

2. 物理的な基本原則

2.1 原子

古代ギリシャでは、最も小さい構成成分を原子と呼び、これ以上分割不可能な成分の単位と想定されました。今日では、原子はさらに微小な単位で構成されている事は既知のとおりです。2 個の(小さな原子)は、1 個の(大きな)原子により構成されている事があります(核分裂)。これは、原子力発電の核分裂の過程においてエネルギーが開放されるという現象です。逆に、2 個の(軽い)原子が 1 個の(より大きい)原子と結合する事があります(核拡散)。核拡散の過程は惑星の中心でも起ります。核拡散はまた、エネルギーを提供します。本書“発光分光分析法”では、原子は安定状態にある事を想定して扱います。まず、初めに原子の構成を簡単なモデルで説明します。

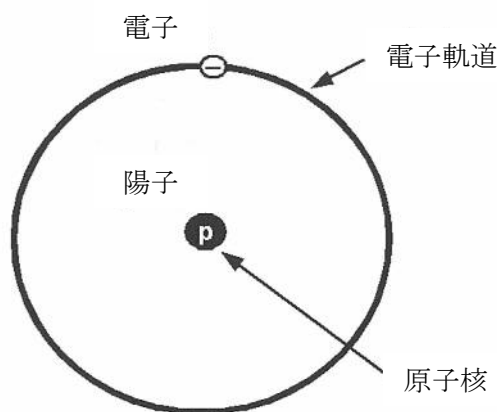


図 2 ボーアの水素原子のモデル

最も簡単な原子の構成モデルは、化学元素の一つである水素です。ボーアのモデルでは、水素原子は原子核と殻により構成されています。相対的に軽い電子は、重い小型の中性子の回りにある軌道の上を広範囲にわたって回転します。水素の原子核は + 電荷を持った陽子 1 個によって構成されています。この電子の電荷は陽子の電荷と等しく、ただ + と - のサインが異なっているだけです。従って、全ての原子は電氣的に中立した状態を保っています。この構成は太陽を中心として惑星がその周りの軌道上に存在している太陽系システムの構成と類似しています。ただし図 2 は、実際の太陽系とは比例していません。

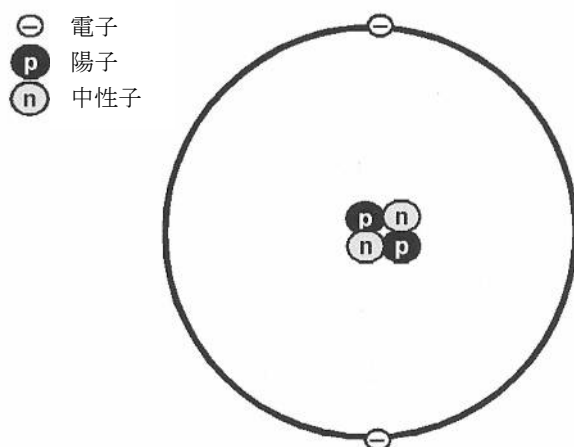


図 3 ボーアのヘリウム原子のモデル

他の原子も電子、陽子、粒子の個数に相違はありますが、全て水素と同じような構造を持っています。2 番目の元素であるヘリウムの場合、2 個の陽子と 2 個の電子から構成されています。さらに原子核には 2 個の中性子があり、電氣的に中立で、同じ電荷を持つ万物のように、お互いに反発して、原子核の安定化を保っています。

次は、3 個の陽子を有してリチウムと 4 個有しているベリリウムの原子、そしてさらに 100 から 150 の陽子を有している重元素が続きます。陽子の個数番号は核電荷数あるいは原子番号と呼ばれます。中性子の個数は、電荷数よりも急に増加します。ある元素の核にある中性子の数に関して、特殊な規則はありません。従って、ある原子番号を持つ元素は数種の異なった中性子番号を持ちます。これらの変種はアイソトープと呼ばれます。化学反応では、ある元素のすべてのアイソトープは同様に振る舞いますが、原子物理学ではアイソトープは非常に異なった特性を持っています。たとえば、アイソトープは不安定を生じたり、あるいは自然に崩壊(放射性に)したりする事があります。“発光分光分析”の分野では、アイソトープを考慮する必要はありません。

さらに次の元素は、陽子と中性子を原子核に、電子を軌道に加える事により発想する事ができます。これを周期表の広範囲にわたって繰返した結果、2 つの法則に従われなければなりません。もしこの法則が成り立たなければ、本書で述べられている発光分析の全ての概念は成立しません。

法則 1: 電子は特殊で明確に区別されている原子核の周りの軌道上だけを移動する。これに関連して軌道を“殻”とも呼ぶ。最初の殻(K 殻)は水素とヘリウムの軌道と同様で、さらに L, M, N, O, P 殻とそれぞれ呼ぶ。

法則 2: 殻は限られた数の電子を有する。ヘリウムの場合、K 殻は既に完全に充填されている。従って、リチウムの 3 番目の電子は L 殻上に存在する。周期表に従って、電子の数が増加するに伴い、各殻は電子で内側から充填される。

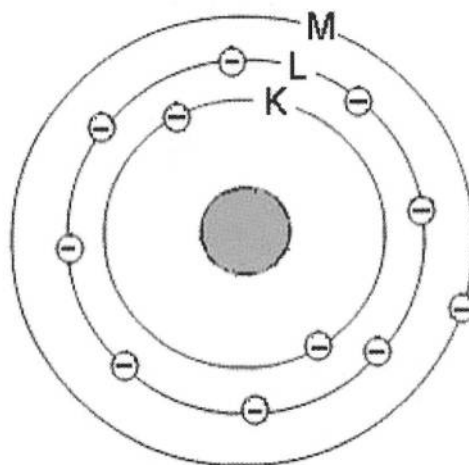


図 4 ナトリウムの殻構成

まず初めに、内側の殻は最大電子数ですでに埋められています。原子番号が増加するにつれ、多数の電子はその次の殻に順次加えられます。ナトリウム(原子番号 11)の場合、最も中心に近い K 殻は 2 個の電子で完全に使われています。L 殻は 8 個の電子で充填されているので、11 番目の電子は、次位の外側の M 殻に配置されます。元素の周期表は基本的に全てこのように構成されています。従って、全ての化学元素は独自の殻構成を持ち、分析方法においてフィンガープリントとして使われています。

2.2 光

光とは何であるかを理解するために、物理学においては深い観察力が必然になります。光の数々の特性は、私たちの毎日の生活での体験とは一致しない事もあります。光は何の媒体も介さずに運ばれるので、空虚な空間を常に一定な速度で伝わります。真空内の光の速度は最も重要な自然法則で、一定で不変のものです。実験の方法によって異なりますが、光は波形あるいは量子として現れます。光学分光法では、多くの構成部品(鏡、レンズ、格子など)を波動の概念として理解する事ができます。しかしある種の検出器は、光電効果を基本にしたもので、光粒子あるいは光量子の説明をした後に、これらの構成部品について説明する事が適切です。まず初めに、光の波動、正確にいうと電磁波から説明を開始するのが妥当です。

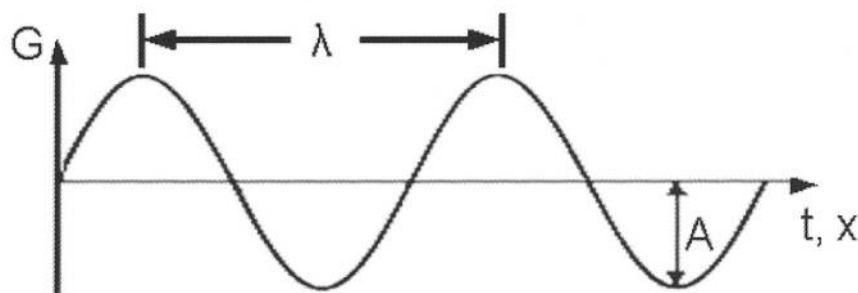


図 5 静止波動の特性パラメータ

全ての波動(電磁波、音波、水の波)に対して当てはまる、物理量の G は空間 x の中を、時間 t とともに周期的に変動しています。この定理は水の中を伝わる波の例を使って図解する事ができます。この物理量 G は水面上での点の高さとしします。高さゼロは水が動いていない場合の水面の高さを意味します。最大変位(プラスおよびマイナス)はこの波の振幅 A と呼ばれます。水の中の波の例を使って、 A はピークの高さと同様に溝の深さでもあります。空間のある固定点を推定して(浮遊している木片) G は時間と共に周期的に変動します(浮遊している木片は上下運動を繰り返す)。この図(波の写真)は同じような空間的な周律を示しています。この区間での全ての点は同じように動きます。これを波長と呼びます。より一般的な表現を使うと、周波数 f は1秒間の振動数で、波動の説明をする際に使われます。波長を周波数に変換するには、(逆変換も可)波の伝播の速度 c によって次のよう表現できます。

$$c = \lambda \cdot f$$

電波、マイクロ波、放射線、無論可視光線も含め、これらは全て電磁波です。これらの波に対して、 c は光の速度です。私達は異なった可視光の波長(あるいは周波数)を色として感知します。青色は短い波長で約400nmです。紫外域の光UVは(人体の目には不可視)更に短い波長です。可視スペクトル線に対して、反対側の赤色の光は約800nmに相当した波長を有しています。さらに長い波長(あるいは短い周波数)でさえも、人体の目には不可視な赤外線IRを構成します。しかし赤外光は熱放射とも呼ばれ、暗視(ナイトビジョン)眼鏡の補助により間接的に感知する事ができます。光学分光法では、一般的に可視光領域を使いますが、特殊なアプリケーションではUVとIRの領域を測定する必要もあります。

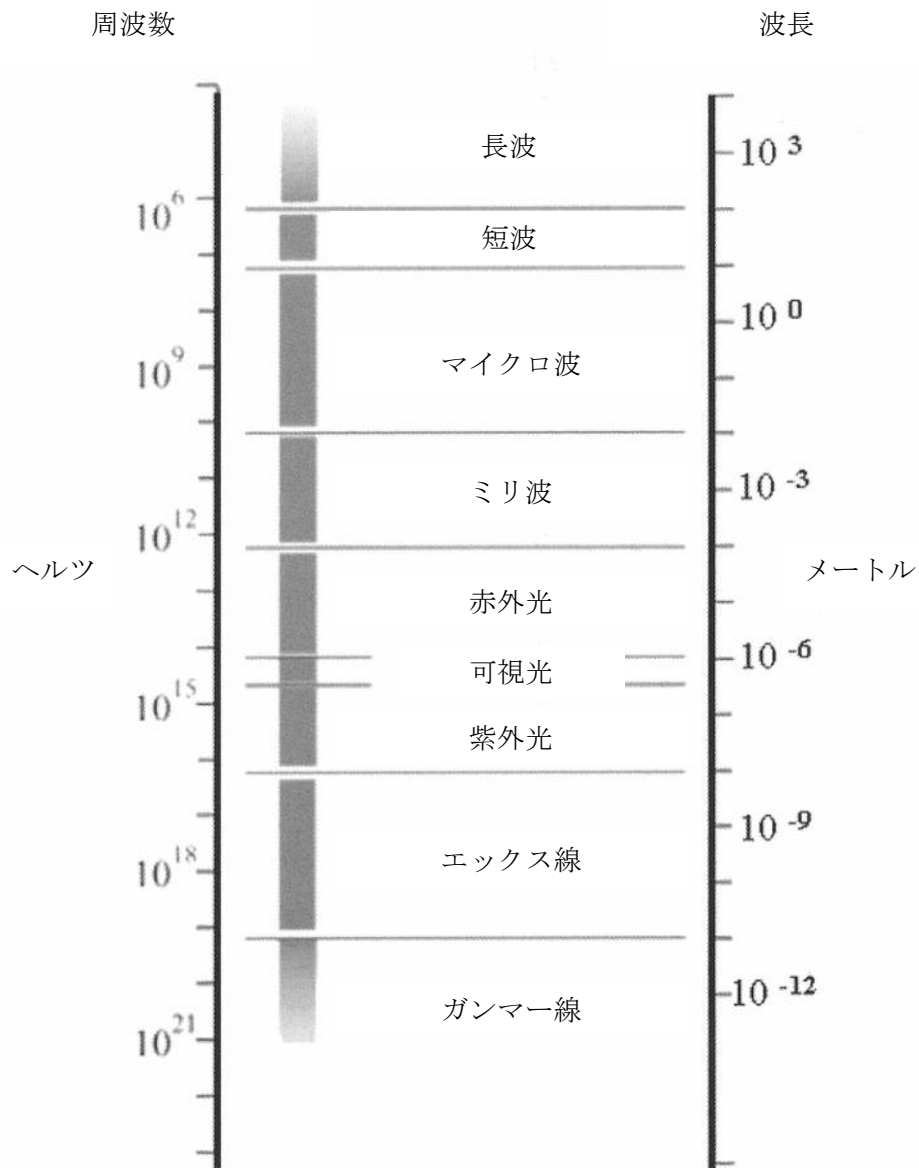


図 6 電磁波のスペクトル線

2.3 原子構造とスペクトル線

原子が光を吸収するか発光するかによって、原子構造と光の間に相関関係があります。この関係なしには光学分光法は不可能です。光と原子との相互作用は、各殻の間を行き来する電子の配列の変化と関連付けられます。より高い外側のエネルギー殻から低負荷の内側の殻に電子が落ちる際に発光現象が起ります。このエネルギーの相違が、光を放つという形で現れます。

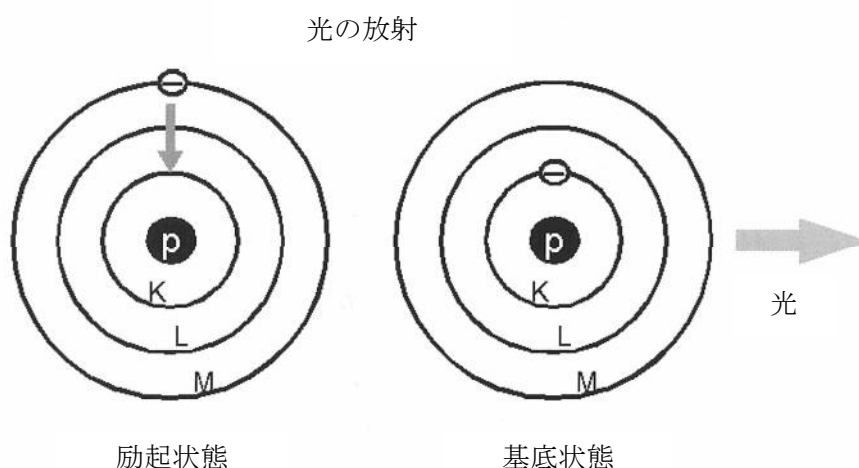


図 7 発光の際の原子遷移

図 7 の例では水素原子のこのプロセスを示します。原理は水素原子が励起されると、一層高い状態に到達します。励起は高温、放射あるいは量子が衝突する事により発生します。電子はここで、空虚になった内側の殻(LとM)に比較し、より高いエネルギーのM殻に位置しています。ほとんどの物理系のように、原子は最小エネルギーである状態を占める傾向にあります。したがって、電子はK殻に落ち戻ります。M殻とL殻とのエネルギー差は光を発散する事になります。分光分析学ではこの遷移を、スペクトル発光線として観察します。無論他の遷移も可能で、一組の水素のスペクトル線の特徴をもたらす結果に導きます。

水素は最も簡単な例に過ぎません。他の原子では、数個の殻にある数十個の電子を持っています。数種の励起状態と遷移の回数は、それに応じて多数あります。鉄は数千の発光性の線を持つ事が知られており、合計 26 個の電子を持っています。

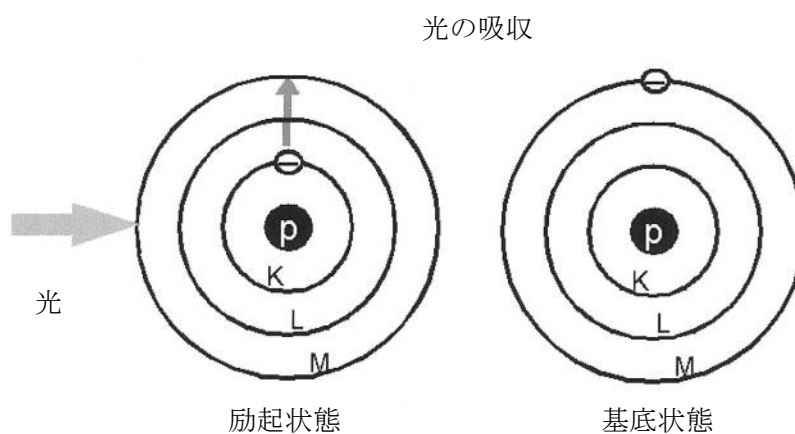


図 8 吸光の際の原子遷移

原子を通した光の吸収は、逆に光の放出として起ります。上の例は、光を吸収する事により、電子はK殻からエネルギーが高いM殻に移ります。従って、原子は励起状態に遷移します。最も簡単な例として水素原子の遷移を示しています。

光学発光分析学では、名称が示すように試料中の原子の発光を検査します。吸収は試料中の原子が他の原子の光を吸収する役割をします(自己吸収)。更に空気は紫外光の強度を著しく低下させます。スペクトル線強

度を分析する際は、自己吸収線を考慮しなければなりません。空気によるUVの吸収は、真空用部品を必要とする分光器の設計に大きく波及します。

今まで、光を吸収あるいは発光する電氣的に中性の電子に対して検討してきましたが、特に強い励起(放射、高温、あるいは粒子間の衝突による)により、1個、2個あるいはそれ以上の電子をその原子より取り除くことができます。残りの原子は、電子によってそれ以上補われない原子核の陽子を持つ事になります。原子はこの際に一回あるいは二回電荷されます。このような原子をイオンと呼ばれ、このプロセスをイオン化と呼びます。このイオンの残りの電子は、引き裂かれた電子の保護が消滅するため、中性子に対して引き付けられます。殻の構造および、この結果により、スペクトル線は完全に変化します。

2.4 光の屈折と回折

2.4.1 屈折の法則

異なった二つの媒体(例えば空気とガラス)の境界を光が通る際、光の屈折は常に発生します。光はそこで(光学的に)高密度な媒体(ここではガラス)の方向に回折あるいは曲がります。水が入ったコップの中のストローが曲がって見えるのも、これと同じ理由です。

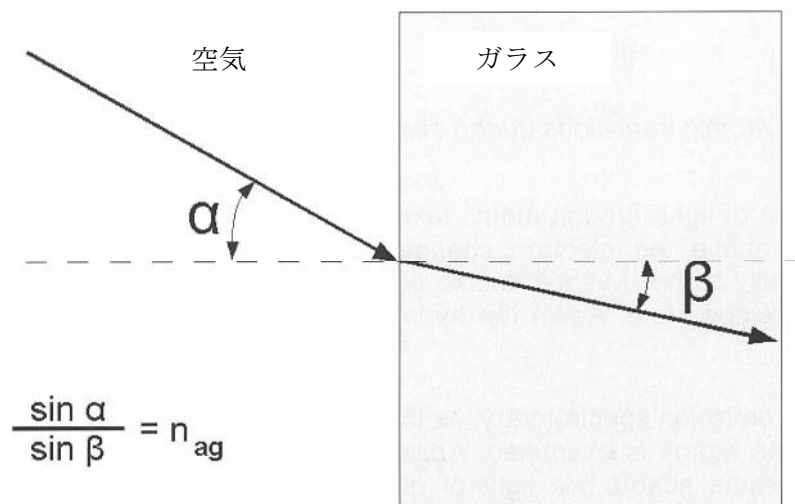


図 9 屈折の法則

空気からガラスの中に透過する際の光の屈折率 n_{ag} は、上記の方程式の屈折の法則により、 α と β のそれぞれの角度[法線(点線)に対する入射角]により算出されます。もし他の材料の境界面、例えば 2 種類の異なったガラスの場合、無論、屈折率は異なった数値になります。良く見られる現象として、料理用オープンの上、煙突あるいは夏季のアスファルトの道路上に見られるかげろう現象などはこの屈折に基づいています。理由は、異なった温度を有する空気の層が、熱による不規則な運動を起すからです。ある媒体の屈折率はその温度にも依存します。遠距離の物体の光はこれらの層例えば物体が散乱しているもの、また実験者にとって動いているような場合は不規則に屈折します。

光の屈折は、図のように入射角に依存しますが、その光の波長にも依存します。これは図 9 で、青色の光は赤色の光より強く屈折する事を意味します。このように プリズムを透過する白色光は異なった色の束に分離します。これは ニュートンが初期の実験の際に発見したものです。この現象は光分散と呼ばれます。初期の分光器に

は光のスペクトル線の分析にプリズムが使われましたが、後に他の効果、光の回折を目的として、プリズムの代わりに回折格子が使われるようになりました。

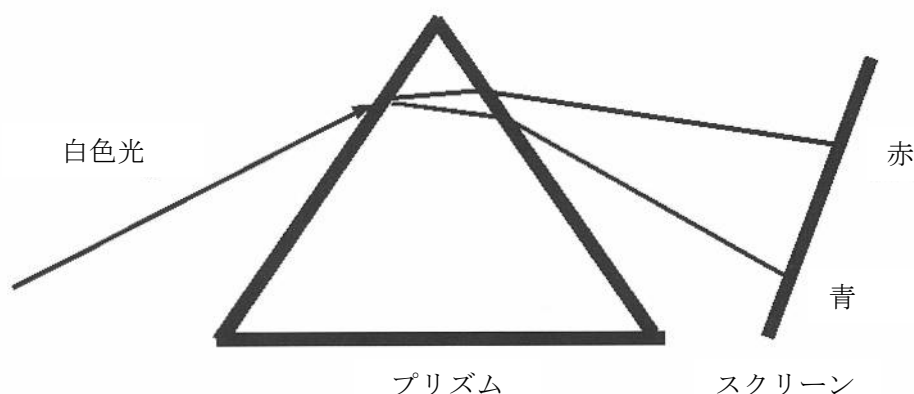


図 10 プリズムによる分散

2.4.2 光ファイバー

ガラスの表面における光の屈折は光学系(ガラス、レンズ、レンズ系、写真術、天文学)において種々のアプリケーションの基礎になります。光波を導く光ファイバー・ケーブルは、原子発光分光光学に分野で重要な要素です。光ファイバーは電気通信において従来の電線ケーブルに急速に置き換っています。

光の屈折の実験(図 9)で入射角が拡大した際に、全反射といわれる現象が発生します。光は 2 媒体の境面にほとんど平行に伝わり、図 11 のように反射します。この図では、明確に示すように角度を極端に広げて表示しています。実際は光の入射束は導線の中心軸にほとんど平行に進行します。もしこのガラスが長ければ、反射した光束は反対の境界面まで到達します。ここで全反射という現象が発生し、ガラスあるいは光ファイバーの全長にわたってこのプロセスが繰り返されています。最終的に光は光ファイバーの反対側から出射します。このように、大陸間の海底ケーブルを使って、高いデータ転送速度のレーザーを併用する事により、ロスと干渉が少なく情報を転送する事が可能です。また、医学用光ファイバーは照明と詳細な描写を目的として内視鏡として使われています。これまでの分光器では光源と光学系の間を直結した進路のデザインを選ぶ必要がありましたが、今日では、光ファイバーを使って光に柔軟性を持って誘導することができ、採用が容易になりました。

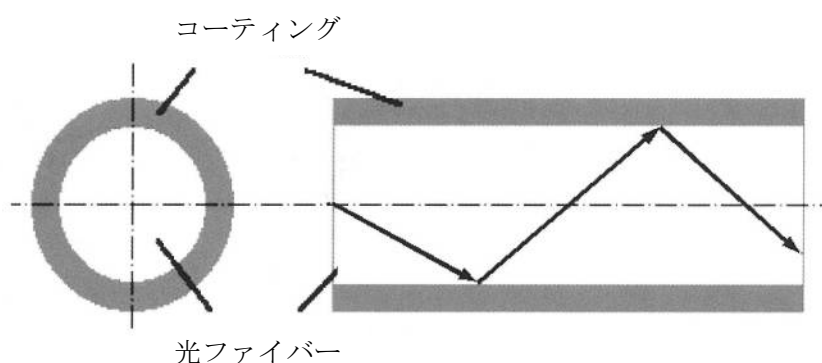


図 11 光ファイバー

2.4.3 グリッドにおける回折

2種類の光波が合流する際、両者は重なり合います(干渉)。通常は大きな干渉も起こらず、交差した点から離れます。もし、この面を微小に見る事ができるとすると、(正確には波長のスケールの)干渉を見る事が可能です。その例として、水の表面上の油の膜はかなり薄いため、干渉の現象を再現させる事ができます。

基本的には、この方法で光を分析する事は可能ですが、油膜は不明確な構造のため、正確な実験をするには不適當です。分光光学では、回折格子が使われます。ここでは、光は不伝導性の区間によって隔てられているため、規則正しいパターンを作り出します。格子は仕様によって異なり、格子線の間隔は1ミリの間隔に3,000本以上のものもあります。この数値の逆数、すなわち格子間の距離を、格子定数 d と呼びます。

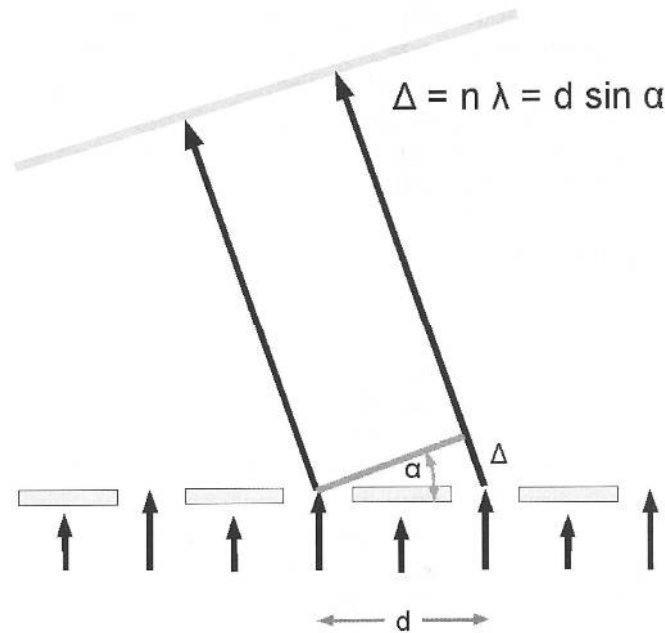


図 12 格子における屈折

この実験の上部見取り図は図 12 に示されています。光はスリット間にある灰色の長方形部分の中は透過できませんが、スリットの間を通過し、すべての方向に進みます。この例では、2個の光束が示され、両方の格子からスクリーンへ到達する距離は、個々の光束によって相違がある事は明白です。この差は、格子定数 d と角度 α を使って、簡単な三角関数を応用した方程式で表現する事ができます。このスクリーン上で、波のピークが正確にマッチするように光束(基本的には全ての光束)が重なり合った場合、の最大強度が得られます。その距離は波長の倍数の整数でなければなりません。この波長は上記の方程式で表現され、 n は自然数 1,2,3 で“回折の乗数”呼ばれます。

分光光学において波長とスペクトル線が現れる角度の従属関係は重要です。従って、スペクトル線が現れる角度が異なると、別の波長との関連に結びつきます。この理由により、格子はプリズムと同じ効果を持ち、白色光はそのスペクトル線の成分に分離されます。

分光器では入射した光を反射させるには、鏡の格子が一般に使われます。従って、鏡の格子を使う事により、透過型の格子に比較してこの距離を短くする事ができ、装置をより小型化する事が可能です。この屈折の物理理論は両者とも同様です。最終的に、同じ構造を使って反射された光を分光分析し、焦点距離の調整を可能にした凹面鏡の格子が製造されるようになりました。この構成配置は第 3.2 章で説明され、今日使用されています。

2.5 光の検出

光を観測する最も初期の機器は人間の眼でした。初期時代の分光法では、目視の方法を用いてスペクトル線の強度を概算しました。次には、スペクトル線を写真フィルムに露出して、最初のスペクトル線の記録に成功しました。しかしスペクトル線の強度を測定するには、フィルムの表面を黒くする方法は(元素濃度と関連づけるには)非常に限定されていました。19世紀の後期30年間に、光に感光する電気機器(セレン光電池)が開発されました。スペクトル線の強度が測定可能な物理量(電圧)と正確に関連づける事ができたという理由で、定量分光器の初りとなりました。商業用として使われる装置の到来は数十年後になりました。この装置は光電子増倍管PMTを使って光を感光する方法に基づいたものです。

2.5.1 光電子増倍管

この装置は光電効果を利用したものです。実験の結果、ある適当な物質の成分を付着した金属板(陰極)に光を照射させ、ある特定の状況下で電子を放出する事が立証されました。入射光の波長は極めて重要で、例えば、青色の光の光源は、微弱な光でさえも光電子を発生しました。しかし、赤色の光源は高強度であっても光電子を発生しませんでした。アインシュタイン博士は初めてこの真実を解明し、この理論が認められて1921年にノーベル賞を受賞しました。光は波動であるという以前の理論を覆して、赤色および青色の電球は光の粒子に根源する、いわゆる光量子あるいは光子として唱えました。光子のエネルギーは波長に反比例するため、青色の光は赤色の光よりさらに高いエネルギーを有しています。光電効果では、金属からの電子の放出を意味し、従って放出現象を発生させるには、最低量のエネルギーが(作動機能)が求められます。赤色の光の電子エネルギーは、青色の光の電子と相反し最低値以下のため、放出が起りません。

単一の光電子で光を検出する事は理論的には可能ですが、実際には、単一光電子では検出可能な信号(電氣的な)を発生するには微小過ぎます。そこで第二の金属板(ダイノード)を使って、この電極に高電圧を加える事により電子を加速させる事が可能になります。ダイノードは電子を放出し、実際には第一段階で入射した電子よりかなり多くの電子を放出します。これらの電子は二次電子と呼ばれます。これらの二次電子に対して、多数のダイノード追加し、同様な処理を繰返す事により、より数多くの二次電子が放出されます。最大13個のダイノードを使って、数億個の電子を発生する事ができ、大幅な電子増幅として対応できます。従って最後の電極(陽極)は、測定可能な電子の流れを収集し、入射光の強度に比例した情報を得る事ができます。

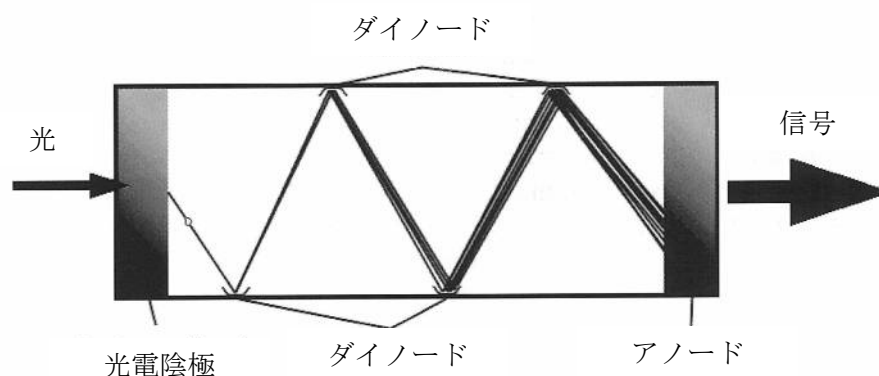


図 13 光電子増倍管 PMT の原理

新しいタイプの検出器であるチャンネル光電子増倍管 PMT は、同じく光電効果に基づいています。ダイノードの構成は、特殊処理が行われたガラス製の光電管に変更されています。この検出器は PMT に比較し、低いダークカレント、高い増幅値、より幅広いダイナミック領域を持っています。この有利性は微量の光の検出、すなわち低濃度元素の測定のアプリケーションにより明白に立証され、より優れた検出下限をもたらす事に成果を出します。PMT 管は PMT 検出器より小さいため、よりコンパクトな設計が可能になります。(図 17 参照)

2.5.2 電荷結合素子 CCD

電荷結合素子 (CCD) は半導体技術における小型化の進歩により、微細構造を持つデバイスです。初期には、これらの素子は科学研究のアプリケーションに限られて使用されましたが、今日では日常生活 (バーコード読取機、スキャナー、デジタルカメラ) において、この装置はどこでも見られます。サイズが微小なため、限られた狭い場所にこのようなセルを数多く設置する事が可能です。これは全スペクトル線あるいは全波長領域をギャップなしに検出し記録する事が可能です。選択したスペクトル線を検出するのに、個別の分光器の構成を必要としません。これは光電子増倍管の技術を使った分光器に比較して大きな利点となります。

さらに CCD を基本にした分光器は、小型で重量も軽く、高電圧電源を必要としません。これはポータブル分光器には極めて重要な事です。

CCD は特別な設計を持った半導体です。電子は金属物体の中で電流を通しますが、これと対照して、半導体では適切な外来の原子 (不純物) を加えることにより電子が欠乏した状態になります。これは欠陥電子あるいはホールと呼ばれ、普通の電子のように振舞いますが、正の電荷を持っています。CCD は積層された構造で、光が CCD の表面に照射すると、電子とホールがペアとなって発生します。プラスの電圧がゲートにかかっているため、ホールは Si 層に押出され、一方電子は空乏層にて集合します。この領域での電子の数は、入射した光の量に比例しています (ある限度を有す)。分光器では、これは CCD 素子の上に存在する電圧により、スペクトル線強度の測定ができる事を意味しています。

しかし実際にはある制限が存在しますが、これを償う事は可能です。まず、最初に比例相関の範囲に制限があります。光量が増加した場合、全ての可能な電子とホールのペアが作りだされます。強度が更に増加しても、これ以上の信号の増加は起りません。この時 CCD 素子は露出オーバーになります。放電の輝度は、スパークとアークの設定条件を下げて、露出オーバーを防ぐようにします。

他方の低い測定領域では、暗電流と呼ばれるものが存在します。入射光がなくても CCD 内では熱励起により電子正孔対が発生します。スペクトル線の強度が低い場合は、この暗電流 (さらにバックグラウンドを測定) と光からの信号を分離する事は、ほとんど不可能になります。この時点で、分光器の検出下限に到達します。ペルチェ素子などを使って、CCD を冷却する事により暗電流を低下する事は可能です。

CCD の感度は、スペクトル線の波長が短くなると減少します。これは紫外光の測定は、容易ではない事を意味します。また蛍光灯に使用されている解決策は、この問題に対してある程度効果があります。チップの上、即ち管の内側に、燐を基礎にした材料のコーティングを付け、スペクトル線の紫外線の一部分を可視領域に変換します。ネオン管が一層明るくなるのと同様に、検出器では紫外線のスペクトル線をより簡単に測定する事ができます。

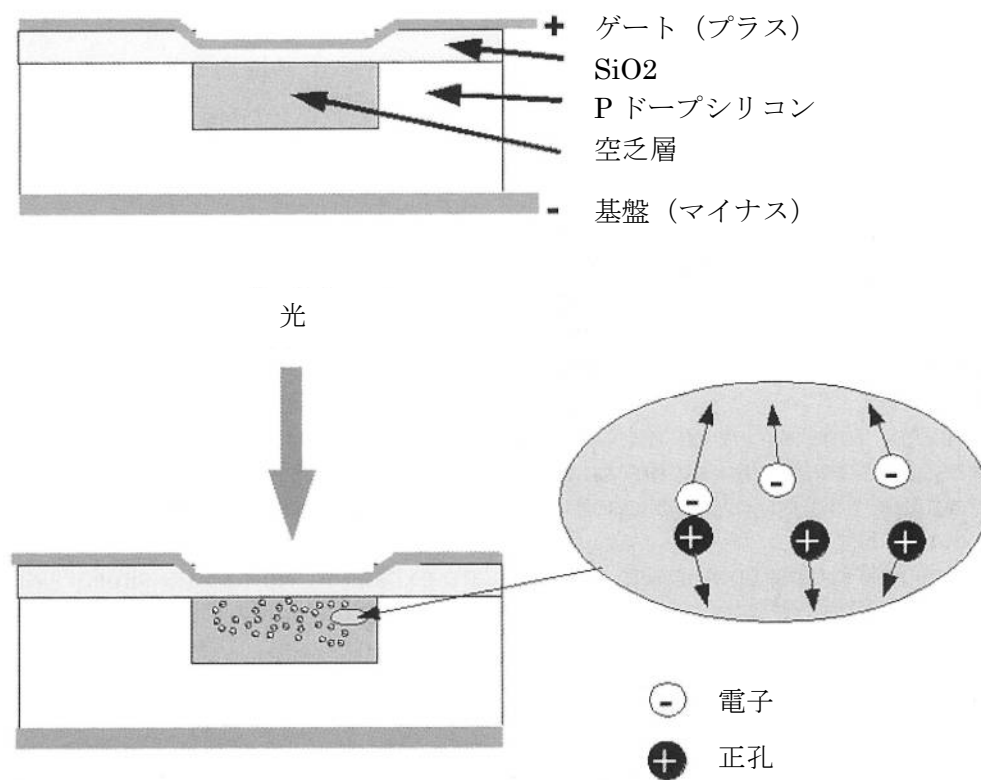


図 14 CCD の素子

しかし CCD は PMT に比較し、検出時間がかなり長く、残念ながらこれを補う方法はありません。PMT のデータ処理は数ナノ秒で達成できるのに対し、CCD では数ミリ秒を要し、これは 1,000 : 1 の比率相違を意味します。