

# 放射光赤外顕微分光とイメージング

木村真一 大学共同利用機関法人自然科学研究機構分子科学研究所極端紫外光研究施設  
〒444-8585 愛知県岡崎市明大寺町字西郷中38  
国立大学法人総合研究大学院大学物理科学研究科構造分子科学専攻  
〒444-8585 愛知県岡崎市明大寺町字西郷中38

池本夕佳 財団法人高輝度光科学研究センター放射光研究所利用促進部門  
〒679-5198 兵庫県佐用郡三日月町光都 1-1-1

**要旨** シンクロトロン放射光を用いた赤外顕微分光およびイメージングについて紹介する。赤外領域では、市販の顕微分光装置を用いてある程度の性能は得られているが、放射光を用いることで初めて回折限界の空間分解幅での顕微分光が可能になった。そればかりでなく、高輝度性を利用した多くの新しい分光法も開発されつつある。それらについて解説するとともに、今後の赤外放射光利用の展望について述べる。

## 1. はじめに

「シンクロトロン放射光は、赤外から X 線まで切れ目の無い光であり…」と多くの解説書や紹介文には書いてあるが、X 線や真空紫外放射光のこれまでの急激な進展と比較して、赤外放射光の利用はあまり進んでいない。その理由は、赤外領域は放射光の出現以前でも、物質が熱を持った場合に必ず現れる黒体輻射を利用した光源が存在していたためである。黒体輻射光源は、全放射強度は高くかつ安定性は極めて高いため、数 mm 程度の大きさの試料で絶対値が必要な実験には有効であり、現在でも広く利用されている。また、最近の測定技術の発達によって、市販のフーリエ変換赤外干渉分光計と赤外顕微鏡との組み合わせたシステムが開発され、企業や大学等の多くの分析室に導

入されて使用されている。このような市販の装置を用いた場合には、波長  $10\ \mu\text{m}$  (波数  $1000\ \text{cm}^{-1}$ ,  $h\nu = 0.12\ \text{eV}$ ) より短い領域では、 $50\ \mu\text{m}$  程度の空間分解幅での分光測定およびイメージングが簡便に可能である。そのために、上に示した波長範囲と空間分解能の測定では、放射光の必要性はほとんどないといってよい。

しかしながら、波長程度の空間分解能が必要な微小試料や微小領域からのシグナルを得るためには、回折限界にせまる必要があるため黒体輻射光源を使用しての実験は難しい。実際に、Fig. 1 に典型的な黒体輻射光源、国内の赤外放射光ビームラインである UVSOR BL6B<sup>1)</sup> と SPring-8 BL43IR<sup>2,3)</sup> の輝度と強度 (光子数) の計算値と測定値を示す。この図の中で、黒体輻射光源の強度は大面積用 (光源サイズ: 直径 5 mm) と小面積用 (直径 1 mm) について

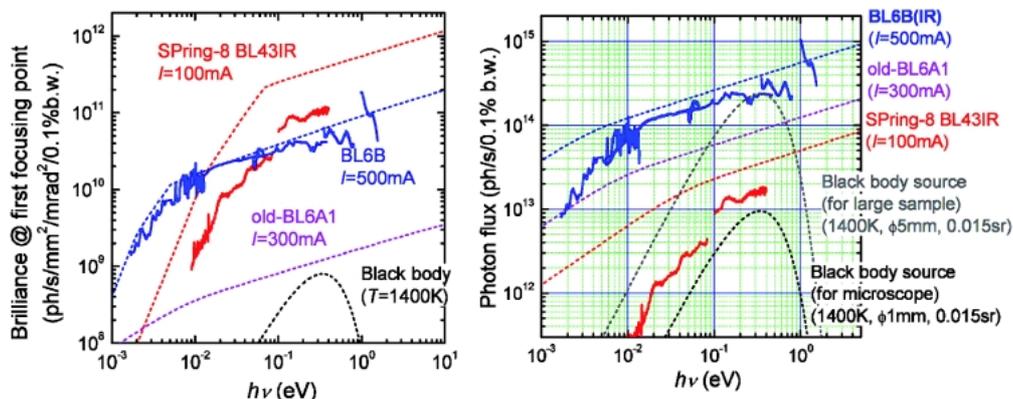


Fig. 1 Brilliance (left) and photon flux (right) spectra of UVSOR BL6B, SPring-8 BL43IR and a black body light sources. The dashed and solid lines are calculated and measured spectra, respectively.

示してある。一般に使われている黒体放射光源は、光源のサイズが10 mm 程度であり、試料の大きさによって光源にアパーチャーを入れて視野を制限する。顕微鏡での利用の場合では空間分解能を上げるために小さく絞って用いる。一方、放射光はもともと光源サイズが直径1 mm より小さいために、アパーチャーを導入する必要はほとんどない。この図から、黒体放射光源は、大きな試料に対しては強く、放射光と肩を並べる程度かそれ以上であるが、小さい試料に対しては、極めて低い強度になり、放射光のほうが圧倒的に強くなる。このことは、放射光が高輝度であることに対応している。

以上のように、赤外放射光を使った場合は黒体放射光源では不可能な高い輝度を使った実験が可能である。そのために、赤外放射光を使った顕微分光が世界中に広がっている。特に最近建設された放射光施設には、必ずといってよいほど赤外ビームラインが建設されている<sup>4)</sup>。その主な目的は、上で示した回折限界分解能での顕微分光である。また一部の放射光施設では、顕微分光が可能な領域を波長10 μm 以上のいわゆる遠赤外・テラヘルツ領域に拡張しようという動きがある。これらを使った研究が必要な場合に、はじめて放射光の必要性が生まれるものと考えられる。

以上のように、赤外顕微分光の空間分解幅はせいぜい μm 程度であり、原子を識別できる nm には程遠い。しかしながら、赤外分光で得られる情報は、格子・分子振動による結合の大きさや配向、キャリアの密度や緩和時間など他の顕微分光測定に比べて多くの情報がある<sup>5)</sup>。これらの情報が μm～数十 μm 程度の空間に不均一に分布している場合には、赤外顕微分光およびそのイメージングが役に立つことになる。このような系として、生体物質<sup>6)</sup>や強相関系の相分離<sup>7,8)</sup>などがあり、現在盛んに研究が進められている。

赤外顕微分光法に関する詳しい解説は他書<sup>9)</sup>に譲るとして、この解説では、顕微赤外分光と赤外イメージングの基本、装置の現状を紹介したのち、赤外放射光を利用した顕微分光の測定例について述べ、今後発展させるべき課題について考えたい。

## 2. 赤外顕微分光法とイメージング

可視領域の顕微鏡は、よく知られているように、主にレンズ等の透過光学素子で光学系が組まれている。その理由は、可視領域は800～400 nm 程度でせいぜい2倍程度の波長幅であり、可視全領域で同じ屈折率をもつ光学素子が可能であるためである。一方で、赤外顕微鏡では、近赤外から中赤外領域(1～25 μm)をすべてカバーしようとする、この1桁以上の領域全体で屈折率が一定の物質はほとんど存在しない。また、赤外領域は格子振動・分子振動による強い吸収が存在するため、透過光学素子を使用す

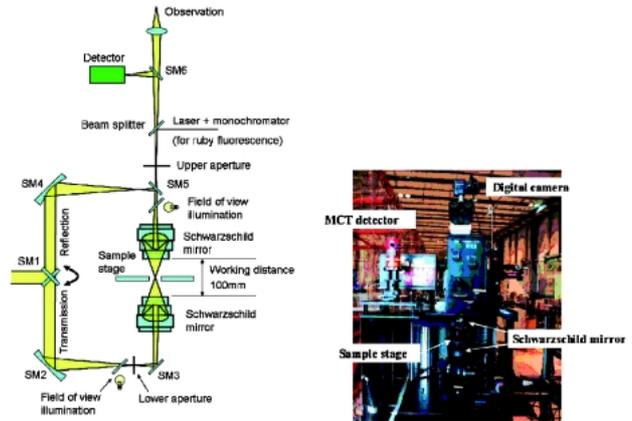


Fig. 2 Schematic figure of optics in the infrared microscope at SPring-8 BL431R and its photo.

るのは難しいのが現実である。そこで、顕微赤外分光には、すべて反射鏡で組んだ光学系を用いる。

Fig. 2 に典型的な赤外顕微鏡である SPring-8 BL431R の顕微分光装置<sup>10,11)</sup>の光学系を示す。放射光は、マイケルソン型フーリエ干渉分光計を通った後、この顕微鏡に導かれる。SM1 によって透過・反射光路が選択される。Sample stage 上の試料に対して透過スペクトルを測定する場合は下方 (SM2→SM3) から、反射スペクトルを測定する場合は上方 (SM4→SM5) から光が導入される。それぞれの方向から導入された光は、Schwarzschild 鏡を用いて試料上に集光される。ここで、反射光路上にある SM5 は光軸の半分の大きさだけしかなく、鏡がある領域は入射光学系、鏡がない領域は出射光学系になっている (半分ミラーと呼ばれている)。これにあわせて、Schwarzschild 鏡も半分が入射側、残りの半分が出射側として用いられる。透過測定の場合には、SM5 は外され、Schwarzschild 鏡全面を出射光学系として使うことになる。つまり、反射測定では透過測定に比べ光の効率半分である。また、上方 Schwarzschild 鏡で集光された光は、SM6 で検出器に集光される。

この Schwarzschild 鏡が赤外顕微鏡の心臓部である。通常は、倍率 8～32 倍程度、開口数 (Numerical aperture, *N.A.*, 集光角の半分の正弦) が 0.3～0.7 程度のものがよく使われる。(BL431R では倍率 8 倍, *N.A.* = 0.5 のものが使われている。) 一般に、顕微鏡の空間分解度 *r* (2 点を識別できる最短距離) は、

$$r = k \times \lambda / N.A.$$

で表される。ここで、 $\lambda$  は波長、*k* は光学系の係数で一般に 0.61 程度である。つまり、*N.A.* = 0.5 の場合の空間分解度は、波長の約 1.2 倍になる。

以上の条件から、赤外顕微鏡に必要な光源のエミッター

スを見積もることができる。空間広がり  $r$ 、角度広がりを  $\sin^{-1}(N.A.)$  とすると、必要なエミッタンスは、

$$r \times \sin^{-1}(N.A.) = 0.64\lambda [\text{m} \cdot \text{rad}]$$

ということになる。実際、波長  $10 \mu\text{m}$  ( $1,000 \text{ cm}^{-1}$ ,  $0.12 \text{ eV}$ ) の場合に Schwarzschild 鏡で決まる空間解像度  $12 \mu\text{m}$  を達成するために必要なエミッタンスは、 $\sigma \cdot \sigma' = 6.4 \mu\text{m} \cdot \text{rad}$  ということになる。

このエミッタンスの値と、赤外光源を比較してみよう。市販の赤外干渉分光計に内蔵されている光源の取り込み角は約  $15^\circ$  ( $=2\sigma'$ ) であり、光源サイズを  $1 \text{ mm}$  ( $=2\sigma$ ) とすると、 $\sigma \cdot \sigma' = 66 \mu\text{m} \cdot \text{rad}$  ということになる。この場合、波長  $10 \mu\text{m}$  の光では、焦点面は二次元であることを考慮して、1%程度の光しか使うことができない。放射光の場合、SPring-8 BL43IR の第一焦点の大きさ<sup>12)</sup>と発散角から縦方向と横方向のエミッタンスは  $\sigma_x \cdot \sigma'_x = 6.2 \mu\text{m} \cdot \text{rad}$ ,  $\sigma_y \cdot \sigma'_y = 0.35 \mu\text{m} \cdot \text{rad}$  と見積もられる。この結果から、理想的には全部の放射光が試料上に集光できることになる。最近建設された UVSOR-II BL6B では  $\sigma_x \cdot \sigma'_x = 12 \mu\text{m} \cdot \text{rad}$ ,  $\sigma_y \cdot \sigma'_y = 5.2 \mu\text{m} \cdot \text{rad}$  であり、ほぼ必要なエミッタンスと一致しており、赤外顕微分光に適しているといえる。Fig. 1 にあるように、波長  $10 \mu\text{m}$  での光源の光子密度は放射光と黒体輻射光源と同程度であるため、顕微鏡を通した場合の検出強度は、放射光が2桁以上高くなり、より精度の高い測定が可能になる。このことが、赤外放射光ビームラインの建設目的の1つが顕微分光である理由である。

実際に、Fig. 2 に示した赤外顕微鏡の試料位置での放射光と黒体輻射光源の強度と空間分布を測定した結果を Fig. 3 に示す。Fig. 3(a) が放射光を使った場合、Fig. 3(b) は、光源に黒体輻射光源 (Globar lamp) を使った場合のどちらも Fig. 2 の lower aperture が無い場合の試料位置での光強度の空間分布である。この図から、放射光が100倍程度強かつ大きさは縦横とも  $1/2 \sim 1/3$  程度に縮小していることがわかる。これは上で示したエミッタンスの比較とコンシステントであるといえる。放射光で lower aperture の位置に  $0.1 \text{ mm}$  のピンホールを入れた場合を Fig. 3(c) に示す。この結果、Fig. 3(a) と比較して空間分解幅が2倍以上向上しているが、ピーク強度は80%程度でとどまっている。この結果は、放射光赤外顕微分光での優位性を示している。

赤外顕微分光の応用として分子振動モードやキャリア密度等の空間分布を決定するイメージングがある。この様な測定は、他の手法では変えがたいものである。イメージング測定は一般に2つの測定手段がある。1つは単一の検出素子を使い試料を走査させて測定する方法 (走査型)、もう1つは、多チャンネル素子を使い、試料の各点からのシグナルを一度に測定する方法 (多チャンネル型) である。前者には走査型トンネル顕微鏡 (STM) や原子間力

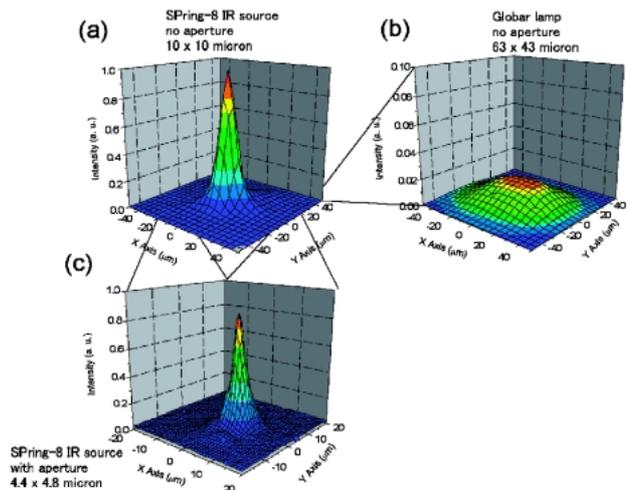


Fig. 3 Focal image at the sample position of the IR microscope using SR and no aperture (a), using internal globar lamp and no aperture (b) and using SR and an aperture with  $100 \mu\text{m}$  in diameter.

顕微鏡 (AFM) などが入るが、赤外イメージングもほとんどがこの方法で測定されてきた。その理由は、最近まで多チャンネルの赤外線検出器が存在しなかったためである。

走査型のイメージングの弱点は、測定する点数の分だけ時間がかかることである。黒体輻射光源を使った場合では、Fig. 3 で示されているように光強度が弱く、測定にかなりの時間を要する。たとえば、筆者の一人 (木村) が同じ試料のイメージング測定を SPring-8 と実験室で行ったことがあるが、 $30 \times 30$ 点を SPring-8 では約3時間で S/N よく測定できるのに比べ、実験室では24時間かけて測定しても同じ S/N は得られなかった。放射光は顕微鏡を通した場合でも強度が強いために、このように短時間で測定できるという点も放射光の特徴であるといえる。

最近では、赤外領域でもアレー検出器が一般に出回るようになり、多チャンネル型のイメージングが一般になりつつある。可視光のイメージングには CCD カメラが、X線や電子などのイメージングでは、MCP + 蛍光スクリーン + CCD カメラを組み合わせた手法が広く一般に用いられているが、赤外線では CCD カメラの原理であるシリコンのバンドギャップを超えた光励起は難しく、また MCP を用いても電子を発生させることができないため、上で挙げた手法は使うことができない。しかしながら、 $950 \text{ cm}^{-1}$  以上の中赤外領域では、液体窒素冷却型 Hg-Cd-Te 素子 (一般に MCT 検出器と呼ばれている) を二次元に配列したアレー検出器 (focal plane array detector)<sup>13)</sup>が、数年前から赤外線用カメラとして市場に出回るようになった。そのため、一般的な赤外干渉分光計と赤外顕微鏡、二次元または一次元アレー検出器を組み合わせたシステムが手の届く価格で市販されており、数秒~数分の測定時間で赤外イ

イメージングが可能になった。

このような多チャンネル検出器を用いたイメージング測定は、光源の強度分布および検出器の感度むらを最小限に抑える必要がある。検出器の感度むらは最近の半導体の微細加工技術の発達によってかなり低く抑えられている。一方で、光源の分布は黒体輻射光源の場合はほとんど問題ないが、放射光の場合は、よく知られているように、放射光の縦方向には波長分散がある（角度が大きいほど長波長が強くなる）ため、試料上に光の強度分布が生じることになる。このことは放射光と多チャンネル検出器を組み合わせる上で解決すべき点であるといえる。

また、MCT アレー検出器の測定波数範囲は、二次元検出器の場合は $950\text{ cm}^{-1}$ 以上、一次元の場合は $700\text{ cm}^{-1}$ 以上であり、遠赤外・テラヘルツ領域の使用は不可能である。一般に、遠赤外・テラヘルツ領域の検出器としては液体ヘリウム冷却型シリコンボロメータを用いるが、ボロメータをアレー素子にすることは現在のところ技術的に難しい。よって、現在は遠赤外・テラヘルツ領域の顕微分光では走査型の手法を用いる必要がある。

### 3. 測定例

以下に、SPring-8 BL43IR を中心に測定された実験例を示す。

#### 3.1 赤外顕微イメージング

まず、出光興産の田中健吉、片山清和らによって行われた、プロピレン-エチレン共重合体粒子内の組成分布に関する研究を紹介する。ポリプロピレンの一種であるプロピレン-エチレンブロック共重合体は、結晶性のプロピレン重合体とゴム状のプロピレン-エチレン共重合体から構成され、剛性と耐衝撃性を兼ね備えた優れた材料で、自動車のバンパーや電化製品など幅広く使用されている。プロピレン-エチレンブロック共重合体は、主に Zeigler-Natta 触媒を用いて製造され、共重合部は気相重合法で製造されることが多い。しかし、現在の方法では、製造過程で粒子内の組成に不均一が生じ、生産における安定的な運転や、生成物の物理的な特性の制御を妨げている。そこで、粒子内のエチレン濃度分布に着目し、様々な条件で作成したポリマー粒子のエチレン濃度分布を調べる実験を行った。

Zeigler-Natta 触媒は、一次マイクロ粒子が集合した二次マクロ粒子からなる。重合反応過程では、まず、ガス状モノマーが一次粒子触媒と接触して、一次粒子の周囲にポリマーが生成する。このポリマーが徐々に大きく成長するにつれて、二次粒子も大きくなる。全ての一次粒子における反応が均一で、モノマーの移動速度が、反応速度に比較し大きければ、生成ポリマー粒子は二次粒子である触媒のレプリカ状に成長し、組成分布も生じないことになる。ポリマー粒子は数十 $\mu\text{m}$ から数 $\text{mm}$ と小さく、従来の赤外顕

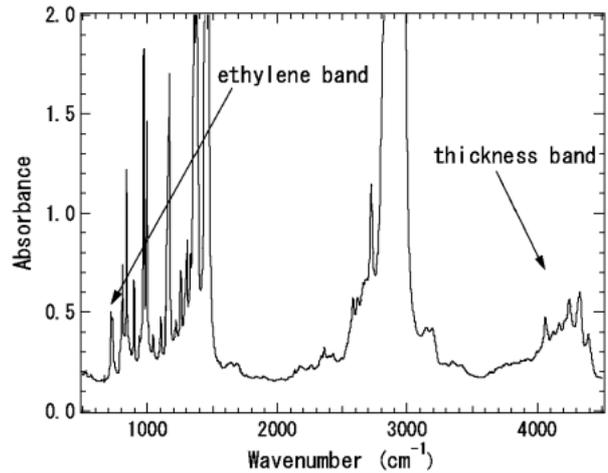


Fig. 4 Absorption spectrum of propylene ethylene copolymerization.

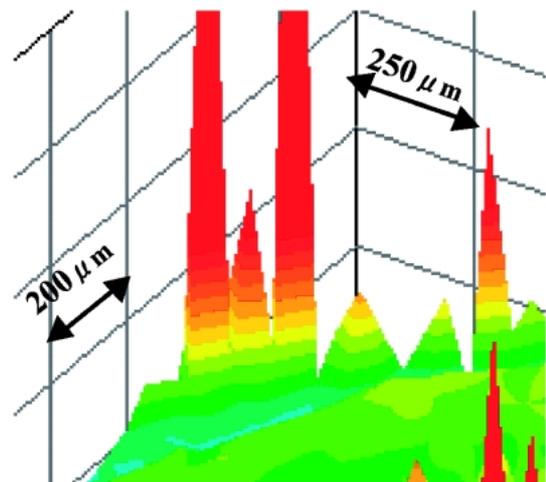


Fig. 5 Mapping image of ethylene band correlated by the thickness band.

微分光装置では粒子内のエチレン濃度分布を調べることが困難なため、高輝度光源である SPring-8, BL43IR の顕微分光ステーションで測定を行った。試料は、プロピレン-エチレン共重合体粒子を実体顕微鏡下でマイクロサンプリングした。Fig. 4 に粒子切片的吸収スペクトルを示す。波数分解能は $8\text{ cm}^{-1}$ であった。720 $\text{ cm}^{-1}$ にエチレンバンド、4200~4300 $\text{ cm}^{-1}$ 付近に $\text{CH}_2$ の倍波が観測されている。4200~4300 $\text{ cm}^{-1}$ のバンドの強度は、試料の厚さを反映し、thickness band と呼ばれる。Fig. 5 には、エチレンバンドの積分強度を thickness band の積分強度でわり算した値を空間的にマッピングした。マッピングのステップ間隔は10~50 $\mu\text{m}$ で行ったが、Fig. 5 は50 $\mu\text{m}$ ステップの結果である。球形の粒子切片の一部の強度分布を示している。粒子の外周部にエチレン濃度が高い部位が存在するものがわかった。粒子内の反応性や移動特性が均一ではなく、移動速度も反応速度に影響していること

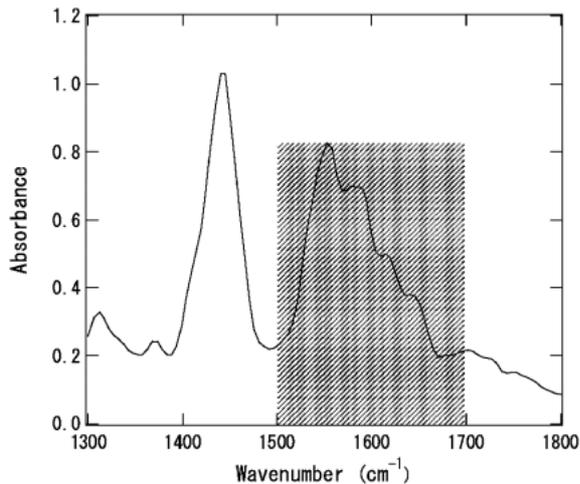


Fig. 6 Absorption spectrum of co-crosslinked rubber.

を示している。更に調製方法の異なる2種類の触媒を用いてサンプルを作成し、エチレン濃度分布を調べたが、やはり粒子外周部にエチレン濃度が高い部位があることが観測され、今回使用した2種類の触媒では、調製方法は粒子内エチレン濃度分布にあまり影響しない結果となった。このように、ポリマー粒子の製造方法を種々に変えながら実験を行い、解析を進めていけば、重合器の反応条件と粒子内エチレン濃度分布との関係を明らかにすることができ、製造条件の最適化を図ることができると期待される。

次にSRI(住友ゴム工業株式会社)の岸本浩通らによる研究を紹介する。不飽和カルボン酸金属塩モノマーをゴム中に分散させ重合すると高強度の共架橋ゴムが得られることは広く知られており、様々な用途に用いられている。このような高強度物性がどのように発現されるかはNMR, IR等の構造解析手法が用いられてきたが、同時に大きな影響を持つ分散状態や局所情報を得ることは困難であった。そこで放射光利用の特長である高空間分解能FT-IR手法を用いて不飽和カルボン酸金属塩モノマーの分散状態を調べる実験を行った。Fig. 6は共架橋ゴムの吸収スペクトルである。測定は室温、透過配置で行い、検出器はMCT、波数分解能は $8\text{ cm}^{-1}$ で行った。図中斜線で示した $1500\sim 1700\text{ cm}^{-1}$ に不飽和カルボン酸の振動モードが複数観測されている。Fig. 7にはこれらのバンドの強度を空間的にマップした図を表した。空間分解能は $5\text{ }\mu\text{m}$ で測定を行った。不飽和カルボン酸金属塩モノマーが数十 $\mu\text{m}$ サイズのドメイン構造を形成していることが、明らかに観測されている。このように顕微赤外のマッピング測定を行って、これまで得られなかった分散特性解析や局所部分の構造情報からを行い、ゴム高機能化の検討を行っている。

### 3.2 テラヘルツ顕微イメージング

テラヘルツ領域の顕微イメージングの測定例を紹介する。市販の顕微分光装置はテラヘルツ領域をカバーしてお

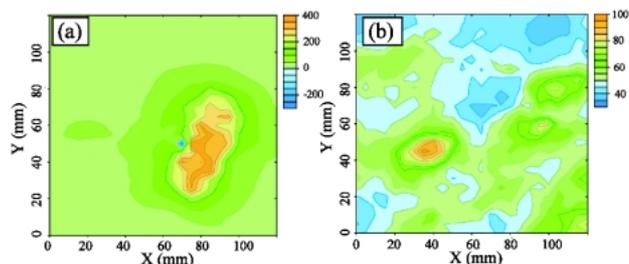


Fig. 7 Mapping images of co-crosslinked rubbers. The polymerization condition is different between (a) and (b).

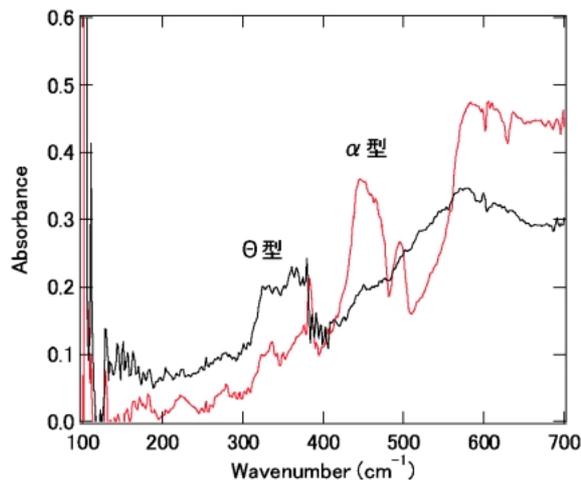


Fig. 8 Absorption spectra of alumina powders.

らず、赤外放射光を利用するメリットが大きい。以下では測定例としてアルミナ粉末結晶を取り上げる。Fig. 8はアルミナ粉末の吸収スペクトルである。波数分解能は $3\text{ cm}^{-1}$ で、アルミナ粉末は全て多結晶であった。アルミナ粉末には、 $\alpha$ 型、 $\theta$ 型、 $\gamma$ 型といった多数の結晶型がある。これらは全てアルミナ水和物を熱処理して得られ、熱処理温度を変えることにより結晶型が制御される。遠赤外領域には各結晶型に特徴的なフォノンの吸収スペクトルが得られる。これらのフォノン、 $\text{AlO}_4$ 四面体や $\text{AlO}_6$ 八面体のストレッチングモードに関連すると解釈されている<sup>14)</sup>。Fig. 8のスペクトル(a)、(b)はそれぞれ $\alpha$ 型、 $\theta$ 型に特徴的なスペクトルである。今回は、 $\alpha$ 型、 $\theta$ 型の粉末を混ぜ合わせたものを基板に分散させ、マッピング測定を行った。ステップ間隔は $15\text{ }\mu\text{m}$ で行った。マッピング測定の結果をFig. 9に示す。Fig. 9(a)はスペクトルの $310\sim 380\text{ cm}^{-1}$ の領域、(b)は $400\sim 480\text{ cm}^{-1}$ の領域の積分強度をプロットした。なお、積分領域両端の波数のスペクトル値を直線で結び、それより下の部分はバックグラウンドとして差し引いた。Fig. 9(a)には $\alpha$ 型、(b)には $\theta$ 型が反映される。マッピング領域の下部( $Y=0\sim 100\text{ }\mu\text{m}$ )には $\alpha$ 型の粉末が、上部( $Y=200\sim 285\text{ }\mu\text{m}$ )には $\theta$ 型の粉末が分散していることがわかる。また、上部の左右両端( $Y$

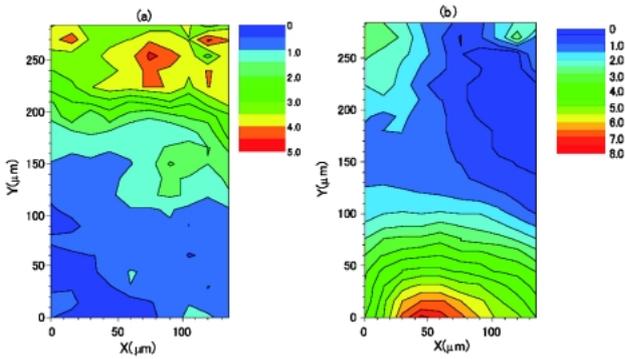


Fig. 9 Mapping images of integrated strength between (a) 310–380  $\text{cm}^{-1}$  and (b) 400–480  $\text{cm}^{-1}$ .

= 250~280  $\mu\text{m}$ , X = 0~40及び100~145  $\mu\text{m}$ ) の領域には(a), (b)ともに積分強度が検出されていることから,  $\alpha$ 型と $\theta$ 型の粉末が混在していたことがわかる。

### 3.3 高圧・高磁場下の赤外分光

赤外顕微分光の応用として, 高圧下の分光, さらに低温と高磁場を加えた多重極限環境下の分光研究がある。強相関伝導系と呼ばれる電子間相互作用が強い物質は, 圧力や磁場などの外部摂動に敏感に反応して物性が大きく変化する。その変化の起源である電子状態を光学的に直接観測しようというのが, 高圧・高磁場下の赤外分光である。電子状態を直接観測する強力な方法に光電子・逆光電子分光やトンネル分光があるが, これらは外部摂動下での測定は難しく, 特に圧力下は現在のところ不可能である。そのため, 高圧下の赤外分光は, 電子状態の変化を圧力の関数として調べる有効な方法の1つである。

高圧実験でよく用いられるダイヤモンドアンビルセルなどの試料空間は数100  $\mu\text{m}$ 以下であり, 通常の分光は難しく, 顕微鏡を使った分光が必要である。さらに, 高圧セルに用いるダイヤモンドの屈折率により空間分解能が下がり, かつ, ダイヤモンドの透過・反射による光のロスによって, 実際に検出器まで到達する光強度は著しく下がる。このことは, 低輝度な黒体放射光源を使った実験は特殊な場合を除いては困難であり, 高輝度な放射光を用いることではじめてS/Nのよいスペクトルが得られることになる。また, 圧力によって電子状態が受ける摂動は, 物質にも依存するが, 極めて低いエネルギーである。光学的にはテラヘルツ領域に相当する。つまり, 圧力による電子状態の変化は主にテラヘルツ領域に現れることになる。この点に着目して, Chenらは $\text{CuIr}_2\text{S}_4$ の高圧下テラヘルツ分光を行い, 加圧による金属→絶縁体転移の起源を調べた<sup>15)</sup>。

また, 多重極限下で現れる物性を解明する手段として, 最近多重極限下の赤外分光が可能になった。市販の赤外顕微鏡は, working distance が短く, 可能な実験が限られている。そこでSPring-8 BL43IR 磁気光学ステーション<sup>10,16)</sup>

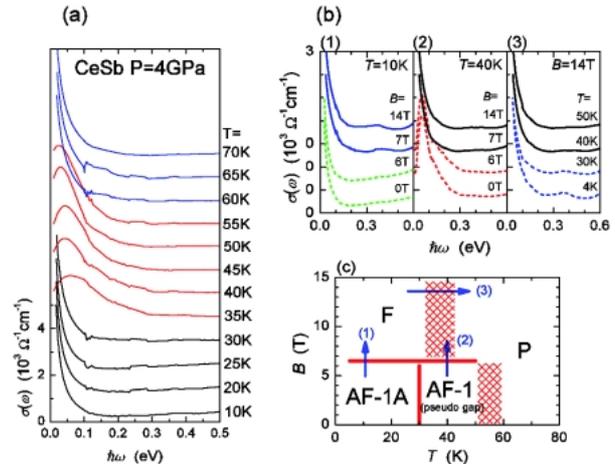


Fig. 10 (a) Temperature dependence of optical conductivity [ $\sigma(\omega)$ ] of CeSb at  $P=4$  GPa. (b) Temperature and magnetic field dependences of  $\sigma(\omega)$  of CeSb at 4 GPa and the determined  $B$ - $T$  phase diagram. Each phase is indicated by P (paramagnetic), F (ferromagnetic), AF-1 (single-layer antiferromagnetic) and AF-1A (double-layer antiferromagnetic).

では, 特殊な赤外顕微鏡と超伝導マグネット, 試料冷却用クライオスタット, ダイヤモンドアンビルセルを組み合わせた装置を開発し, 多重極限下の赤外分光を実現した。この装置を用いて, NaCl型結晶構造を持つCeSbの高圧下で現れる電気抵抗の発散の原因を調べた<sup>17)</sup>。その結果, Fig. 10(a)に示すように, 圧力4 GPa, 温度35~55 Kでは光学伝導度の低エネルギー側が増大しておらず, 擬ギャップが表れていることが明確になった。この擬ギャップの生成が電気抵抗の増大の原因であると結論付けられている。この擬ギャップが表れるのは, AF-1相と呼ばれる(001)方向に垂直面内で強磁性, 面間で反強磁性を持つ相である。この磁気モーメントと電子状態が強く結びついて, 電子状態に磁気モーメントと同じ周期性が表れることで擬ギャップ構造 (superzone gap と呼ばれている) が表れることが示唆されている。この擬ギャップ構造は, Fig. 10(b)で示すように, 温度や磁場を変えることでAF-1相から別の相へ移行した場合に消失し, 金属状態に変化することが明確になった。

### 4. まとめと展望

この解説では, 赤外放射光を使用した顕微分光は市販の赤外顕微分光装置に比べて極めて有効であることを示した。赤外放射光の高輝度性により, 波長程度の空間分解幅でのイメージングも可能になり, いくつかの新しい研究方法も生まれ, 着実に成果が上がっている。

赤外放射光の有効性は, 全領域で高輝度であることに加え, テラヘルツ領域では高強度であることである。一般に, 軽い化学物質の分子振動モードは中赤外領域に現れ,

その分析に市販の赤外顕微分光計が使用されている。一方で、重い分子の振動モードはテラヘルツ領域に存在する。この領域のイメージングは、本稿で紹介したテラヘルツ放射光を使った方法と、最近発展が著しい短パルスレーザーを用いたテラヘルツ光源を用いる方法がある。これらは、光源の強度はほぼ等しいが、後者はレーザーに同期させた電気光学素子 (EO 素子) を用いた検出方法が一般に採用されており、高い感度の検出が可能である。一方で、前者は波長範囲が広いために、見たい振動モードを的確に選ぶことが可能である。これらは相補的であり、うまく使い分けることで、見たい物理量を的確に抜き出すことが可能であろう。

テラヘルツ領域では、コヒーレント放射光 (CSR) の利用により、さらに強い光が得られる可能性がある。CSR の実用化は、各国がしのぎを削って取り組んでおり、今後数年で実用化される可能性がある。そうなれば、平均強度で現在より  $10^4 \sim 10^6$  強い光が得られる。この CSR 光と EO 素子によるイメージングを組み合わせることで、大面積テラヘルツイメージングや、回折限界を超える空間分解幅を有するテラヘルツ近接場分光が可能になると考えられる。この手法は、生体物質等巨大分子のイメージングに有効であろう。今後の発展に期待したい。

#### 謝辞

本稿をまとめるにあたり、出光興産の田中健吉、片山清和両博士、SRI (住友ゴム工業株式会社) の岸本浩通博士には、貴重なデータを提供していただき感謝します。また、SPring-8 BL43IR のビームラインスタッフ、UVSOR スタッフおよび論文中の共同研究者には、日ごろの実験等、数多くのご協力をいただき感謝します。本研究の一部は、SPring-8 利用課題 (課題番号: 2003A0076-NS1-np, 2004A0231-NSa-np and 2004B0545-NSa-np) で実施されたものです。

- 1) S. Kimura, E. Nakamura, J. Yamazaki, M. Katoh, T. Nishi, H. Okamura, M. Matsunami, L. Chen and T. Nanba: AIP Conf. Proc. **705**, 416 (2004).
- 2) H. Kimura, T. Moriwaki, N. Takahashi, H. Aoyagi, T. Matsushita, Y. Ishizawa, M. Masaki, S. Ohishi, H. Okuma, T. Nanba, M. Sakurai, S. Kimura, H. Okamura, N. Nakagawa, T. Takahashi, K. Fukui, K. Shinoda, Y. Kondo, T. Sata, M. Okuno, M. Matsunami, R. Koyanagi and Y. Yoshimatsu: Nucl. Instrum. Meth. A **467-468**, 441 (2001).
- 3) 木村洋昭, 木村真一, 岡村英一, 篠田圭司, 森勝太郎, 福井一俊, 櫻井 誠, 難波孝夫: 放射光 **14**, 250 (2001).
- 4) Swiss Light Source, Canadian Light Source, Synchrotron SOLEIL, Australian Synchrotron など.
- 5) J. F. van der Veen: AIP Conf. Proc. **705**, 3 (2004) の Fig. 2.
- 6) T. Yamada, N. Miyoshi, T. Ogawa, K. Akao, M. Fukuda, T. Ogasawara, Y. Kitagawa and K. Sano: Clinical Cancer Research **8**, 2010 (2002).
- 7) T. Nishi, S. Kimura, T. Takahashi, T. Ito, H. J. Im, Y. S. Kwon, K. Miyagawa, H. Taniguchi, A. Kawamoto and K. Kanoda: Solid State Commun. **134**, 189 (2005).
- 8) T. Sasaki, N. Yoneyama, N. Kobayashi, Y. Ikemoto and H. Kimura: Phys. Rev. Lett. **92**, 227001 (2004).
- 9) 西岡利勝, 寺前紀夫編著: 「実用分光法シリーズ 顕微赤外分光法」(アイビーシー, 2003).
- 10) S. Kimura, T. Nanba, T. Sada, M. Okuno, M. Matsunami, K. Shinoda, H. Kimura, T. Moriwaki, M. Yamagata, Y. Kondo, Y. Yoshimatsu, T. Takahashi, K. Fukui, T. Kawamoto and T. Ishikawa: Nucl. Instrum. Meth. A **467-468**, 893 (2001).
- 11) Y. Ikemoto, T. Moriwaki, T. Hirono, S. Kimura, K. Shinoda, M. Matsunami, N. Nagai, T. Nanba, K. Kobayashi and H. Kimura: Infrared Phys. Tech. **45**, 369 (2004).
- 12) S. Kimura, H. Kimura, T. Takahashi, K. Fukui, Y. Kondo, Y. Yoshimatsu, T. Moriwaki, T. Nanba and T. Ishikawa: Nucl. Instrum. Meth. A **467-468**, 437 (2001).
- 13) MCT アレー検出器は、高性能赤外線カメラとして軍用として開発されていた。
- 14) T. Sato: 資源と素材 **114**, 987 (1998).
- 15) L. Chen, M. Matsunami, T. Nanba, T. Matsumoto, S. Nagata, Y. Ikemoto, T. Moriwaki, T. Hirono and H. Kimura: J. Phys. Soc. Jpn. **74**, 1099 (2005).
- 16) S. Kimura, T. Nishi, T. Takahashi, T. Hirono, Y. Ikemoto, T. Moriwaki and H. Kimura: Physica B **329-333**, 1625 (2003).
- 17) T. Nishi, S. Kimura, T. Takahashi, Y. Mori, Y. S. Kwon, H. J. Im and H. Kitazawa: Phys. Rev. **B71**, 220401 (R) (2005).

## ● 著者紹介 ●

**木村真一**

大学共同利用機関法人自然科学研究機構  
分子科学研究所極端紫外光研究施設助教授

国立大学法人総合研究大学院大学物理科学  
研究科構造分子科学専攻助教授

E-mail: kimura@ims.ac.jp

専門：固体物性

**【略歴】**

1991年東北大学大学院理学研究科物理学  
第二専攻博士課程修了，理学博士。日  
本学術振興会特別研究員，分子研助手，  
神戸大助教授などを経て2002年4月よ  
り現職。

**池本夕佳**

財団法人高輝度光科学研究センター放射  
光研究所利用研究促進部門副主幹研究員

E-mail: ikemoto@spring8.or.jp

専門：赤外分光

**【略歴】**

1998年東北大学大学院理学研究科物理  
学専攻博士課程修了，理学博士。1998  
年4月-2000年12月科学技術振興事業団  
戦略的基礎研究推進事業研究員。2001  
年1月より現職。

## Infrared spectromicroscopy and imaging using synchrotron radiation

**Shin-ichi KIMURA** UVSOR Facility, Institute for Molecular Science, Okazaki 444-8585, Japan  
Department of Structural Molecular Science, The Graduate University for  
Advanced Studies, Okazaki 444-8585, Japan

**Yuka IKEMOTO** Japan Synchrotron Radiation Research Institute (JASRI),  
1-1-1 Kouto Mikazuki-cho, Sayo-gun, Hyogo 679-5198, Japan

**Abstract** Synchrotron radiation is a powerful tool for spectromicroscopy and micro-spectroscopy in the infrared because of the high brilliance nature. In this paper, the advantage of the infrared synchrotron radiation (IRSR) compared with black body light sources is explained and some examples using the IRSR spectromicroscopy are presented.