

リアルタイム フーリエ変換遠赤外分光装置

Real-Time Fourier Transform Spectrometer in Far Infrared Region

070形日立遠赤外干渉分光装置は、リアルタイム方式の専用フーリエ変換装置をもつ波長域25~1,000 μm の、高分解、若しくは短時間測定が可能な分光システムである。光源エネルギーの極めて微弱な遠赤外領域を、従来の分散形分光装置で行なうと、1試料数時間の測定も珍しくなかったが、この装置の使用により、常時スペクトルをモニタしながら、約1けた速い速度で測定可能になった。

リアルタイム方式はその実現のために、多くの新しい装置要素をくふうし採用されたが、その結果、化学的測定を含めて実用性の高い装置と言える。

井上 克* Masaru Inoue
石川 信** Makoto Ishikawa
桑名 勉** Tsutomu Kuwana

1 緒 言

フーリエ分光法⁽¹⁾⁽²⁾は従来の分散形分光法とは異なり、スペクトルの分離をフーリエ変換と呼ばれる数値処理によって行なうもので、その原理は既に18世紀末、マイケルソンにより発明されていたが、本格的な実用化には電子計算機の実現を待たねばならなかった。近年華々しく登場してきた小形電子計算機の有用な使途として、フーリエ分光法は種々の波長域でのシステム化が行なわれているが、その本質的長所は、光エネルギーの利用効率⁽³⁾の高い点にあり、光源強度が微弱な天体分光⁽⁴⁾とか、発光分光、ここで述べようとする遠赤外分光⁽⁵⁾に最も適しており、現にこれらの領域では分散形分光法はその座を譲りつつある。光学装置に大きな影響を及ぼす部品に検知器があるが、遠赤外全域で使用する高感度な検知器は、ゴーレイセルか極低温ボロメータであり、両者とも熱的検知器であるため周波数応答性が低く、測定時間の短縮にもおのずから限界がある。

リアルタイム フーリエ分光法⁽⁶⁾⁽⁷⁾は、このような信号系に対して最も効率良く、スペクトルを測定者に提供するものであ

り、わずかな記憶容量の専用機で、記憶容量の大きな汎用電子計算機を用いた高速フーリエ変換(FFT)方式に劣らない。測定途中であってもスペクトル全域が常に監視できることは、分散形分光装置にない新しい機能⁽⁸⁾、すなわち、分散素子の代わりに干渉計を用いたことにより可能であり、でき得るならばフーリエ分光装置はすべて、リアルタイム方式が望ましいと考える。

この論文ではリアルタイム方式を達成させるために開発した装置の内容を中心に、二、三の測定例を含めて説明する。

2 フーリエ分光法

2.1 測定原理

フーリエ分光法は、マイケルソン干渉計などの二光束干渉計を走査して干渉信号を取り出し、これを電子計算機でフーリエ変換して分光スペクトルを得るものである。

図1は、070形日立遠赤外干渉分光装置の光学系を示すものであるが、マイケルソン干渉計は、ビームスプリッタ(BS)、

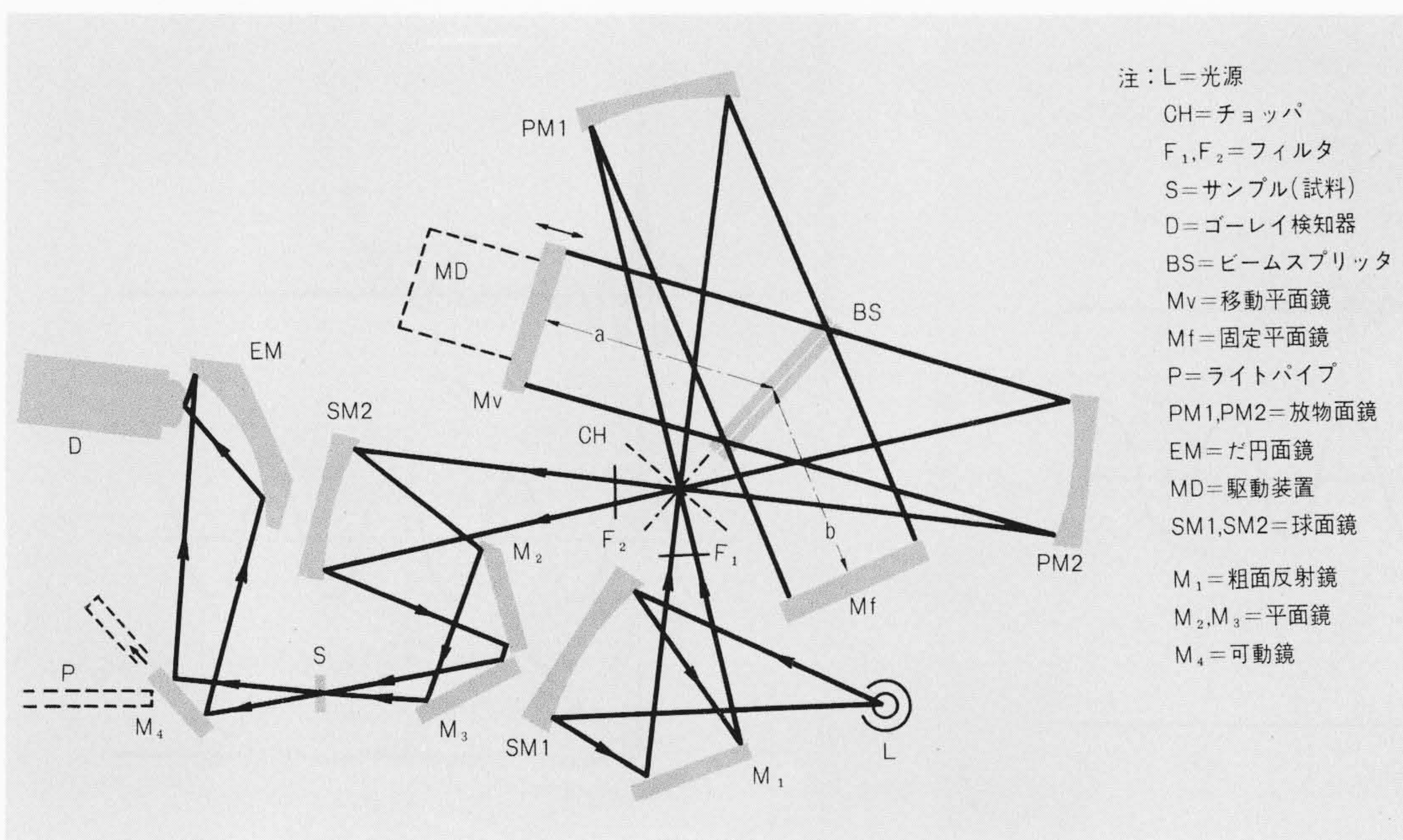


図1 光学系統図 矢印の光線は、バイアス光の進路を示す。

*日立製作所那珂工場 工学博士

**日立製作所那珂工場

固定平面鏡(Mf), 移動平面鏡(Mv)とから成っている。光学フィルタF₁により短波長光をカットされた光は, 平行光束となって2枚の平面鏡に垂直入射し, Mvの移動により2光束a, b間の光路差が変化する。BSでいっしょになった光束は試料(S)を通してゴレー検知器(D)に入射するが, このとき光路差xと入射光の波長の比によって定まる周期的な強度変調を受けた干渉信号を発生させる。波長の逆数である波数νを用いて, 干渉計がゼロ光路差のとき検知器に入射するスペクトルをS(ν)とすると, 干渉信号から直流成分を除いた, いわゆる干渉図形F(x)は, 光路差xの関数で次式で表わされる。

$$F(x) = \int_{-\infty}^{\infty} Sp(\nu) \cos 2\pi \nu x d\nu \cdots \cdots (1)$$

ここで, $Sp(\nu) = \frac{1}{2} [S(\nu) + S(-\nu)]$

Sp(ν)は数学上の便宜のため, 負波数領域のスペクトルを仮定した対スペクトルである。(1)式のF(x)は関数Sp(ν)のフーリエ余弦変換となっており, 干渉計の走査に従って変わる光路差xに対する値は, 自動的に得られるのであるから, これをフーリエ逆変換すればスペクトルが復元することになる。

$$S(\nu) = \int_0^D Fa(x) \cos 2\pi \nu x dx \cdots \cdots (2)$$

ここで, $Fa(x) = F(x) A(x)$

実際には(2)式のように, 最大光路差Dが有限であること, 干渉図形F(x)が偶関数であることから, 片側有限積分となる。信号下F(x)に乗ぜられる関数A(x)は, アポダイゼーション関数と呼ばれ, 有限フーリエ変換時に発生する疑似振動を, 抑制するために用いられる減小関数である。

2.2 リアルタイム方式フーリエ分光法

フーリエ変換は精度の点から, デジタル的に行なわれ, (2)式は総和の形で計算される。

$$S(m) = \sum_{n=1}^{N/D\Delta x} Fa(n) \cos \frac{2\pi nm}{K} + \frac{1}{2} Fa(0) \cdots \cdots (3)$$

ここで, $S(m) = S' (m\Delta\nu)$, $Fa(n) = F(n\Delta x) A(n\Delta x)$, $K = (\Delta x \Delta\nu)^{-1}$

定数Kは量子化の細かさを示す量で, 三角関数1周期の最大分割数に一致する。従来の直接フーリエ変換は, (3)式のとおり

りデータ群Fa(n)をすべて(N+1個)用いて, S(m)の1点を計算して行くもので, その様子は図2に示される。

一方, リアルタイム方式は, 1個の干渉図形のサンプル値を用いて, 測定領域のスペクトル要素を並列的に計算するものである。(3)式を個々のスペクトル要素につき書き換えると, 光路差 $x_n = n\Delta x$ に対する途中のスペクトルG(m)_nは,

$$\left. \begin{aligned} G(0)_n &= \frac{1}{2} Fa(0) + Fa(1) + \cdots \\ &+ Fa(n) = G(0)_{n-1} + Fa(n) \\ G(1)_n &= G(1)_{n-1} + Fa(n) \cos (2\pi n/K) \\ G(m)_n &= G(m)_{n-1} + Fa(n) \cos (2\pi mn/K) \\ G(M)_n &= G(M)_{n-1} + Fa(n) \cos (2\pi Mn/K) \end{aligned} \right\} \cdots \cdots (4)$$

この様子を示したのが図3である。干渉図形の1点Fa(x_n)が与えられると, 光路差x_nに対応する余弦関数cos 2πx_nνとの積を求め, 各波数ごとにそれまで計算されたG(m)_{n-1}の値に加える。このため, M+1個のスペクトル要素を格納するメモリが必要であるが, 直接方式のように干渉図形を記憶する必要はなく, 走査途中のスペクトルを常時知ることができる。

2.3 リアルタイム方式の特長

リアルタイム方式の特長をまとめると,

- (1) 測定の初期に, スペクトル全域をモニタできるので, 試料, 測定条件の適否を知ることができる。
- (2) スペクトルを見ながら, 測定を途中で打ち切ることができる。
- (3) 遠赤外分光測定のように, 測定に長時間を要する場合は, 事実上フーリエ変換時間は不要である。
- (4) スペクトルが記憶されているので, 微分スペクトルなど種々のデータ処理を容易に行なうことができる。

3 遠赤外干渉計

3.1 光学系-光バイアス方式

この装置の光学系は, 図1に示すとおりである。光源及びフィルタ部, マイケルソン干渉計と走査部, 試料部及び検知器とから成っており, 光学系全体は水蒸気による光の吸収を除

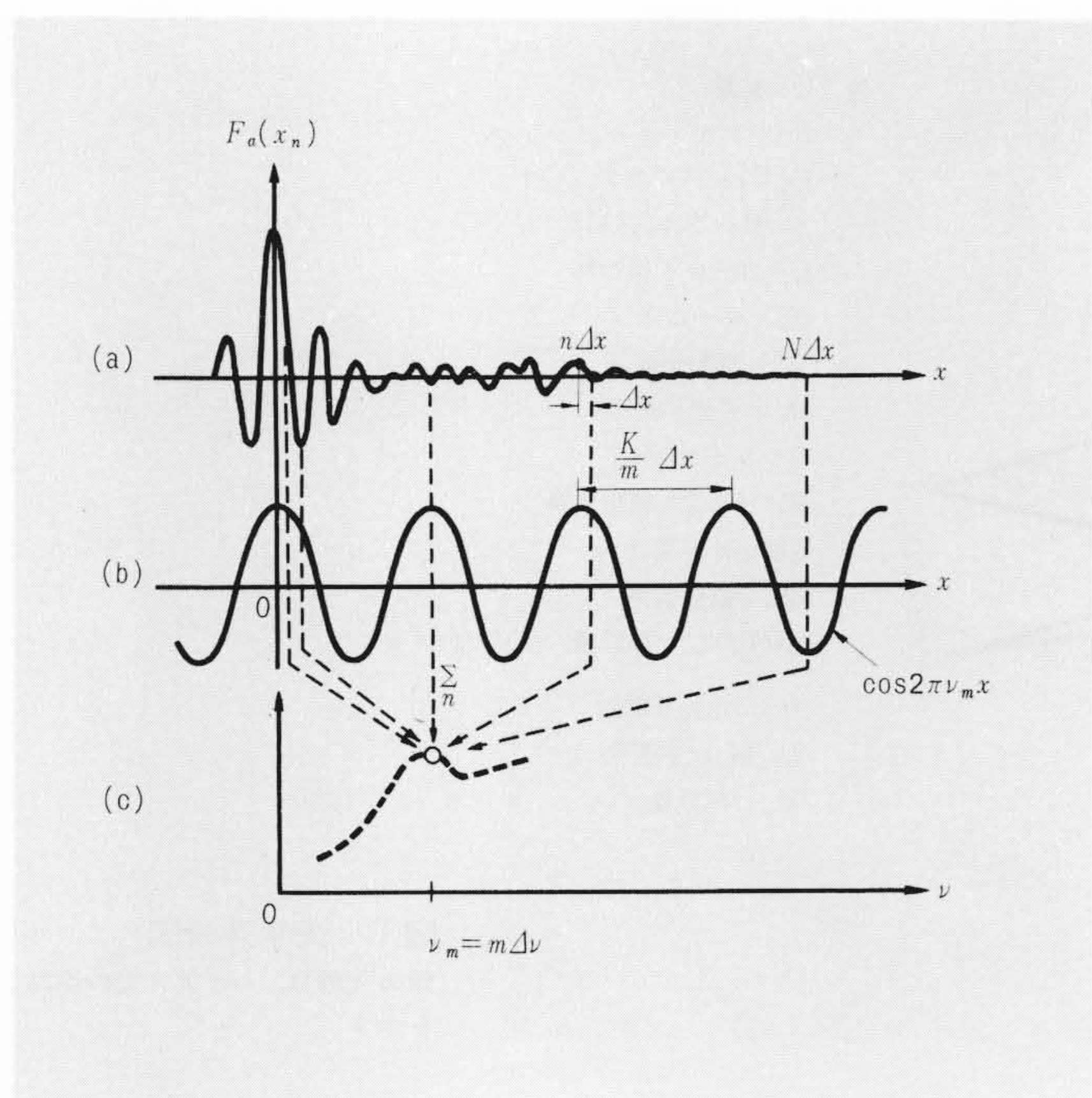


図2 直接フーリエ変換方式 データ群[Fa(x_n)]より, スペクトル点S(ν_m)を計算する。

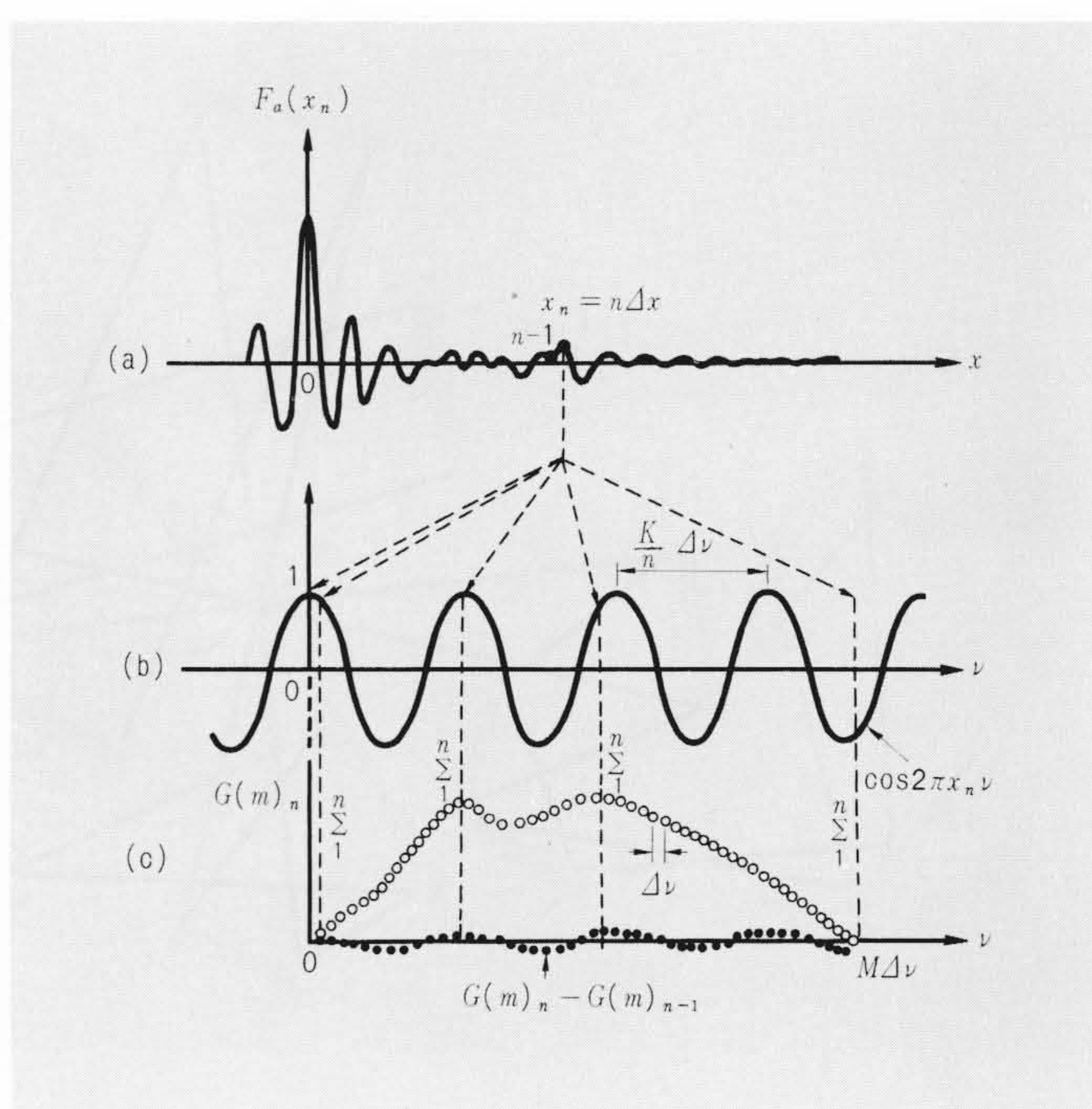


図3 リアルタイム方式 データ点Fa(x_n)より, スペクトル変化群[G(m)_n - G(m)_{n-1}]を計算し, 既知の途中スペクトル群[G(m)_{n-1}]に加える。

くため、真空タンク内に収納されている。

光バイアス方式は、干渉信号に含まれる直流成分を、光学的に除去する一種の2光束測光系で、光源に起因する雑音や検知器などの感度変化に対して、一次の補償を行なうことができる。図1チョッパ(CH)は約13Hzで干渉計に向かう光束を断続するCHで主光束がしゃ断される期間CH面で一部分を反射して、干渉光と非干渉光(矢印)を交互に検知させている。光バイアス法は、リアルタイム方式では処理にくい直流レベルの変動を、小さくする目的で使用されたが、干渉図形のS/N比の向上にも効果がある。

検知器(D)はゴーレイセルを使用しているが、可動鏡(M₄)を外して光束をライトパイプ(P)に取り出し、外部の極低温ボロメータに導入することもできる。試料部には種々の付属測定装置が装着可能で、例えば反射測定付属装置と、ワイヤグリッド偏光装置を同時に装着できる。

3.2 信号系-アポダイゼーション回路

図4はこの装置の全体図で、右のタンク下部左側より干渉計操作パネル、アナログパネル、デジタルパネル、電源パネルがあり、信号系は中央の2個のユニットに含まれる。

2.1で述べたアポダイゼーション関数を、干渉図形に乗るのがアポダイゼーション回路で、デジタルユニットに含まれる。リアルタイム方式では、干渉図形を得つつ、アポダイゼーションを行なわねばならない。測定条件に応じて最大光路差も多様であるし、関数の切り換えも迅速に行なう必要がある。そのためデジタル設定方式とし、読み出し専用メモリ(ROM)に10本の折線で近似した関数を3種格納している。

(2)式から分かるように、フーリエ余弦変換は、正確にゼロ光路差から開始されねばならない。特にリアルタイム方式では、干渉図形をいったん記憶して後から処理するわけにはいかない。そのため、干渉信号の最大値をアナログ的に検出し、その時点からフーリエ変換を開始する方法を開発したが、干渉図形振幅の大小により、検出位置が変化するのを防ぐためのくふうが必要である。

最終的に干渉図形は、純2進並列デジタル信号として、専用フーリエ変換装置に供給されるが、A-D変換には雑音

除去効果の高い、積分方式を用いた。

4 専用フーリエ変換装置

専用リアルタイム方式フーリエ変換装置は、A-1600B形日立信号平均化分析装置と、フーリエユニットを組み合わせて機能する。

4.1 A-1600B形日立シグナル平均化分析装置

この装置は高分解サンプリングが可能な16ビット1,600点の記憶チャンネル数を持ち、微分、積分、スムージングメモリグループ間の加減演算などのデータ処理機能をもっている。使用目的に応じたプラグインユニットを用ることにより、信号平均化、マルチスケラ、フーリエ変換などが行なわれ、それらの結果を内蔵のブラウン管(CRT)に表示することができる。図5は専用フーリエ変換装置の正面図を示すもので、下部がフーリエユニットである。

4.2 リアルタイム方式フーリエ変換回路

図6を用いて説明すると、上部鎖線内がフーリエユニット(FU)で、下部鎖線内がA-1600B形日立分析装置の本体である。干渉計デジタルユニットからのデジタルデータ $F(n)$ と、演算指令の Δx パルスがフーリエユニットに与えられると、まず N カウンタの内容に1が加えられ、 K レジスタがゼロにリセットされ、 F レジスタには干渉図形データが保持される。一方、コントロールパルス発生回路をトリガして、 L 、 M 及び S パルス列を発生する。いま、 m 個目の M パルスが生じたとすると、加算器(1)は m 回の加算を行なっており、 K レジスタの内容は $n \times m$ となる。 K レジスタの最大値は、三角関数発生器の1周期分割数に一致しており、 n 、 m の値は360度以内の角度に相当することになる。



図4 リアルタイムフーリエ変換遠赤外分光装置 左よりペンレコーダ、専用フーリエ変換装置及び干渉計本体から成る(大きさは図5を参照)。

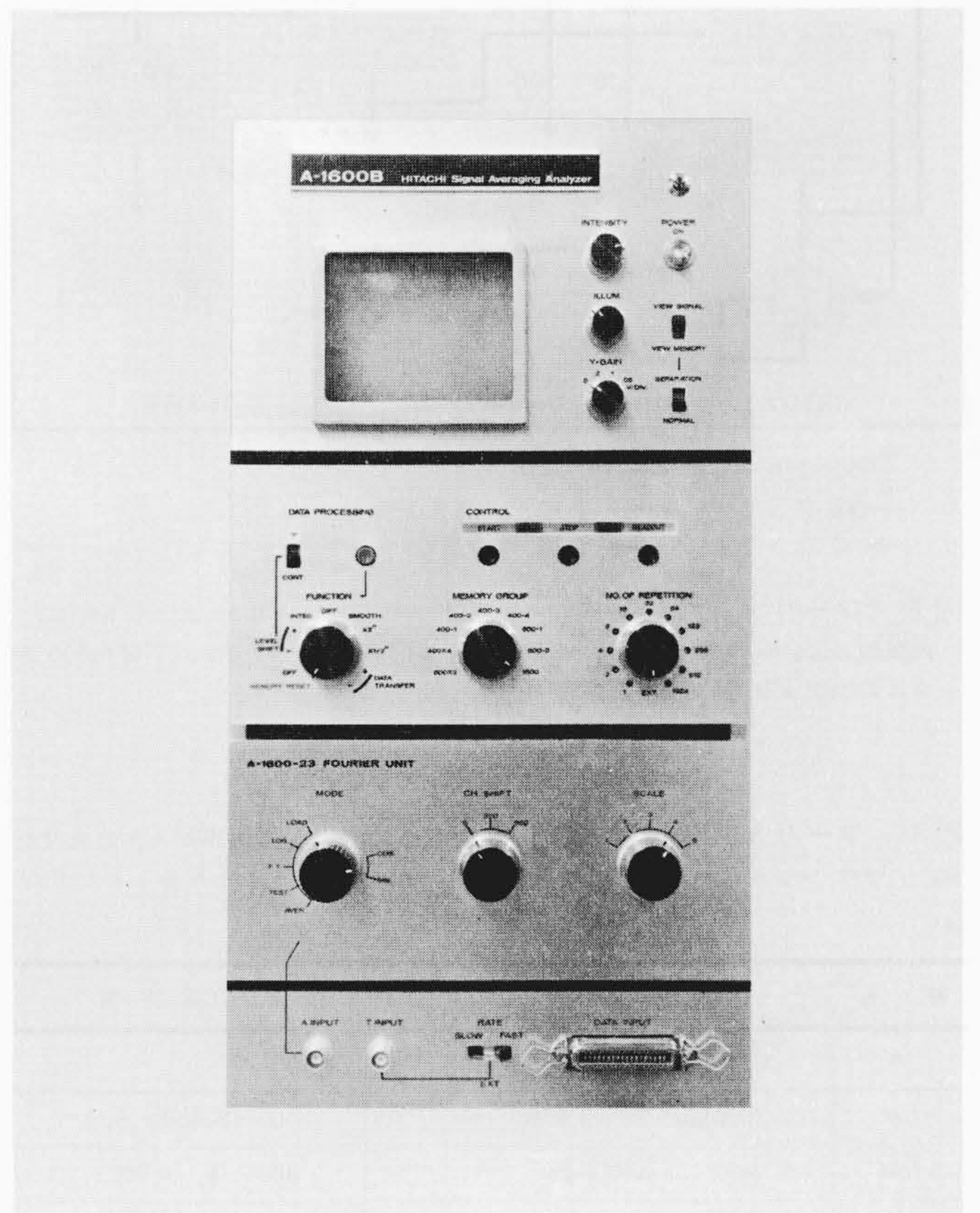


図5 専用フーリエ変換装置 上段には60mm×80mmモニタがあり、中段はA-1600Bの操作部で、下段にはフーリエユニットが装着されている。

このKレジスタの値は補数回路を経て、SIN関数表を記憶するROMと、符号回路に供給される。ROMの出力は角 $2\pi nm/K$ のcos関数値で、Lパルスによりシフトレジスタ(2)にロードされる。Sパルス列によって右シフトしながら、シフトレジスタ(1)(2)には、Fレジスタの内容とcos関数の積が計算され、その結果は図3(c)の黒点の1個に一致する。メモ

リ指令によって、既に選択されているm番地のコアメモリの内容に加算され、続いて発生するMパルスにより、番地カウンタが歩進し次の演算に移る。番地カウンタがあふれると、コントロールパルスの発生が停止し、次のΔXパルスが到来するまで、メモリ内容をCRTに表示しながら待機し、リアルタイムフーリエ変換が進行する。

表1はフーリエ変換の基本定数を示すものであるが、チャンネルシフトはスペクトル格納開始番地をゼロからずらす場合に用いられる。

4.3 対数変換機能

フーリエ分光法は3.1でも述べたように、透過率などの比スペクトルを直接得ることはできない。試料スペクトルと参照スペクトルを二度に分けて測定し、その比を除算計算で求めるほかないが、デジタル的に対数変換⁽⁹⁾できるなら、メモリグループ間の減算機能を用いて、比の対数スペクトルが得られる。2個のスペクトルを $R(\nu)$ と $S(\nu)$ とし、比スペクトルを $T(\nu)$ とすると、それらの対数スペクトルは、

$$\log T(\nu) = \log \frac{S(\nu)}{R(\nu)} = \log S(\nu) - \log R(\nu)$$

となり、デジタル的に複雑な除算を行わなくてよくなる。

専用フーリエ変換装置には、メモリ内容をデジタル的に対数変換する機能をもっている。

5 装置の特性

5.1 仕様

この装置の主な仕様を次に述べる。

- (1) 分光範囲：400～10cm⁻¹ (4レンジ)
- (2) 光源：高圧水銀燈 AC 700W 水冷
- (3) 干渉計：光学的バイアス方式マイケルソン形
- (4) ビームスプリッタ：ダイヤフォイル 膜厚 4種
- (5) 検知器：ゴーレイセル (極低温ボロメータ)
- (6) フーリエ変換：リアルタイム方式 (速度 38点/秒)
- (7) 対数変換範囲：0～-2.1 (フルスケールの0.8%)
- (8) 分解：最高0.13cm⁻¹
- (9) 波数精度：±0.5% (各レンジ最大波数に対して)

5.2 測定結果

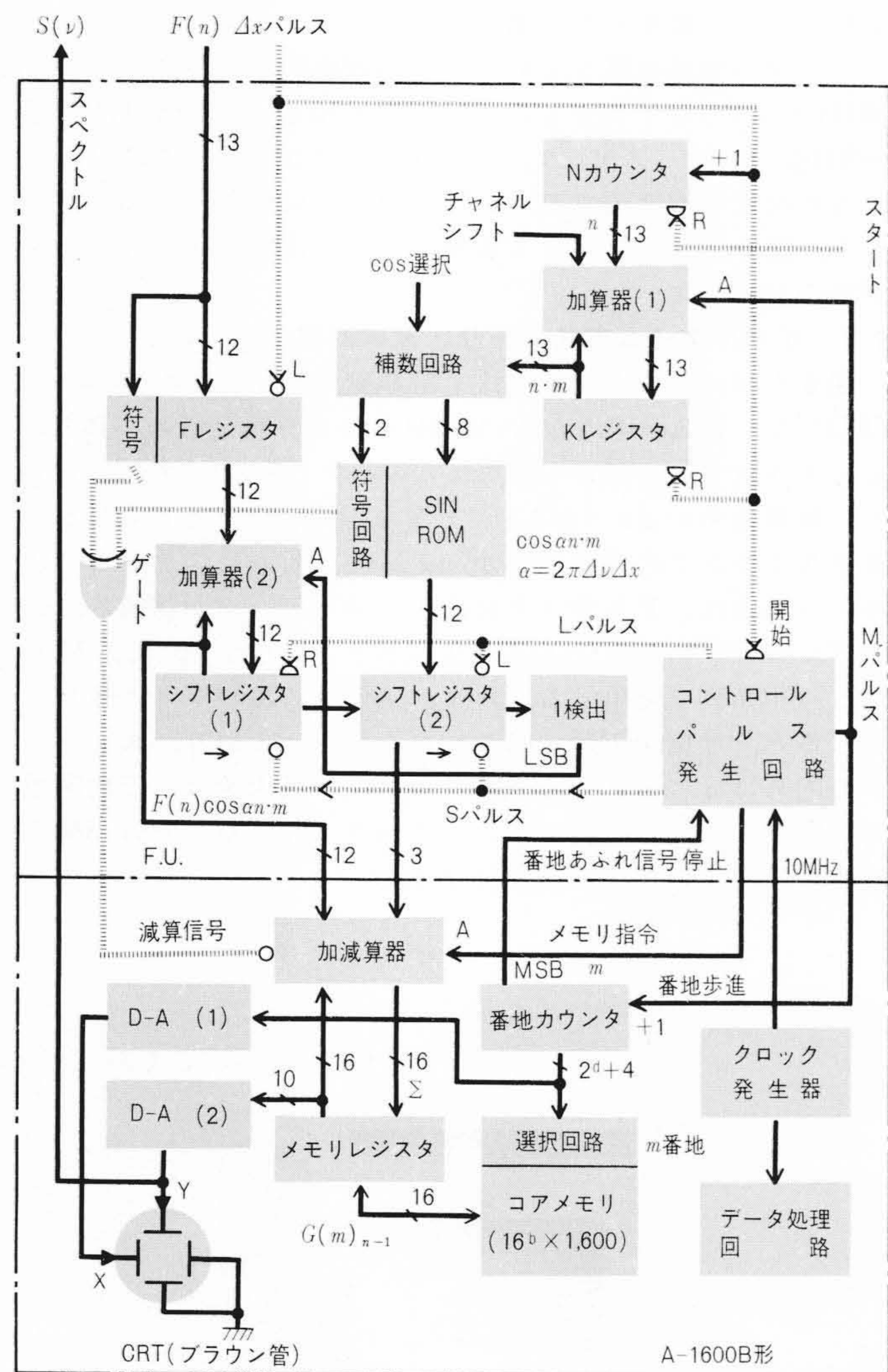
図7はモニタ例で、水蒸気吸収スペクトルの変化(a)～(d)を示している。測定はレンジ2、表示は左端が波数0で、(d)は走査開始後30分後の最終スペクトルである。

図8は同じく水蒸気のレンジ4における拡大記録例である。ここには40cm⁻¹から380cm⁻¹の回転吸収線が、0.7cm⁻¹の分解で記録されている。これから分解と分解と波数精度が仕様を十分満足することが分かる。アポダイゼーションにB形を使用し、サンプル点2,400、走査時間38分である。

図9は固体測定の例で、錯塩Ni[C₅H₂(CH₃)₂O]₂Cl₂の粉末をポリエチレンシート中に練り込んだ試料を透過測定したものであり、図9(b)はスペクトル(a)の対数変換スペクトルである。このように、固体試料の吸収幅が広いので、最大光路差も通常2～3mmで十分である。

5.3 繰返し積算の効果

フーリエ分光法は分散形に比較して、短時間測定が可能であるが、透過率又は反射率の極めて低い試料を測定する際には、雑音の増加は免れない。リアルタイム方式では、干渉図形を記憶しないので、繰返し走査により干渉図形を平均化してから、フーリエ変換することはできない。しかしスペクトルを記憶しており、フーリエ変換は連続加算で行なわれるから、1回目の測定結果を消さず次の測定を重ねて行なえば、



注： L はロード A は加算
R はリセット k はkビット並列信号
O はシフト → はアナログ信号

図6 フーリエ変換装置ブロック図 上部フーリエユニットでは、三角関数 $\cos \alpha n \cdot m$ を発生させ、その値と干渉図形 $F(n)$ との積を、下部1,600チャンネルのコアメモリに加算する。

表1 フーリエ変換に関する基本定数の表 この表から、最大波数50cm⁻¹のレンジ1におけるサンプリング間隔Δxは、62.5μmとなることが分かる。

記号	説明	070採用値
K	三角関数1周期の分割数	5,120
N	干渉図形データ点数	100～2,400, 9段
M	スペクトル要素数	800又は、1,600
M _s	チャンネルシフト数	0, 320, 960
R	分解能 (N=1,600)	500

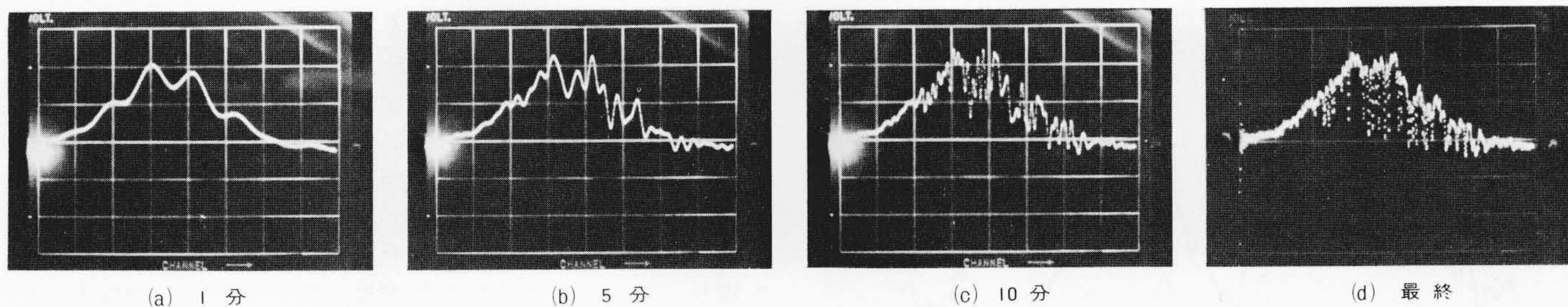


図7 水蒸気のリアルタイム モニタ例 左端が波数0, 1目盛 15cm^{-1} , ビーム スプリッタとして $25\mu\text{m}$ のダイヤフォイルを用いている。

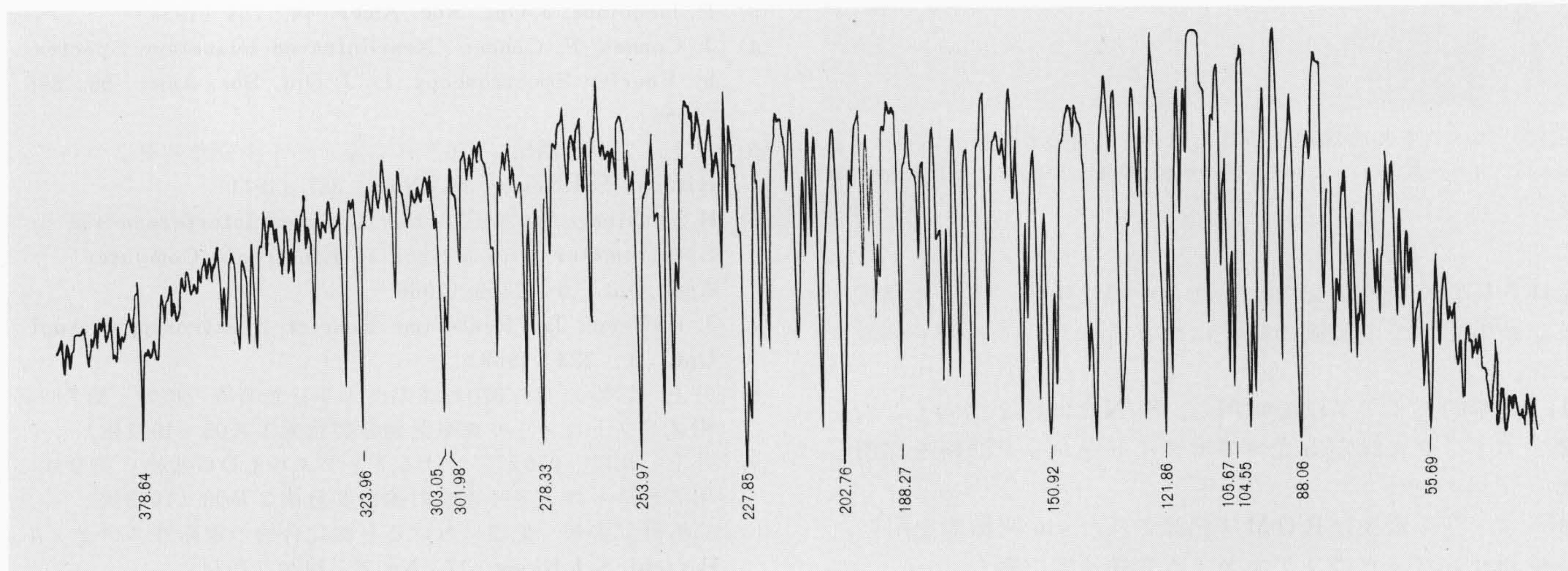


図8 波数域 400cm^{-1} から 30cm^{-1} における水蒸気の吸収スペクトル レンジ4, ビームスプリッタ
 $6\mu\text{m}$, 最大光路差 18mm , 波数軸は2倍に拡大。

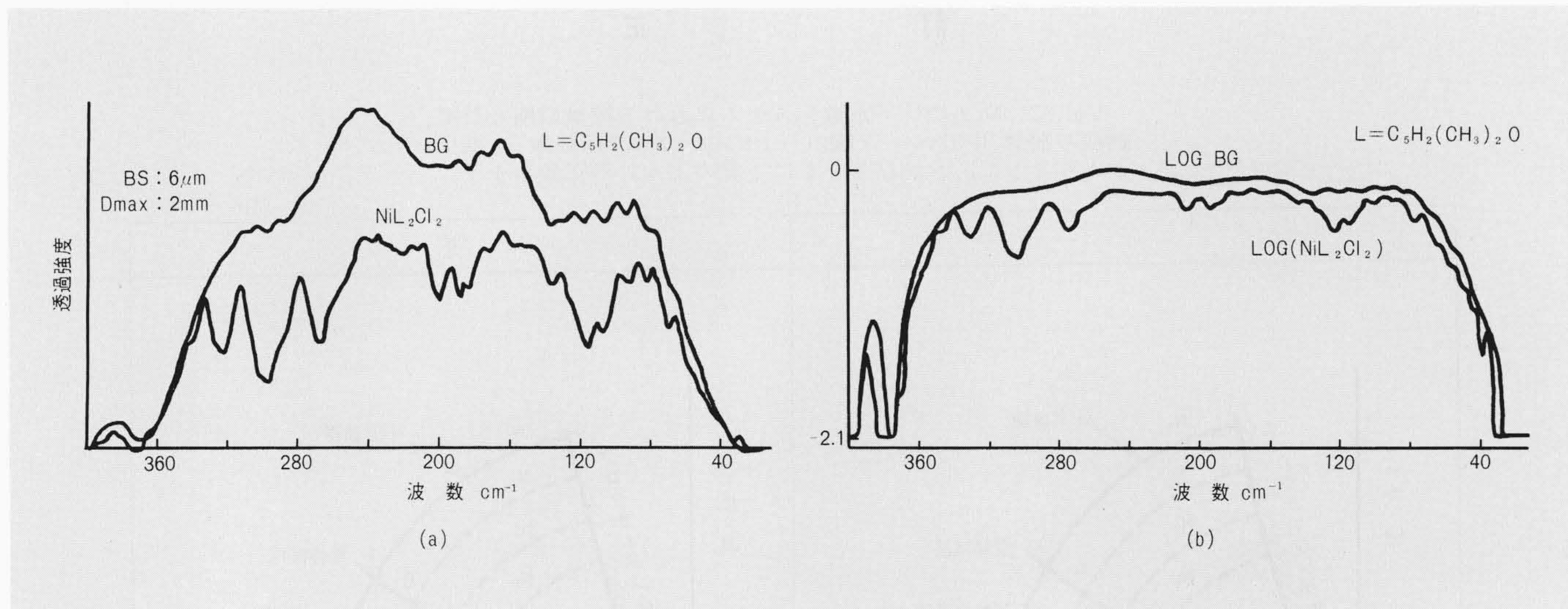


図9 金属錯塩の透過スペクトル BGはバックグラウンドスペクトルで, (a)図は原スペクトル, (b)図はその対数スペクトルを示す。

信号強度2倍のスペクトルが得られる。しかしノイズのほう
は平均振幅で効くので、 $\sqrt{2}$ 倍にしかない。図10は1回の
測定(a)と、4回積算測定(b)の例で、S/N比は約2倍に改善
されている。

6 結 言

リアルタイム方式は、時々刻々変化して行く干渉信号を、
直ちに計算データとして使用するため、新しい技術的問題を
解決しなければならなかったが、この方式のもつ利点は十分

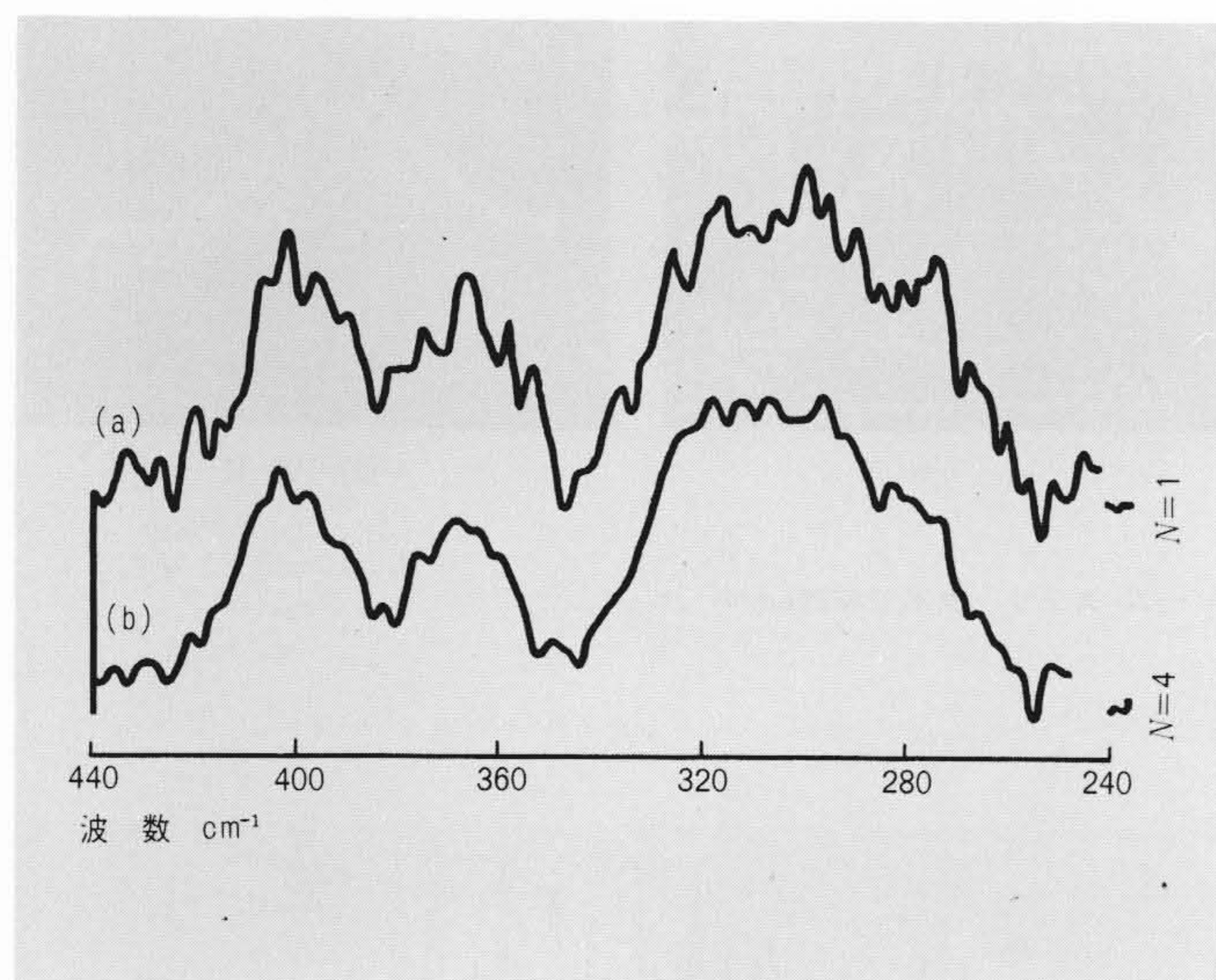


図10 スペクトルの繰返し積算の効果 透過率の低い試料のスペクトルはノイズが多い(a)。これを4回繰返し積算すると、S/N比は約2倍に改善される。

発揮された。この論文ではそれらの解決手段、実際の構成、及び結果としての装置の特性につき述べた。これらを列記すると、

- (1) 光学的バイアス法を採用し、S/N比は約2倍向上した。
- (2) デジタル設定方式のアポダイゼーション回路を採用した。
- (3) フーリエ変換はROMに記録されたsin関数表を用い、毎秒38サンプル点のリアルタイム変換速度を得た。

- (4) デジタル対数変換機能を追加した。
- (5) 繰返しスペクトル積算でS/N比が改善できた。

応用面の一例として、試料切換形の極低温ボロメータと組み合わせれば、極低温における多糖類など有機物の低温測定⁽¹⁰⁾に適し、今後医学的及び薬学的研究の新しい武器となり得るであろう。

終わりに、この装置改良の原動力とも言える貴重な御意見を賜った、上智大学教授伴野雄三氏をはじめ、御協力いただいた関係各位に対し深謝の意を表わす次第である。

参考文献

- (1) 藤田「フーリエ分光法」応用物理 9, 614 (1966)
- (2) 西「フーリエ分光法」電子総研調査報告 No.169 (1970)
- (3) P. Jacquinot. J. Opt. Soc. Amer. 44, 761 (1954)
- (4) J. Connes, P. Connes "Near-Infrared Planetary Spectra by Fourier Spectroscopy. I." J. Opt. Soc. Amer. 56, 896 (1966)
- (5) 井上, 岩橋, 西脇「070形日立遠赤外干渉分光装置について」Hitachi S.I. News 14, No.5, 887 (1971)
- (6) H. Yoshinaga. et al "A. Far Infrared Interferometric Spectrometer with a Special Electronic Computer." Appl Opt. 5, 1159 (1966)
- (7) J. Hoffman, Jr "Real-Time Fourier Spectroscopy" Appl Opt. 8, 323 (1969)
- (8) 井上, 岩橋:「日立070形遠赤外干渉分光装置の機能」第7回応用スペクトロメトリ東京討論会要旨集1 A05 (1971秋)
- (9) 井上, 福田「070形におけるデジタルLOG変換」第9回応用スペクトロメトリ東京討論会要旨集2 B08 (1973秋)
- (10) 日根野, 吉永「低温における有機化合物の遠赤外スペクトル」Hitachi S.I. News 17, No.2, 1430 (1974)

訂

正

Vol.57, No.2の「下水道システムにおける機械設備及び電動機の制御」中37ページ 図2[(c)ポンプブロワ回転数]に誤りがありました。お詫びとともに下記のように訂正致します。

