

SPring-8 赤外物性ビームラインとその応用 Infrared Beamline BL43IR at SPring-8 and its research applications

岡村英一¹, 池本夕佳², 森脇太郎²

¹徳島大学大学院社会産業理工学研究部応用化学系

²高輝度光科学研究センター (JASRI)

Hidekazu OKAMURA¹, Yuka IKEMOTO² and Taro MORIWAKI²

¹*Department of Chemical Science and Technology, Tokushima University*

²*Japan Synchrotron Radiation Research Institute (JASRI)*

要旨 : 大型放射光施設 SPring-8 の赤外物性ビームライン BL43IR では、シンクロトロン放射光を高輝度な赤外光源として用いることにより、市販の装置では容易に行えない赤外分光実験が可能になる。例えば分子の指紋振動数領域における 10 μm よりも高い空間分解能での顕微分光やマッピング分光、遠赤外領域での顕微分光、そして高圧実験や強磁場実験など空間的に制限された試料環境での赤外・遠赤外分光である。また測定対象としても、物理・化学・バイオ分野の基礎研究に加えて、パーキンソン病の研究などの医学応用、電子デバイス・部品などの局所分光評価、毛髪に対するヘアケア製品の効果、微細なポリマーや繊維のマイクロ特性評価、古墳出土織物の評価など、非常に幅広い分野にわたっている。この解説では、まず放射光を用いた赤外分光の利点を簡単に述べた後、BL43IR の実験ステーションの概要を解説する。そして BL43IR を利用して実際に得られた研究結果の例を紹介しながら、BL43IR の利用によりどのような研究が可能になるか述べる。最後に、共同利用施設である SPring-8 で BL43IR を利用するために必要な、課題申請などの手続きについても簡単に述べる。

Abstract : At the infrared (IR) beamline BL43IR of SPring-8, owing to the high brilliance of the IR synchrotron radiation (SR), it is possible to carry out IR spectromicroscopy with a much higher spatial resolution than those of commercial instruments. For example, experiments at BL43IR have included spectromicroscopy at fingerprint frequency range with spatial resolutions higher than 10 μm , spectromicroscopy in the far IR range, and high-pressure and high-magnetic-field studies under restricted sample space. In addition to basic research in physics, chemistry and biology, targets of studies have also included medical applications such as Parkinson's disease research, evaluations of electronic devices and fine fibers, and effects of hair care products on the human hair. In this article, at first the advantages of IR SR and the characteristics of BL43IR are discussed. Then, various IR studies actually carried out at BL43IR are described. Finally, the procedures needed to apply for beam time at BL43IR are briefly discussed.

Key Words: infrared spectroscopy, infrared spectromicroscopy, synchrotron radiation, SPring-8, high spatial resolution, high pressure, high magnetic field

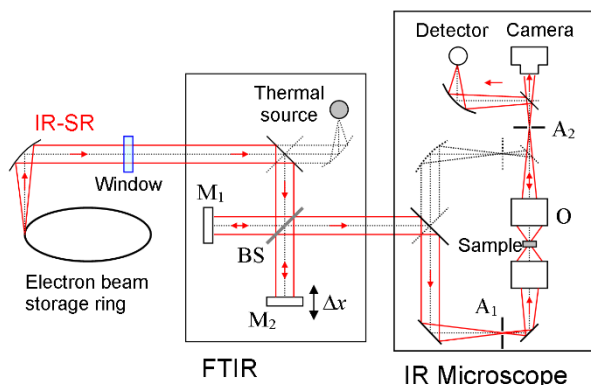


Fig. 1 Illustration of optical layout for performing infrared spectroscopy with synchrotron radiation. FTIR: Fourier transform infrared spectrometer, M₁: fixed mirror, M₂: moving mirror, A₁ and A₂: apertures, O: reflective objective, WD: working distance.

1. はじめに：シンクロトロン放射光の高輝度性と赤外応用

シンクロトロン放射光 (SR) とは、光速に近い速度をもつ高エネルギー電子線の軌道を磁場で曲げた際に、軌道の接線方向へ生じる光放射のことである。SR はX線から赤外領域までをカバーする完全な白色光であるが、一般にはX線や真空紫外領域など、高エネルギー領域の高輝度な光源として知られている¹⁾。ここで「輝度 (brilliance)」とは、光源上の単位面積から単位立体角へ放出される光強度のことであり、より高輝度な光源は、試料上の微小な領域により大きな光強度を集中できる特長を持つ。このSRの高輝度性を、X線よりもずっと波長の長い赤外線領域で積極的に活用するのが、SRの赤外応用研究である^{2,3)}。従来赤外分光に最も多く用いられてきた光源は、1500 K程度の高温に熱した物体からの光放射 (黒体放射) を利用する、いわゆる熱光源である。熱光源は簡便に使用して強度の安定した赤外線を与える利点があるが、その輝度は低い。このため試料上のビーム径を小さくしようとすると、光路中にアパーチャー (光路絞り) を入れる必要があり、これが光強度を大きく減少させる。一方赤外SRはその高輝度性のため、光路中にアパーチャーを入れなくても、適切な顕微鏡と組み合わせることで回折限界程度まで (赤外線の波長程度まで、分子の指紋振動数領域で10 μm程度) ビーム径を絞ることができる。Fig. 1に赤外SRを用いて顕微分光を行うための光学系の概要を示す。

また赤外SRは熱光源からの赤外線に比べて指向性が高くビームの発散が小さいため、例えば高圧発生セルや超電導磁石中に置かれた試料など、試料空間が制限された実験でも威力を発揮する³⁾。このような赤外SRの利点を活かすため、1980年代以降、国内外の20近いSR施設に赤外応用のための実験設備 (ビームライン) が設置され、高輝度性を活かした様々な実験に供されている。日本では1980年代後半に分子科学研究所の放射光施設 UVSOR で赤外分光専用のビームラインが建設され⁴⁾、その後2000年に大型放射光施設

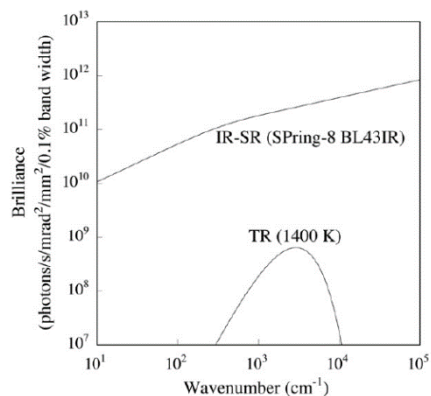


Fig. 2. Comparison of the calculated brilliance (brightness) between the infrared synchrotron radiation (IR-SR) at SPring-8 BL43IR and the thermal source (TR) at 1400 K⁶⁾.

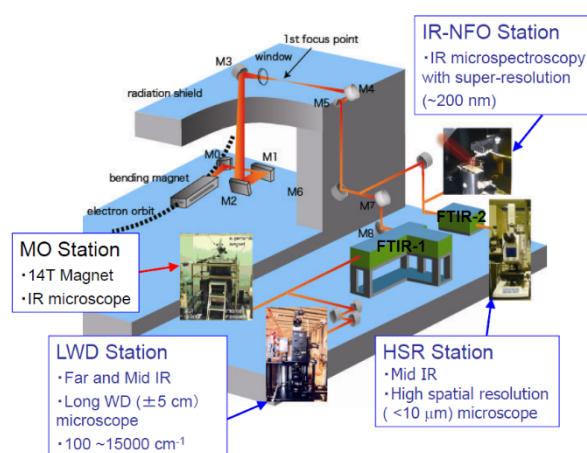


Fig. 3 Beam transport and the four experimental stations at the IR beamline BL43IR of SPring-8. The abbreviations indicate the following. HSR Station: High Spatial Resolution Microscope Station, LWD Station: Long Working Distance Microscope Station, MO Station: Magneto-Optical Microscope Station, IR-NFO Station: Infrared Near-Field Optical Station.

設 SPring-8 の赤外ビームライン BL43IR が共用を開始した⁵⁾。以下ではこのBL43IRについて詳しく解説する。

2. SPring-8 赤外ビームライン BL43IR

2.1 BL43IR の概要

SPring-8 は兵庫県の播磨科学公園都市に立地しており1997年に一般共用が始まった。SPring-8では8 GeVに加速された電子ビームが1周1.4 kmの電子線蓄積リングを周回しながら、偏向電磁石や各種の挿入光源でSRを発生させ、その下流に配置されたビームライン (BL) で実験に用いられる。BL43IRはこのような大型のSR施設としては世界で初めて設置された赤外BLである。BLの設計・建設は高輝度光科学研究センター (JASRI) に加えて、神戸大学など複数の大学の研究者から構成された建設チームが行った⁵⁾。Fig. 2にBL43IRで得られる赤外線と通常の熱光源の輝度を計算・比較したグラフを示す⁶⁾。BL43IRで利用できるのは主に中赤外領域

(BaF₂窓を透過する領域、およそ 700 cm⁻¹ 以上) および遠赤外領域 (100–700 cm⁻¹) であり、これらの領域では SPring-8 の赤外 SR は熱光源に比べて 2 桁程度かそれ以上の輝度を有することがわかる。

次に Fig. 3 に BL43IR の全体概略図を示す。偏向電磁石で発生した赤外 SR は多数のミラーとビーム輸送系で実験ホールへ送られる。電子線蓄積リングの超高真空と実験ホールの低真空を区切る光学窓は、中赤外用の BaF₂ と遠赤外用のダイヤモンドの 2 つがあり、真空を破らず両者を切り替えられる。実験ホールでは、以下の 4 つの実験ステーションで高輝度な赤外 SR を用いた実験を行うことができる。

- (1) 高空間分解顕微鏡 (HSR) ステーション
- (2) 長作動距離顕微鏡 (LWD) ステーション
- (3) 磁気光学顕微鏡 (MO) ステーション
- (4) 近接場分光 (IR-NFO) ステーション

以下では、2.2~2.5 章でこれら 4 つの実験ステーションについてより詳しく説明した後、3 章でこれらステーションを使って得られた実際の研究例を紹介する。

2.2 高空間分解顕微鏡 (HSR) ステーション

現在 BL43IR で最も多くのユーザーに使われている実験ステーションであり、Fig. 4 に示すように、赤外顕微鏡 (Bruker 社 Hyperion 2000) およびフーリエ分光器 (Bruker 社 VERTEX 70) を備えた汎用顕微分光ステーションである。測定範囲は主に 700 cm⁻¹ 以上の中赤外領域で、また顕微鏡の対物鏡は倍率 15 倍のものが標準であり、作動距離 (対物鏡の端から焦点までの距離、Fig. 1 中の WD) は 24 mm である。この顕微鏡ではピンホールを入れることなく 10 μm 程度の空間分解が得られる。さらに SR 光源でも光路中にアパーチャーを入れたり (Fig. 1 中の A₁, A₂ に相当)、より高倍率 (36 倍) の対物鏡を用いたりすることで、さらに高い 5 μm 程度以上の空間分解も得られる。そして、試料上で特定の箇所のスペクトル測定や、試料の顕微像をモニターで観察しながらの同時自動マッピング測定が可能である。赤外放射光の高輝度性により、熱光源にアパーチャーを入れて同程度の空間分解能を得ようとした場合に比べて、ずっと高い信号対雑音比 (S/N 比) で、かつ短い積算時間で測定が行える。Fig. 5 に得られたデータの例を示す。Fig. 5(a) および 5(b) は、それぞれ同じ条件で測定された赤外 SR と熱光源での、顕微鏡試料位置での光強度のマッピング結果である (測定条件は Fig. 5 の Caption 参照)。放射光は熱光源に比べて、より狭い空間領域に、より高い光強度を集中できていることがわかる。Fig. 5(c) および 5(d) は赤外 SR を用いて測定した毛髪断面試料に対する C-H 伸縮振



Fig. 4 Photograph of the HSR station at BL43IR, SPring-8.

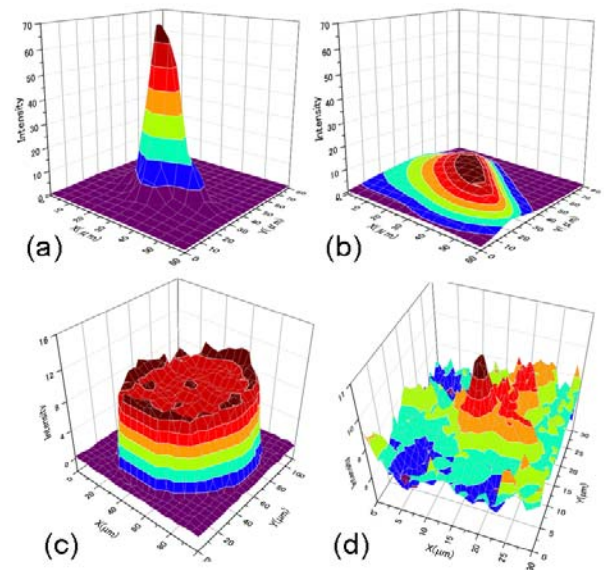


Fig. 5 Examples of infrared mapping data measured at the High Spatial Resolution Microscopy Station. (a) and (b) were recorded with the SR and thermal sources, respectively, by scanning a 10 μm diameter pinhole at the focal plane of the microscope, and by plotting the total intensity at 1000–2000 cm⁻¹ range. A 36× objective was used and 64 spectra were measured and averaged at each point. (c) and (d) are the mapping data of C-H stretching vibration strength on a 4 μm-thick human hair sample. (c) and (d) were measured with 5 and 2 μm apertures, respectively.

動強度のマッピングである。(c)は断面全体、(d)は中心部のより高い空間分解での測定結果であり、毛髪の表皮、内側、中心付近の違いが赤外スペクトルで見えていることがわかる。

高空間分解顕微鏡ステーションの測定環境としては以下の通りである。

- 4.2 K までの低温測定：液体 He フロー型のクライオスタットが利用可能。78 K までなら液体 N₂ も使用可能である。
- -190 ~ 600 °C の温度範囲での測定：冷却・加熱ステージを使用可能である。
- 水溶液セルなどの環境も、ビームライン担当者と相談の上で導入が可能である。



Fig. 6 Photograph of the Long Working Distance Microscopy Station at BL43IR, SPring-8.

また顕微鏡の附属アクセサリを用いることで、顕微測定をしながら減衰全反射法 (ATR) を用いることもできる。このステーションを用いた実験の対象は広範囲に及んでおり、例えば微小な結晶での赤外分光⁷⁻¹⁰や微量な分子ブラシの研究¹¹、空間的に不均一な電子状態の研究^{12,13}、毛髪に対する研究¹⁴、古墳出土繊維の解析¹⁵、電子デバイスの局所評価¹⁶、カーボンナノチューブの評価¹⁷などが行われている。

2.3 長作動距離顕微鏡 (LWD) ステーション

このステーションはFig. 6に示すようなカスタム仕様の赤外顕微鏡と、フーリエ分光器 (Bruker 社 IFS120HR) から構成される。本ステーションでは、中・近赤外領域 (500~12000 cm⁻¹) に加えて遠赤外領域 (100~700 cm⁻¹) での顕微分光やマッピング測定が可能である。市販されている多くの顕微赤外分光装置では中赤外の測定しかできないので、遠赤外の顕微分光が行える事はこの実験ステーションの大きな特長となっている。顕微鏡は対物鏡の倍率を 8 倍と低く抑えているために空間分解は前述の高空間分解ステーションより低く、中赤外領域で 20 μm 程度である。しかし作動距離が 50 mm (2つの対物鏡の間隔 100 mm) と大きいため、様々なアクセサリの挿入が可能である。例えば高圧発生装置ダイヤモンド・アンビル・セル (DAC) を用いた高圧・低温や高圧・高温での赤外分光実験が行われている¹⁸。ここで DAC を用いた高圧実験では、試料と共に封入したルビー片の蛍光波長シフトから印加圧力を求める「ルビー蛍光法」が用いられる。この顕微鏡にはルビー蛍光を測定するための光学系が内蔵されており、赤外スペクトルを測定する実験配置のまま、ルビー蛍光を測定して印加圧力を求めることができる。また本ステーションには、ルビー蛍光測定のためのレーザ

光源や分光器、圧力制御のための高圧ガス制御システムなど、高圧赤外分光実験に必要な装置も備えられている。その他の試料環境としては、フロー型クライオスタットで 4.2 K までの低温測定が、また試料加熱ステージを用いれば高温での測定も可能である。このステーションの応用例としては、微量の Si ナノワイヤ試料¹⁹や微小単結晶²⁰に対する遠赤外顕微分光や、f 電子系物質²¹や有機導体²²に対する高圧・低温での赤外分光実験、また鉱物試料などに対する高圧・高温での赤外分光²³などが挙げられる。

2.4 磁気光学顕微鏡 (MO) ステーション

この実験ステーションでは最高 14 T の定常磁場かつ低温の下での顕微赤外分光を行うことができる²⁴。ステーションの写真および光学系の概要を Fig. 7 に示す。磁場の発生は無冷媒型の超伝導磁石によって行い、磁石のボアの片側から液体 He フロー型クライオスタットが挿入され、反対側から赤外光を照射・集光する対物鏡が挿入された構造になっている。このため反射配置での測定が基本である。測定領域としては、これまで主に中赤外領域での実験が行われているが、遠赤外領域での実験も可能なことが確認されている。応用としては、磁場で電子状態が大きく変化する物質の実験²⁵や、ナローギャップ半導体におけるバンド間遷移に対する磁気光学実験などが行われている。

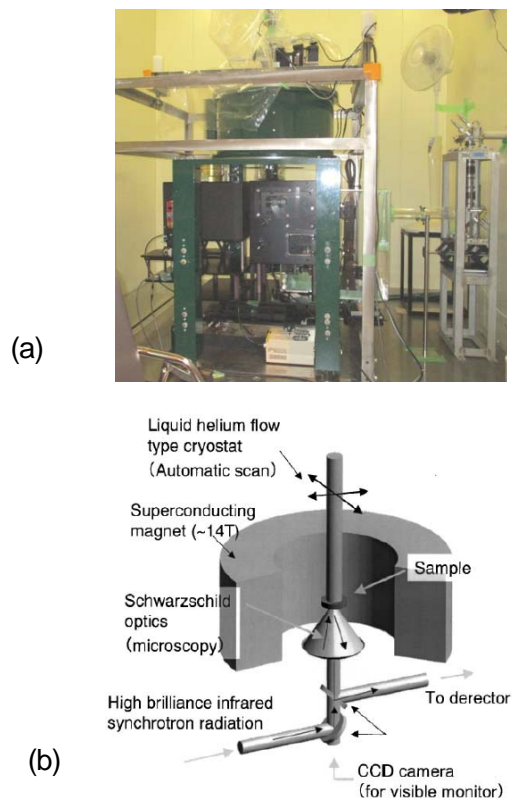


Fig. 7 (a) Photograph and (b) optical layout²⁴ of the Magneto-optical Microscopy Station at BL43IR, SPring-8.

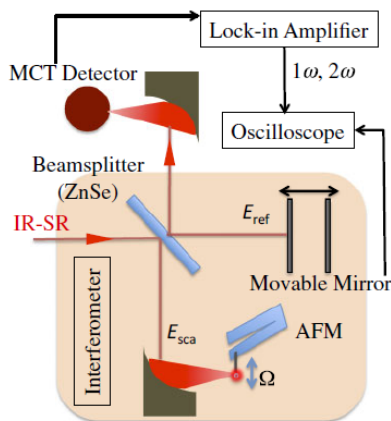


Fig. 8 Schematic diagram showing the experimental set-up of the Infrared Near-Field Optical Station²⁶⁾.

2.5 赤外近接場分光 (IR-NFO) ステーション

この実験ステーションでは、赤外 SR と近接場光学 (NFO) の手法を組み合わせ、従来の顕微赤外分光より格段に高い、指紋領域で 100 nm 程度の空間分解能を有する顕微赤外分光を行うことを目的としている。ここで NFO とは、試料表面に近接させた微小な開口や金属探針に光を照射することにより、局在した近接場光の発生を通じて試料の局所情報を得る手法である。通常の光学顕微鏡の空間分解能は回折限界によって光の波長程度に制限されるが、NFO の空間分解能は開口径や探針先端径で決まり、波長の 1/100 程度かそれを上回る値が得られている (このように回折限界を上回る空間分解能は「超解像」ともよばれる)。しかし近接場光は非常に微弱なため、光源には強力なレーザー光源が用いられることが多い。赤外領域においてもレーザー光源による NFO 実験が行われていたが、通常のレーザーは単色光源なため、広い波数範囲での分光情報が短時間で求まるフーリエ変換赤外分光法の利点が失われてしまう。そこで本実験ステーションでは、高輝度かつ白色光源である赤外 SR を光源に用い、超解像かつ広い波数範囲をカバーする顕微赤外分光を目的として、装置開発が進められてきた。初期の研究では開口方式の装置⁶⁾を用いたが、より最近では探針方式の装置²⁶⁾を用いて実験を行っている。Fig. 8 に示す概念図のように、この装置では原子間力顕微鏡 (AFM) の探針先端に赤外 SR を集光し、発生する微弱な近接場光を非対称 FTIR 方式で検出している。この装置を用いて、波長 $\lambda = 10 \mu\text{m}$ (1000 cm^{-1}) 程度の領域で、200 nm 程度の空間分解能が、すなわち $\lambda/50$ 程度の超解像が得られている²⁶⁾。しかしながら、実用的な応用実験を行うためには現状ではまだ信号対雑音比が十分ではない。今後さらなる装置の改良が必要である。

第 3 章では以上の実験ステーションを用いて実際に得られた 8 つの研究例を紹介する。

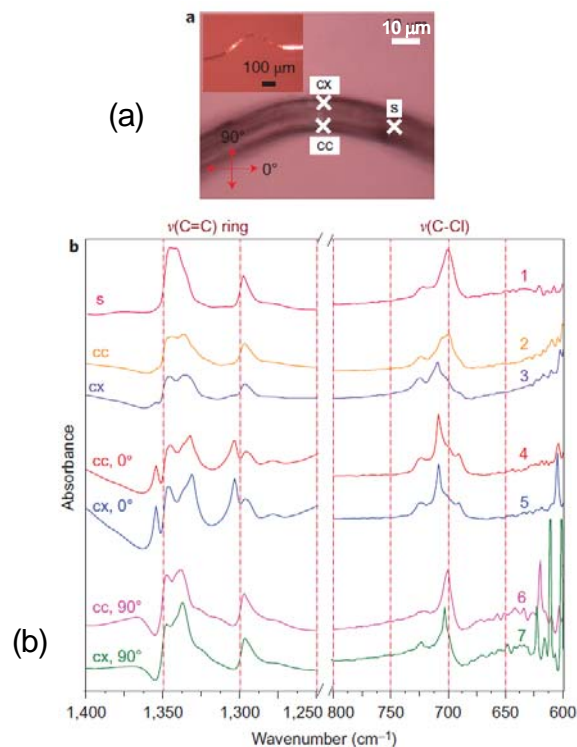


Fig. 9 (a) Photograph of the bent portion of a hexachlorobenzene (HCB) single crystal⁷⁾. (b) Infrared absorbance spectra of HCB measured at the three positions indicated as cx, cc, and s in Fig. 9(a).⁷⁾

3. BL431R 応用実験例

3.1 分子結晶の変形による局所的分子構造変化の解析⁷⁾

光、熱、圧力などによって引き起こされる有機分子結晶の形状変化や運動は、有機アクチュエーターや生物を模倣したダイナミックシステムに応用できるものとして注目を集め、分子レベルでの構造変化やダイナミクスを解明することが求められている。

Pandaら⁷⁾はヘキサクロロベンゼン (C_6Cl_6 , HCB) の分子結晶が、(100)面に力を加えると折れてしまうが、(001)面では容易に曲げることができるを見出し、高空間分解顕微鏡ステーションを用いた顕微赤外分光などにより、曲げに伴う局所的な部位の分子構造と分子間相互作用の変化を解析した。Fig. 9(a)の写真に示すHCB結晶について、曲げの凹側 (concave: cc)、凸側 (convex: cx) と直線部 (straight: s) をそれぞれスペクトル分解 2 cm^{-1} 、積算2560回、 $4 \times 8 \mu\text{m}^2$ のアパーチャー (試料上の大きさに換算) を用いて測定した。Fig. 9)に示すように、cc部とcx部でC=C伸縮振動がブロードになり、スプリットした。曲げにより分子がスライドし、分子結晶の対称性が低くなり、環境の違ういくつかの層が生じていることが推測される。またcx側にいくほど、分子間のCl-Cl相互作用が弱くなり、分子内のC-Cl伸縮振動にブルーシフトが観測される。このように、マイクロメートル領域の局所的な解析を行うのに、

放射光の高輝度性を活かした高空間分解の赤外放射光顕微分光は有効である。

3.2 パーキンソン病に關与するレビー小体の顕微赤外分光⁸⁾

海外の赤外ビームラインでは非常に多い医学系の研究について、BL43IR における利用例を紹介する。Araki ら⁸⁾によって行われた、パーキンソン病患者の脳内神経細胞でしばしば見出される「レビー小体」に対する赤外分光研究である。パーキンソン病は、脳内でドーパミンを分泌する神経細胞の細胞死が起き、ドーパミンが不足すると発症すると考えられている。しかし細胞死を防ぐ治療法・予防法はまだ確立しておらず、神経細胞が細胞死する原因の研究が盛んに行われている。重要な手掛かりとなるのは、パーキンソン病患者の脳において、ドーパミンを分泌する神経細胞の内部に現れるレビー小体である。これは、タンパク質の一種である α シヌクレインや脂質など複数の成分を含む凝集体だが、詳細はわかっていない点が多い。研究を難しくする要因の一つとして、レビー小体中のタンパク質などが結晶化しておらず、X線構造解析などの手法が使えないことが挙げられる。赤外分光では、結晶化していない成分も識別することが可能である。レビー小体の直径は数 $10\ \mu\text{m}$ と微小であるため、BL43IR の高空間分解顕微鏡ステーションを利用して測定を行った。Fig. 10 に、パーキンソン病の患者の脳から採取したレビー小体の FTIR イメージを示す。実験では試料上の $48 \times 44\ \mu\text{m}^2$ の領域で、 $4\ \mu\text{m}$ 間隔で赤外吸収スペクトルを測定した。Fig. 11 において、タンパク質総量の分布は 1640 、 $1540\ \text{cm}^{-1}$ 付近にピークを持つアミド I 及び II のバンドの積分値の和、 β シート構造のタンパク質はアミド I のバンドのうち 1628 、 $1680\ \text{cm}^{-1}$ にピークを持つ成分の積分値の和、脂質は $2850\ \text{cm}^{-1}$ のバンドの積分値を表示しており、中央付近の暗い部分が高強度、周囲の暗い部分は低強度を表す。図から、タンパク質総量や脂質はレビー小体の中心部分で多いが、 β シート構造のタンパク質は中心部よりも周辺部分に多いことがわかる。微小なレビー小体の内部に、成分によって異なる分布があることがわかり、レビー小体形成のメカニズム解明につながるものが期待される。

3.3 高分子ブラシにおける水和状態の赤外分光研究¹¹⁾

次に「高分子ブラシ」、すなわち固体表面を修飾する双性イオン高分子における水和状態を解析した Higaki ら¹¹⁾による研究を紹介する。双性イオン高分子（全体として電氣的に中性だが、正電荷と負電荷を含む高分子）は、生体適合性が高く、次世代の高性能医療用材料として応用が期待されている。本研究では、高分子ブラシの

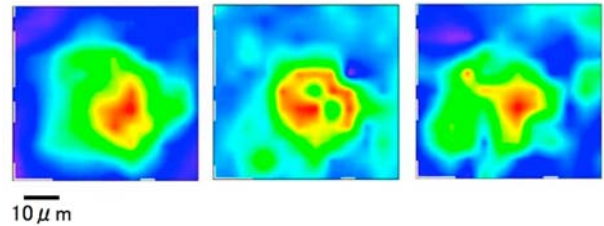


Fig. 10 FTIR images of Lewy bodies⁸⁾. Shown from left to right are the amount of total protein, the proportion of β -sheet protein structure and the amount of lipid. The red area near the center of each graph indicates high intensity, and the blue area in the outer region indicates low intensity.

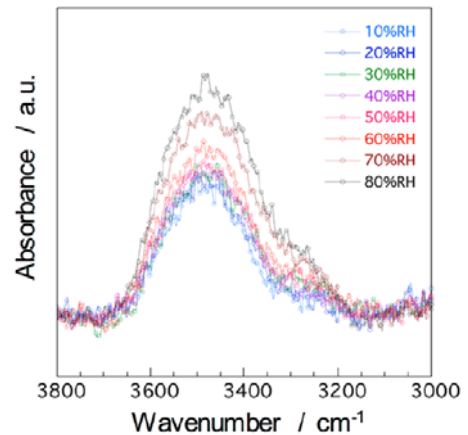


Fig. 11 Infrared spectra of hydrated PMAES brush layer with a thickness of $132\ \text{nm}$ under various values of relative humidity (RH).¹¹⁾

性質を調べる一環として、その水和状態を赤外分光で解析している。双性イオン高分子として、ポリスルフォベタイン (PSB) を用いた。PSB はアルキル鎖を隔てて正負両方の電荷を持っており、アルキル鎖の長さが異なる 3 種類の PSB を用意して、PSB 表面での水和状態を比較した。Fig. 11 は 3 種類の PSB のうちエチレンを含む高分子である PMAES について、表面に形成される水の層での O-H 伸縮振動による赤外吸収を、湿度を変えながら測定した結果である。ここで PMAES の膜厚は $132\ \text{nm}$ に過ぎず、湿度環境下で PMAES が蓄える水はごく微量である。Fig. 11 において、このごく微量の水による吸収が湿度とともに変化する様子が明瞭に観測されており、高輝度赤外 SR の利点が發揮されている。Fig. 11 に観測されている O-H の吸収バンドは、湿度とともに強くなるが、波数はほとんど変化していない。PSB のアルキル鎖の長さを変えても同様の結果が得られており、PSB ブラシに含まれる水の水素結合ネットワークは、湿度やブラシの長さではあまり変化しないことがわかった。論文¹¹⁾では、他の実験手法の結果も併せて、ブラシの膨張や水和状態、界面の平滑さなど、応用を考える上で重要な高分子の特性を報告している。

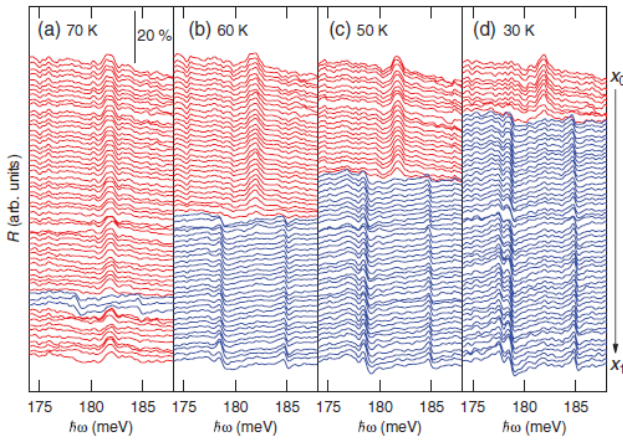


Fig. 12 Spatially-resolved reflectance (R) spectra of molecular conductor β -(*meso*-DNBEDT-TTF) $_2$ PF $_6$ measured between two points x_0 and x_1 on the sample¹²⁾. The spectra were recorded with 20 μ m interval, and the distance between x_0 and x_1 was 1.2 mm. The spectra showing two peaks arise from the CO state, while those showing a single peak arise from the DM state.

3.4 分子性導体における電子相競合の空間分解赤外分光¹²⁾

分子性結晶において2種類の異なる電子相が空間的に分離した状態で共存し、かつ2相の境界が温度変化と共に移動することを示した Okazaki ら¹²⁾の研究を紹介する。実験は高空間分解顕微鏡ステーションを用いて行われた。研究対象となった物質は β -(*meso*-DNBEDT-TTF) $_2$ PF $_6$ という分子性物質である。この物質はA $_2$ Bと表される組成を持っており、A分子である*meso*-DNBEDT-TTFが伝導層を形成し、B分子である一価の陰イオンPF $_6$ が絶縁層を形成して、伝導層と絶縁層が交互に積層した結晶構造をしている。2つのA分子はダイマー(2量体)A $_2$ を形成し、 $T_c=70$ Kより高温では1ダイマー当たり1個の電子が局在した「ダイマー-Mott (DM)」状態を取っている。しかし T_c より低温へ冷却すると、ダイマー内のどちらかのA分子に電子が存在し、かつ複数のダイマーでは電子の存在するA分子が交互に整列する「電荷整列 (CO)」状態になると考えられている。Fig. 12に、 β -(*meso*-DNBEDT-TTF) $_2$ PF $_6$ 単結晶試料において、距離1.2mm離れた x_0 点と x_1 点を結ぶ直線上で、中赤外の反射スペクトルを20 μ m間隔で測定した結果を示す。データから判るように、スペクトルがピークを1本示す領域と2本示す領域が、空間的に明確に分離している。これらのピークはA $_2$ ダイマーに関わる分子振動に由来するが、2つのA分子が等価なDM相ではピークが1本だけなのに対して、2つのA分子が非等価となるCO相では2本に分裂する。すなわち、Fig. 12の結果はDM相とCO相が空間的に分離して存在し、かつその相境界が温度変化と共に移動することを示している。この興味深い結果の物理的考察については原論文¹²⁾を参照されたいが、この研究結果は、赤外SRを利

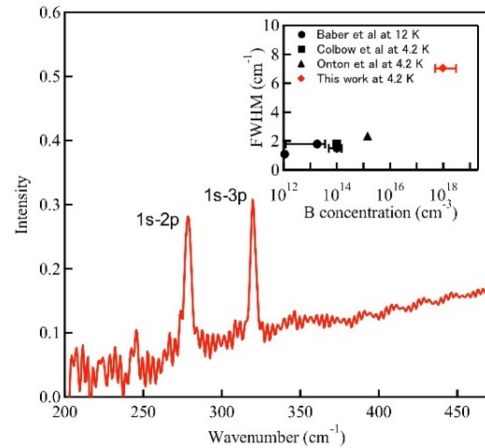


Fig. 13 Far infrared absorption spectrum related to electronic transition of B in Si nanowires. Dependence of the full width at half maximum of B concentration is shown in inset.¹⁹⁾

用した高い空間分解での顕微赤外分光が、空間的に不均一な電子状態や振動状態に対する強力な研究手法であることを示している。

3.5 遠赤外分光によるSi ナノワイヤの電子状態研究¹⁹⁾

次に、Fukata ら¹⁹⁾によるSi ナノワイヤの研究を紹介する。この物質は、太陽電池や電子デバイスへの応用が期待され精力的な研究が行われている。本研究では、デバイス応用を考える際に重要な不純物ドーピングのメカニズムについて調べた。試料はレーザーアブレーションで作成されたBドーピングSiナノワイヤで、直径はおよそ20 nm、表面を覆う酸化物層の厚みは10 nmであった。実験は、長作動距離顕微鏡ステーションを用いて100 cm^{-1} までの遠赤外分光を4.2 Kで行った。試料の収量が低く、直径1 mm程度の領域に堆積したごく微量の試料を測定する必要があるため、赤外SRの高輝度性が活かされる。まずBドーピングSiナノワイヤの吸収スペクトルには、酸素原子が関与する振動モードの他に、645 cm^{-1} にBの振動モードが観測されることを見出した。BはSiナノワイヤ中でSiのサイトに置換してドーピングされていることがわかる。更に、低波数側の吸収スペクトルをFig. 13に示す。スペクトルには278 と319 cm^{-1} にピークが現れている。インセットに示したピーク半値幅のドーピング量依存性や、BをドーピングしたバルクSiの結果を参考にすると、これらのピークはSiナノワイヤにドーピングしたBに束縛されているホールの水素原子様の励起準位で、278、319 cm^{-1} はそれぞれ1s \rightarrow 1p、1s \rightarrow 3p遷移と解釈される。ただし、ピークの波数から、この直径のSiナノワイヤでは、束縛されたホールは、バルクの状態とそれほど変わらないことがわかった。これら遠赤外低温測定により、SiナノワイヤにドーピングされたBの状態が初めて明らかにされた¹⁹⁾。

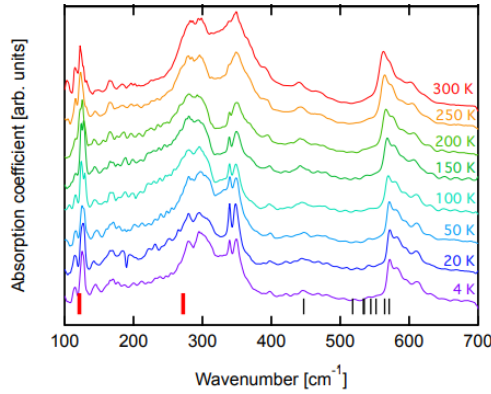


Fig. 14 Far-infrared absorption spectra of a RuCl_3 single crystal with dimensions of $1 \times 1 \times 0.3 \text{ mm}^3$, measured at the Long Working Distance Microscope Station of BL43IR.²⁰⁾

3.6 微小単結晶試料の遠赤外顕微分光²⁰⁾

大きさ 1 mm 程度の微小な単結晶試料に対して、長作動距離顕微鏡ステーションを用いて 100 cm^{-1} までの遠赤外顕微分光を行った Hasegawa ら²⁰⁾による研究を紹介する。 RuCl_3 は近年、「キタエフ状態」とよばれる、新奇的なスピン状態が実現すると期待されることから、物性物理分野で注目を集めている物質である。しかし、その単結晶は 1 mm 程度の微小なものしか得られず、しかも結晶構造に異方性があるため、偏光子を用いて赤外線を特定の方向に偏光させた測定が必要になる。通常の熱光源を用いた場合、波長が長く回折効果の強い遠赤外領域でこのような微小領域に集光した上に偏光板を用いると、光強度は大幅に減少する。また低温測定ではクライオスタットの光学窓が必要であり、さらに強度が減少する。したがって正確な分光測定は容易でないが、BL43IR の長作動距離顕微鏡ステーションを用いると、このような測定も問題なく行える。Fig. 14 に Hasegawa ら²⁰⁾の結果を示す。試料は $1 \times 1 \times 0.3 \text{ mm}^3$ の単結晶試料で、偏光板を用いて特定の結晶軸方向に光の電場ベクトルを合わせ、ポリプロピレン光学窓の付いたクライオスタットで 4 K まで冷却しながら測定している。このような厳しい条件での測定にも関わらず、 100 cm^{-1} までの遠赤外吸収スペクトルが、高い信号対雑音比で測定できていることがわかる。ここでスペクトルに観測される多数の吸収ピークは光学フォノンに由来しており、データ下方の垂直線は理論計算で予測されるフォノン振動数を示している。

3.7 高圧力下における赤外分光研究²¹⁾

高圧発生装置ダイヤモンド・アンビル・セル (DAC) を用いると、物質に数万気圧から数 10 万気圧の圧力を容易に印加することができるため、DAC を用いた高圧物質科学の研究が盛んに行われている¹⁸⁾。しかし DAC では Fig. 15 (a) の原理図に示すように、先端径

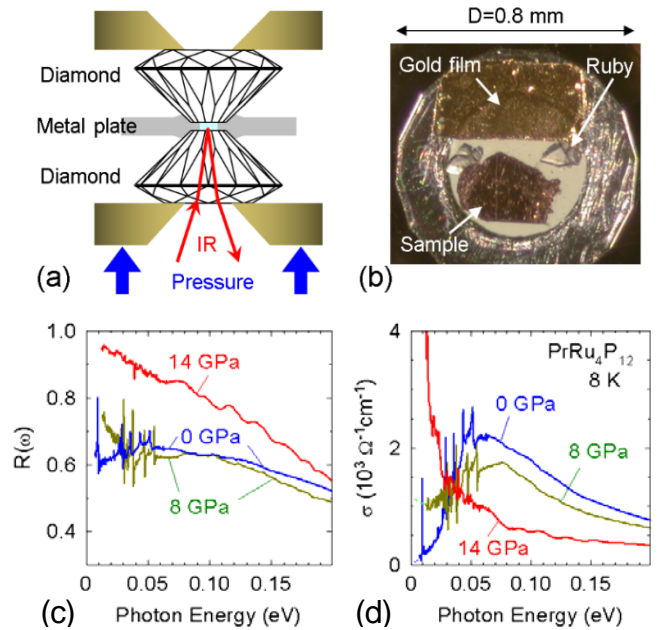


Fig. 15 (a) Schematic side-view of diamond anvil cell (DAC). (b) The top view photograph of the sample space in DAC. (c) Reflectance $[R(\omega)]$ and (d) optical conductivity (σ) spectra of $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ at high pressure and at 8 K.²¹⁾

が 1 mm より小さいダイヤモンドを用いて試料に高圧を印加する。このため Fig. 15(b) の写真に示すように試料のサイズが 0.2 mm 程度かそれ以下と小さく、試料空間も非常に制限される。長作動距離顕微鏡ステーションでは赤外 SR の高輝度性を利用して、DAC を用いた高圧下の赤外・遠赤外分光実験が行われている。ここでは Okamura ら²¹⁾による、圧力 14 GPa (ほぼ 14 万気圧)、温度 9 K という極限環境における $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ の半導体・金属転移の研究を紹介する。Fig. 15(c)に、温度 9 K、印加圧力 0~14 GPa で測定された遠赤外・赤外反射スペクトル $R(\omega)$ の測定結果を示す。圧力増加に伴い、遠赤外領域の反射スペクトルが大きく増加していることがわかる。次に Fig. 15(d)に $R(\omega)$ の Kramers-Kronig 解析で求めた光学伝導度 $\sigma(\omega)$ を示す。常圧では 10 meV 程度のエネルギーギャップが観測されるが、14 GPa ではギャップが消失して、自由電子による Drude 応答を伴う金属になっていることがわかる。電気抵抗の測定結果によれば、14 GPa での電気抵抗の温度依存性は金属とも絶縁体とも簡単に判断できない複雑なふるまいを示すが、光学伝導度のデータより 14 GPa の 8 K ではこの物質は金属であることが明確に示されている。

3.8 強磁場・低温における顕微赤外分光²⁵⁾

既に述べたように、磁気光学顕微鏡ステーションは最高磁場 14 T の無冷媒超伝導磁石と赤外顕微鏡を備えている。これを利用して、

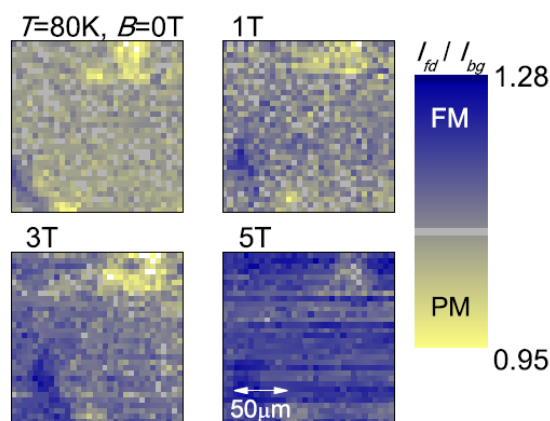


Fig. 16 Infrared mapping of EuO measured at 80 K and at magnetic fields to 5 T.²⁵⁾ FM and PM indicate ferromagnetic and paramagnetic, respectively, and I_{fd}/I_{bg} indicates the relative intensity of ferromagnetic spectral component in the infrared reflectance. The size of one pixel is $5 \times 5 \mu\text{m}^2$. The data suggest that the electronic structure of EuO is spatially inhomogeneous.

Kimura ら²⁵⁾が磁性半導体 EuO の強磁場・低温下での顕微赤外分光を行った結果を紹介する。EuO はキュリー温度 $T_c=70$ K の強磁性体であるが、Eu を過剰にして電子ドーピングすると T_c が 150 K まで上昇すると共に、磁場印加で電気抵抗が大きく変化する「巨大磁気抵抗」を示す。この T_c 上昇と巨大磁気抵抗の起源として、磁気ポーラロンの形成が提案されている。この機構においては、強磁性状態と常磁性状態の 2 つの電子相が共存・相分離することが理論的に予測されている。そこで Kimura ら²⁵⁾は電子ドーピングされた EuO 単結晶試料について、顕微赤外分光を行った。Fig. 16 に、温度 80 K、最高磁場 5 T において顕微赤外分光を行った結果を示す。Fig. 16 では、 T_c より十分低温の強磁性状態で反射スペクトルの近赤外領域に成長する成分の強度を、 T_c より高温の常磁性状態での強度で規格化した値を、マッピング表示している。1 ピクセルの大きさは $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ である。EuO 試料の温度や組成は測定された試料領域において空間的に一定であるが、Fig. 16 のデータは、EuO の電子状態が空間的に不均一になっており、かつその分布が磁場に依存して変化していることを示唆している。以上の結果より Kimura ら²⁵⁾は、磁気ポーロン機構の可能性を議論している。

4. BL43IR 利用状況、課題申請、ユーザーサポートなど

4.1 BL43IR の利用状況

SPring-8 は年間およそ 4000 時間をユーザー共同利用に供しており、BL43IR では年間 30~40 程度の研究グループが課題を実施している。Fig. 17 は 2017 年度の BL43IR 利用研究について分野ごとの割合をプロットしたものである。物理・化学・生物・産業など非常に幅広い分野の研究が行われていることがわかる。

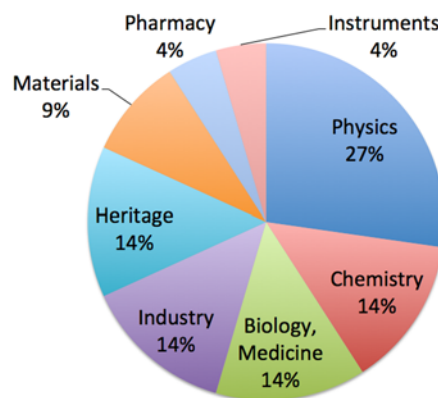


Fig. 17 Research fields of the BL43IR users during FY 2017.

4.2 課題申請

SPring-8 は、1 年間の運転期間を大きく A 期と B 期に分けて運用している。実際にユーザー利用が行われる期間は、年によって変動があるが、A 期がおおよそ 4 月から 7 月、B 期がおおよそ 10 月から翌年 2 月である。それぞれの実施期間について、ユーザーは課題申請を行う。A 期の課題申請は、前年の 1 2 月頃、B 期の課題申請は 6 月頃に行われる。申請された課題は、審査員によって審査され、実施課題が決定される。BL43IR の場合、応募倍率はおおよそ 1.2 倍である。課題の種類は複数あるが、最も利用が多いのは成果非占有の一般課題である。SPring-8 は 8 時間を 1 シフトとしてシフト単位で課題が実施されており、一般課題の場合には、1 シフト 10,560 円の消耗品実費負担金が徴収される。また液体ヘリウムを利用した場合には、利用分に応じた金額が加算される。

採択された課題の実施にあたっては、ビームライン担当者がサポートを行う。BL43IR は、森脇、池本が担当している。採択課題のサポート以外にも、BL43IR でどのような実験が可能か、どのような準備が必要か、課題申請はどのようにするのか、赤外以外の利用に関して SPring-8 のどのビームラインの実験が適しているか、など様々な問い合わせに随時対応を行っている。SPring-8 や BL43IR に関するウェブサイト²⁷⁻²⁹⁾もあり、様々な情報を得ることができる。SPring-8 利用の可能性がある場合には、是非ビームライン担当者に相談されたい。

5. 謝辞

本解説文にデータの掲載を許可してくださった BL43IR ユーザーの方々に感謝します。

参考文献

- 1) 入門書として例えば、日本放射光学会編「放射光が解き明かす驚異のナノ世界」(講談社ブルーバックス, 2010年)。
- 2) 赤外放射光利用に関する解説として例えば、難波孝夫: 分光研究 **54** (2005) 263.
- 3) 赤外放射光を用いた物性研究に関する解説として例えば、S. Kimura and H. Okamura, J. Phys. Soc. Jpn. **82**, 021004 (2013).
- 4) 難波孝夫: 日本物理学会誌 **46** (1991) 578.
- 5) 木村洋昭、木村真一、岡村英一、篠田圭司、森脇太郎、福井一俊、櫻井誠、難波孝夫、放射光 **14**, 250 (2001).
- 6) Y. Ikemoto, M. Ishikawa, S. Nakashima, H. Okamura, Y. Yaruyama, S. Matsui, T. Moriwaki, T. Kinoshita, Opt. Commun. **285**, 2212 (2012).
- 7) M. K. Panda, S. Ghosh, N. Yasuda, T. Moriwaki, G. D. Mukherjee, C. M. Reddy, P. Naumov, Nature Chem. **7** (2015) 65.
- 8) K. Araki, N. Yagi, Y. Ikemoto, H. Yagi, C. Choong, H. Hayakawa, G. Beck, H. Sumi, H. Fujimura, T. Moriwaki, Y. Nagai, Y. Goto, H. Mochizuki, Sci. Rep. **5** (2015) 17625.
- 9) T. Sasaki *et al.*, Science **357** (2017) 1381.
- 10) T. Yamamoto, T. Fujimoto, T. Naito, Y. Nakazawa, M. Tamura, K. Yakushi, Y. Ikemoto, T. Moriwaki, R. Kato, Scientific Reports **7** (2017) 12930.
- 11) Y. Higaki, Y. Inutsuka, T. Sakamaki, Y. Terayama, A. Takenaka, K. Higaki, N. Yamada, T. Moriwaki, Y. Ikemoto, A. Takahara, Langmuir **33** (2017) 8404.
- 12) R. Okazaki, Y. Ikemoto, T. Moriwaki, T. Shikama, K. Takahashi, H. Mori, H. Nakaya, T. Sasaki, Y. Yasui, I. Terasaki, Phys. Rev. Lett. **111** (2013) 217801.
- 13) R. Okazaki, Y. Ikemoto, T. Moriwaki, F. Nakamura, T. Suzuki, Y. Yasui, I. Terasaki, J. Phys. Soc. Jpn. **83** (2014) 084701.
- 14) 鈴木和之、渡邊紘介、前田貴章、伊藤廉、J. Fiber Sci. Technol. **72**, 1 (2016).
- 15) M. Okuyama, M. Sato, 日本繊維学会誌 **71**, 72 (2015).
- 16) K. Tsuzuku, T. Hagiwara, S. Takeoka and Y. Ikemoto, Infrared Phys. Tech. **51** (2008) 433.
- 17) M. Ichida, K. Nagao, Y. Ikemoto, T. Okazaki, Y. Miyata, A. Kawakami, H. Kataura, I. Umezumi, H. Ando, Solid State Commun. **250** (2017) 119.
- 18) H. Okamura, Y. Ikemoto, T. Moriwaki, T. Nanba, Jpn. J. Appl. Phys. **56**, 05FA11 (2017).
- 19) N. Fukata, W. Jevasuwan, Y. Ikemoto, T. Moriwaki, Nanoscale, **7** (2015) 7246.
- 20) Y. Hasegawa, T. Aoyama, K. Sasaki, Y. Ikemoto, T. Moriwaki, T. Shirakura, R. Saito, Y. Imai, K. Ohgushi, J. Phys. Soc. Jpn. **86**, 123709 (2017).
- 21) H. Okamura *et al.*, Phys. Rev. B **85**, 205116 (2012).
- 22) K. Hashimoto, R. Kobayashi, H. Okamura, H. Taniguchi, Y. Ikemoto, T. Moriwaki, S. Iguchi, M. Naka, S. Ishihara, and T. Sasaki, Phys. Rev. B **92** (2015) 085149.
- 23) N. Noguchi, K. Komatsu, A. Shinozaki, K. Shinoda, H. Kagi, Spectrochim. Acta A, **133** 509 (2014).
- 24) S. Kimura *et al.*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A **467-468**, 893 (2001).
- 25) S. Kimura, T. Ito, H. Miyazaki, T. Mizuno, T. Iizuka, T. Takahashi, Phys. Rev. B **78**, 052409 (2008).
- 26) Y. Ikemoto, H. Okamura, T. Moriwaki, H. Suto, T. Kinoshita, Jpn. J. Appl. Phys. **54**, 082402 (2015).
- 27) SPring-8 ウェブサイト : <http://www.spring8.or.jp/ja/>
- 28) SPring-8 User Information : <https://user.spring8.or.jp>
- 29) BL43IR ウェブサイト : <http://www.spring8.or.jp/wkg/BL43IR/instrument/lang/INS->

000001415/instrument_summary_view

(論文受付 2018 年 4 月 10 日, 論文受理 2018 年 5 月 28 日)

■ 著者紹介 ■

氏名 岡村 英一

所属 徳島大学大学院社会産業理工学研究
部応用化学系

(〒770-8006 徳島市南常三島町 2-1)

1995 年, Northeastern University にて Ph. D. 取得。現在, 赤外放射光などを用いた物性研究および高圧物性研究に従事。

所属学会: 日本赤外線学会, 日本放射光学会,
日本高圧学会, 日本物理学会。

E-mail : ho@tokushima-u.ac.jp



氏名 池本 夕佳

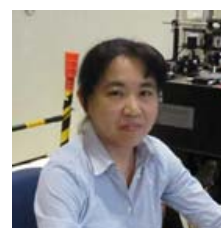
所属 高輝度光科学研究センター

(〒679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1)

1998 年, 東北大学にて博士(理学)取得。現在, 赤外放射光を利用した分光研究・手法開発に従事。

所属学会: 日本放射光学会, 日本物理学会

E-mail : ikemoto@spring8.or.jp



氏名 森脇 太郎

所属 高輝度光科学研究センター

(〒679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1)

1993 年, 東京都立大学にて博士(理学)取得。現在, 赤外放射光を利用した分光研究・手法開発に従事。

所属学会: 日本放射光学会, 日本化学会。

E-mail : moriwaki@spring8.or.jp

