

## 研究ノート

## 連続掃引型フーリエ変換可視・紫外分光器の製作

今城 尚志, 阿波連裕子, 池川奈穂子,  
今井 美緒, 山北 奈美  
日本女子大学理学部物質生物科学科

(2002年10月15日受理)

## 1. 序 論

フーリエ変換分光法は赤外領域において広く用いられ、赤外吸収スペクトルの測定のはほとんどはフーリエ変換赤外吸収法 (FTIR) を用いて行われている。原理的にはフーリエ変換分光法は赤外領域だけでなく可視・紫外領域にも適用可能であるが、ほとんどの市販の紫外分光器は回折格子型である。これはフーリエ変換分光器の構造が従来広く用いられてきた回折格子型分光器に比べて複雑であり、同じ感度・波数分解能を要求したときフーリエ変換分光器が回折格子型分光器に比べコスト的に不利であるからである。

最近になりフーリエ変換分光器を用いて可視・紫外領域のスペクトルが観測された。吉野ら<sup>1)</sup>は放射光を光源とした真空紫外領域の NO および O<sub>2</sub> の高分解能吸収スペクトルを測定した。この測定において用いられたフーリエ分光器は Thorne *et al.*<sup>2)</sup> により開発された真空紫外領域用のフーリエ変換分光器である。この測定における最短波長は 150 nm であり、これは現時点におけるフーリエ変換分光器を用いて測定された最も短い波長領域のスペクトルである。可視・紫外領域における発光スペクトルの測定は吸収スペクトルに比べ多く報告されている。今城らは紫外領域における  $\text{PN}^+ \text{B}^2\Sigma^+ - \text{X}^2\Sigma^+$  遷移の発光スペクトルを観測し<sup>3)</sup>、また TiCl ラジカルの 420 nm 領域の発光帯を測定してこのバンドを  $^4\Gamma - \text{X}^4\Phi$  と帰属した<sup>4)</sup>。同様の測定が平尾らにより行われ、遷移金属を含む 2 原子ラジカルの発光スペクトルが測定された<sup>5)</sup>。これらの測定に用いられたのは Bruker 社製のフーリエ変換分光器 IFS120HR である。この分光器は赤外領域用であるがオプションとして可視・紫外領域への拡張が可

能であり、ビームスプリッタおよび検出器を交換することにより可視・紫外領域の発光スペクトルを測定することができる。

これまで紹介してきた可視・紫外領域におけるフーリエ変換分光器を用いたスペクトル測定に共通することは、これらの測定がいずれも高分解能で行われたことである。用いられた波数分解能はほぼ  $0.04 \text{ cm}^{-1}$  であり、紫外領域である  $25,000 \text{ cm}^{-1}$  (400 nm) における分解能は  $\frac{25,000}{0.04} = 625,000$  である。フーリエ変換分光器における波数分解能は干渉光学系の最大光路差のみで決まり、波数分解能を  $0.04 \text{ cm}^{-1}$  とするには最大光路差が 25 cm 程度必要である。通常、全長 1 m 程度のフーリエ変換分光器で  $0.04 \text{ cm}^{-1}$  の分解能を達成できる。一方、回折格子型分光器を用いて紫外領域において  $0.04 \text{ cm}^{-1}$  の波数分解能を得るには 6 m 程度の分光器が必要である<sup>6)</sup>。フーリエ変換分光器を用いる利点は少ないスペースで高い分解能を得ることができる点にある。またフーリエ変換分光器では光路差の測定に発振周波数が安定化された He-Ne レーザの干渉波形が用いられるので、測定された波数の精度が高いことも利点として挙げることができる。

フーリエ変換分光器には連続掃引型とステップ掃引型の 2 種類があり、連続掃引型では干渉光学系内の移動鏡が連続的に移動し、ステップ掃引型では測定点間を不連続に移動する。連続掃引型のフーリエ変換分光器は時間的に連続に点灯している光源のスペクトルの測定に適し、ステップ掃引型のフーリエ変換分光器はパルス的に点灯する光源の測定に適している。市販のステップ掃引型フーリエ変換分光器の最大波数分解能は  $0.1 \text{ cm}^{-1}$  であり、連続掃引型では  $0.002 \text{ cm}^{-1}$  である。市販のステップ掃引型の分光器を用いた場合  $0.1 \text{ cm}^{-1}$  より高い分解能で測定することはできず、このような測定には Guelacivili らが用いているような自作の分光器が必要である<sup>7)</sup>。本研究室

Contribution No.: CB 02-1

では岡山大学理学部の川口研究室と共同で、連続掃引型フーリエ変換分光器を用いて繰り返し周波数が10~100 Hzのパルス光源を測定する方法の開発を行っている。これまで10~100 Hzの繰り返し周波数のパルス光源を連続掃引型フーリエ変換分光器で測定することは困難であるとされてきたが、現在開発中である「分割サンプリング法」を用いればパルス発光を波数分解能が高い連続掃引型フーリエ変換分光器で測定することが可能になると考えられる。今回はこの研究に関連して連続掃引型可視・紫外フーリエ変換分光器を製作したので報告する。

## 2. 光学系

今回用いた光学系はマイケルソン型干渉光学系である。光学系の上面図を図1に示した。

主要な部品は、光源が入射するアパーチャ、集光された光を平行にするためのコリメート鏡、ビームスプリッタ、固定/移動鏡、光学移動ステージ、光学フィルターチェンジャー、He-Ne レーザ、光検出器などである。これらを順に説明する。

**入射アパーチャ** 用いる波数分解能に応じて異なる入射孔のサイズが必要となるので、クリックストップ式の可変ピンホールホルダー（駿河精機 F70）を購入した。最小径は0.2 mmであり最大径が6 mmである。

**コリメート鏡** 曲率半径300 mmの球面鏡を用いて入射光を平行光にした。光軸の調整のために球面鏡の前後に2枚の平面鏡を配した。

**ビームスプリッタ** 可視領域用のプレートハーフミラー（Σ光機、φ60、厚さ6 mm）と補償板（両面ARコート・パイレックス板、厚さ6 mm）を重ねて可視領域用ビームスプリッタとした。紫外領域用も同様な組み合わせで製作予定である。

**固定/移動鏡** 鏡の取り付け誤差を補償するために中空

リトロリフレクター（エドモンドオプティクス、有効径63.5 mm、偏角精度1秒）を用いた。

**光学移動ステージ** 移動鏡を連続的に動かすために直動ステージ（駿河精機、K122-300）を購入した。移動距離は300 mmであり、最大光路差が600 mmとなるので最大波数分解能は $0.02 \text{ cm}^{-1}$ である。直動ステージはパルスモータ駆動であるが、振動が大きいので直流モータに置き換えた。直流モータとの接続には真空排気用のゴム管を用いた。用いた直流モータはツカサ電機製TG-35A-B031（6V駆動）であり、ギヤボックスで1/36に減速して用いた。モータの回転数は直流電圧を調整することで変化させた。現時点ではモータの回転数を一定にする制御は行っていないが、今後必要になると考えられる。移動鏡のホームポジションを決めるためフォトインタラプタを移動ステージのビームスプリッタ側に設置した。

**光学フィルターチェンジャー** フーリエ変換分光器の感度を上げるために光学フィルターを用いるので、これを複数取り付けて必要なものを選択することが可能なフィルターチェンジャー（Σ光機、NDWH-15SR0）を購入した。400~700 nmの範囲を7枚の光学干渉フィルターでカバーする広帯域干渉フィルターセットをエドモンドオプティクスより購入し用いた。より狭い範囲を測定する必要が生じたときには、狭帯域光学バンドパスフィルター（FWHM 10 nm）を購入する予定である。

**He-Ne レーザ** 光路差を精度よく測定するためにHe-Ne レーザ（Coherent Model 200）を用いた。このレーザは縦モードシングルであり、発振周波数が安定化されている。

**光検出器** 可視・紫外光の検出には光電子増倍管を用いた。He-Ne レーザの検出は2ヶ所で行い（Laser AとLaser B）、検出にはSiダイオードを用いた。

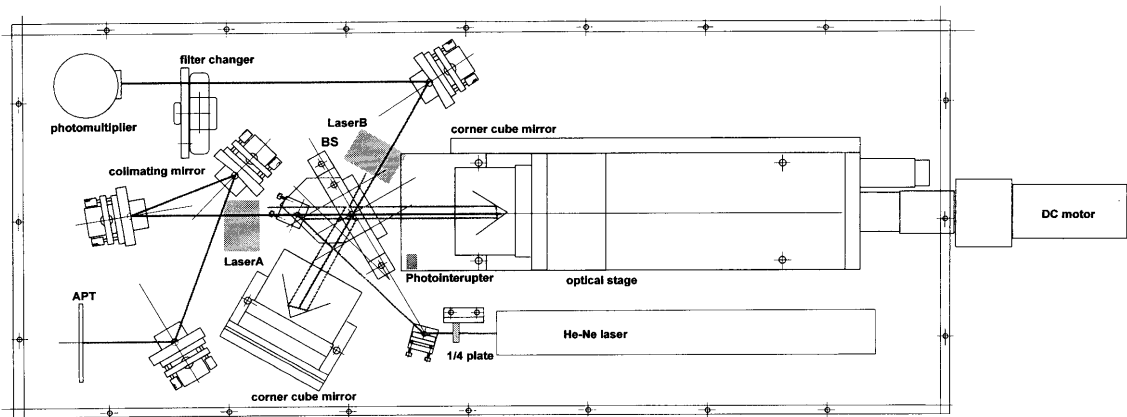


図1

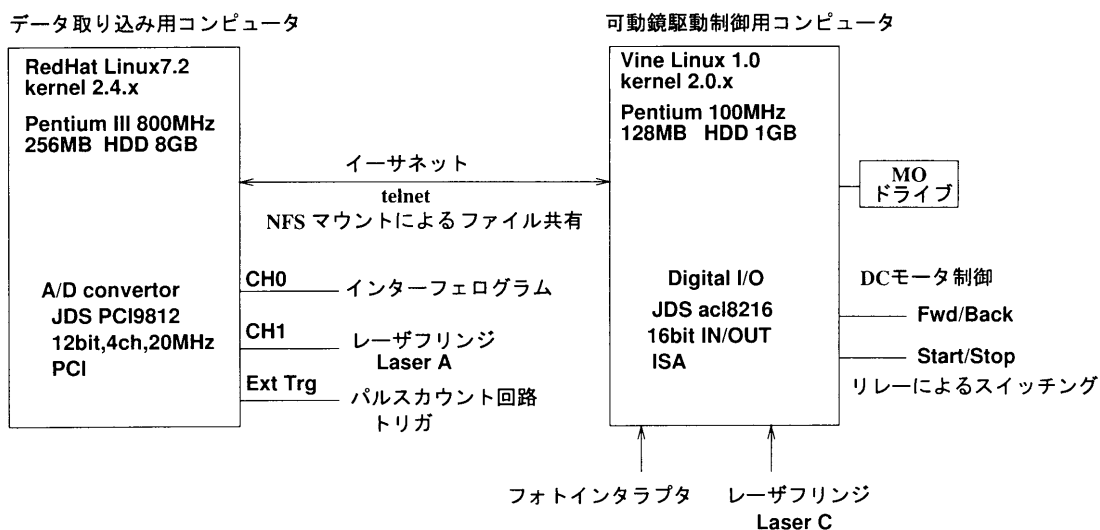


図 2

### 3. データ処理システム

#### 3-1. 概略

干渉信号の取り込みおよび移動鏡の制御を行うためにデータ処理システムを製作した。概略を図 2 に示す。

データ処理システムは 2 台のコンピュータからなる。1 台はデータ取り込み用コンピュータ (Pentium III 800 MHz, 256MB RAM, 8GB HDD) であり、もう 1 台は移動鏡の制御を行うコンピュータ (Pentium 100MHz, 128MB RAM, 1 GB HDD) である。それぞれのコンピュータの OS は RedHat Linux 7.2 (kernel 2.4.x) および Vine Linux 1.0 (kernel 2.0.x) である。これらのコンピュータはイーサネットで接続され、telnet および NFS マウントを用いたファイル共有により通信を行っている。移動鏡制御用のコンピュータはディスプレイを持たず、telnet を用いてデータ取り込み用コンピュータからプログラムの開発および実行を行った。以下にデータ取り込み用コンピュータおよび移動鏡制御用コンピュータについてそれぞれ説明する。

#### 3-2. データ取り込み用コンピュータ

干渉信号をデジタル化してコンピュータに取り込むため A/D コンバータカード (PCI9812, JDS, 12bit 4CH 20MHz PCI) を用いた。メーカーが提供したデバイスドライバを用いてデータ取り込みのプログラムを C 言語を用いて開発した。A/D コンバータカードは 12bit であり、通常のフーリエ変換器と比較して分解能が不足しているが、2 チャンネルを同時に読み込み一方のチャンネルをアナログ増幅器で 20 倍にすることで 16 ビット相当の分解能を得る予定である。現在は 12bit の分解能で測定を行っている。A/D コンバータの CH0 に光電子増

倍管からの干渉信号を入力し、CH1 には He-Ne レーザの干渉信号 (Laser A) を入力した。サンプリングクロックにはカード上のクロック源を用いた。サンプリング開始の信号にはパルスカウン回路 (後述) からのトリガ信号を用いた。取り込まれた干渉信号をフーリエ変換するプログラムおよび計算されたスペクトルを画面に表示するプログラムを C 言語を用いて作成した。画面への画像表示とユーザーインターフェイスには GTK+/GDK を用いた。

#### 3-3. 移動鏡制御用コンピュータ

移動鏡の進行/停止および前進/後進をリレーを用いて制御した。リレーを TTL レベルで制御し制御信号を多目的カード (JDS acl8216 ISA) の 16bit Digital I/O ポートから出力した。I/O カードを Linux で使用可能とするためデバイスドライバを自作した。また I/O カードにフォトインタラプタからの TTL 信号およびパルスカウン回路からの He-Ne レーザのフリンジに同期した TTL パルスを入力した。移動鏡の制御プログラムを C 言語を用いて開発し、Digital I/O 出力を制御することにより移動鏡の後進 (光路差が増大する方向) を開始させ、He-Ne レーザのフリンジに同期したパルスを実行することにより移動距離を制御し、指定の距離を移動したら逆転前進しフォトインタラプタの光が遮られる場所で停止する動作を可能とした。

### 4. パルスカウン法を用いた光路差測定

#### 4-1. 概略

フーリエ変換分光器では光路差を正確に測定することが不可欠である。He-Ne レーザの干渉波形はレーザの発振波長を 1 周期とした振動波形となるので、これを用い

て光路差を正確に測定することができる。光路差を正確に測定するためには移動鏡の位置を He-Ne レーザの波長程度の精度で知る必要があり、これには通常パルスカウント法が用いられる<sup>8)</sup>。本研究におけるパルスカウント法の実装を以下に示す。

#### 4-2. He-Ne レーザの検出およびデジタル化

He-Ne レーザの干渉波形の検出およびデジタル化にあたり、直流成分の除去およびデジタル化におけるチャタリングの防止が必要である。He-Ne レーザの干渉波形から直流成分を除くには電氣的な高域通過フィルターを使えばよさそうであるが、実際には移動鏡が移動方向を変

えるときに光路差の測定に誤差を生じることが製作過程で見出された。そのため高域通過フィルターを用いずオペアンプを用いた引き算回路により干渉信号から干渉信号の直流平均電圧を差し引くことで直流成分の除去を行った。交流化された干渉信号をゼロクロスコンパレータにより TTL レベルに変換できるが、このとき 0V 付近の雑音によるチャタリングが起こるのでこれを防ぐため、ヒステリシスを持たせたアナログコンパレータ<sup>9)</sup>を用いた。回路図(図3)を以下に示す。

#### 4-3. パルスカウント法

パルスカウント法は移動鏡を後進および前進させると

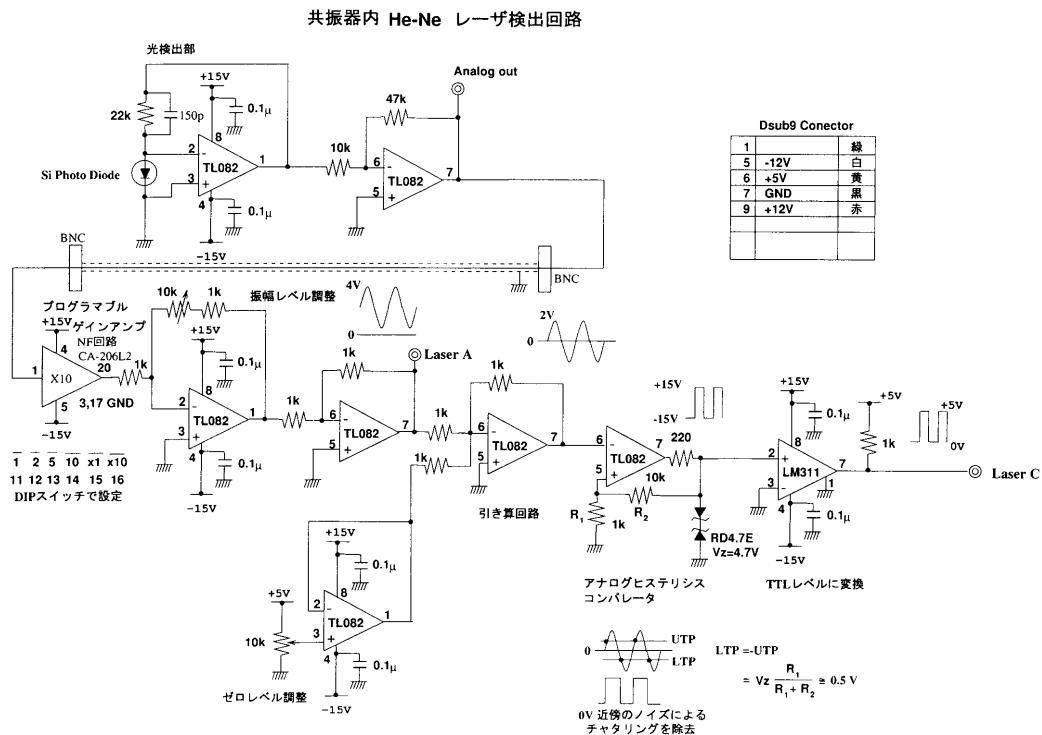


図 3

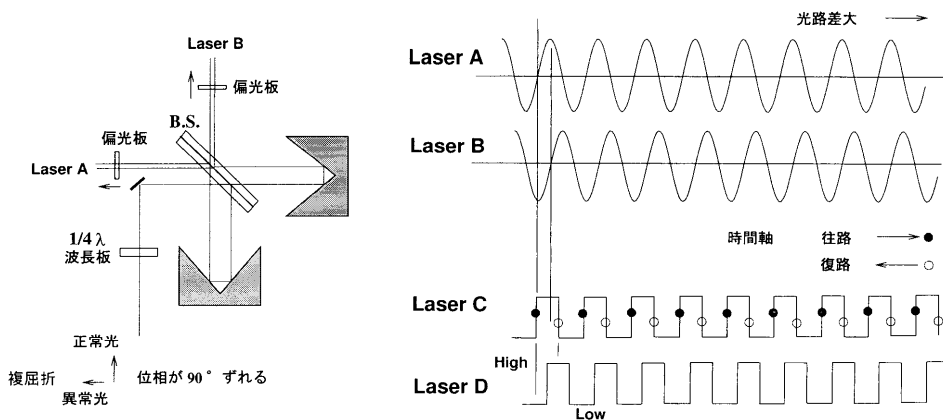


図 4

き、He-Ne レーザの干渉波形より発生させたパルスをカウントすることにより、移動鏡の位置を He-Ne レーザの波長の精度で測定する方法である。これを実現するには移動鏡の後進/前進をリアルタイムに電気信号として知る必要がある。これは 1/4 入波長板と 2 個のレーザ光検出器を用いて実現できる。1/4 入波長板は複屈折の光学複素子であり、直線偏光したレーザが入射すると入射光と同じ偏光面および位相を持つ光（正常光）と偏光面が 90° 回転し位相が 90° ずれた光（異常光）が出射される。これらのレーザ光は干渉光学系内でそれぞれ干渉をおこし検出器で検出される。検出器の前に偏光板を置き正常光と異常光をそれぞれ検出すれば位相が 90° ずれた干渉

信号が観測される。これらを Laser A と Laser B と呼ぶことにする（図 4）。

Laser A と Laser B をデジタル信号としたものをそれぞれ Laser C および Laser D と呼ぶことにすれば往路（後進、光路差が増大）では Laser D は Laser C に比べて位相が 90° 遅れ、復路（前進、光路差が減少）では位相が 90° 進むことになる。位相差をリアルタイムで TTL レベルの信号に変換できれば移動鏡の前進/後進を知ることができる。本研究では D-フリップフロップを用いて位相差を TTL レベルの信号に変換した。実際に製作したパルスカウント回路では Laser C の立ち上りと立ち下りをカウントした（図 5）。

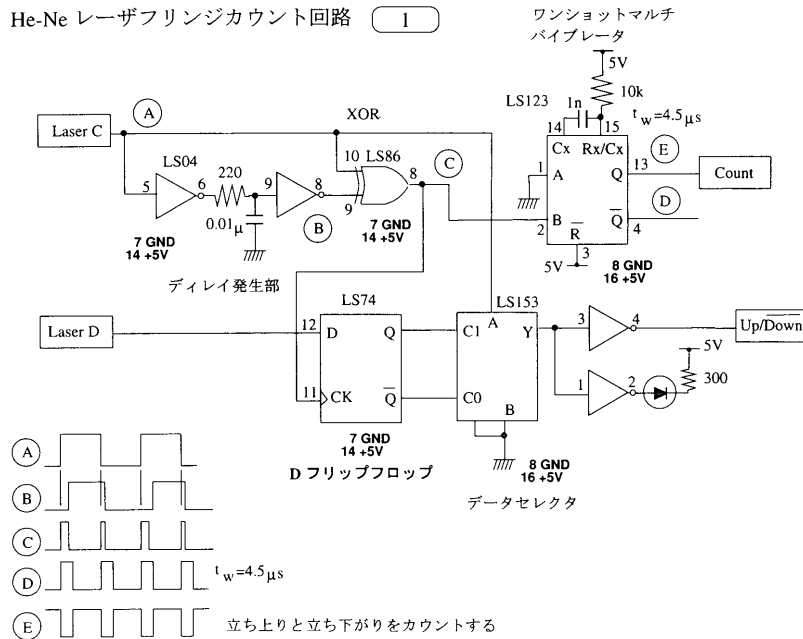
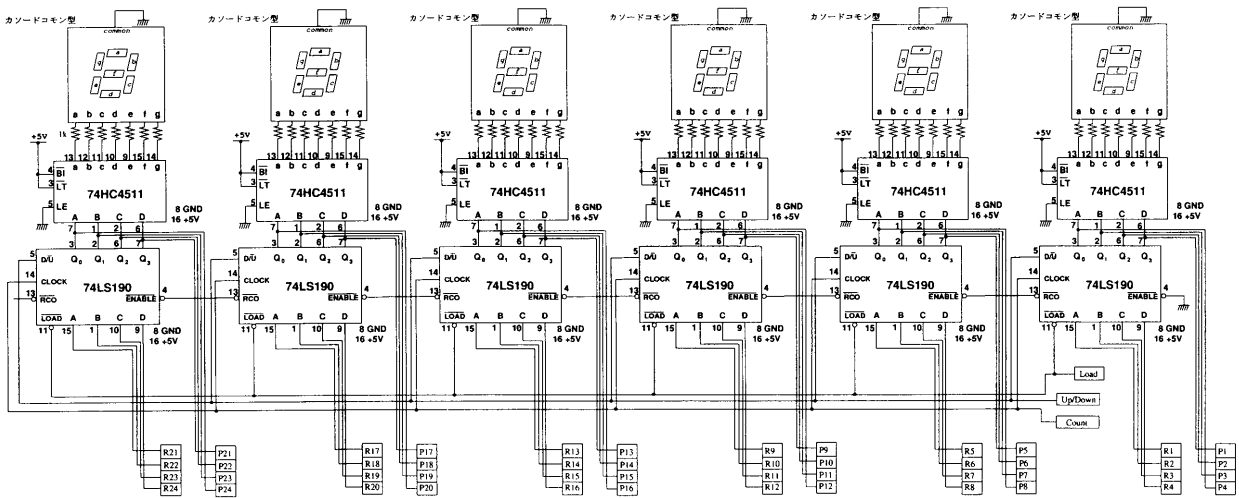


図 5



He-Ne レーザフリンジカウント回路 ①

図 6

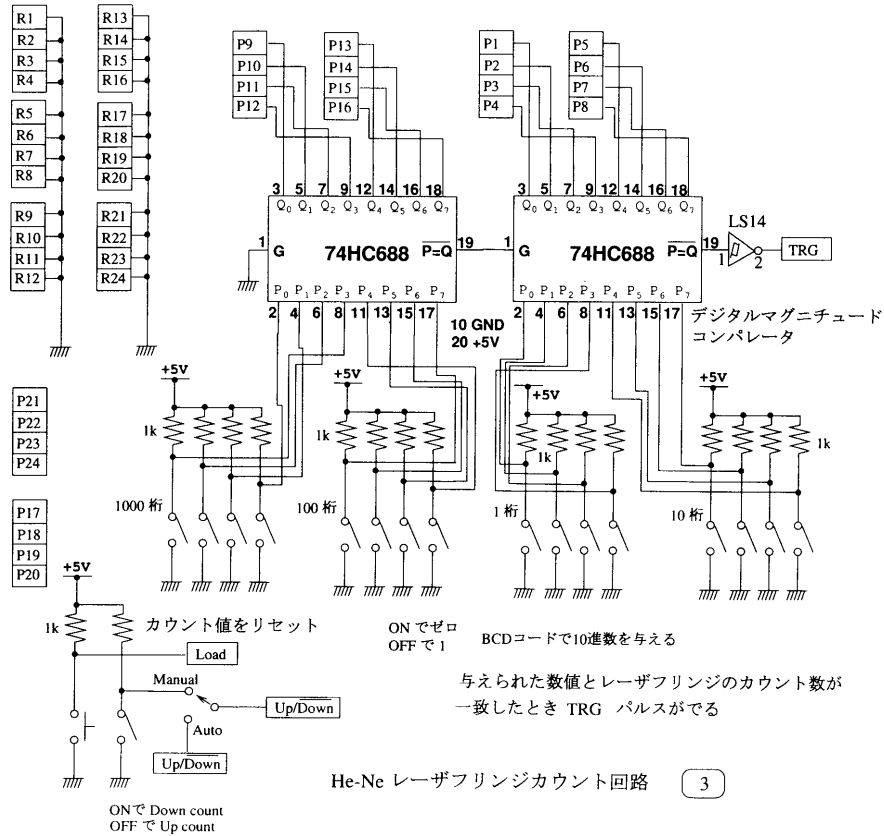


図 7

回路図に示された Up/Down 信号が前進/後進の状態を表すのでこれを 10 進アップダウンカウンタに入力し Count 信号 (Laser C の 2 倍の周波数) をカウントすれば移動鏡の位置をカウント数として記録することができる。移動鏡の位置を測定者が見ることができるよう記録されたカウント数を表示する回路を製作した。これを図 6 に示す。

片側インターフェログラムを測定する場合、干渉信号の測定を光路差がゼロの位置に現れるセンターバースト信号よりも光路差が小さい領域から始める必要がある。測定は A/D 変換を開始するタイミングを ExtTrg 信号として A/D 変換器に通知することにより開始される。測定開始点は測定者が与えるべきものであり、本研究ではディップスイッチにより 2 進 10 進数 (BCD コード) で与えられる。与えられた数値と移動鏡の場所を示すカウント値が一致したときパルスが発生する回路をデジタルマグニチュードコンパレータを用いて製作し、これを A/D 変換器の ExtTrg パルスとした (図 7)。

### 5. インターフェログラムおよびスペクトル

本装置により測定したタングステンランプおよび He-Ne レーザのインターフェログラムを図 8 に示す。

この測定結果は 1 回の掃引により得られたものであり、

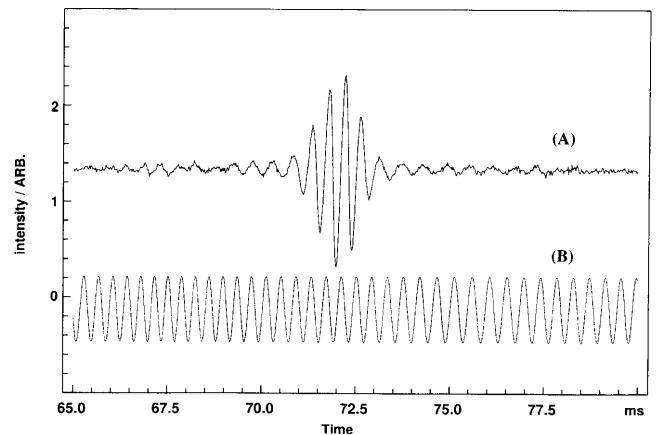


図 8

(A) タングステンランプ (B) He-Ne レーザ

タングステンランプおよび He-Ne レーザともに良好な S/N が得られた。図 8 では横軸が時間軸であり、現時点では掃引速度の安定化を行っていないので He-Ne レーザのフリンジの周波数が 30% 程度変動している。得られたインターフェログラムをフーリエ変換しスペクトルを得るには横軸を光路差に変換する必要がある。通常は He-Ne レーザがゼロを横切るのに同期したパルスを生成し、これを倍周/分周したパルス列をトリガとして A/D

変換を行う。これによりサンプリングされたデータの横軸は He-Ne レーザの波長を基準とした光路差に変換される。本装置では上述の方法をとらず、光路差への変換をソフトウェアを用いて行った。A/D 変換を A/D 変換カードの内部クロックを用いて行い、得られた He-Ne レーザの干渉波形の 1 波長の周期を測定した。測定された周期を 8 等分し、それに対応したデータを選びだし He-Ne レーザの干渉信号に同期したパルスの 8 倍の周波数でサンプリングをしたと同等の信号に変換した。この方法により横軸を光路差に変換した結果を図 9 に示す。

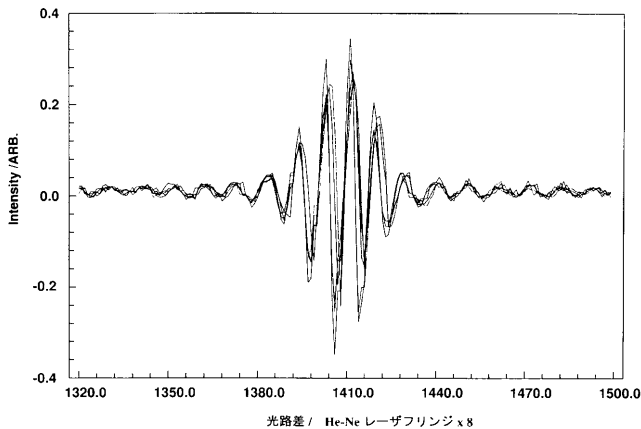


図 9

ここでは 5 回の測定の結果を重ねて示した。センターバーストの位置がすべての測定において再現されており、フリンジカウント法による光路差測定がうまく働いていることがわかる。異なる掃引における再現性が確認できたので、これらの測定データを積算した。その結果を図 10 に示す。

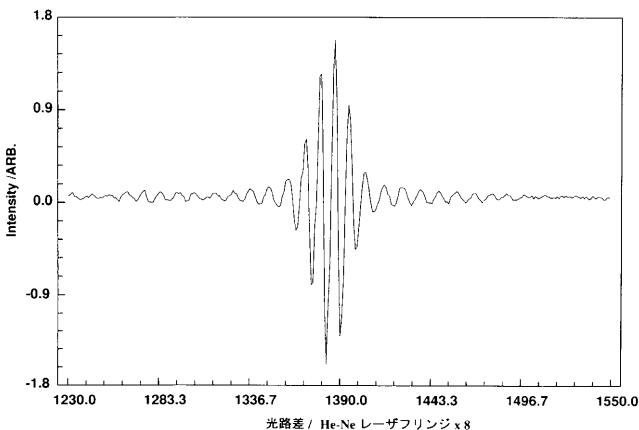


図 10

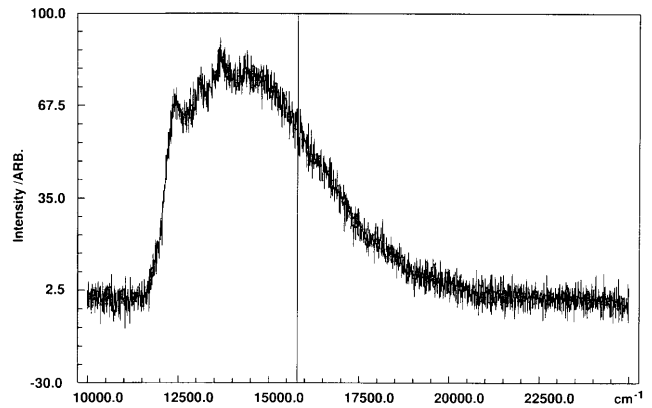


図 11

積算の結果 S/N が向上したインターフェログラムが得られた。これをフーリエ変換することによりスペクトルを得た。位相補正にはメルツ法を用いた (図 11)<sup>10)</sup>。

現時点ではスペクトルの S/N およびスペクトル分解能が十分ではないので、現在それらを向上させるため光学系の調整を行っている。

光源にタングステンランプを今回用いたが、これ以外に直流放電管およびレーザ蒸発法を用いた発光源の製作が進行中である。直流放電管によりラジカル種の発光スペクトルの測定が可能となり、レーザ蒸発法を用いた発光源と序論で述べた分割サンプリング法を用いれば、レーザ蒸発が起こるとき生成するプラズマからの発光を測定することが可能となることが期待される。

#### 文 献

- 1) 吉野: 分光研究. **50**(3), 110-115 (2001)
- 2) A.P. Thorne, C.J. Harris, I.W. Jounes, R.C.M. Learner and G. Cox: *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **20**, 54-60 (1987)
- 3) T. Imajo, K. Tokieda, Y. Nakashima, K. Tanaka, and T. Tanaka: *J. Mol. Spectrosc.* **204**, 21-25 (2000)
- 4) T. Imajo, Dongbing Wang, K. Tanaka, and T. Tanaka: *J. Mol. Spectrosc.* **203**, 216-227 (2000)
- 5) T. Hirao, P.F. Bernath, C.E. Fellows, R.F. Gutierrez and M. Vervloet: *J. Mol. Spectrosc.* **212**, 53-56 (2002)
- 6) K. Yoshino, J.R. Esmond, A.S.-C. Cheung, D.E. Freeman and W.H. Parkinson: *Plane. Space Sci.* **40**, 185 (1992)
- 7) A. Benidar, G. Guelachvili, P.A. Martin: *Chem. Phys. Lett.* **177**, 563-567 (1991)
- 8) 田隅, 古川, 浜田: 実験化学講座 6 分光. I, p190 丸善 (1991)
- 9) 岡村: “OP アンプ回路の設計”, p207 CQ 出版 (1981)
- 10) P.R. Griffiths and J.A. de Haseth: “Fourier transform Infrared Spectrometry”, p109 John Wiley (1986)

# Making of Continuously Scanning Fourier Transform Spectrometer for VIS/UV Region

Takashi Imajo, Yuko Aharen, Naoko Ikegawa, Mio Imai and Nami Yamakita  
Department of Chemical and Biological Sciences, Faculty of Science, Japan Women's University

(Received October 15, 2002)

**Abstract:** Continuously scanning Fourier transform spectrometer was made for visible and ultra-violet region. Pulse counting method was used to measure optical path differences in the interferometric measurement. Interferogram of a tungsten lamp and He-Ne laser were measured and spectrum of the lamp was obtained.