

| | |
|-------------|---|
| 氏 名 | まつ た ひで ゆき 松 田 秀 幸 |
| 授 与 学 位 | 博 士 (工 学) |
| 学位授与年月日 | 平成 6 年 10 月 12 日 |
| 学位授与の根拠法規 | 学位規則第 4 条第 2 項 |
| 最 終 学 歴 | 昭 和 57 年 3 月 東北大学大学院工学研究科金属加工学専攻前期課程修了 |
| 学 位 論 文 題 目 | 原子蒸気を用いた前方散乱共鳴モノクロメータの開発 |
| 論 文 審 査 委 員 | 東北大学教授 広川吉之助 東北大学教授 八田 有尹 東北大学教授 伊藤 正 |

論 文 内 容 要 旨

はじめに

原子発光スペクトルには、中性原子やイオン化した原子による線スペクトルの他に、イオンと電子の再結合やイオンの制動輻射などによる連続バックグラウンド、NOやOH分子などによるバンドスペクトルが重なる場合が多い。これらは発光分光分析の検出下限を上昇させるなどの悪影響を及ぼす。この分光干渉をできるだけ除去する目的で、原子発光分光分析装置には高分解能の分光器が使用されている。その場合、分析装置は、振動が少なく、温度・湿度を一定に保った場所に設置して分析を行う必要があった。

分析化学的には、特定元素のスペクトル線だけが共存元素の影響なく測定できればよいため、本研究では分析したい元素の原子蒸気を分析装置内で発生させて分光素子として用い、小型で明るく、原子の共鳴線だけを通し、そのバンドパスが原子の発光線の線幅程度(0.001nmのオーダー)と非常に狭く、気温・気圧の変動、機械的振動の影響をほとんど受けないような原子スペクトル用分光フィルタを開発した。

この分光フィルタを前方散乱共鳴モノクロメータ(CFSRM)と呼ぶことにする。以下に本論文の内容を要約する。

第 1 章 序 論

原子発光スペクトル分析において高分解能分光器が必要である理由と、本研究に関連している共鳴モノクロメータの現状について概説し、本研究で開発する前方散乱共鳴モノクロメータの概略と本研究の内容を述べた。

第2章 前方散乱共鳴モノクロメータの原理

この章では原子による光の散乱現象について概説し、原子の磁気光学効果を利用した前方散乱共鳴モノクロメータ (CFSRM) の原理について述べた。Fig. 1 に CFSRM の原理図を示す。磁場を光の進行方向と垂直で偏光方向と 45° となるように原子蒸気に印加し、入射光を偏光子により直線偏光として原子蒸気を通してさせると、原子蒸気の磁気光学効果により散乱光の偏光状態が直線偏光から楕円偏光へと変化する。特に原子の共鳴波長で散乱光の偏光状態は非常に大きく変化する。

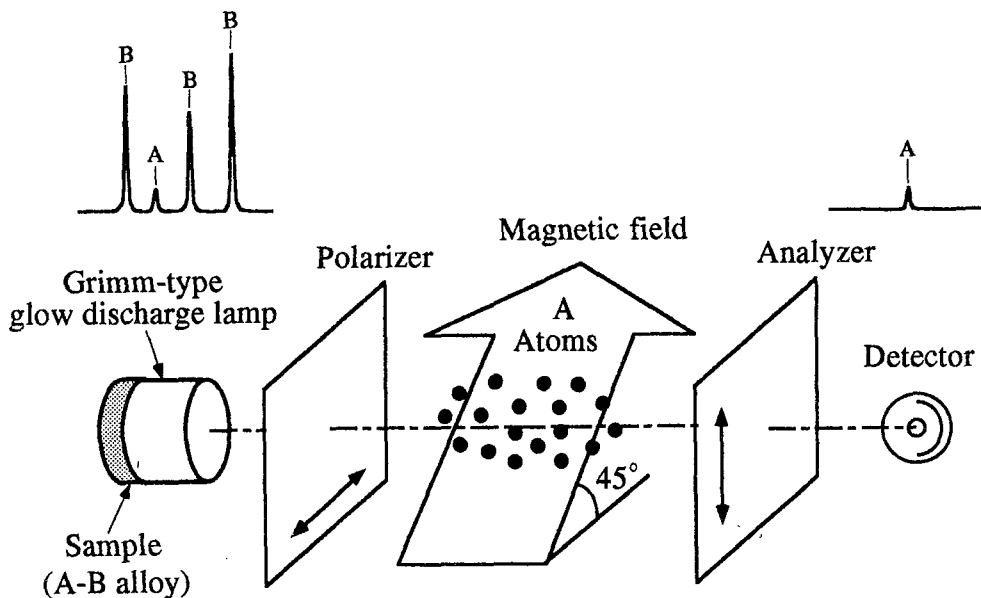


Fig. 1 前方散乱共鳴モノクロメータ (CFSRM) の原理図

原子蒸気を通して後の光を偏光子と偏光面が直交した検光子に通すと、原子の共鳴波長の散乱光は一部通過できるが、共鳴波長以外の光や CFSRM 内の原子蒸気による非共鳴散乱光は検光子によりブロックされ CFSRM を透過することができない。すなわち CFSRM は原子蒸気の共鳴波長だけを通す分光フィルタとして動作する。

第3章 直流グロー放電を用いた前方散乱共鳴モノクロメータ

磁場中で直流グロー放電陰極スパッタリングにより Fe, Ni, Cu, Zn, Sn などの原子蒸気を発生させ、それらを前方散乱共鳴モノクロメータ (CFSRM) の分光フィルタ素子として動作させ実験を行った。直流グロー放電により分光フィルタ用の原子蒸気を発生させると、分離したい波長と同じ波長に CFSRM 内部より強い原子発光が重なるが、この発光は入射光をチョッパーにより断続させロックインアンプにより除去した。この試作した前方散乱共鳴モノクロメータ (CFSRM) の特性を調べるにより、直流グロー放電を用いた CFSRM を原子発光スペクトル用分光フィルタとして用いた場合に問題となる以下の点を明らかにした。

- (1) CFSRM 内部からの強い発光の影響で CFSRM を透過するスペクトルのノイズレベルが大幅

に上昇する。

- (2) CFSRM の偏光面が直交した偏光子と検光子の間に入射光の一部がリーク光として通り抜け、CFSRM の透過光と区別ができない場合がある。
- (3) グロー放電により磁場中で CFSRM の分光素子用陰極金属の原子化を行うため、グロープラズマが絞られてスパッタリングが不均一になり、陰極の寿命が短くなる。

第 4 章 パルスグロー放電を用いた前方散乱共鳴モノクロメータ

前章で明らかになった問題点のうち、CFSRM 内部より発生する強い原子発光に起因する (1) を解決するために、パルスグロー放電による原子蒸気発生と時間分解測光を採用した前方散乱共鳴モノクロメータ (CFSRM) の開発を行った。また、前章 (2) の問題を解決するために CFSRM を通過するリーク光や迷光を補正する方法も合わせて開発した。パルスグロー放電を用いた CFSRM のブロック図を Fig. 2 に示す。この章では、永久磁石または電磁石を用いた CFSRM について実

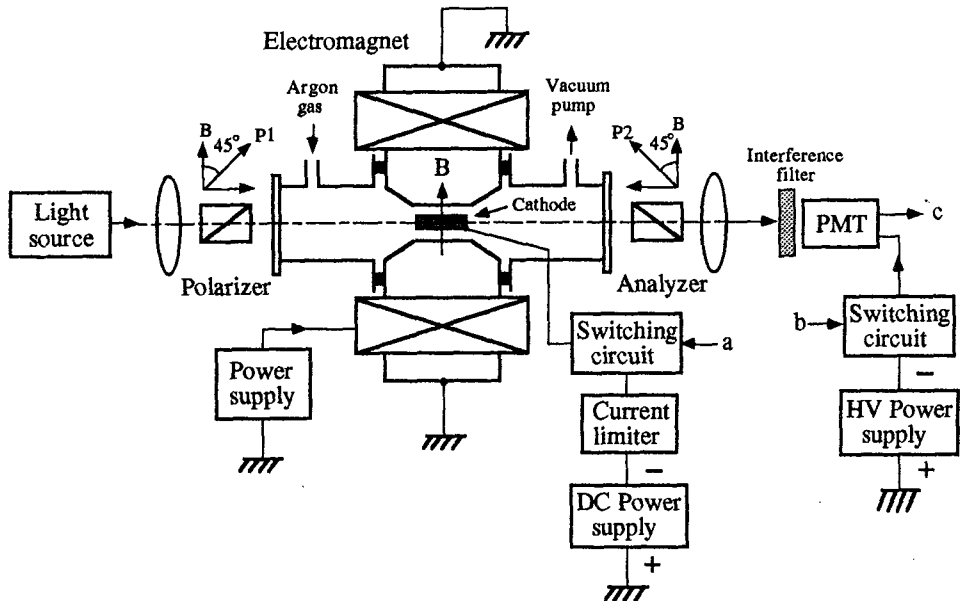


Fig. 2 パルスグロー放電を用いた前方散乱共鳴モノクロメータのブロック図

験を行い、Cu, Fe, Co, Ni 用 CFSRM の透過率を最大にする磁場強度、アルゴンガス圧力、ピーク放電電流、放電パルス幅などの動作条件を検討した。

CFSRM の応用例としては、連続光源を用いた原子吸光測定、CFSRM を用いた非分散型分光分析システムの試作、原子発光スペクトルに重なった連続バックグラウンドの除去実験を行った。

これに加え、高分解能レーザー分光装置（レーザーの線幅： $7 \times 10^{-7} \text{ nm}$ ）により、Cu の共鳴線 324.754 nm のまわりの波長の Cu-CFSRM の透過スペクトルを、CFSRM 装置内の原子蒸気に印加する磁場強度と原子蒸気密度を変化させて測定した。測定結果を Fig. 3 に示す。

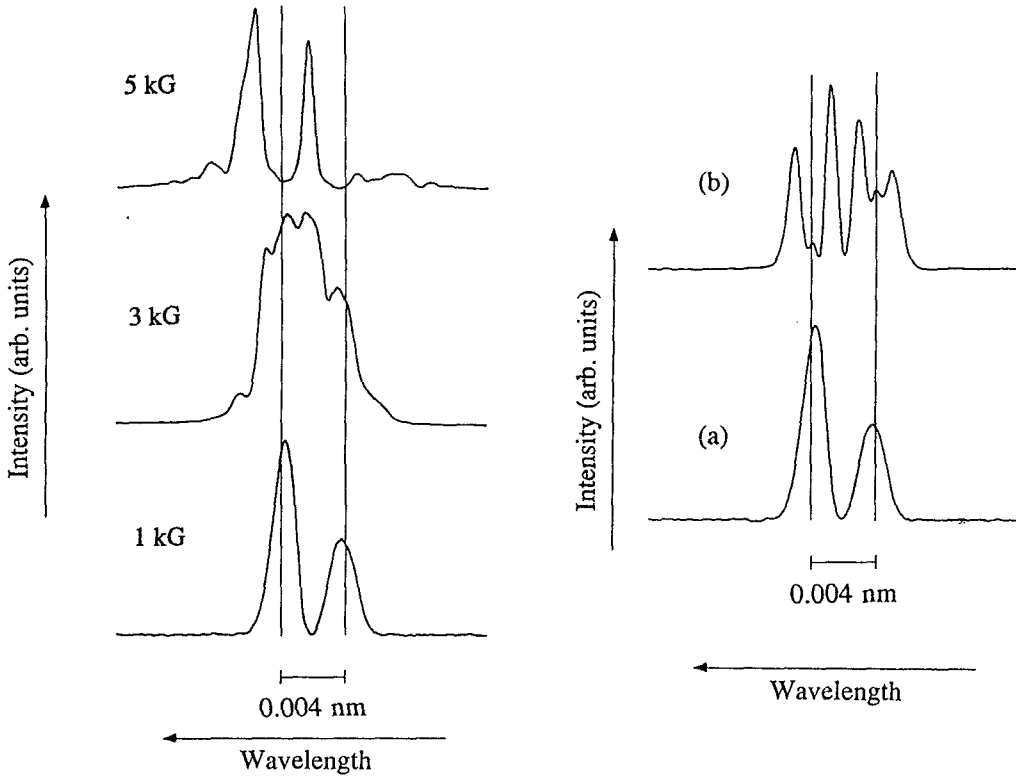


Fig. 3 高分解能レーザー分光法により測定したCu-CFSRMの透過スペクトル
 (左) : CFSRM内のCu原子蒸気に印加した磁場強度を変化させた場合；
 (右) : 磁場強度：1 kGでCFSRM内のCu原子蒸気密度を変化させた場合，
 (a)はCu原子蒸気密度が最適，(b)は原子蒸気密度が過剰；図中の2本の縦線はCu
 の共鳴線324.754nmの超微細構造のピーク波長位置

このレーザー分光法による結果を用いてCFSRMの動作条件を決定し、通常分光器では除去不可能であるCuの発光線に重なるFeの発光の除去をCu-CFSRMにより試み、その強度を約1/2まで減少させることができた。

第5章 多元素分析用前方散乱共鳴モノクロメータ

1台のCFSRMで複数の元素を分析するために必要な技術を開発した。それらの技術を用いてCu-Fe二元素用非分散型前方散乱共鳴モノクロメータ(CFSRM)を試作しその特性を調べたところ、FeおよびCuの共鳴線の波長でのCFSRMの透過率を独立して変化させることができ、迷光や偏光子間のリーク光などバックグラウンドも元素ごとに補正することができた。Fe-Cu合金(0, 0.2, 0.5, 1 wt. %Cu)を陰極としたグリムグローランプからの発光をこのCu-Fe-CFSRMに通したところ、直線的なCuの検量線が得られた。

第6章 磁場変調前方散乱共鳴モノクロメータ

前章までの静磁場を用いた前方散乱共鳴モノクロメータ (CFSRM) では解決できなかったパルスグロー放電停止後のアフターグロー発光を迷光やリーク光の補正法と同じ方法で補正すること、磁場の影響でグロープラズマが絞られることにより陰極が局所的に消費され陰極の寿命が短くなるという問題を解決するために、磁場変調CFSRM開発を行った。

任意の波形の変調磁場を発生させるために、特別の電磁石駆動用電源を開発し、この電源を用いて市販の直流用電磁石とパーマロイを磁心に用いた交流用電磁石を駆動し磁場変調CFSRMに使用した。市販の電磁石の場合、濡れ磁場の強度が大きくその変調周波数も高くできなかったため、上記の問題の解決は不十分であったが、パーマロイ磁心を使用した交流電磁石を用いることにより、陰極のスパッタリングは均一となり、陰極の形および大きさで決る寿命まで陰極を使用できるようになった。試作した磁場変調前方散乱共鳴モノクロメータのブロック図をFig. 4に示す。

磁場変調方式ではアフターグロー発光の完全な補正はむずかしいことがわかったが、Cu-CFSRMの場合では動作条件をうまく設定することにより、アフターグロー光の強度を透過スペクトルのノイズレベル以下まで補正することができた。

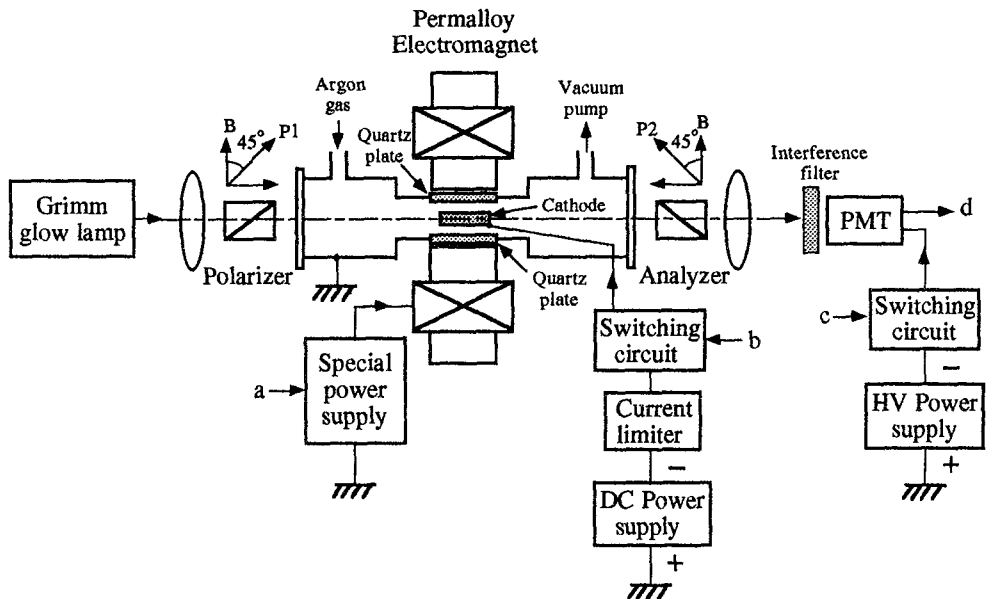


Fig. 4 パーマロイ電磁石を用いた磁場変調CFSRMのブロック図
a-c: コントロール信号; d: 光電子増倍管の出力

Cu以外の元素としては、Fe, Co, Ni, Al, Ti, Sn, Pbを陰極に用いて実験を行い、それらの元素用磁場変調CFSRMの動作条件の検討とその特性についても調べた。

第7章 総括

本研究についての総括で、本論文の内容を要約して述べた。

審 査 結 果 の 要 旨

原子状態の元素が安定に限られるならば光の吸収，散乱，蛍光発生などに応用できる光学素子の作製が可能である。

本論文はグロー放電により原子状蒸気を安定に作製し，その原子状蒸気的特性を利用して分光測定したい元素のスペクトル線のうち共鳴線のみが測定でき，しかも気温，気圧の変動，機械的振動の影響を殆ど受けない高分解能（0.001nm オーダー）の分光フィルター（前方散乱共鳴モノクロメータ：Coherent forward scattering resonance monochromator：CFSRM）を開発した経緯を述べたもので全編7章よりなる。

第1章は序論で原子発光スペクトル分析における高分解能分光器の必要性と本研究に関連する共鳴モノクロメータの現状について述べている。

第2章では原子による光の散乱と原子の磁気光学効果を利用し前方散乱共鳴モノクロメータの作製が可能であることを示している。

第3章では原子状蒸気の作製に直流グロー放電を用いた場合，ノイズやリーク光の発生と陰極の寿命などに問題点があることを明らかにしている。

第4章では第3章で明らかになった問題点のうちノイズとリーク光の問題を解決するためにパルスグロー放電により原子蒸気を発生し，時間分解測光法を採用したGFSRMの開発を行った。その結果Cuの共鳴線324.754nmの超微細構造を観察することが可能で透過率が十分な高分解能CFSRMを作製することができた。

第5章では多元素分析用前方散乱共鳴モノクロメータの開発について述べている。このモノクロメータで各元素の共鳴線の波長で透過率を独立に変化させることができ，迷光やリークなどのバックグラウンドも元素ごとに補正することができることを示している。

第6章では前章までのCFSRMで完全に解決が出来なかったパルスグロー放電停止後のアフターグロー発光を取り除くことと，陰極の局所的消耗を防ぐために磁場変調CFSRMの開発をおこなった。それによりAl, Ti, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pbなど各種元素のCFSRMについてアフターグロー光の強度を透過スペクトルのノイズレベル以下に下げることが可能となり，原子蒸気を用いたCFSRMの有効性を認められた。

第7章は総括である。

以上，要するに本論文は原子蒸気を素子とする共鳴原子線のみを透過する光学フィルターを開発し，その有効性を確認したもので，材料化学，分光学ならびに分析化学の発展に寄与するところ少なくない。

よって，本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。