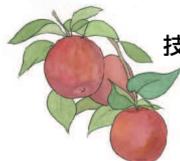


# シンクロトロン光を使った 顕微赤外・テラヘルツ分光法の開発



技術解説

木村 真一\*

Development of infrared and terahertz micro-spectroscopy using synchrotron radiation

Key Words : synchrotron radiation, infrared, terahertz, micro-spectroscopy

## 1. はじめに

赤外およびテラヘルツ（遠赤外）領域の分光は、格子・分子振動や電子励起、超伝導のクーパー対生成によるギャップなどの物質の素励起が直接観測できるエネルギー領域であり、物性物理学や分析化学・生命科学などの広い分野で欠かせない実験手法である。また、数  $10 \mu\text{m}$  程度の空間領域の分光やマッピングも顕微赤外分光法として知られており、標準的な実験手法として確立している。しかしながら、市販の顕微赤外分光装置で使われている黒体光源（熱光源）は、輝度が低いために、十分な強度で顕微分光を行うためには、空間分解能を光の限界（回折限界）まで高くすることは難しい。

一方で、顕微赤外分光は、エネルギーが  $50 \text{ meV}$  より高い（波長が  $25 \mu\text{m}$  より短い）中赤外と近赤外が主であり、 $50 \text{ meV}$  より低い（ $20 \mu\text{m}$  より長い）テラヘルツ領域ではほとんど用いられていない。その理由は、顕微赤外分光法でターゲットとしている軽い分子の振動モードの多くが中・近赤外に存在するためである。また、中・近赤外分光で用いられている黒体光源は、テラヘルツ領域では強度が低いために、顕微分光には使うことが難しい状況にある。しかしながら、テラヘルツ領域は、電磁波のエネルギーが室温のエネルギーと同程度であるため、物性の起源である超伝導ギャップや重い電子系の起源で

ある c-f 混成ギャップなどの電子構造、さらに、タンパク質などの生体物質の機能性の元になる熱ゆらぎや大きな分子全体の振動モードなどが観察できるため、極めて有益な情報が得られる。すなわち、微小領域での電子構造や格子・分子振動、熱ゆらぎなどを明確に観察することは、それらを理解する上で重要な役割を果たすことが期待できる。

以上のような市販の顕微赤外分光装置の困難を克服するために、我々はシンクロトロン（SR）光を使うことで、顕微赤外・テラヘルツ分光を行っている。SR 光により、空間分解能を回折限界まで高めることができるばかりでなく、テラヘルツ領域での顕微分光が可能になる。このようなアイデアのもとで、我々が自然科学研究機構分子科学研究所のシンクロトロン光施設 UVSOR に建設した、赤外・テラヘルツビームラインの光学系と顕微赤外装置・顕微テラヘルツ装置について紹介する。

## 2. 赤外・テラヘルツビームラインの光学系

SR 光は、電子が光速に近い速度で外場を受けながら運動する場合に、電子の持っているエネルギーが振り落とされることによって発生することは知られている。その単位発散角あたりの放射スペクトル強度は、 $d^2P(\omega)/d\omega d\Omega$  は、式 (1) で与えられる [1]。ここで  $e$  は素電荷、 $\epsilon_0$  は真空の誘電率、 $c$  は光速、 $\rho$  は電子軌道の半径、 $\gamma$  は電子の静止エネルギーに対する比エネルギー、 $\theta$  は放射方向からの角度、 $K_{2/3}(\xi)$ 、 $K_{1/3}(\xi)$  は変形ベッセル関数である。この式から得られる、UVSOR の偏向電磁石部からの SR の、軌道面に垂直方向の発散角を図 1a に示す。ここでは、光エネルギーが  $100 \text{ eV}$  の場合と  $0.1 \text{ eV}$  の場合について示した。この図から、エネルギー  $100 \text{ eV}$  の光は、ほぼ  $0 \text{ mrad}$  の軌道面上に集まっているが、 $0.1 \text{ eV}$  の光は、軌道面の強度に比べて、そこか



\* Shin-ichi KIMURA

1966年2月生  
現在、大阪大学大学院生命機能研究科  
光物性研究室 教授 理学博士  
物性物理学、放射光科学  
TEL : 06-6879-4600  
FAX : 06-6879-4601  
E-mail : kimura@fbs.osaka-u.ac.jp

$$\frac{d^2P(\omega)}{d\omega d\Omega} = \frac{e^2}{12\pi^3\epsilon_0c} \left(\frac{\omega\rho}{c}\right)^2 \left(\frac{1}{\gamma} + \theta^2\right) \left\{ K_{2/3}^2(\xi) + \frac{\gamma^2\theta^2}{1+\gamma^2\theta^2} K_{1/3}^2(\xi) \right\} \quad (1)$$

ら 10 mrad 以上離れた角度に強度があることがわかる。さらに、0.1 eV の光の強度は 100 eV のものと比較して数 10 分の 1 程度であることから、0.1 eV の光を大きな強度で得るためには、縦方向に広がった大きな発散角を取り込む必要がある。しかしながら、加速器の電子ビームが通る真空槽による制限のため、取り込み角は ± 50 mrad 程度が限界である。さらに高い強度を得ようとすると、水平方向の取り込み角を増やす必要がある。

水平方向の電子軌道の微小部分からの発散角は、式 (1) で与えられるものになるが、偏向電磁石からの放射の場合、磁場によって電子が受けたローレンツ力を作る円軌道が重要になる。縦方向と同様に、大きな発散角で SR を取り込もうとすると、発光点は電子の円軌道になる。このことは、偏向電磁石からの SR は、理想的な「点光源」ではなく「線光源」であることを意味する。この光を、球面鏡やトロイ

ダル鏡などの点光源で理想的な光学系を用いると、その「集光点」も「集光線」になってしまい、SR の高い輝度を損ねてしまう。

そこで、非球面・非対称の集光鏡である「マジックミラー」が 1976 年に考案された [2]。この鏡は円弧から接線方向に発する SR を 1 点に集光するという近似が入らない理想的な鏡の形状を持っている。しかしながら、当時は、電子の運動する軌道面内だけ定式化（つまり、軌道面に対して鉛直方向の形状がない 2 次元の関数）されており、上で説明した軌道面に垂直な方向に発散した光の集光に関しては全く議論されていなかった。そのために、これまでに現実の SR 光の集光に用いられることはこれまで全くなかった。

偏向電磁石からの SR を集光するには、理想的には図 1b に示されるように、円軌道からの発光をすべて 1 点に集める必要がある。そこで我々は、こ

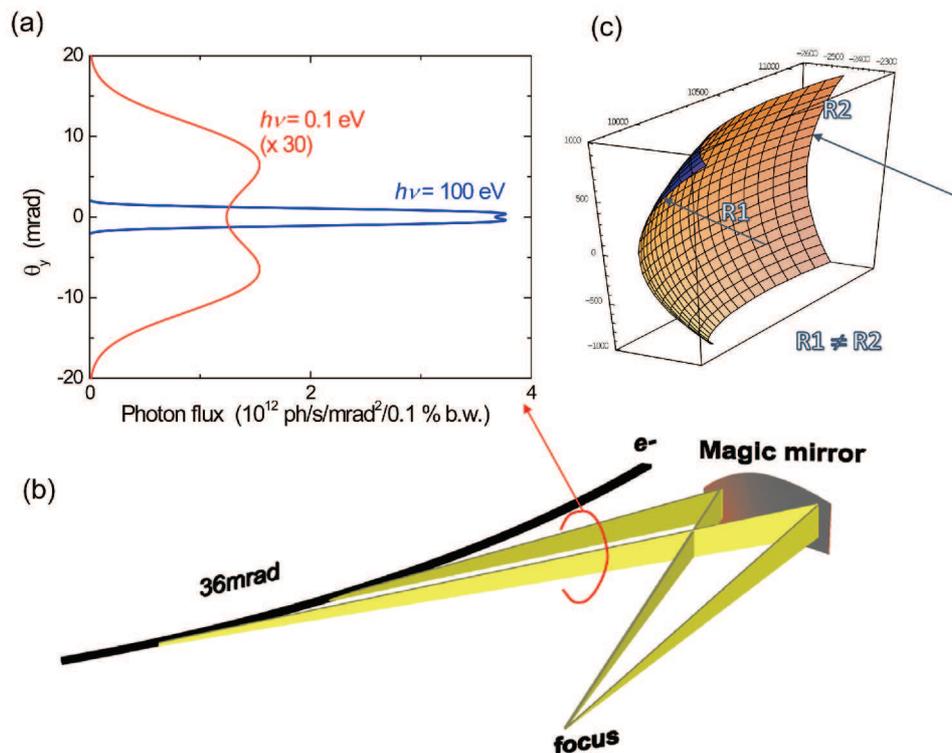


図 1 (a) シンクロトロン光の軌道面に垂直方向の発散角の光エネルギー依存性。UVSOR のパラメータで計算した。  
 (b) 理想的な偏向電磁石光源の集光。  
 (c) マジックミラーの形状の概念図。

のマジックミラーを軌道面に垂直方向も集光するように拡張した形状（三次元マジックミラー，図1c）を考案した。具体的には，水平方向はマジックミラーの形状，垂直方向は発光点と集光点，およびミラーの位置と入射角から決まる集光条件から出した球面の形状とした。具体的な式は，参考文献3を参考にさせていただきたい。

この光学系は，最初に1999年にSPring-8の赤外物性ビームライン（BL43IR）に導入した[4]。その理由は，極めて大きな放射光リングであるSPring-8は偏向電磁石内の電子の軌道半径は約40mであり，水平方向の取込角を36 mradとした場合には，約1.44 mの円弧からの発光になる。このような光は主に点光源の集光に用いられる球面鏡やトロイダル鏡ではうまく集光できず，SRの持つ高輝度性が活かすことができない。そこで三次元マジックミラーを導入することで集光に成功し，現在では，高輝度性を活かした顕微分光などに利用されている。

しかしながら，近赤外からテラヘルツまでカバーした広いエネルギー領域の分光を行うには，比較的小さいシンクロトロン光源の方が有利である。そこで，三次元マジックミラーを，SPring-8より小さい光源加速器であるUVSORに導入した[5]。具体的には，UVSORには，世界で最初に共同利用のために建設された赤外・遠赤外ビームラインがあり，それを改造する事になった際に，三次元マジックミラーを導入して世界でも最も大きな取り込み角を実現した。この赤外・テラヘルツビームライン（BL6B）は順次拡張され，現在では，回折限界の赤外イメー

ジングとテラヘルツ顕微分光に利用されている。

BL6Bの全体の写真および出射部の光学系を，図2a，2bに示す。SR光を取り出す最初のミラーがマジックミラーである。ここで導入された三次元マジックミラーの大きさは水平方向300 mm，垂直方向100 mmで，215 mrad（水平方向）×90 mrad（垂直方向）の取込角を実現している。

このようにして取り出されたSR光は，図2bで示されたように，2枚の平面鏡（M1，M2）で光軸の位置及び方向を調整されて第一焦点（image focus）位置に導かれる。この第一焦点位置での光の大きさと発散角をかけたものがビームラインの光のエミッタンスである。図3に，BL6Bの第一焦点での光の大きさを光線追跡法で計算した結果と，実際に測定して得られた大きさを示す。計算は0.1 eVの光に対して行い，半幅（ $\sigma$ ）が1 mm（水平方向）×2 mm（垂直方向）の大きさになっている。これに対し，HgCdTe（MCT）検出器を用いて0.05～1 eVの範囲の光を観測した結果，半径約1.2 mmの円形であることがわかった。この結果は，3次元マジックミラーによってほぼ理想的にSR光が集光されていることを示している。また，第一焦点はマジックミラーから2.5 mの位置にあり，第一焦点からマジックミラーへの水平方向の見込み角（ $2\sigma_x'$ ）は約86 mradなので，0.1 eVの光に対する横方向の光のエミッタンス（ $\sigma_x \times \sigma_x'$ ）は52  $\mu\text{m rad}$ になる。一方で，縦方向は，図1aの発散角（ $\sigma_y' \sim 12 \text{ mrad}$ ）と発光点の中心からマジックミラーの距離（約1 m）とマジックミラーから第一焦点までの距離（約2.5 m）を考

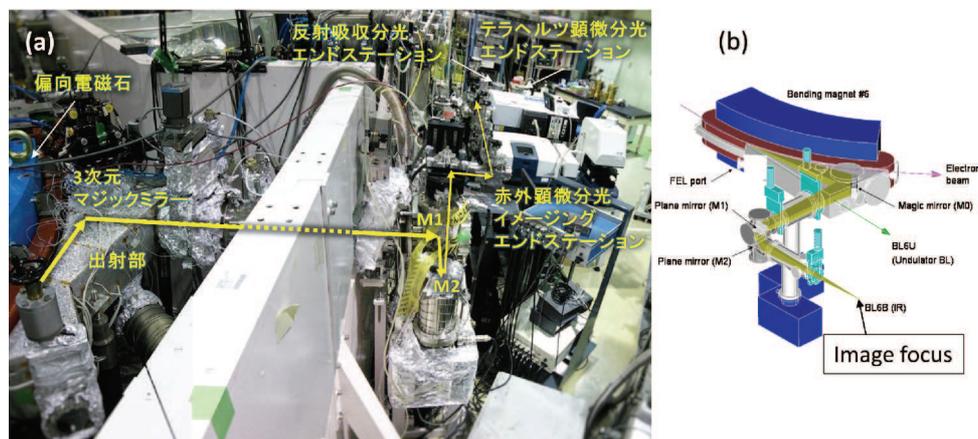


図2 (a) UVSORの赤外・テラヘルツビームライン BL6Bの全体図。  
(b) 光を取り出す出射部。

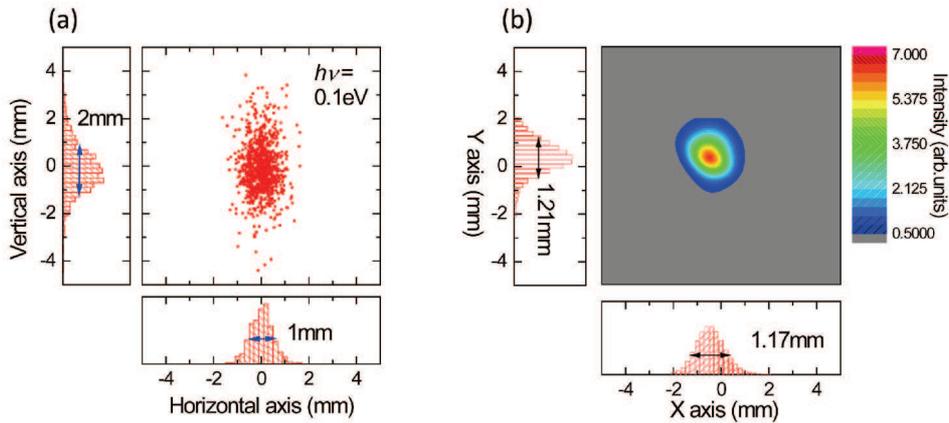


図3 BL6Bの焦点(図2bの image focus)における ray trace によるビームサイズの計算値(a)と実際の測定値(b)。計算は0.1eVのエネルギーを仮定し、測定は、0.05～0.5eVを積分した結果になっている。

慮することにより、光のエミッタンス ( $\sigma_y \times \sigma_y'$ ) は  $5.4 \mu\text{m rad}$  となる。通常使われている赤外分光計の光源のエミッタンスは  $\sigma_{x,y} \times \sigma_{x,y}' = 200 \sim 1000 \mu\text{m rad}$  程度であり、SR光が極めて低いエミッタンスを持った光であることがわかる。

このような低いエミッタンス性は高い輝度の光を作る。実際に、BL6Bの輝度は図4に示すように、従来の光源に比べて桁違いに高い。具体的には、中赤外域 (0.1～1 eV) 付近では1～2桁程度高いだけだが、遠赤外・テラヘルツ領域 (0.1 eV以下) では2～4桁高い。この性能は、微小領域に集光する

必要がある顕微分光に有利である。

図2aには、現在のビームラインの各実験装置(エンドステーション)の配置図も示してある。エンドステーションは、顕微赤外分光イメージング、顕微テラヘルツ分光、反射吸収分光の合計3つの装置がある。これらのうち、反射吸収分光装置は、通常の分光を行うための標準的な実験装置であるため、SR光の特徴を活かした顕微赤外分光イメージングと顕微テラヘルツ分光の2つについて、以下で紹介する。

### 3. 顕微赤外分光イメージングエンドステーション

図5aにBL6Bに設置した顕微赤外分光イメージング装置(日本分光社製FT/IR 6100+IRT 7000)の写真を示す。この装置は、標準でセラミック光源(熱光源)とハロゲンランプが備えられており、また赤外顕微の検出器には、単素子と16素子が一列に並んだMCTが切り替えられるようになっている。この装置に、赤外SR光が導入できるポートを取り付け、高輝度赤外SRを光源とした顕微赤外分光イメージングを可能にした。

例えば、USAFのテストパターンのSR光と熱光源での比較を図5bに示す。一見してわかるように、SRを光源とした場合には極めて高いコントラストが得られている。実際に、各波数でのテストパターンのイメージを取り、そのコントラストから空間分解能を見積もったグラフを図5cに示す。比較のために、各波数に対応する波長もあわせて示している。この図から、 $3000 \text{ cm}^{-1}$ 以下では、波長程度の空間分解能になっていることがわかる。熱光源を使った

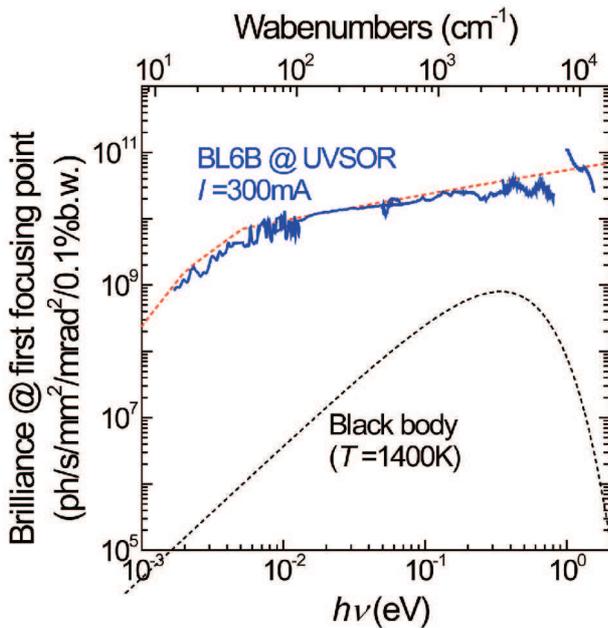


図4 BL6Bの輝度の測定値(実線)と計算値(破線)。1400Kを仮定した熱光源(黒体放射光源)も比較のため示した。

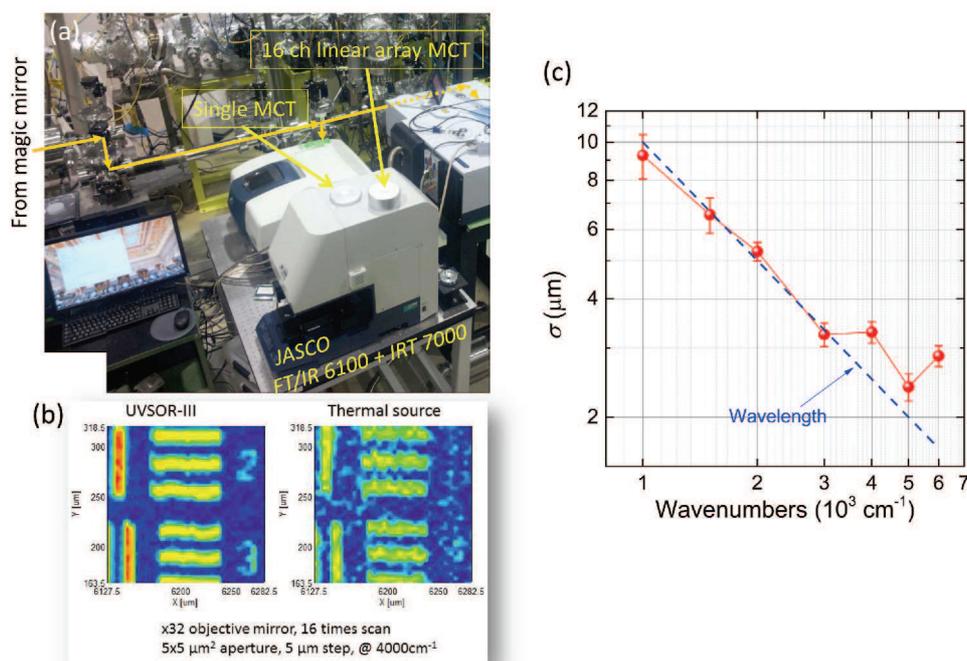


図5 (a) BL6Bの赤外顕微分光イメージングエンドステーションの写真。  
 (b) SR光と熱光源で測定した波数  $4000\text{cm}^{-1}$  でのテストパターンのイメージ。  
 (c) 各波数での空間分解能の実測値と波長との比較。

場合の空間分解能は、全領域で数  $10\ \mu\text{m}$  程度になるため、SR光の高い輝度の特性が発揮されている。空間分解能だけ見れば、この方法では回折限界を超えることはできないため、近接場顕微鏡には敵わない。しかしながら、試料回りに大きな空間が必要で波長程度の空間分解能が必要ときにSRの優位性が発揮される。

#### 4. 顕微テラヘルツエンドステーション

テラヘルツSRは高輝度性に優れており、顕微分光に適している。顕微分光といっても、回折限界の制限によって、その空間分解能は波長程度になる。つまり、 $10\text{meV}$ の光(周波数  $\sim 3\text{THz}$ 、波長  $\sim 120\ \mu\text{m}$ )では約  $100\ \mu\text{m}$  が限界である。実際に、SR光を導入してテラヘルツ顕微鏡の試料位置での波数  $100\text{cm}^{-1}$ での光束サイズを測定したものを図6aに示すが、焦点位置での光の大きさは、対応する波長の  $100\ \mu\text{m}$  程度になっていることがわかる。

しかしながら、この空間分解能ではナノメートルスケールの量子現象などは到底観察できない。それでも、これまでのテラヘルツ分光では不可能だったサブミリメートルサイズの物理現象、例えばダイヤモンドアンビルセル(DAC)などの高圧セル内で

実現できる超高压下の相転移に伴う光学スペクトルの変化などは十分に観測できる。

このような目的のために、我々はテラヘルツ顕微分光装置(図6b)を設計・製作し、ビームラインに設置した(図2a)。この顕微分光の主な目的は、固体試料の低温・高圧下での分光なので、試料冷却のためのクライオスタットを用いる必要がある。冷却による試料位置の変化を最小限にするために、クライオスタットが収縮する方向を重力の働く方向になるようにクライオスタットを垂直に立てることにした。この場合には、試料が水平方向に向くため、テラヘルツ顕微分光装置ではシュワルツシルド鏡を水平方向に設置した。また、市販の赤外顕微鏡のシュワルツシルド鏡の直径が約  $50\text{mm}$  であるのに対し、ここで導入したシュワルツシルド鏡は、テラヘルツ光の回折による強度の減少を極力減らすために、約  $140\text{mm}$  のものを採用している。シュワルツシルド鏡間のWorking distanceは  $110\text{mm}$  であり、DACを取り付けたクライオスタットも十分設置できる。

この装置を使って、低温・高圧下のテラヘルツ反射スペクトルや、極低温での微小試料のテラヘルツ分光などを行っているが、詳細は他誌に譲りたい[6-8]。

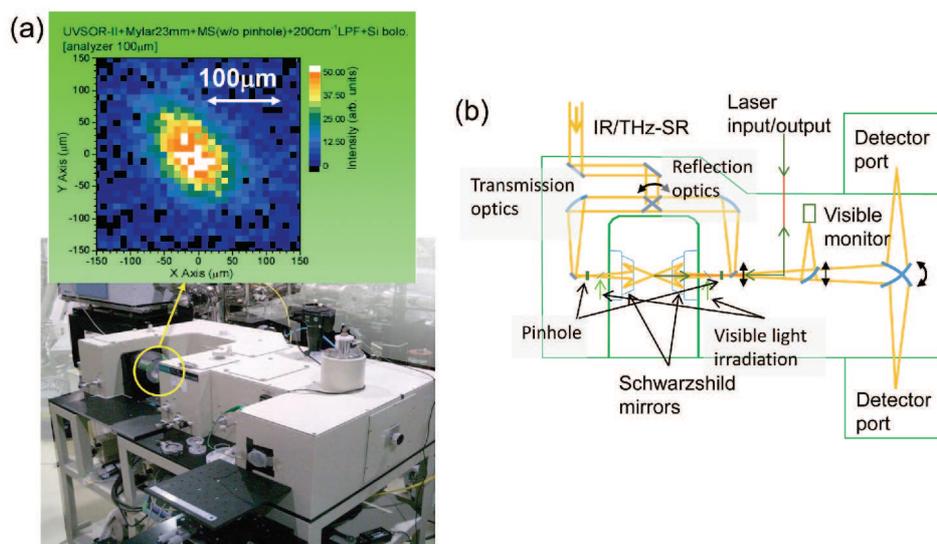


図6 (a) BL6Bに設置したテラヘルツ顕微分光エンドステーションの写真と焦点位置での波数  $100\text{cm}^{-1}$  の空間分布。  
 (b) テラヘルツ顕微分光装置内部の構成。

## 5. まとめ

ここでは、著者が中心になって開発してきた赤外・テラヘルツシンクロトロン光ビームラインと、それを用いた回折限界分解能の顕微分光法について解説してきた。最近では、赤外SR光を用いた顕微分光法は世界的に標準のツールになってきており、細胞薄片などの生体物質や固体の微小試料、化学反応の経時観測などで威力を発揮している。国内では、しかしながら、海外に比べてあまり活用されていないのが現実である。本稿がきっかけになって、これまでにないまったく新しい赤外・テラヘルツ顕微分光法が生まれればと考えている。

## 謝辞

本稿をまとめるにあたり、ご推薦いただいた豊田岐聡教授には、このような貴重な機会をいただき感謝いたします。また、赤外放射光の分野にお導きいただいた難波孝夫・神戸大学名誉教授をはじめとして、ビームライン建設などで、一緒に悩み、汗を流した参考文献の共著者の方々には、改めて感謝したいと思います。

## 参考文献

- [1] J. D. Jackson, Classical Electrodynamics 3<sup>rd</sup> Ed., (Wiley, 1998).
- [2] R. Lopez-Delgado, H. Szwarc, Opt. Commun. **19**, 286 (1976).
- [3] S. Kimura, Frontiers in Optical Methods; Nanocharacterization and Coherent Control (K. Shudo, I. Katayama, S. Ohno Eds., Springer Series in Optical Sciences, Vol. 180, 2014).
- [4] S. Kimura, H. Kimura, T. Takahashi, K. Fukui, Y. Kondo, Y. Yoshimatsu, T. Moriwaki, T. Nanba, T. Ishikawa, Nucl. Instrum. Meth. A **467-468**, 437 (2001).
- [5] S. Kimura, E. Nakamura, T. Nishi, Y. Sakurai, K. Hayashi, J. Yamazaki, M. Katoh Infrared Phys. Tech. **49**, 147 (2006).
- [6] T. Iizuka, T. Mizuno, B. H. Min, Y. S. Kwon, S. Kimura, J. Phys. Soc. Jpn. **81**, 043703 (2012).
- [7] S. Kimura, H. Okamura, J. Phys. Soc. Jpn. **82**, 021004 (2013).
- [8] 木村真一, 固体物理 **47**, 365 (2012).