最近の遠赤外分光

吉 永 弘*

Recent Development in Far Infrared Spectroscopy

Hiroshi YOSHINAGA

(Department of Applied Physics, Osaka University)

赤外域では分光に NaCl または KCl のプリズムが使われる。これらのプリズムが不透明になってくる波長域通常約 20μ から長波長側で、光学的に測定されている長波長限界現在約 4 mm までの波長域を一般に遠赤外域と呼んでいる。

Table 1.

波 長	波 数	エ ネ ル ギ ー
20μ	500 cm^{-1}	0.06 eV
100μ	100 ''	0.012 ''
$1000\mu (=1\text{ mm})$	10 ''	0.0012 ''
4 mm	25 ''	0.0003 ''

この領域では Table 1 に示すように、光量子エネルギーの極めて小さいことがわかる。したがってこの波長域に現われるスペクトルは次に述べるように、分子ではその回転スペクトルおよび特別の振動数の低い振動スペクトルである。固体では特に半導体で、エネルギーの極めて小さいが、しかしその物質の特性を左右する重要な性質の研究が、この波長領域に存在する。もちろんそれらの多くの現象は熱擾乱をさけるために、場合によれば液体ヘリウムの温度にまで冷却する必要がある。(以下文献記入のないものに対しては文献 (1) を参照されたし)。

A) 分子スペクトルの研究

1) 分子の回転スペクトル

HCl その類似の分子、HCN、CO 等の分子のような linear molecule, NH_3 その類似の分子のような symmetric top molecule, あるいは H_2O その類似の asymmetric top molecule 等の回転スペクトルが早くから測定せられているが、最近に興味のある分子はすでに測定し終って余り新しい data は報告されていない。ただ H_2O の回転スペクトルは、Fig. 1 に示すように遠赤外域の大部分にわたって大気中の水蒸気の強い吸収として現われるので、遠赤外分光器ではこれの影響を除去するのに苦心している状態である。

Fig. 1. 遠赤外域の H_2O 分子の吸収線

2) 分子の振動スペクトル

普通赤外域における分子の振動スペクトルに対しては莫大な data があり、分子構造の基礎研究から工業的応用にわたって広く活用されている。しかし研究が進むにつれて 25μ より長波長側をしらべる必要があり、CsBr, KRS-5, CsI などのプリズムを使って $35\sim 40\mu$ までの data が多数報告せられるようになった。しかし分子の振動スペクトルのあるものはさらに 100μ あるいはそれ以上の長波長まで現われるものがある。

a) 重い原子を含む分子の振動によるもの

たとえば CCl_4 等の重い分子の振動スペクトルの一部或は全部が遠赤外域に現われてくる。

b) 骨格の変角振動によるもの

このスペクトルも遠赤外域に予想せられ C_3H_8 , C_4H_{10} , C_5H_{12} 等で測定が行なわれた。また分子の平面内にある zigzag の骨格では Born の cyclic boundary condition を使って計算すると unit cell 中に chemical unit が 4 個あるような高分子では 198 cm^{-1} に骨格による面外振動が予想せられ、多くの高分子について Michigan 大学で測定が行なわれている。

c) Torsional vibration によるもの

$$V(x) = \frac{1}{2} V_0 (1 - \cos 3x) + \frac{1}{2} V_1 (1 - \cos 6x) + \dots$$

の形の potential energy を考え、たとえば CH_3OH 等の one methyl group, $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ 等の two methyl group

* 大阪大学工学部

1) 吉永・三石・山田：赤外線吸収スペクトル理論と応用、第 11 集 (1960)。

あるいは $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ 等の three methyl group の分子に対して, torsional vibration による吸収を測定して V_0, V_1 を決定している実験がある²⁾. 市島らは $\text{ClCH}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$, $\text{BrCH}_2-\text{CH}_2\text{Br}$ の gauche 型の torsional frequency として, 気体でそれぞれ $122, 118 \text{ cm}^{-1}$ 液体でそれぞれ $134, 127 \text{ cm}^{-1}$ の吸収を見出し, 山口らは Fig. 2 に示すように N_2H_4 の torsional band 376 cm^{-1} を中心として 8 cm^{-1} 間隔の Q 分枝および 1.6 cm^{-1} 間隔の P, R 分枝からなる回転構造を認め, この分子の回転常数を求めている.

Fig. 2. N_2H_4 のスペクトル

上方: スペクトル曲線
下方: 解析結果

d) Molecular complex によるもの

これにはたとえば Cl_2 または Br_2 と benzene の相互作用によって Cl_2, Br_2 の赤外スペクトルが現われるような charge transfer complex とか, あるいは蟻酸の dimer に現われる水素結合の complex があり, 遠赤外域に吸収が現われる. その他たとえば蟻酸を polyethylene 窓に銀触媒を塗った吸収セルに入れると蟻酸単独の時には現われない吸収が出てくることが見出されこれは蟻酸分子の吸着の結果と考えられている.

B) 固体の物性研究

1) 光学定数の測定

物質の光学定数すなわち屈折率 (n) 吸収係数 (k) を知ると, 電気定数即ち伝導度 (σ) 誘電率 (ϵ) あるいは導磁率 (u) を求めることができる. これらの電気定数はマイクロ波より低周波域においては電気的方法で測定せられ, また可視域では光学的方法で間接に測定せられているが, 両者の間に大きな違いのある物質が多々ある. 遠赤外域の測定はこの両者の橋渡しの役を演ずるもので, 特に最近強誘電体の研究に後述のような論文が報告されている.

n, k の測定は, 透過率と反射率 (いずれも 通常垂直

入射) から求める方法があるが, 多くの物質では透過率が極めて小さく, 数 μ の厚さにしなければ透過率が測定できない. もちろん蒸着薄膜で測定することもあるが, 透過率を測定しないで, 二種の入射角に対する反射率を測定して n, k を算出することができる. また反射による相位の変化角 θ を測定して, n, k を算出する方法もある. あるいは格子振動のある波長域に対しては Drude の分散式を利用して n, k が求められる. Alkali halide などに対して多数の測定が行なわれているが, Ge, Si, SiO_2 , CdS, CdTe, あるいは ZnO 等についての報告もある.

2) 格子振動の研究

格子振動の理論の歴史は古く Alkali halide 等に対して多くの測定があり, Reststrahlen として反射フィルターに利用されてきた. I-VII 属化合物, II-VI 属化合物あるいは III-V 属化合物で mainband の他に幾つかの side band があり, これらは fundamental vibration の組み合わせとしては説明のできない多くの興味ある問題を提供している. 結晶格子の研究には X 線あるいは中性子回折を利用する方法があるが, これらの方法では格子を構成する原子またはイオンの平衡位置を知るわけであるが, 遠赤外域のスペクトル測定ではそれらの原子またはイオンがどのように動くかを知ることができる.

a) Quartz: Spitzer ら³⁾の研究によると $3\sim 37\mu$ の波長域で, 14種の光学的に活性な格子振動があり, 理論値と測定値が非常によく一致している. Fig. 3 は平行および垂直分値に対する反射率の測定結果と後述のような分散式に適切な常数を挿入して求めた計算値がいかによく一致しているかを示している.

Fig. 3. 水晶の偏光反射率
(測定値と計算結果の曲線を示す)

2) W.G. Fateley and F.A. Miller: 東京国際分子構造分光学会議, (1962年9月).

3) W.G. Spitzer and D.A. Kleinman: *Phys. Rev.*, **121**, 1324 (1961).

b) Diamond, Si, Ge, Se, Te 等のいわゆる homopolar crystal では多数の弱い吸収帯が観測されている。これは振動の unharmonicity のために高次項ができて、そのためにこれらの band が現われるとも、あるいは振動のために荷電の分布が変わるためにこれらの band が現われるともいわれているが、いまだ十分明らかにされていない。

c) 結晶中に不純物のある場合には、不純物原子と格子の最も近くにある原子との相対運動を考えることになるが、たとえば Alkali halide の U 中心に H の代りに D を使うと吸収の振動数の比が $\sqrt{2}:1$ となり、U 中心の機構を明らかにするのに役立つ⁴⁾。また不純物原子が格子の原子と分子をつくる場合も見出されており、むしろ格子振動の主要帯よりも、これらの研究が結晶の微視的な様子を明らかにするのに関心が持たれている。

最近 TiO_2 , BaTiO_3 , SrTiO_3 ⁵⁾ あるいは KTaO_3 ⁶⁾ などの強誘電体物質の誘電率が光の領域では小さいのに対して、電波の領域では極めて大きな値をもつ理論を遠赤外域の研究に頼っている。

分散理論によると誘電率の実数部分 $\epsilon'(\nu)$ および虚数部分 $\epsilon''(\nu)$ は次式で与えられる。

$$\epsilon'(\nu) = n^2 - k^2 = \epsilon_\infty + \sum_j \frac{4\pi\rho_j\nu_j^2}{(\nu_j^2 - \nu^2)^2 + \gamma_j^2\nu^2}$$

$$\epsilon''(\nu) = 2nk = \sum_j \frac{4\pi\rho_j\nu_j^2}{(\nu_j^2 - \nu^2)^2 + \gamma_j^2\nu^2}$$

ここには j 種の共鳴吸収があると考え、 $4\pi\rho_j$, γ_j , ν_j はそれぞれ共鳴吸収の強さ、巾、周波数を与える dispersion parameter である。さらに

$$\rho_j = \frac{Ne^2}{4\pi^2 m \nu_j^3} f_j$$

ここに N は unit cell の数で f_j は oscillator strength である。垂直入射の時の反射率 R は

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}$$

で示されるがこれらの強誘電体の吸収率は極めて大きいために適当な薄い試料をつくるのが困難で、 k を直接測定することはできない。それで二種の入射角に対する

反射率を測定するとか、あるいは Kramers-Kronig の式などを使って n , k を求め、 $\epsilon'(\nu)$, $\epsilon''(\nu)$ を算出する。上記の分散式から見られるように、それぞれの共鳴吸収に対応して $\epsilon'(\nu)$, $\epsilon''(\nu)$ は増加するわけである。

最近 BaTiO_3 , SrTiO_3 , TiO_3 あるいは KTaO_3 などの詳細な研究が行なわれ、Fig. 4 は KTaO_3 の反射率の測定値と理論式から求めた計算値の曲線とを示し、Fig. 5 は算出した $\epsilon''(\nu)$ の値を示している。このように結晶構造から格子振動の mode を考えて誘電率が推定され、強誘電体の興味ある研究が進展してゆくことと思われる。

Fig. 4. KTaO_3 の反射率
(測定値と計算結果の曲線を示す)

Fig. 5. KTaO_3 の $\epsilon''(\nu)$ の計算値

- 4) A. Mitsuishi and H. Yoshinaga: *J. Phys. Soc. Japan*, **18**, 321 (1963).
- 5) W.G. Spitzer, R.C. Miller, D.A. Kleinman and L.E. Howarth: *Phys. Rev.*, **126**, 1710 (1962).
- 6) R.C. Miller and W.G. Spitzer: *Phys. Rev.*, **129**, 94 (1963).

3) 不純物準位に関する研究

valence band から conduction band への吸収は近赤外域にくるが、不純物を含んで donor または acceptor が出来ると、conduction band の下方または valence band の上方に 0.1~0.01 eV のへだたりをもつ不純物準位ができる。したがってこれらの不純物準位からの転位による吸収は 10~100 μ の波長域に現われることになる。たとえば Si の結晶中に As が不純物として混入すると、As 原子は格子中の一つの Si の位置に入り tetrahedral bond をつくり、余分の一個の電子は As^+ イオンに強い静電的な力で引かれる。これは誘電率 ϵ の媒体中にある水素原子と同じような状態にあると考えられるので、

$$E_n = -\frac{1}{2n^2} \frac{e^4}{\hbar^2} \frac{m^*}{\epsilon^2}$$

の形のエネルギー準位が考えられ、Lyman 系列に相当する吸収が予想される。acceptor になるような不純物でも負イオンと正孔に対して全く同じようなエネルギー準位を考えることができる。

たとえば Ge または Si 中に B, Al, In, P, As, Sb などを入れて液体ヘリウムの温度に冷却すると、1s より 2s, 2p, 3s, 3p, 3d などの転位に相当する吸収線が現われる。

この場合磁場があると Zeeman 効果が現われる。たとえば Ge 中に P を含む場合 1s-2p の線は2本に分かれ、また Si 中に Bi または Al を含む場合にも同様のことが観測されている。

不純物のイオン化エネルギーより大きいエネルギーの光が入射すると電離が起り free electron ができて光電効果が現われる。これは遠赤外検知器として大切なことで、たとえば Ge 中に Zn を混入したものは 40 μ まで、Ge 中に Sb を混入したものは 100 μ までの波長域に感ずる photo-conductive detector がすでに使用されている。また InSb を n-type にして 4000~8000 Gauss の磁場をかけると 100 μ ~4.0 mm の波長に対して photo-conductivity のあることが報告されており⁷⁾、Ag, Cu, Au 等を混じて p-type にしたもので 4~36 μ 域で振動的な photo-conductive response の現われることも報告されている⁸⁾。

とにかく不純物準位の研究は物性の基礎的研究はもちろんであるが、遠赤外域の検知器への応用に重要なものである。

4) Free carrier に関する研究

free carrier に対しては古典的なたとえば Drude の式すなわち

$$\sigma = n k \nu = \frac{N e b}{1 + \left(\frac{\nu}{\gamma}\right)^2}$$

$$\epsilon_0 + 4\pi\chi = n^2 - k^2 = \epsilon_0 - \frac{N e^2}{\pi m^* (\nu^2 + \gamma^2)}$$

$$\gamma = \frac{e}{2\pi m^* b}$$

ここに

N : free carrier の濃度

b : free carrier の易動度

で測定結果を取扱うことができる。一般に impurity が増すほどまた高温になるほど N が増し遠赤外域の反射吸収は強くなる。 $n k \nu$ は吸収に関係している量で、波長の余り長くないところでは $\nu \gg \gamma$ したがって吸収は λ^2 に比例し実験的にもこの関係はよく説明されている。したがって free carrier の濃度、易動度などの電気量が反射率吸収率という光学量と関係づけられ、電気的測定値と光学的測定値を関連させることができるのは興味あることである。

このように free carrier は遠赤外域の反射吸収に大きな関係があるので、特に格子振動の波長域では $ZnO^{9)}$ に対する研究、あるいは吾々の研究室で行なった $CdS^{10)}$ に対する測定では、Fig. 6 に示すように Reststrahlen 曲線の形が著しく異なってくる。これは σ , λ に対して格子振動に対する分散式と上記の free carrier に対する Drude の式とを組み合わせて、ion pair の濃度、reduced mass retardation を与える γ , 共鳴周波数に適当な値を挿入すると、Fig. 6 の計算値のようによく実験値と一致する。古い測定による Reststrahlen 曲線の形が著しく変っていて、従来測定が不正確のためと思われるものが色々あるが、不純物が多くはいり free carrier の濃度が増してくると、Reststrahlen 曲線が変形することは上記のように理論的に証明されるわけで、測定の不正確というより純度の悪い試料が使われたためではないかとも考えられている。とにかく free carrier の影響は全波長域に現われてくるので、特定の現象の測定にはこの影響を考慮する必要がある。

7) E.H. Putley: *Proc. Phys. Soc.*, **76**, 803 (1960).
8) W. Engeler, H. Levinstein and C. Stannard: *Phys. Rev. Letters*, **7**, 62 (1961).

9) R. J. Collins and D. A. Kleinman: *J. Phys. Chem. Solids*, **11**, 190 (1959).

10), 田中利雄: 物性研短期研究会 (1960年12月).

Fig. 6. ZnO の Reststrahlen 反射率

- (上) pure な ZnO の測定値と計算結果の曲線
 (下) free carrier を含む ZnO の測定値と計算結果の曲線
 点線は parameter の値を変えた場合の曲線

Table 2. サイクロトロン共鳴吸収

物質	波長域	温度	磁場 (H) の強さ	m^*/m の値
InSb	25 ~ 40 μ	25° K ~ 室温	70 K gauss	0.0145 (H = 0 の時の値)
InAs	50 ~ 160 μ	"	75 "	0.023 $\pm$ 0.002
InP				0.077 $\pm$ 0.005
GaAs	65 ~ 85 μ	"	30 ~ 66 "	0.071 $\pm$ 0.005

Fig. 7. InSb のサイクロトロン共鳴吸収

5) Cyclotron resonance に関する研究

半導体など free carrier をもつものに磁場をかけると

$$\omega_c = \pm \frac{eH}{m^*C}$$

ここに H は磁場の強さ, m^* は有効質量, $\pm$ の符号は positive hole と free electron の区別に対応する. この ω で与えられる周波数の電磁波が来ると共鳴吸収が起る. microwave の周波数域では吸収が起るためには mean free path が相当に長いことが必要で, 極低温でないとは測定が不可能である. 遠赤外域では周波数が高いために mean free path がそれほど長なくてもよくそれほど低温にしなくても測定が可能で, この吸収測定から m^* を直接求めることができる.

InSb で最初この吸収測定が行なわれ, その後 Table 2¹¹⁾ に示すような物質について測定が行なわれ, 正確な有効質量の値が求められている. Fig. 7 は InSb に対する種々の低温, 磁場の強さの時の吸収曲線を示す.

注目すべきことは InSb の 15 μ 位の薄い試料で測定した吸収曲線では Fig. 7 に示すように, 主吸収の他に satellite が現われてくる. すなわち

- 69.2 K gauss, 300° K で 28 ~ 29 μ の主吸収に対して 36 ~ 37 μ に satellite, 80° K で 29 μ に対して 32.5 μ (sharp) 38 μ (broad) に satellite
 62.4 K gauss, 25° K で 33.5 μ に対して 32 μ に satellite

が見られる. これは磁場のために Landau level ができて energy level に構造が現われてくるという見解から理論的考察が行なわれ, 実験値と比較されている.

6) Antiferromagnetic Resonance に関する研究
antiferromagnetic な物質では

$$\nu = \frac{r}{2\pi} \left\{ [2H_A(H_E + H_A)]^{\frac{1}{2}} \pm H \right\}$$

- 11) E.D. Palik, G.S. Picus, S. Teitler and R.F. Wallies: *Phys. Rev.*, **122**, 475 (1961).
 E.D. Palik and R.F. Wallis: *Phys. Rev.*, **123**, 131 (1961).
 E.D. Palik, J.R. Sterenson and R.F. Wallis: *Phys. Rev.*, **123**, 701 (1961).

ここに H_A : anisotropy field

$H_E = \lambda M$ (λ : molecular field constant

M : 平均の sublattice magnetism)

$\gamma = \frac{ge}{2mc}$: gyromagnetic ratio

H : 外部からの磁場

この式で示されるような周波数の光に対して吸収を起す。この吸収は高温になると長波長側に移動し、外部から磁場をかけると吸収帯は二つに分かれる。

近藤の測定によると、NiO に対しては温度 90~470°K の範囲で測定を行ない、291°K で 293μ にあり 0°K の時の外挿値は 274μ である。Tinkham¹²⁾ らによると FeF₂ に対しては Fig. 8 に示すように磁場の強さ 19 K gauss 程度で 1.5~66°K の温度範囲で測定を行ない、0°K の時の吸収帯の外挿値は $52.7 \pm 0.2 \text{ cm}^{-1}$ で 4 cm^{-1} 間隔の二本の吸収帯に分離している。Martin¹³⁾ らによると MnO に対しても同様の測定が行なわれ、また MnF₂ に対しては

Fig. 8. 種々の温度における FeF₂ の反強磁性吸収

$5.5 \pm 0.3^\circ\text{K}$ で $8.77 \pm 0.16 \text{ cm}^{-1}$

$16.0 \pm 1.7^\circ\text{K}$ で $8.55 \pm 0.16 \text{ cm}^{-1}$

$42.5 \pm 1.0^\circ\text{K}$ で $7.20 \pm 0.25 \text{ cm}^{-1}$

0°K の時の外挿値は 1140μ という測定結果が報告されている。

なお antiferromagnetic な物質ではないが Yb のような稀土類の iron garnet の結晶では

$$\omega = \lambda(\gamma_1 M_1 - \gamma_2 M_2)$$

ここに λ : molecular field constant

γ_1, γ_2 : gyromagnetic ratio

M_1, M_2 : sublattice magnetization

で示されるような exchange resonance frequency の吸収があり¹⁴⁾, 2°K で $14.1 \pm 0.2 \text{ cm}^{-1}$ で理論とよく合う吸収が見出されている。この種の結晶にはさらに他の吸収も見出され、これらは将来遠赤外域のレーザーに対して関心が持たれている。

7) Superconductor に関する研究

多くの物質は、可視あるいは近赤外域では常温でもこれを冷却して超伝導状態にしても、反射または吸収に差は起らないが、マイクロ波域以下の低周波数のところでは超伝導状態になると吸収はほとんどなくなる。したがって 遠赤外域は丁度その境界域にあり、たとえば bulk 状の In, Sn, Hg, Ta, V, Pb, Nb あるいは蒸着した Pb, Hg の薄膜に対して、超伝導状態のときの透過光の強さ (P_S) と磁場をかけて普通の状態に戻したときの透過光の強さ (P_N) との比をとると、Fig. 9 に示すように $\frac{P_S - P_N}{P_N}$ の比は低周波数で単調に増加せず、複雑な

Fig. 9. Pb と Hg の超伝導状態の吸収

- 12) R.C. Ohlmann and M. Tinkham: *Phys. Rev.*, **123**, 425 (1961).
- 13) D. Bloor and D.H. Martin: *Proc. Phys. Soc.*, **78**, 774 (1961).
A.J. Sievers III and M. Tinkham: *Phys. Rev.*, **129**, 1566 (1963).

- 14) M. Tinkham: *Phys. Rev.*, **124**, 311 (1961).
A.J. Sievers III and M. Tinkham: *Phys. Rev.*, **124**, 321 (1961). **129**, 1995 (1963).
- 15) D.M. Ginsberg, P.L. Richards and M. Tinkham: *Phys. Rev. Letters*, **3**, 337 (1959).

形をしている¹⁵⁾。これに対する理論はまだよく知られていないが、興味のある現象である。

可視域或は赤外域も同様であるが、遠赤外域では電波の領域と異なって完全な単色光を出すことはできない。それで遠赤外領域の研究には当然分光手段が必要である。

1) 光源

遠赤外域の光源としては熱輻射が使われ長波長域では高圧水銀灯が使われている。黒体輻射を標準にとって考えると 1 cm^2 の面積から $\Delta\lambda=1\mu$ の波長巾で 1 sterad に出てくる輻射エネルギーは Table 3 に示す通りである。これから長波長域になるといかに使用できるエネルギーが少なくなるかがわかる。高圧水銀灯を使用すると、 100μ 以上の長波長域では完全な連続輻射が得られ、Globar などの熱輻射よりも強い輻射が得られるが、その温度比は高々数倍である。

Table 3. 黒体輻射

λ	$T=1000^\circ\text{K}$	$T=2000^\circ\text{K}$
2μ	$2.84 \times 10^{-1}\text{ watt}$	$1.06 \times 10\text{ Watt}$
50μ	1.14×10^{-4}	2.46×10^{-4}
100μ	7.72×10^{-7}	1.59×10^{-6}
300μ	1.01×10^{-8}	2.02×10^{-8}
500μ	1.28×10^{-9}	2.56×10^{-9}
1 mm	8.26×10^{-11}	1.65×10^{-10}
2 mm	5.12×10^{-12}	1.03×10^{-11}

2) 分光

遠赤外域では適当なプリズム材料がないので回折格子に頼らなければならない。回折格子では必ず高次の回折光が重ってくる。しかもその高次の回折光は Table 3 から見られるように、たとえば 100μ の一次光に対して 50 次の 2μ の光は 10^6 倍以上強いことになる。遠赤外分光器ではこの高次の回折光を除去するためのフィルターが非常に大きな問題である。すなわち所要の一次光を弱めなくて 2 次以下の回折光を遮断する能率のよいフィルターが遠赤外分光器の性能を左右することになる。従来この目的のために Reststrahlen フィルター（結晶の格子振動の波長域では反射率が選択的に高いことを利用する反射フィルター）、あるいは回折格子フィルター（回折格子では格子常数より長い波長の光に対しては反射鏡として働くが、短い波長の光は回折してしまうことを利

Fig. 10. 結晶粉末をポリエチレンに混じたフィルターの透過率
(記入の文字は混じた結晶の種類を示す)

用する反射フィルター)が多く使われてきたが、Fig. 10は結晶の粉末をポリエチレンの薄層に混入し格子振動の波長域の強い吸収を利用し適当な結晶を組み合わせることによってある波長から短波長の方を遮断する透過フィルター¹⁶⁾の透過率曲線を示す。Fig. 11は簡単な材料であるが最近明らかにされた適当な粗さの金属網を利用する反射フィルターの反射率曲線¹⁷⁾を示す。これらのフィルターは性能が従来のフィルターに比べて良好な上に簡単に使用できるので、今後の遠赤外分光器には非常に役立つものと思われる。

Fig. 11. 金網フィルターの反射率

3) 検知

分光した光を検知するのに現在使われている検知器は Table 4 に示されたさまざまなものがある。Golay cell は室温でしかも波長の選択性なく使用できるので遠赤外分光器には一番よく使用されている。thermopile および Bi の bolometer は文献には出ているが余り使われていないようである。C の bolometer は液体ヘリウムの温度に冷却すれば感度もよく簡単に製作できるので、液体ヘリウムの自由に使えるところでは便利な検知器である。Ge の中に Zn を dope した photoconductive

16) Y. Yamada, A. Mitsuishi and H. Yoshinaga: *J. Opt. Soc. Am.*, **52**, 17 (1962).

17) 三石・藤田・大塚・吉永: 応用物理学会年会, 1963年4月.

Table 4. 遠 赤 外 検 知 器

種 類	使用 温 度	波 長 選 択 性	最 小 検 出 感 度 室
Pneumatic cell, Golay cell	室 温	な し	$5 \sim 6 \times 10^{-11}$ Watt
Thermopile	室 温	な し	$\sim 10^{-11}$ Watt
Bolometer			
Bi bolometer	室 温	な し	$\sim 10^{-11}$ Watt
C supercooled b.	4.2° K	な し	6×10^{-12} Watt
Sn superconducting b.	3.7° K	な し	$< 10^{-12}$ Watt
Photoconductive detector			
Ge (Zn) detector	4.2° K	$< 40 \mu$	
Ge (Sb) detector	4.2° K	55~100 μ	

detector は 40μ までは感じないが、液体ヘリウムの温度に冷却すれば感度が非常によく市販されている。超伝導状態にある Sn の bolometer あるいは Ge 中に Sn を dope した photoconductive detector は文献に出ているのみである。

この表に出ている最小検出感度の値は文献に出ている値を示したものであるが、日常使用する検知器としては使用中の感度の減少も考えなければならず、まず 10^{-10} Watt 程度の感度しか望めない。S/N 比が 100 となる精度で測定を行なうためには、少なくとも 10^{-8} Watt の入力が必要とする。Table 3 の値を参照すると遠赤外域ではエネルギー的にみて測定可能な限界にあり、特に長波長域では光源の広い面積から出るエネルギーを利用できるように分光器を大きくし、分解能をぎせいにしてスリットを広くせざるを得ない。なおフィルターの性能すなわち不必要な短波長光は完全に遮断しながら測定波長域の光は弱めないことが重要なことが理解されると思う。

最近遠赤外域の検知器としては Ge 中に In を dope し $110 \sim 120 \mu$ 域で最も感度よく 150μ 位まで感ずるものが研究され、また InSb の photoconductive detector で $4^\circ \sim 20^\circ \text{K}$ で数 K gauss の磁場中で使用すると数百 μ から 1 mm の波長域で時定数 $0.2 \mu \text{sec}$ 最小検出度 10^{-12}W 以下のものが報告されている。これらの遠赤外域の検知器は分光器以外にも重要な意義があり、たとえば Ge の cyclotron resonance を利用すると、特定の波長域のみに選択的に感じ、磁場を変えればその波長を移すことができ分光の必要のないのが考えられる。これは光源に対しても Laser 式の光源ができると、特定の波長輻射のみを出すことになり、かつその波長を移動させることが可能となればやはり分光の必要がなくなることになる。将来の興味ある研究問題と思われる。

4) 分散型分光装置

以上の諸要素から遠赤外分光装置として具備すべき要

素は自ら明らかである。初期の分光装置特に長波長域のものは大型のものが多かったが、最近研究が進むにつれて小型のものも現われ特に短波長域では double beam も可能で、市販の遠赤外分光装置も現われている。

遠赤外分光装置として光源あるいは検知器に格段の優れたものが現われれば別であるが、そうでないかぎりエネルギーの利用率をよくすることが最も大切なことはいうまでもない。分光器の光学系としては可能な明るさの限度に来ているので、問題は分解能を落さずにスリット巾を広げることである。

これに対して以前に Golay の multislit の principle が提案された。これはスリットを通る光をその波長に特有な周波数で変調し、その光を検知器に受けてから同調増巾器を使って選択的に特定の波長のみを検出しようとするもので、分解能を落さずに広いスリットが使えるわけであるが、実現性のある変調方法は知られていなかった。

最近 Girard によると次のようにスリット構造をつくり、光の干渉を利用して分解能を落さずに広いスリットを使用できる。この原理を説明するために Fig. 12 に示す光学系を考え、 L_1 , L_2 は図の (b) に示されたように紙面に垂直な方向 (左) と平行な方向 (右) の結晶を球面を境としてはり合わせ矢の方向に光が通過するものとする。

Fig. 12. Girard 型スリット

A点を通過する光に対しては

$$y = \frac{x^2}{2R}$$

この結晶の常光線と異常光線の屈折率の差を δ_n とすれば、

$$\text{光路差 } \Delta = \frac{x^2}{R} \delta_n \quad \text{位相差 } \frac{2\pi}{\lambda} \Delta$$

L_1, L_2 に ε だけ傾いた光が入射するとすれば、

$$\text{光路差の変化} = \frac{\partial \Delta}{\partial x} \varepsilon = \frac{2x\varepsilon}{R} \delta_n$$

$$\text{位相差の変化 } \varphi = \frac{2\pi}{\lambda} \frac{2x\varepsilon}{R} \delta_n$$

今 x に対して

$$\Delta(x) = m\lambda \quad \text{すなわち} \quad \frac{x^2}{R} \delta_n = m\lambda$$

$x+i$ に対して

$$\Delta(\lambda+i) = (m+1)\lambda$$

$$\text{すなわち} \quad \frac{(x+i)^2}{R} \delta_n = (m+1)\lambda$$

とすれば

$$i = \frac{R\lambda}{2x\delta_n}, \quad \varphi = \frac{2\pi\varepsilon}{i}$$

したがって 検光子を角速度 ω で回転したとき、光軸から x なる距離を通過する光は $1 + \cos \varphi \cos \omega t$ にしたがって強度が変化する。全体では

$$\frac{1}{x_{\max}} \int_0^{x_{\max}} \cos \varphi \, dx$$

を考えて、 ε だけ傾いて入射する光の強度 I は垂直に入射する光の強度 I_0 に対して

$$I = I_0 \frac{\sin \frac{2\pi\varepsilon}{i_{\max}}}{\frac{2\pi\varepsilon}{i_{\max}}} \quad i_{\max} = \frac{R\lambda}{2x_{\max}\delta_n}$$

ε が少し大きくなると I は急激に減少し、検光子を回転したとき変調されないことになり、結局検光子の回転速度に同調した増巾器を使えば垂直に入射する光のみが取り出されることになる。赤外域では Fig. 12 (C) に示すように中心から x の距離のところでは $1/x$ に比例する間隔で線を引き、一つおきに黒くぬりつぶしたような構造をもったマスクを作り、push-pull 増巾を行なって反射光と透過光の差を用いれば、分解能はマスクの両側の最も巾の狭いところで決定し、しかも全体では広い面積を使用して多くのエネルギーを利用できる。

5) 干渉型分光装置

スリットを使う分散型の分光器に比べてたとえば Fabry-Perot 型干渉計では、同一の分解能に対して光学系の明るさを数10～数百倍明るくすることができることは Jacquinot²⁰⁾ によって理論的に証明されている。一方分散型の分光器ではある時間には測定している波長以外の波長の光は全部棄てている。もし同時に全部の波長について測定が行なえるものとすれば、波長の種類を N とすれば $\frac{\sqrt{N}}{2}$ ($1/2$ は光を chop する必要から出てくる) だけ S/N 比を改善して精度のよい測定が可能となり、あるいは同じ精度とすれば測定時間を短縮することができる。

たとえば Michelson 型の干渉計で一方の反射鏡を一定速度で光軸方向に移動したとすれば、移動距離の2倍の光路差を生じしたがって干渉光は波長に反比例する周波数で変調されることになる。干渉曲線を Fourier 変換すれば、スペクトル曲線が得られることは説明を要しないと思う。なおこの原理は丁度前述の Golay の multislit の原理を干渉計で実現していることで興味あることである。

Michelson 型の干渉計では、beam splitter が困難なので、Fig. 13 に示すように laminar grating を使い二組の facet が互いに摺動できるようになっている型の干渉分光器も使われている。しかしこれではスリットを使うので光学系の明るさは制限されることになる。

数百 μ より長波長の遠赤外域では、従来の分散型の分光器では測定の精度が悪くまた測定に非常に時間がかかるので、干渉型分光装置が現在関心の的になっている。問題は Fourier 変換の計算で、これは数学的には大変簡単なことであるが、分解能をよくし精度を高くするた

Fig. 13. Laminar grating を使う干渉分光器

- 18) R.A. Smith: Cincinnati 遠赤外国際会議, 1962年 8 月.
- 19) A. Girard: *Optica Acta*, **7**, 81 (1960).
- 20) P. Jacquinot: *J. Opt. Soc. Am.*, **44**, 761 (1954).

めには、干渉曲線のたとえば 1000 点を取り 1000 種の波長について計算するとすれば 10^6 の掛算、加算がはいってくることになり、電子計算機をつかってでも中型では 20~30 時間かかってう。もちろん IBM 7090 程度であれば数分間で計算が可能であるが、どこでも簡単に使うというわけにはいかない。また干渉曲線からスペクトル曲線を想像することは不可能で上記の莫大な計算を行なってはじめて測定条件の良否が判明することも干渉型の不便な点である。これらのことに対する解決策として考えられていることを次に簡単に説明する。

a) Interference modulator

Genzel²¹⁾ らにより開発されたもので laminar grating を使った干渉計で一組の facet を定速度で動かすと同時に周波数 f_0 で振動させる。光路差の最大値を $r_{\max}$ とすると

$$\lambda_n = \frac{2r_{\max}}{n} \quad (n \text{ は常数})$$

の関係が成立すれば λ_n の波長の光は nf_0 の周波数で変調されていて、 nf_0 に同調した増巾器の出力は λ_n の波長の光の強さを与えることになる。 $f_0 = 0.5 \text{ c/s}$ が使われ 12.5 c/s の同調増巾器を使うと $n=25$ となる。これは Fourier 変換の不要な簡単な干渉型分光器であるが、回折格子分光器に組み込み単色光フィルターとしても使われている。

b) S.I.S.A.M.

これは P. Connes²²⁾ らによって始められたもので、振変調を利用した干渉分光という意味である。

Michelson 型の干渉計の一方の反射鏡を一定速度 V で動かせば前述のように干渉光の強度 I は

$$I \propto I_0 (1 + \cos 2\pi \nu V t)$$

Fig. 14. S.I.S.A.M.

ここに ν はその光の振動数である。Fig. 14 (a) に示すように両方の反射鏡を $\epsilon/2$ だけ傾けると反射光は ϵ だけ傾き両光速は 2ϵ の角度で交る。このときの干渉光の強度は

$$I \propto I_0 (1 + P \cos 2\pi \nu V t)$$

$$P = \frac{\sin(2\pi \nu L \epsilon)}{2\pi \nu L \epsilon}$$

L は反射鏡の一辺の長さ

$\epsilon=0$ では $P=1$ であるが、 ϵ が増してゆくと P は減少し、 $\epsilon=1/2L\nu$ のとき $P=0$ となる。

今両方の反射鏡の代りに格子常数 d の同じ回折格子をそれぞれ置いたとすれば

$$\lambda_0 = 2d \sin \alpha_0 \quad (\alpha_0 = \text{入射角})$$

なる波長の光は光軸に沿って回折し 100% の変調を受けるがその他の波長の光に対しては

$$P = \frac{\sin 2\pi (\nu - \nu_0) \Delta_m}{2\pi (\nu - \nu_0) \Delta_m}$$

$$\Delta_m = 2L \tan \alpha_0$$

なる変調を受ける。 ν_0 から ν が遠ざかるにつれて P が減少する様子は Fig. 14 (b) に示されている。すなわち特定の波長のみが回折格子の回転に応じて変調検出されることになるので、回折格子を回転することによって波長走査を行なうことができる。S.I.S.A.M. に対しては詳しい説明が文献 (23) に出ているのでここでは省略する。

以上の二つの方法は Fourier 変換を必要としないが、干渉計の同時測光の長所を失っている。干渉分光装置としては Fourier 変換のみを高速度で行なう特殊電子計算機を研究し、かつ干渉曲線を求め終わってから Fourier 変換をするのではなく、干渉曲線を求めながら各波長の強度を同時に計算してゆく方法をとるとスペクトル曲線の大体の様子をブラウン管上に指示することができ、干渉分光装置の他の欠点を除くことが可能である。Michelson 型干渉計と上記のような特殊電子計算機を直結してスペクトル曲線が自動的にえられる遠赤外干渉分光装置を阪大で試作中で、完成すれば詳細を報告したいと思っている。

以上のように遠赤外分光装置は $100 \sim 200 \mu$ までの短波長域では従来の分散型のものが便利に使われ、数百 μ より長波長域では干渉型のような新しい idea のものが開発されつつある。

21) L. Genzel and R. Weber: *Z. Angew. Phys.*, **10**, 127 (1957), **10**, 195 (1958).

22) P. Connes: Theses (Univ. Paris) 1961.

23) 藤田 茂: 分光研究, **11**, 1 (1963).