grating の格子常数よりも長い波長の光は大部分 0 次に行くが、短波長の光は大部分分散を受ける。従つて echelette grating は長波長光に対して平面鏡として作用させ、短波長光を分光装置の正規の光路より除去するために用いることができる。当研究室で 30~1000 μ の格子常数の約 20 個の grating を製作し、上記の 2 種の支持台につけて用いた。入射角の小さい方が短波長光の除去がより良く行われるから回転支持台に多

く filter grating をつけて測定を行つた。

透 過 型

(1) 水平支持台

入射 slit の約 5 mm 前に試料の支持台 L がある。これは電動機で水平方向に移動され、7 個の位置で停止できる。6 個の透過試料又は filter をつけることができる。支持台の孔の大きさは 26×70 mm である。

(2) 鉛直支持台

H に上下に移動でき、2 個の位置で停止する支持台がある。試料の大きさは 40×70 mm である。現在はこれをスペクトル中の短波長成分の有無を調べるため NaCl 又は KBr の結晶板をつけている。

(3) 透過 filter の材料

filter として煤をつけた polyethylene, 水晶, 薄い LiF, NaCl, KBr 結晶板等を用いる。水晶板の厚みは 0.5~9 mm である。

chopper

短波長光に対して透明で長波長光に対して不透明の材料で chop すると、長波長光だけが chop される。検知器の出力の中交流成分だけを同調増巾器で増巾すれば、実質的に短波長光を除去できることを利用している。波長域に応じて NaCl 又は KBr の扇形の結晶板を 4 板回転板に取付け 10~ で chop している。結晶板は厚さ 10 mm で、面積約 30×80 mm である。回転板と機械的に同期している断続器により検知器増巾器の出力の同期整流を行つている。

増 巾 記 録 系

増 巾 器

検知器 Golay cell の出力は前置増巾器・主増巾器・機械的同期整流器・低域濾波器・零点調節器を経て記録計に至る。前置増巾器では初段管に 6AK5 の雑音の少ないものを選び、良好な定圧直流電源より 4V をヒーターに加え低グリッド電流で用いている。主増巾器は普通の RC 結合の 4 段増巾で、増巾度の調節は $1/\sqrt{2}$ 又は $1/10$ の比で数段行うことができる。

記 録 計

スペクトルは電子管式記録計でペン記録される。入力抵抗は $20,000 \Omega$ で、低域濾波器の時定数を長くする場合でも比較的小容量の蓄電器で良い。全目盛 10 mV で、ペン速度は全目盛 6 秒である。記録紙速度は 40, 20, 10, 5, $5/2$, $5/4$, $5/8$, $5/16$ および $5/32$ mm/分 の 9 段切換可能である。このように記録紙速度を広範囲に切換えられるので、後述のように grating table の回転速度を広範囲に切換えても回転角度が常に一定の記録紙巾に現

わされる(記録紙も grating table もそれぞれ同期電動機で駆動される)。

機 械 系 の 制 御

grating table は精密なウオームギヤで回転され、2 個の grating を背中合せに置くことができる。grating はそれぞれの支持台に固定されており、この支持台はロックにより grating table に常に正確な位置におくことができる。grating table の軸は特殊の精密球軸受で支持され、table は同期電動機により適当な減速ギヤを介して回転される。ギヤの交換により毎分の回転角度を $1'15''$ より $5'20''$ の速度範囲内で 1:2 の速度比で 9 段に切換えられる。このギヤは真空内にあるので、更に他のギヤを電動機で交換することによつて 1:36 の比で速度を変えられる。これは高速で grating を波長走査の出発点に戻すのに便利である。

slit の開閉や試料 filter の交換等は全て分光装置内の電動機で行われ、マイクロスイッチと機械部品との組合せによりこれらを適当に動かすことができ、これらの一切の操作は操作盤上のスイッチ群により行われ、その状態が真空タンクの横の窓から見える 28 個のランプで指示される。slit の巾と grating の位置は別の窓から見える回転計数器でそれぞれ 0.1 mm 単位と 6 秒単位で示される。

分光装置は長さ 224 cm, 巾 98 cm, 高さ 65 cm の真空タンクに収められており、タンクの蓋は 2 分されている。排気用に真空ポンプ (300 l/分) 2 台が用いられ、1 気圧から必要な真空度に達するのに約 1 時間要する。これにより大気のはたき取りは殆ど除去できる。タンクの圧力は Model 520 Alphatron gauge で読む。

交流の定電圧装置として光源用に磁気増巾型の 2 kVA のものを、増巾器の直流定電圧電源用に 1 kVA の鉄共振型のものを用いている。又増巾器のヒーターと B 電圧にそれぞれ直流定電圧装置を用いている。

部屋の湿度は常時 50% 以下に保たれている。

測 定 条 件

現在までに $18 \mu-1$ mm の波長域で測定できるようになつている。Table 3 にこの波長域内の種々の領域で測定を行う際の条件を示す。filter の組合せは場合により、測定する波長域、必要なスペクトル純度の程度、強度その他測定の目的等を考慮に入れて選ぶべきである。従つて時には Table 3 に示すより簡単な filter を用いることもでき、強度が増して或る目的には都合のよいスペクトルが得られることがある。echelette grating の効率は blaze の長波長側で高次(短波長)の光に対して一次

Table 3 Operating Conditions

Spectral Region (Microns)	Radiation Source	Grating (Lines/ inch)	Filter Combination	Slit Width (mm)	Recording Time (min/micron)	Time Constant (sec)
18~28	Platinum strip	480	30-micron grating	0.6	7	10
26~34	Platinum strip	480	30-micron grating	0.6~1.0	7	10
32~70	Platinum strip	320	30-micron grating 60-micron grating	0.8~2.5	4	15
50~100	Mercury lamp	160	60-micron grating 60-micron grating 1 mm crystal quartz	1.5~2.0	2.4	20
100~200	Mercury lamp	80	120-micron grating 170-micron grating sooted polyethylene 4 mm crystal quartz	2.0~3.0	2.4	40
200~400	Mercury lamp	40	240-micron grating 340-micron grating sooted polyethylene 4 mm crystal quartz	3.6~8.0	1.2	70
400~1000	Mercury lamp	20	500-micron grating 750-micron grating sooted polyethylene 4 mm crystal quartz	10~15	0.6	200
25~34	Platinum strip	320	LiF reststrahlen	0.8	4	15
48~68	Mercury lamp	160	NaCl reststrahlen 60-micron grating	1.4	2.4	20
65~95	Mercury lamp	160	KBr reststrahlen 60-micron grating	1.5	2.4	20
100~160	Mercury lamp	160	KRS-5 reststrahlen 60-micron grating sooted polyethylene	2.0~4.0	2.4	20
100~200	Mercury lamp	80	KRS-5 reststrahlen 60-micron grating sooted polyethylene 4 mm crystal quartz	2.0~3.0	2.4	40

NaCl chopper is used for the 18~28 micron region; KBr chopper is used for all other regions.

Golay detector with quartz window is useful for wavelengths greater than 50 microns.

In this case, 1 mm crystal quartz filter can be omitted.

(長波長)の光に対するより速かに低下するから、特に長波長側で簡単な filter で充分となる。又、入射角が大きくなれば grating の分散度が増大するから slit 巾を広くでき入射エネルギーを増せるので grating の反射率の低下の影響を小さくできる。

波長域は限定されるが結晶の Reststrahlen を利用する filter が良い場合もある。これを Table 3 の下の方に示してある。

slit 巾は Table 3 の値より広くも狭くもでき、勿論それに応じてエネルギーが増減するので測定時間を変える。分光装置全体としてその選択が自由にできるように製作されている。例えば普通の速度の 1/4 で測定すれば slit 巾を Table 3 の 0.6mm より 0.33mm にすることも 480 本/吋の grating で可能である。

上記の遠赤外分光装置で水蒸気の回転スペクトルを測定した結果を Figs. 5~7 に示す。resolution はこれよ

り判るように全域で 0.5 cm^{-1} より良く、特別の波長域では間隔が 0.25 cm^{-1} の線も分離することができる。

grating の回転角度の再現性は ± 12 秒、従つて波長の再現性は $1/5000$ である。これは 20μ で 0.004μ (0.1 cm^{-1}), 100μ で 0.02μ (0.02 cm^{-1}), 500μ で 0.1μ (0.004 cm^{-1}) に対応する。

Fig. 5. Absorption spectrum of water vapor.

Dispersion grating: 480 lines/in.; Recording time: 7 min/micron; Chopper: NaCl; Filter: 30-micron grating; Radiation source: Platinum strip; Slit width: 0.6 mm; Spectral slit width: 0.51 cm^{-1} at 400 cm^{-1} ; Time constant: 10 sec. For insert at 419 cm^{-1} , the following apply: slit width: 0.33 mm; Spectral slit width: 0.31 cm^{-1} ; Recording time: 28 min/micron; Note that frequency scale is expanded.

Fig. 6. Absorption spectrum of water vapor.

Dispersion grating: 160 lines/in.; Recording time: 8 min/micron; Chopper: KBr; Filters: KBr reststrahlen crystal, 60 micron grating; Radiation source: Mercury lamp; Slit width: 1.3 mm; Spectral slit width: 0.64 cm^{-1} at 150 cm^{-1} and 0.22 at 100 cm^{-1} ; Time constant: 80 sec.

Fig. 7. Absorption spectrum of water vapor.

Dispersion grating: 20 lines/in.; Recording time: 0.6 min/micron; Chopper: KBr; Filters: 500- and 750-micron gratings, sooted polyethylene and 4 mm crystal quartz; Radiation source: Mercury lamp; Slit width: 10 mm; Spectral slit width: 0.28 cm^{-1} at 15 cm^{-1} ; Time constant: 200 sec. Vertical lines at top show locations of absorption lines calculated from Benedict's energy levels.

4. 小型の分光装置

i) N. B. S. の装置

Plyler らは CsBr, CsI の prism を用いて約 50μ 迄の分光を行い分子の振動スペクトルの研究を行つて来たが、更に長い波長域の測定に対しては適当な prism 材料がないので市販の単光束の prism 分光器に若干の改造を加えて 50μ から 125μ 迄の遠赤外分光装置を作り、後に 300μ 迄波長域を拡げた⁹⁾。

光学系は Fig. 8 に示すようなもので、主な改造点は prism を取除き Littrow 鏡の代りに同じ大きさの echelette grating を取付け、適当な filter と検知器を組合せたことである。

光源は約 100μ 迄は globar をそのまま用い、より長い波長域に対しては水銀燈を用いている。

slit は prism 分光器では入射 slit に曲率がついているが、この領域では $0.5 \sim 4 \text{ mm}$ の比較的広い巾で使用するので、開きが大きく出来るよう手を加えただけでそ

Fig. 8. Optical system of the N. B. S. small grating spectrograph

のまま使用している。collimator の抛物面鏡は後になって適当な off-axis (14°) のものと取換えている。

echelette grating は $2\frac{1}{4} \times 3$ 吋の大きさのもので、 50μ から 300μ の間で、320, 180, 100, 60 本/吋の 4 枚を用いる。

Fig. 9. Optical arrangement for the filters.

検知器は 60μ 迄は CsI の窓をつけた thermocouple 約 100μ 迄は水晶窓のものをを用い、 100μ 以上では水晶窓の Golay cell を用いている。

filter は始め 50μ から 125μ 迄の装置を作つたときには Fig. 8 の平面鏡 B, C の代りに echelette grating (1000 本/吋) 粗面銀鏡を、A の代りに Reststrahlen crystal (NaCl, KCl, KBr, CsBr) を入れてこれらを適当に組合せていたが、後に 300μ 迄の装置にしたときには入射 slit 迄の光学系を Fig. 9 のように変えて平面鏡 A, B, C の位置に Reststrahlen crystal (CsBr, CsI), echelette grating, 粗面銀鏡を入れて測定を行つている。

Fig. 10 にこの装置で得られた水蒸気の回転吸収スペクトルの一部を示してある。我々の装置で得られたものに較べ resolution は可成悪く、更にこの装置は真空中にされないで或る種の測定は困難であるだろう。

Fig. 10. Absorption spectrum of water vapor from 100 to 150 cm^{-1}

ii) M. I. T. の装置

M. I. T. の Lord と McCubbin は前に Perkin-Elmer の複光路分光器 (Model 99) を grating 分光器に改造して、 $1.5\sim 5\mu$ の赤外域で高分解能を得たので、最近更に 2 台の Perkin-Elmer の prism 分光器 Model 83

と Model 98 を夫々 $5\sim 20\mu$ と $14\sim 200\mu$ の領域用の grating 分光器に改造し N. B. S. のより可成高い resolution を得ている¹⁰⁾。ここでは 遠赤外域用に改造したものだけについて述べる。

光学系は Fig. 11 に示すようなもので、やはり単光束の prism 分光器の Littrow 鏡の代りに echelette grating を入れ他にいくつかの改造を行つている。

Fig. 11. Optical system of the M. I. T. small grating spectrograph.

光源は 100μ 迄は Nernst glower に Welsbach gas mantle の未使用の一片を一重に巻付けて glower を点火して焼付けたものを用い、球面鏡 M_1 で $1:1$ の像を chopper の位置 C に結び、更に別の球面鏡 M_2 でこの像を 1.6 倍に拡大して入射 slit 上に結ばせている。 100μ 以上では水銀燈を光源に用いる。

chopper は往復運動をする型のもので、一枚の小さな結晶板 (CaF₂, NaCl, KBr を波長に応じて用いる) で光束を断続することにより一種の filter の役もさせている。

slit は 5 mm 迄開ける straight jaw のもので、collimator も grating に合う off-axis の抛物面鏡を用いている。

echelette grating は Littrow 鏡の位置に置かれるがその回転台は off-blaze で使用できるように新に 90° 迄回転出来るように作り、同時に回転速度変換 ($72\sim 3.6$

deg./h) のギヤ系も組込んである。 14μ から 200μ の領域で grating は 60, 40, 8 本/mm で一次の blaze が夫々 $16.0, 20.4, 111\mu$ の Bausch & Lomb 製のもの 3 枚を用いている。

検知器はダイヤモンド窓の Golay cell を全領域に対

して使用する。

filter は射出 slit の直後に透過型のもの (約 40μ より約 100μ 迄は煤をつけた 0.4 mm の水晶板, 100μ 以上では 2 mm のもの), M_5 , M_6 に反射型のもの (MgO , LiF , NaF , NaCl , KCl , CsBr , KRS-5 の Reststrahlen 板, 粗面 Al 鏡を波長に応じて使用) を入れる. M_5 , M_6 , M_7 (toroidal mirror) と Golay cell D は適当な支持台に乗せてあつて, M_5 からの反射光は M_6 で上方に反射され M_7 によつて Golay cell に結像され, M_5 , M_6 に Reststrahlen 板を用いるときは入射角が何れも Brewster 角になるように調節出来る (このようにすれば M_5 からの反射光は Reststrahlen 結晶に透明な波長の光に対しては入射面に垂直な成分のものだけが残し, 次にこれは M_6 に水平成分として入射するから M_6 からはこの波長域の光は全く反射されない)。

この装置の resolution を調べるために空気中の水蒸気や, CS_2 の吸収スペクトルを記録している. Fig. 12 に示すのは 40 本/mm の grating を大きく回転して 70° で光が入射するようにして得られた水蒸気の $230\sim 235\text{ cm}^{-1}$ の回転スペクトルで前にも述べたように, grating をこのようにして使用すると高い resolution が得られる。

Fig. 12. Spectrum of water vapor from 230 to 235 cm^{-1} taken at 70° incidence.

この装置では 50μ 迄は $0.3\sim 0.5\text{ cm}^{-1}$ のよい resolution が得られているが, 50μ 以上では $0.6\sim 2\text{ cm}^{-1}$ で長波長側は若干悪くなっている。

又, 装置は排気出来るようになっていないので実際の測定上高性能を発揮するのに困難がある。

5. 干渉を利用した遠赤外分光装置

一般に grating monochromator に較べて干渉を利用した monochromator がエネルギーの点でかなり有利であることは Jacquinot¹⁵⁾, Greenler¹⁶⁾ 等により理論的に明らかにされているし, 実際の装置に応用しようとする試みもされている¹⁷⁾。

所で普通の分光測定では monochromator の slit から単色光を検知器で受け, その出力を記録しながら波長走査を行う。この際特定の狭い波長巾の光だけがある瞬間に検知器に入射しており, 従つてその波長での測定に分配できる時間は比較的短い。然し Golay の multi-slit の考え¹⁸⁾ によれば, 広い slit を用いここを通る広い波長巾の光の中, 特定の波長の光に入射および射出 slit で特定の変調を与えることが可能で, そのように変調された光だけを選択的に増巾することによつて分解能の低下なしに slit 巾を広げ, より多くのエネルギーを利用できる。又 広い slit の各部分を通過する同じ波長の光は同じ周波数で変調されるが, 他の波長の光は他の周波数で変調されることを利用して, 選択増巾を同時に多数行うことで, 利用されるエネルギーを増すことも可能である。

このように種々の波長の光の混合した光即ち単色光でないものを 1 個の検知器で受け, その出力を適当な方法で選択して単色光に分解できれば, 信号量を増大でき一定時間内で高精度の分光測定が可能となる。

一般的に考えて普通の分光器である波長で 1 回の測定に τ 秒費したとすると, N 個の波長での N 回の測定に $N\tau$ 秒費される。一方 N 個のスペクトル成分全体を N 回測定し, あとで適当に N 個のスペクトル成分に分解できる場合, 分解に要する時間を無視すれば, 在来の方と同じく 1 回に τ 秒, N 回で $N\tau$ 秒費される。あとでスペクトル成分に分解するために予め波長によつて何らかの区別ができるようにする必要があるが, このため各成分は平均して $1/2$ しかエネルギーが有効でないとすると, この方法は在来の方より $\sqrt{N/2}$ だけ $S\cdot N$ 比が良い。

Strong¹²⁾ は Fig. 13 に示したような modulator を用いた遠赤外域分光装置を試作し測定を行つている。modulator は 1 種の laminar grating-interferometer で, 二組の facet 群の相互の間隔 d が時間的に直線的に変化し, 両組の facet からの光束は 2 光束干渉を起す。波長 λ の光は $d=0, \lambda/2, 2\lambda/2, \dots$ のときに殆どすべて 0 次方向に集中し, $d=\lambda/4, 3\lambda/4, 5\lambda/4, \dots$ のときに殆ど 0 次方向に行かず, ± 1 次および高次方向に集中する。即ち光路差が $\lambda/2$ の偶数倍のとき 0 次方向に光が強め合い奇数倍のとき相殺する。slit が 0 次の光だけを通す大きさであれば d が直線的に変化すれば slit を通

15) P. Jacquinot: *J. Opt. Soc. Am.*, **44**, 761 (1954).

16) R. G. Greenler: *ibid.*, **45**, 788 (1955).

17) R. G. Greenler: *ibid.*, **47**, 642 (1957).

18) M. J. E. Golay: *ibid.*, **41**, 468 (1951).

Fig. 13. Interferometric modulator in Ebert mounting

S: Source; M: Ebert mirror; I.M.: Interferometric modulator; C: Crystal; D: Detector.

Fig. 14. Top: Curve ABB'/CC'D. Resultant intensity of two interfering beams as path-difference changes continuously.

Bottom: Far infra-red spectrum of two CsBr crystal faces modified by absorption spectrum of residual water vapor, with calculated water spectrum represented above.

る光はそれぞれの波長に応じた変調を受けることになる。従つて検知器の出力を片方の facet の移動量の函数として記録すると Fig. 14 の上のような函数が得られ、これより Fourier 変換を行つて各単色光に分解し、その強度を求めれば Fig. 14 の下のような普通のスペクトルが得られる。これは上記の原理に基き Gebbie と Vanasse¹⁹⁾が試作した直径 7.5cm, 光路差の最大値 7mm の干渉装置で二枚の CsBr 結晶の反射光の水蒸気による

吸収を示している。又 30 cm の口径の装置で Vanasse は $300\mu\sim 1\text{mm}$ の波長域の太陽からの輻射の測定を行っている²⁰⁾。何れの場合でも interferogram より Fourier 変換するのに I. B. M. の計算機を用いている。

一方 Genzel と Weber は同様な装置で光路差を周期的に直線的に増減する場合の干渉について理論的計算と実験とを行つている¹⁸⁾。この干渉による変調に選択増巾器を併用すれば非常に狭い透過巾の filter として用いられる。然も透過率が極めて高く、高次の光は殆どすべてその次数倍の周波数で変調されるので、数個の選択増巾器を並列に用いれば信号量を増加できる。

光路差の最大値を γ_{max} 。往復運動の周波数を f_0 とすると、

$$\lambda_n = 2\gamma_{\text{max}}/n, \quad n = \text{整数}$$

の関係が成立すれば λ_n の波長の光は nf_0 の周波数で変調され、従つて γ_{max} を直線的に緩かに変化させれば λ_n が変化し波長走査ができる。この方法では nf_0 に同調した増巾器の出力は直ちに λ_n の波長の光の強度を示すから Strong 等の場合と異なり Fourier 変換(面倒な計算)する必要がない。

Genzel 等の装置では facet 群の一方をカムと挺子により振動させ、挺子の支点を移動させて振巾を変化させている。 $f_0=0.5\sim$, $n=25$, 従つて $nf_0=12.5\sim$ に同調した増巾器により Golay cell の出力を増巾している。slit 巾 5 mm, 有効光束の巾 20 cm, f 1:3 の光学系を用いて、Fig. 15 に示す $150\mu\sim 1100\mu$ の波長域での水

Fig. 15. Absorption spectrum of water vapor in wavelength region from 200 to 1100 microns; time constant 16 sec.; recording time 30 min.; resolving power 25; optical path length 7 m; humidity approx. 60%; temperature 20°C

19) H. A. Gebbie and G. A. Vanasse: *Nature*, **178**, 432 (1956).

20) G. A. Vanasse: *Phys. Rev.*, **107**, 1194 (1957).

蒸気の吸収を 30 分で記録している。

この装置では普通の **grating** による場合の高次のスペクトルは非常に少ないが、干渉を利用しているため主極大の左右に副極大が多数生ずるのでスペクトルが複雑化し、弱い吸収の判断が困難になる欠点があると思われる。

6. 結 言

以上述べたように遠赤外域の分光装置の高性能のものは殆ど全て **grating** を用いている。**CsBr**, **CsI**, **KRS-5** などの **prism** を用いた小型のものも外国では用いられているが、我国ではこれらの **prism** 分光器は発達の見込みがあまりないものと思われる。

Reststrahlen による簡単な分光測定装置も存在するが、これではスペクトルの純度や波長等に非常に注意を要する。

波長域が $100\sim 200\mu$ までの測定に対しては上記のような小型のものでも目的によつては可能であるが、 100μ 以上の長波長域で高性能の分光装置は現在の所どうしても大型のものが必要であろう。

固体の研究の場合、大型の試料が一般に得難いことや高分解能があまり必要でないことを考慮すれば、むしろ小型の分光装置が適当と考えられる。固体の研究では試

料を冷却したり 磁場や 偏光を用いたりする点を考えると、分光装置の形態は使用目的に応じて適当に設計されなければならない。

一方新しい形の分光装置として干渉を利用したものが試みられているが、製作精度上 100μ 以下の波長域では不適當であり、又記録結果をスペクトルに変換するために **I. B. M.** の計算機を用いるような方法は我国では不適當と思われる。干渉を利用したものは在来のものに較べて一利一害があると考えられる。

遠赤外域では未知の点が多いため、分光装置の設計は非常に困難であり、今後更に種々の面で発達するものと思われる。

一方 **microwave** の波長域は益々短い方にのびつつあるが、光学的な方法による分光測光では 100μ 以下では大きな困難はない。両者の中間即ち 100μ 以上の領域では位相を考慮した **microwave** の方法と位相を無視した光学的方法のどちらが有利であるかは断定できない（勿論波長域によつて事情が異なる）。然しながら 1mm を少し越えた波長域まで光学的方法による測定が現在可能であるから、この波長域での光学的方法による研究は将来 **microwave** 技術の基礎的な面に重要なことは云うまでもない。

正 誤 [前号 (第 6 巻第 4 号) 表紙目次]

前号 (第 6 巻第 4 号) の「本会記事」及び「会員名簿追加」は編集の都合で掲載を中止しましたので、表紙目次に記載されていますのは誤りです。お詫びして訂正致します。