

BL43IR 赤外物性

1. 概要

BL43IRは、偏向電磁石からの放射光を利用するビームラインであり、主として1.1~0.012 eV（波数は9,000~100 cm^{-1} ）の赤外線を利用した顕微分光を行っている。ビームラインでは、3つの実験ステーション（高空間分解顕微鏡、長作動距離顕微鏡、磁気光学顕微鏡）が稼働しており、2台の赤外分光光度計（Bruker IFS120HRとBruker Vertex70）を利用している。分光光度計のうち、IFS120HRは、長作動距離顕微鏡と磁気光学顕微鏡に接続されており、遠赤外領域分光、高圧ダイヤモンドアンビルセル実験、磁気顕微赤外分光実験に使用されている。Vertex70は高空間分解顕微鏡に接続されており、低温・高温・湿度・溶液・紫外線照射など様々な条件下での高空間分解顕微赤外分光や顕微ATR測定に利用されている。2017年度は、分光光度計IFS120HRの基準レーザー故障による交換、実験装置を乾燥空気雰囲気にするパージシステムの運用変更、湿度調整セルの作製、磁気光学顕微ステーションの改造を行ったので報告する。

2. 利用状況

2017Aおよび2017B期では、合わせて45課題の応募があり、38課題が実施された。応募課題のうち9課題は新規利用課題であった。ビームタイムでみた採択率は、2017A期が86%、2017B期は68%であった。図1に2017Aおよび2017Bに実施された課題の利用分野ごとの割合を示す。利用分野が多岐に渡っているのがBL43IRの特徴

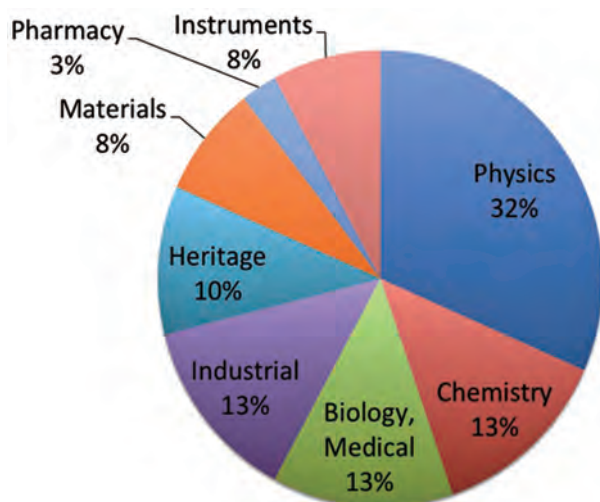


図1 2017Aおよび2017B期実施課題における利用分野別割合

であるが、物性物理が最も多いことがわかる。BL43IRでは、パートナーユーザーとして、東北大学の佐々木孝彦教授が選任されており、2016および2017年度の2年間活動を行った。2017年にはパートナーユーザーの延長申請を行い、さらに2年間の延長が認められた。研究テーマは、「強相関電子系分子性物質の赤外顕微イメージング分光による電荷ダイナミクスの研究」で、研究成果をScience誌を含む科学雑誌に論文発表したほか、顕微・磁気ステーションの整備に多大な貢献があった。また、これらのステーションを利用する物性研究課題について利用支援も行った。

3. 分光光度計基準レーザー交換、パージシステム運用変更など

1999年度に導入したBruker IFS120HR赤外分光光度計は、現在も主要な測定機器として活用しているが、経年劣化による故障がしばしば発生する。2017年度には、干渉計の基準レーザー（HeNe レーザー）が機器寿命により発振しなくなり、新しいものに交換した。従来の規格品がすでに生産中止となっているため、今回はBruker社の特別生産品の在庫分でまかなった。今後、交換用部品（基準レーザー、制御ボードなど）の入手ができなくなることが懸念されるため、現在新しい赤外分光光度計への入れ替え計画を進行中である。

赤外スペクトル測定においては、大気中の二酸化炭素と水分がスペクトルに構造を与えるため、光路は真空もしくはこれらの成分を減らした乾燥空気のパージが必要がある。2016年度に整備した乾燥空気パージシステムにおいて、使用しているうちに徐々に二酸化炭素と水が除去できなくなる現象が生じたため、パージガスジェネレーター内部の吸着塔から、機器のパージカバーの密閉性までの保守を実施した。性能劣化の原因として、流量の限界値に近いか、もしくは多少越える流量のパージガスを流し続けたことによる吸着塔処理能力の低下が疑われた。そこで、パージガス流量を性能値の7割程度に抑え、また年に数回、吸着塔の再生作業を行うことで状況が改善した。

図2は、高空間分解顕微鏡ステーションにおいて測定した入射光強度分布スペクトルであり、上段が流量や再生作業の対策を行う前、下段が対策後のスペクトルである。2,340 cm^{-1} 付近に観測されているピークがCO₂、

1,400~1,770 cm^{-1} および 3,550~3,900 cm^{-1} に観測されているのが H_2O の吸収による構造である。光路中にこれらのガスが多いほどディップが深くなってなる。 CO_2 によるディップは上段では強度の77%の深さになっているが、下段では21%まで改善している。実際のスペクトル測定の際には、測定試料がない状態で測定したスペクトルを I_0 、試料がある状態で測定したスペクトルを I_t として、 I_t/I_0 の透過スペクトル、あるいはそこから吸収スペクトルへの変換などを行う。大気中の CO_2 や H_2O によるディップ構造は小さく安定していれば、スペクトルの演算により十分除去可能であり、パージ流量および

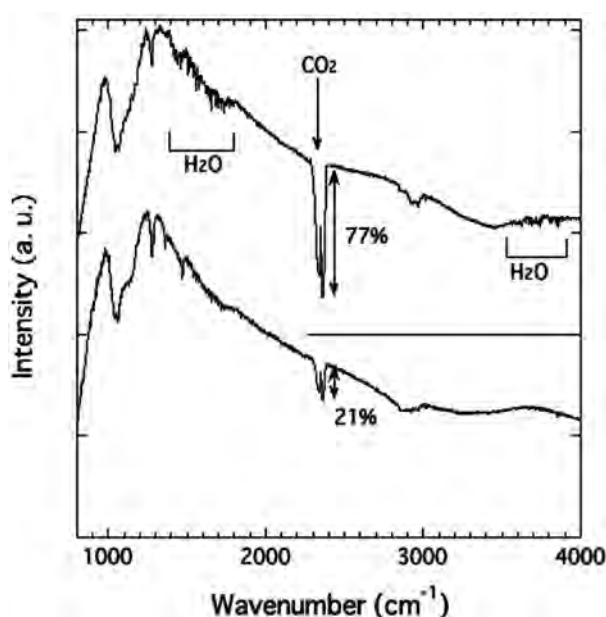


図2 高空間分解顕微鏡ステーションにおいて、顕微鏡の試料位置に何も置かない状態で測定したスペクトル。上段はパージシステム対策前、下段は対策後のスペクトルである。

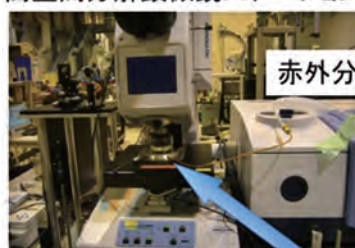
再生処理の対策を施した後のスペクトルでは、透過・吸収スペクトルへの影響は十分小さいことが確認された。今後、パージシステムの運用においては、流量制限・吸着塔再生処理を行うこととした。

4. 顕微鏡

4-1 湿度制御セル

BL43IRでは、様々な試料環境下で顕微分光を行うための装置開発を行ってきた。2017年度は、湿度を制御した状態で測定を行うためのセルを作製し運用を開始したので報告する。セル開発にあたっては、JASRIタンパク質結晶解析推進室の馬場研究員の協力のもと、タンパク質の構造解析に利用されているセルを参考にした。図3は湿度制御セルの外観である。測定試料は赤外を透過する BaF_2 基板（直径10 mm）にのせて、セル内部にセットする。セルの上部は、直径40 mmの BaF_2 で蓋をされている。 BaF_2 基板、 BaF_2 窓と、リング状のアルミで囲われた狭い空間に、湿度をコントロールしたガスを流入させる。ガスは窒素ガス発生装置から取り出した窒素ガスだが、湿度制御装置によって、水分を混入させてある。セル内の湿度は、試料近くに配置したセンサーで読み取っている。セルは、高空間分解顕微鏡にセットするが、倍率が高い（36倍）対物鏡の作動距離は10 mmと短いため、セルの厚みは5 mm程度となるよう設計した。湿度は、およそ10~90%の範囲で制御可能である。通常赤外分光を行う際は、光路中に水分があると、スペクトルに構造を与えるため乾燥空気のパージして排除する。湿度調整セルは試料近くの限られた空間で短い光路にだけ水分が存在する設計とし、また、流入させるガスの湿度

高空間分解顕微鏡ステーション



赤外分光光度計

高空間分解顕微鏡

湿度制御セル



窒素ガス発生装置



湿度制御装置

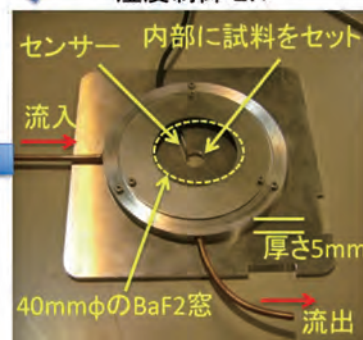


図3 湿度制御セルの外観

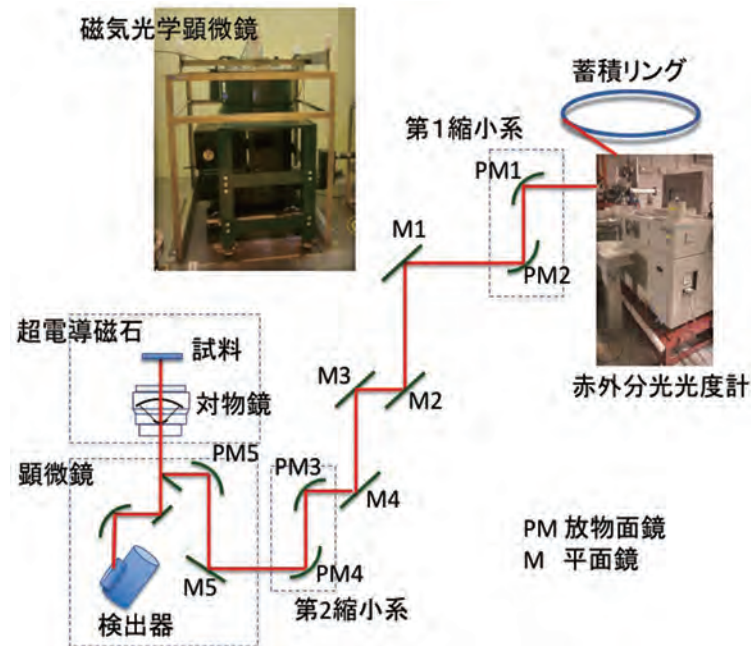


図4 磁気光学顕微鏡ステーションの装置改造前の光学配置図

は、湿度制御装置で十分安定な状態にして利用した。これにより、湿度によって状態が変化する試料の測定を行えるようになった。2017A期以降、複数の課題に利用されており、新規課題獲得にも繋がっている。

4-2 磁気光学顕微鏡ステーション

磁気光学顕微鏡ステーションは、最大磁場14 Tの超伝導磁石と、赤外顕微鏡を組み合わせた装置でできており、磁場下での顕微分光を目的としている。このような装置は、世界の赤外ビームラインで、BL43IRにおいてのみ稼働しており、重要な装置である。しかし、ビームライン開設当初は利用があったが、以降10年近く利用がない状態であった。クライオスタットの液体ヘリウム消費量が膨大であることや、光路途中における赤外光の損失が大きく、強度が十分得られないことなどが問題であった。そこで、パートナーユーザーである東北大学の佐々木孝彦教授、井口敏准教授と共同で、磁気顕微分光ステーションの再整備を進めている。2016年度はクライオスタットを新たに設計し、液体ヘリウムの消費量を1/5以下に抑え、なおかつ、広い波数帯域に対応できるものを導入した。2017年度は、赤外光のロスを抑える光学系の再設計を行った。図4には磁気光学顕微鏡ステーションの装置改造前（2016年）の光路模式図を示した。図中のPMは放物面鏡、Mは平面鏡である。顕微鏡は反射配置のみが可能である。光路の詳細は、[1]を参照していただきたい。従来の光路設計では、赤外分光光度計を出た赤外光を、第1、第2縮小系で縮小し、顕微鏡に入射することとなっていた。縮小系は、焦点距離の異なる2枚の放物面鏡からなっており、第1縮小系で

は計算上1/6、第2縮小系では1/4に縮小する設計であった。これらの設計は、赤外分光光度計から出た光が平行光であることを想定している。しかし、実際には拡大方向に広がりつつ伝搬しており、さらに、広がりによって異なる。このため、縮小系は設計通り働かず、顕微鏡に到達した際にはビームプロファイルの極端な悪化と強度の損失をもたらしていた。そこで様々な検討を行った結果、以下の対策を加えることとした。

- ・第1縮小系の廃止
- ・作り込みであった第2縮小系を可変タイプに変更

また、操作性を悪くしていたチャンバー類を廃止し、M3、M4、M5ミラーを通常のミラーホルダーで調整可能な機構に変更した。このほか、M1、M2、M3、M4、M5は従来使用していたミラーよりも1.5倍程度の大きさのミラーに変更し、光の損失を抑える設計とした。これらの対策により、光強度は波数に依存して約2倍程度となり、実用的な利用が可能となった。磁気光学顕微鏡ステーションは、2017A期よりパートナーユーザー以外の利用も開始し、新規課題の創出に貢献している。今後さらに光学系の改良を進め、測定の効率化を図る予定である。

Reference:

- [1] S. Kimura *et al.* *Physica B* 349-333 (2003) 1625.

JASRI 利用研究促進部門
分光解析Iグループ

森脇 太郎、池本 夕佳