

# 実習 赤外物性： ビームライン BL43IR

JASRI 利用研究促進部門

分光物性グループ 赤外チーム 森脇太郎

赤外分光の基礎（振動分光学）についてはここでは解説していません。電磁波と分子の双極子モーメントとの相互作用、分子の振動準位、遷移選択律、などについてはすでに大学のカリキュラムで一通り理解しているものとし、またビームラインについては、簡単に紹介するにとどめ、当日その場で詳しく説明します。ここでは実習実験で使用するフーリエ変換赤外分光装置と、SPring-8 で実験を行う意義を考えるため、赤外放射光の特色について解説します。

## フーリエ変換赤外分光法

初期主流の赤外分光装置は、プリズムや回折格子を使い入射光を分散、単色化した光を試料に照射し、透過率や反射率を測定する分散型分光器である。（試料前置で出射光を分散分光するものもある）現在主流なのは、（試料前置または後置で）2光束干渉計により光路差横軸のインターフェログラムを得て、フーリエ変換により波数横軸のスペクトルを得る2光束干渉型分光器である。

フーリエ変換赤外分光装置で主に使われるのはマイケルソン干渉計の一種であり、その基本構成は

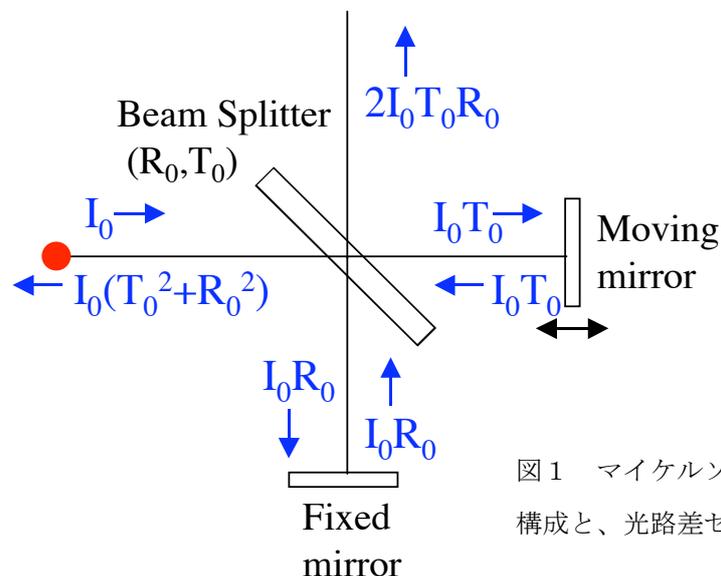


図1 マイケルソン型干渉計の基本構成と、光路差ゼロの場合の光強度

図1のようである。

光源（赤丸）から強度  $I_0$  の平行光（実際には干渉計前で径の小さいアパーチャーで光をきり、光の広がり分光器で設定した分解能に影響を与えないように、また擬似的に平行光とみなせるようにする）をビームスプリッターに入射する。ビームスプリッターとは、透過率  $T_0$ 、反射率  $R_0$  で入射光を2光束にわけけるものをいう。ビームスプリッターからの反射光は、位置を固定された固定鏡に入反射してビームスプリッターに戻る。また透過光はある周波数で前後に移動する可動鏡に入反射し、ビームスプリッターに戻る。それらの2光束はビームスプリッター上で合成され、合成光は光源方向と検出器方向に進行する。ここで固定鏡経由の光と、可動鏡経由の光は可動鏡の位置により光路差を生じ、ビームスプリッター上での2光束の干渉状態に変化を与える。

わかりやすくするために、まず単色光源からの平行光がビームスプリッターに入射すると考える。

観測される出射光の強度（振幅）は、

$$I_{obs} = \frac{I_0}{2}(1 + \cos 2\pi x \sigma_0) = \frac{I_0}{2}(1 + \cos \delta) \quad (1)$$

ここでビームスプリッターの透過率と反射率をそれぞれ  $T_0 = R_0 = 0.5$  とする。  $x$  は光路差、  $\sigma_0$  は単色光の波数、位相差  $\delta = 2\pi x \sigma_0$  である。干渉状態を図示すると図2のようになる。点線が固定鏡経由

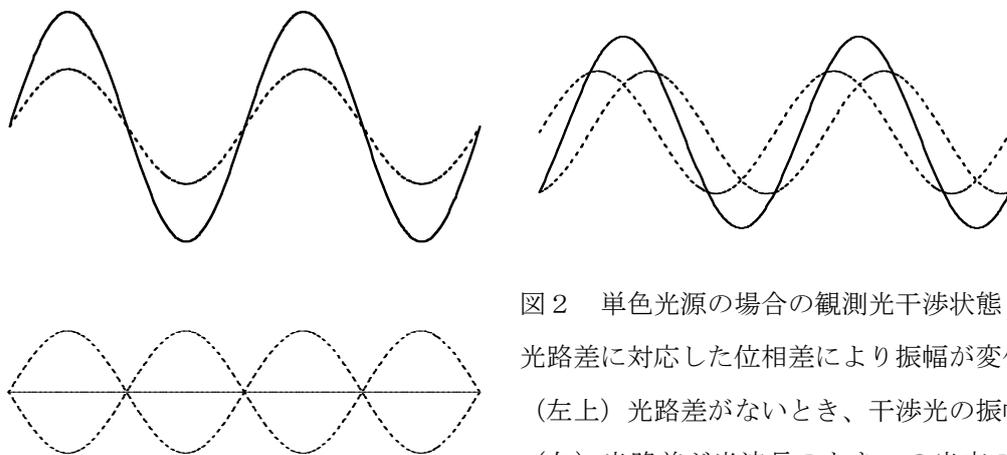


図2 単色光源の場合の観測光干渉状態（実線）

光路差に対応した位相差により振幅が変化する。

（左上）光路差がないとき、干渉光の振幅は倍になる。

（左）光路差が半波長のとき、2光束の位相は逆となり振幅はゼロとなる。

の光と、可動鏡経由の光を表している。このように、観測される光は光路差が変わる（可動鏡がうごく）に従い、ユサイン波状に強度変化する。

つぎに入射光を単色光源でなく、白色光源と考える。白色光源は単色光源の無数の足し合わせと見なすとこの場合理解しやすい。つまり波数の異なる無数のユサイン波の足し合わせとなる。図3に概念を示すように、その足し合わせ（正確には直流オフセット成分を引いたもの）がすなわちインターフェログラムである。

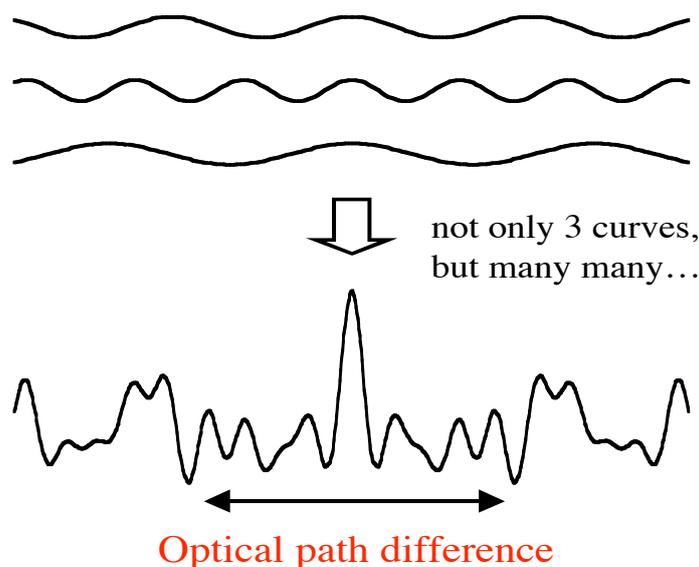


図3 インターフェログラムの概念図

数式の上では、単色光の干渉光強度、式(1)を全波数領域で積分し、 $I_{obs}$ をスペクトル強度分布関数  $B(\sigma)$ に置き換え、直流オフセット成分を引く。インターフェログラム  $F(x)$ は、

$$F(x) = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} B(\sigma) \cos 2\pi x \sigma d\sigma \quad (2)$$

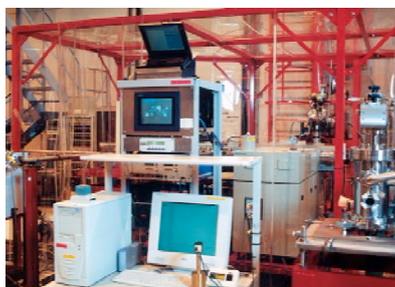
となる。フーリエ変換赤外分光装置で実測するのは、このインターフェログラムである。その信号強度をソフトウェア上でフーリエ変換することで、スペクトル  $B(\sigma)$ として、

$$B(\sigma) = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} F(x) \cos 2\pi \sigma x dx \quad (3)$$

を得る。実際の処理としては、さらにアポダイゼーション、位相補正、スペクトル補間、などが行われる。

フーリエ変換赤外分光装置は以下のようなものである。

Infrared spectroscopy utilizes  
**Fourier Transform  
 Infrared Spectrometer**



Wavenumber	Light source	Beam splitter	Detector
18000-9000cm <sup>-1</sup> Vis-Near IR 550nm-1.1 μm	SR or W	Quartz1	Si diode
11000-5000cm <sup>-1</sup> NearIR 900nm-2.0 μm	SR or W	Quartz2	Ge diode
4000-400cm <sup>-1</sup> Mid IR 2.5-25 μm	SR or Globar	Ge/KBr	MCT
1000-100cm <sup>-1</sup> Far IR 10-100 μm	SR or Globar	Mylar	DTGS

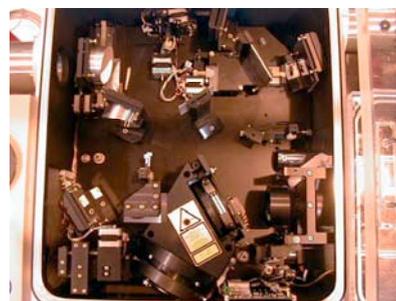


図4 フーリエ変換赤外分光装置、光学素子選択表

赤外領域では、放射光以外の光源、ビームスプリッター、検出器ともに全領域で使用できるものがなく、それぞれの波長領域で、効率のよいものを入れ替えて使用する。

1. 分子振動の多くが検出される中赤外領域では、臭化カリウム結晶にゲルマニウムを蒸着したビームスプリッターと、MCT 半導体検出器を用いる。
2. 分子振動の倍音、結合音などが多く検出される近赤外領域では水晶板に特殊コーティングしたビームスプリッターと、シリコンダイオード検出器を用いる。
3. 大きな分子の振動、分子の低振動モードなどが観測される遠赤外領域では、マイラー（ポリエチレンテレフタレート膜）をビームスプリッターとして用い、熱焦電型の DTGS 検出器（またはボロメーター半導体検出器）を用いる。

## 赤外放射光とはどのような光か

赤外分光装置はいまやたいの大学の、研究機関に基本的な分析装置として設置されている。それほど一般的であり、数多くの研究者が日常的に汎用装置として利用しているたぐいの装置が、なぜ SPring-8 にビームラインを建設して導入されたのか。通常の赤外分光装置に使用される熱輻射光源、また他施設の赤外放射光との比較をするために、SPring-8 赤外放射光に関するパラメーターを表 1 に列挙する。

リング蓄積エネルギー	8GeV
リング蓄積電流	100mA
軌道半径	39.3m
偏向磁石	43B2
取り込み角	水平 36.5mrad 垂直 12.6mrad
光源弧長	1.44m
パルス構造	周回 2436 バケット 4.79 $\mu$ m、30psec の光が 24nsec 間隔 (203 バンチ運転時)
偏光	直線偏光、軸はずしなら楕円偏光

表 1 SPring-8 赤外放射光、光源パラメーター

熱輻射光源、他施設の赤外放射光に比べ、SPring-8 の赤外放射光は、

1. 蓄積電流が低く水平取り込み角が小さいことから、光強度はそれほど高くない。(図 5)
2. 光源サイズが小さく偏向電磁石の曲率が大きいことから、広がりにくい高輝度光になる。(図 6)

SPring-8 の赤外放射光は、高輝度という特色から非常に小さな試料の微小領域分光において、熱輻射光源や他施設の赤外放射光より優れている。つまり赤外顕微鏡を使った微小領域分光に適している。

## Flux of some infrared SRs

UVSOR BL6B ( $\theta=215\text{mrad}$   $\phi=80\text{mrad}$  500mA b.c.)  
NSLS U12IR ( $\theta=90\text{mrad}$   $\phi=90\text{mrad}$  1A b.c.)  
SPring-8 BL43IR ( $\theta=36.5\text{mrad}$   $\phi=12.5\text{mrad}$  100mA b.c.)

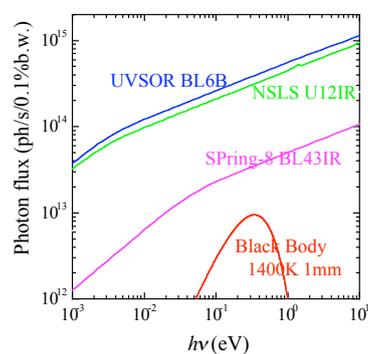


図5 熱輻射光源、分子研 UVSOR、NSLS、SPring-8 赤外光強度

## Brilliance

UVSOR BL6B ( $\theta=215\text{mrad}$   $\phi=80\text{mrad}$  500mA b.c.)  
SPring-8 BL43IR ( $\theta=36.5\text{mrad}$   $\phi=12.5\text{mrad}$  100mA b.c.)

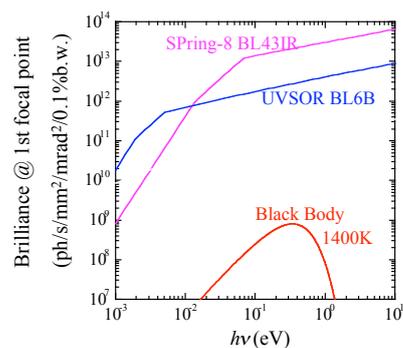


図6 熱輻射光源、分子研 UVSOR、SPring-8 赤外光輝度

フーリエ変換赤外分光法について、理解を深めたい方には、

1. 田隅三生編著 FT-IR の基礎と実際 第2版 東京化学同人 1994
2. 平石次郎編 フーリエ変換赤外分光法 化学者のための FT-IR 学会出版センター1985

などが定番のお勧めです。