

移相子付き波長可変X線ポラリメーターによる 結晶の誘電率異方性の研究

沖津康平, 上エ地義徳, 小口拓世, 圓山 裕, 長谷川祐司, 雨宮慶幸

Kouhei OKITSU, Yoshinori UEJI, Takuyo OGUCHI, Hiroshi MARUYAMA, Yuji HASEGAWA, and Yoshiyuki AMEMIYA : Study on Dielectric Anisotropies in Crystals by Using the Energy-Tunable X-Ray Polarimeter with a Phase Retarder

A new type of energy-tunable X-ray polarimeter has been developed by introducing a Hirano-Ishikawa-Kikuta's transmission-type X-ray phase retarder into an X-ray polarimeter consisting of Hart-Rodrigues' polarizer and analyzer. By using the new type of polarimeter, simultaneous detections of X-ray linear birefringence and dichroism, and simultaneous detections of X-ray linear triple refraction and trichroism, have been made for the first time. The Kramers-Kronig relation has been confirmed in the absolute scale of dielectric constant between linear birefringence and dichroism (and between linear triple refraction and trichroism), which correspond to the real and imaginary parts of dielectric anisotropy, respectively. Phase shift due to the birefringence (or the triple refraction) has been measured with a precision of $2\pi/10,000$, which is limited mainly by photon-counting statistics.

1. 歴史的背景

1980年にTempleton夫妻¹⁾によって結晶の非等方的X線吸収スペクトルが報告されて以来、X線領域における結晶の誘電率異方性への関心が高まりつつある。Templeton夫妻の実験手法ならびに成果は、偏光XAFS (polarized X-ray absorption fine structure)とよばれ、今日までに種々の一軸性ないしは二軸性結晶に対して非等方的吸収スペクトルが報告されている。²⁾偏光XAFSの測定対象は、結晶の誘電率虚数部(吸収係数)の異方性のみであるが、本研究は誘電率実数部の異方性すなわち屈折率の異方性をも測定対象としている。^{※1}

X線波長域における屈折率測定手段としては、1965年にU. BonseとM. Hartによって発明されたBonse-Hart X線干渉計^{4), 6)}があり、発明以来30年以上経た今日なおX線の位相検出手段として唯一のものとなる。これに対して本著者の一人(K. O.)は1993年、互いに直交する偏光成分が検光子を通過することにより干渉し合うという

“X線偏光干渉計 (polarization interferometry of X-ray diffraction)”⁷⁾の概念を提出している。^{※2}文献7)の中で、著者は“偏光干渉トポグラフィー”、“偏光干渉ゴニオメトリー”およびトポグラフィーの特殊なケースとして“偏光干渉ホログラフィー”の可能性を指摘したが、偏光を干渉させるための検光子としてブラッグ角 45° にこだわったため、スペクトロスコープの可能性にはふれなかった。1979年に発表されているHart-Rodriguesの偏光子および検光子⁸⁾は、ブラッグ角が 45° から多少ずれても十分な消光比で機能するというものであり、これを用いることにより、“X線偏光干渉スペクトロスコープ”(波長可変X線ポラリメーター)が実現したといえる。

波長可変X線ポラリメーターを初めて製作したのはSiddons, Hart, 雨宮らであり、彼らはX線波長域でのファラデー効果を初めて測定している。^{9), 10)}彼らのX線ポラリメーターを構成する偏光素子はHart-Rodriguesの偏光子と検光子のみであったが、本研究で用いたポラリメーターには第3の偏光素子として透過型X線移相子が導入されている。すなわち、偏光の干渉によって互いに干渉し合う波の位相差をコントロールできるようにしたわけである。透過型X線移相子は、1991年頃から平野、石川、菊田ら¹¹⁾⁻¹⁴⁾によって開発された結晶光学素子で、X線の偏光状態を制御する手段として決定的なものであった。本研究は、Hart-RodriguesのX線偏光子および検光

※1 屈折率と吸収率、両方の異方性の測定は、Petcov, Kirfel and Fischer³⁾によって最初に報告されているが、入射X線の無偏光成分の取り扱いが正しくなく、実際、計測された屈折率と吸収率の異方性のあいだにKramers-Kronigの関係が成り立っていない。

※2 偏光の干渉という概念は可視光域の光学においては一般的に認知され、干渉計測法として積極的に応用されている。たとえばSmith干渉計は偏光の干渉の原理を応用したシェアリング干渉計である。

子と平野-石川-菊田のX線移相子の組み合わせの上に成立している。

Kramers-Kronigの関係は、1926年から1927年にかけて、当時 M. Siegbahn らによって開拓されて間もないX線分光に応用することを目的に、R. L. Kronig¹⁵⁾とH. A. Kramersによって導出された。この関係式は、X線を伝搬させる媒質が線形応答系であれば、比較的容易なX線吸収スペクトルの測定から、X線屈折率スペクトルを導くことができることを示すものであった。複素誘電率の実部と虚部の間に一般的にこの関係式が成立することが、その後可視光の領域で確認された。

Kramers-Kronigの関係は、次のような式で表現される。(証明は本号クリスタリット参照)。

$$\epsilon'(\omega) = 1 - \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\epsilon''(x)}{x - \omega} dx, \quad (1)$$

$$\epsilon''(\omega) = \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\epsilon'(x)}{x - \omega} dx. \quad (2)$$

また、積分範囲を0から ∞ にとると次のように変形することができる。

$$\epsilon'(\omega) = 1 - \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{x\epsilon''(x)}{x^2 - \omega^2} dx, \quad (3)$$

$$\epsilon''(\omega) = \frac{2\omega}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\epsilon'(x)}{x^2 - \omega^2} dx. \quad (4)$$

ここで、 ϵ' と ϵ'' は、比誘電率の実部と虚部、 ω と x は電磁波の角周波数である。 $P \int dx$ は、 $x = \omega$ において不連続な関数を積分する際、Cauchyの主値を取ることを意味する。電磁波に対する誘電率のみにとどまらず、線形応答系の複素アドミッタンスの実部と虚部に対して上の式が一般に成立するとされている。

可視光域に対しては、媒質の屈折率と吸収率(誘電率の実部と虚部)は、ともに比較的容易に計測が可能であるが、X線領域では、Bonse-Hart X線干渉計の発明^{4)・6)}まで媒質の屈折率測定手段がなかったため、Kramers-Kronigの関係の実験的検証は、最近^{16)・17)}までなされていなかった。

本研究においては、偏光の干渉により、互いに直交する偏光成分の位相差と振幅比のスペクトルが同時に測定された。両者から計算される誘電率異方性の実部($\Delta\epsilon' = \epsilon'_{||} - \epsilon'_{\perp}$)と虚部($\Delta\epsilon'' = \epsilon''_{||} - \epsilon''_{\perp}$)は、誘電率そのものの差分をとることになるので、 $\Delta\epsilon'$ と $\Delta\epsilon''$ の間に成立すべき関係式は次のようになる。

$$\Delta\epsilon'(\omega) = -\frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{x\Delta\epsilon''(x)}{x^2 - \omega^2} dx, \quad (5)$$

$$\Delta\epsilon''(\omega) = \frac{2\omega}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\Delta\epsilon'(x)}{x^2 - \omega^2} dx. \quad (6)$$

測定された誘電率異方性の実部と虚部の間に式(5)と式(6)の成立が認められれば、測定されたX線直線複屈折(誘電率異方性の実部、 $\Delta\epsilon'$ に対応)と直線二色性(誘電率異方性の虚部、 $\Delta\epsilon''$ に対応)は線形応答の現象として起きていることが確認されるとともに、Kramers-Kronigの関係によって実験の正しさが保証されることになる。

2. 実験方法

2.1 実験配置

図1は移相子付き波長可変ポラリメーターの実験配置を示している。^{18)・21)}このシステムは、高エネルギー物理学研究所放射光実験施設(現物質構造科学研究所放射光研究施設)ペンディングマグネットのビームライン(BL4A, BL15B, BL15C)に設置され、実験が行われた。ほぼ水平偏光の白色X線はシリコン422の対称ブラッグケース4回反射を与えるチャンネルカット結晶により水平偏光度(垂直偏光成分に対する水平偏光成分の強度比)が計算値で 10^{10} 以上という極めて高い直線偏光度の単色X線になる。この高い直線偏光度は、偏光子結晶にHart-Rodriguesのオフセット機構が備えられていることによる。透過型X線移相子^{11)・14)}は、面方位(001)、厚さ313 μm のダイヤモンド結晶である。移相子結晶は、非対称ラウエケース111反射を与え、散乱面(scattering plane)が水平面から 45° 傾くように配置されている。これによって、偏光子からくる直線偏光を楕円率 $\pm 0.02 \sim \pm 0.04$ 程度の楕円偏光に変換する。

ポラリメーターで直接観測できる量は、偏光面の回転角と楕円率の絶対値である。直線偏光の入射では、観測される楕円率絶対値の上昇が、試料結晶を透過したX線の互いに直交する偏光(たとえば六法晶コバルト結晶の場合には異方軸であるc軸方向とそれに垂直な方向に振動する偏光)の位相が、どちらが進んだか(あるいは遅れたか)によるのかを特定できない。すなわち、試料を透過したX線の楕円率の絶対値を知ることができるが、それが右回りか左回りかを知ることができない。われわれは直

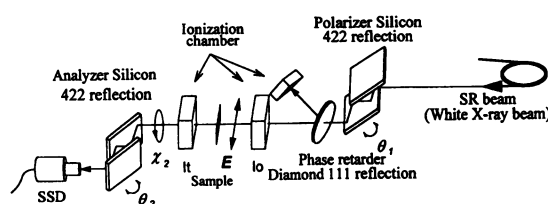


図1 移相子付き波長可変X線ポラリメーターの光学系。(The experimental arrangement of the new type of energy-tunable X-ray polarimeter with a phase retarder.)

線偏光入射の実験による楕円率絶対値スペクトルの測定から、試料の複屈折による位相シフトの絶対値をあらかじめ知ることができた。その程度の値の、符号がわかった位相シフトをX線移相子によって入射X線にあらかじめ与えておくことにより、試料での複屈折による位相シフトを符号をも含めて測定できたわけである。また後述するように(図11参照)、波長($\approx 1.6 \text{ \AA}$)のおよそ $1/1000$ (すなわち原子サイズの $1/1000$ 程度の値) に相当するX線波面のズレ ($2\pi/1000$ の位相シフト) によるスペクトルの変化を明らかに有意なシグナルであると断定できたのは、移相子により生成される楕円偏光X線の向き(ヘリシティ)を反転させたときに、このシグナルもまた反転したことによる。

移相子により生成された楕円偏光X線が試料結晶を透過し、試料の複屈折および二色性(三色性)により偏光状態が変調されたX線が、検光子結晶に入射する。検光子結晶は、偏光子結晶と同様のものである。検光子結晶を偏光子に対してクロスニコルの近傍 $\pm 2^\circ$ の範囲でビーム軸周りに回転させ、検光子後方の検出器(SSD)に入射するX線強度を測定することにより、偏光解析を行った。図2は検光子を回転させて得られたX線強度プロファイルの一例である。横軸はクロスニコルの位置からの検光子回転角度、縦軸は検光子後方の検出器(SSD)でカウントされたフォトン数である。このプロファイルは、コバルトK吸収端(7709 eV)から61 eV高エネルギー側、すなわち 7770 eVの光子エネルギーにおいて、移相子が生成する楕円率を -0.02 (動力学理論による計算値)になるようにコントロールし、約 $12 \mu\text{m}$ 厚の面方位(11 $\bar{2}$ 0)のコバルト単結晶薄片をc軸が 45° 傾く配置でX線の光路に挿入して得られた。移相子も試料もなく水平直線偏光が検光子に入射する状況においては、クロスニコルの状態でX線強度がゼロとなる左右対称のパラボラ状のプロファイルが得られる。ところが移相子と試料結晶を透過することにより、偏光面が傾き、かつ楕円偏光になったX線が検光子に入射することにより、図2のようにパラボラ状プロファイルのボトム位置が縦方向と横方向にシフトする。ボトム位置の持ち上がりから偏光の楕円率がわかり、横方向のシフトから偏光面の回転角を知ることができるわけである。

エネルギー掃引は、偏光子、検光子および移相子結晶のブラッグ角を同時に制御して行った。エネルギー掃引範囲はコバルトK吸収端(7709 eV)の $-50 \sim +250 \text{ eV}$ の範囲で、掃引ステップは約 1 eV で行った。エネルギー分解能は次の式で評価される。¹⁰⁾

$$|\Delta E| = E \cot \theta_B \frac{A_h}{l} \quad (7)$$

ここで $|\Delta E|$ はエネルギー分解能、 E は光子エネルギー、

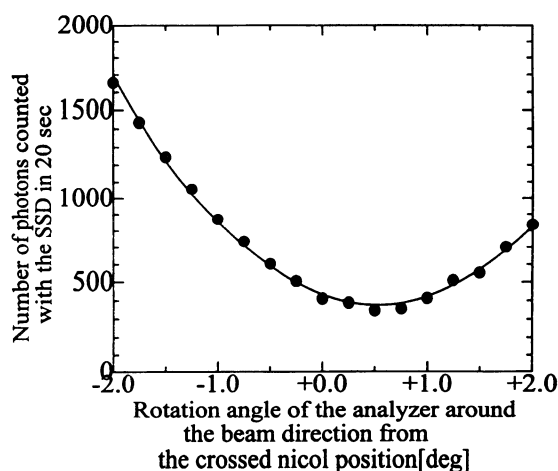


図2 検光子結晶をX線のビーム軸周りに回転させて得られた検光子後方のX線強度。光子エネルギーは、7770 eV (コバルト吸収端(7709 eV)より61 eV高エネルギー側)。移相子により生成された楕円偏光の楕円率は、0.02 (動力学理論による計算値)。試料は厚さ約 $12 \mu\text{m}$ 、面方位(11 $\bar{2}$ 0)の六方晶(hcp)コバルト単結晶薄片をc軸が 45° 水平面から傾くようにセットしてある。ボトム位置の横方向のズレから偏光の回転角を知ることができ、ボトム位置の持ち上がりから偏光の楕円率を知ることができる。(X-ray intensity counted with SSD behind the analyzer crystal when rotating the analyzer around the X-ray beam direction. X-ray photon energy is 7770 eV, 61 eV higher than the cobalt K-absorption edge (7709 eV). The ellipticity of elliptical polarization produced with the phase retarder is -0.02 as calculated from the dynamical diffraction theory. A (11 $\bar{2}$ 0)-oriented hexagonal cobalt single crystal foil of $12 \mu\text{m}$ thickness is set as a sample so that c-axis of the sample crystal is inclined by 45° from the horizontal plane. Rotation and ellipticity of polarization can be obtained from the horizontal and vertical shift of the bottom position, respectively.)

θ_B はブラッグ角、 A_h は偏光子位置におけるビームの縦のサイズ、 l は光源から偏光子までの距離である。 $E \approx 7709 \text{ eV}$, $\theta_B \approx 45^\circ$, $A_h \approx 2 \text{ mm}$, $l \approx 10 \text{ m}$ のパラメータを式(7)に代入してわれわれの装置のエネルギー分解能約 1.5 eV を得た。

偏光子および検光子結晶には、チャンネル間に約 0.6 arcsec のオフセットをかける機構⁸⁾が備えられており、これにより計算上 10^9 以上、実測値で $10^7 \sim 10^8$ の高い消光比(π 偏光の反射率に対する σ 偏光の反射率の比)が得られている。移相子結晶のブラッグ条件からのズレは、動力学理論による計算に基づいて、一定の楕円率を生成するように制御された。試料による吸収スペクトルは、試料の上流および下流に設置されたイオンチェンバーにより測定された。

2.2 実験データの解析方法

2.2.1 偏光の回転角と楕円率の解析方法

図2のようなパラボラ状プロファイルは, 次の式を用いて最小2乗フィットされた.^{9), 10)}

$$I(\chi) = C \left\{ 1 - \frac{1-|R|^2}{1+|R|^2} \cos[2(\chi-\alpha)] \right\} \quad (8)$$

ここで, χ は検光子結晶のビーム軸周りの回転角, $I(\chi)$ は検光子の回転角 χ において検出器 (SSD) にカウントされる X 線強度, C は試料の吸収に依存する定数, $|R|$ は偏光の楕円率の絶対値, α は楕円偏光の長軸の回転角である. $n(\chi)$ 個の光子をカウントしたとき, その量子統計誤差は $\sqrt{n(\chi)}$ であるから, 式 (8) を用いて最小2乗フィットする際には $n(\chi)$ の測定点に対して $1/\sqrt{n(\chi)}$ の重みをかけた.

2.2.2 屈折率と吸収率の異方性の解析方法

図3は直交する x 方向と y 方向に同じ振幅, 位相差 $\Delta\phi = \phi_x - \phi_y$ で振動する偏光成分が描くりサージュ図形を示している. 位相差がゼロのとき斜め 45° の方向に振動する直線偏光に $\pm \pi/2$ の位相差が付いたときに左回りおよび右回りの円偏光となり, $\pm \pi$ の位相差が付いたときには斜め -45° 方向に振動する直線偏光となる. 本研究で取り扱った楕円偏光は, 移相子および試料の直線複屈折によって生じた 0.2 rad 以下の値の小さな位相差による細長い楕円偏光である.

図4は直交する x 方向と y 方向に同じ振幅で振動する偏光成分で構成される斜め 45° の方向に振動する直線偏光 (図4 (a)) が x 方向と y 方向に異なる吸収率 μ_x, μ_y を持った媒質を透過することにより偏光面が傾く様子 (図4 (b)) を示している.

試料を透過した X 線の偏光状態を解析することにより, 偏光の楕円率から試料の屈折率異方性を知ることができ, 偏光面の回転角から試料の吸収率の異方性を知ることができる. 偏光の楕円率と回転角から具体的に屈折と吸収の異方性を計算する手法については, 近似的な解法を付録 A に厳密な解法を付録 B に示してある.

2.3 試料

2.3.1 コバルト単結晶

厚さ約 $12 \mu\text{m}$, 面方位 (1120) の六方晶 (hcp) コバルト単結晶薄片を用いた. すなわちこの試料結晶の c 軸 (結果的に異方軸) は薄片面内にある. ニラコ社から購入した単結晶を放電カッターで厚さ $200 \mu\text{m}$ 程度にスライスしたあと, 機械研磨により最終的に厚さ約 $12 \mu\text{m}$ にした. 薄片試料は, 薄片面が X 線の光軸と垂直になり, かつ結晶の c 軸が水平面に対して 45° の角度をなすように設置した.

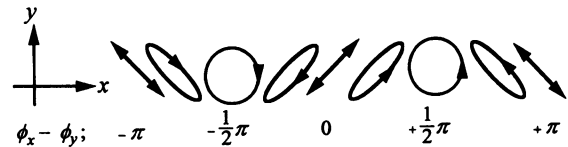


図3 直交する x-方向と y-方向に同じ振幅, 位相差 $\Delta\phi = \phi_x - \phi_y$ で振動する偏光成分が描くりサージュ図形. (Lissajous figures drawn by orthogonal x- and y-polarization components of the same amplitude and with phase difference of $\Delta\phi = \phi_x - \phi_y$.)

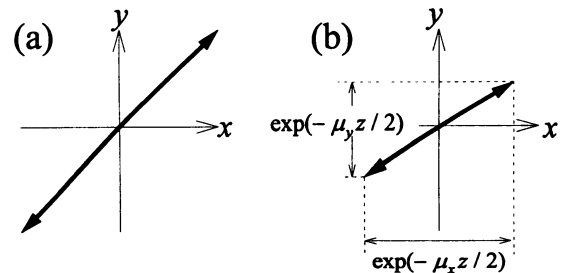


図4 直交する x-方向と y-方向に同じ振幅, 位相差なしで振動する偏光 (a) が, x-方向と y-方向に異なる吸収係数 μ_x, μ_y を持つ厚さ z の結晶を透過することにより偏光面の回転が生ずる (b). (When a polarization state with the same amplitude and the same phase in the orthogonal directions of x and y (a) is transmitted through a crystal whose absorption coefficients in x- and y-directions, μ_x and μ_y are different, the polarization direction of the outgoing beam rotates (b) owing to the absorption anisotropy.)

2.3.2 コバルト錯体単結晶

コバルト錯体 [(S)-1-Cyanoethyl] [(S)-phenylethylamine] cobalxime²²⁾ の単結晶を用いた. この結晶は単斜晶系 (monoclinic system) に属し, したがって二軸性である. 面方位 (100), (010) および (001) の三種類の板状試料を準備した. (100)-板は自然の劈開により厚さ約 $300 \mu\text{m}$ の板状試料を得ることができた. (010)-板および (001)-板は, ダイヤモンドカッターにより, 劈開に逆らってそれぞれ, 厚さ約 $500 \mu\text{m}$ および約 $300 \mu\text{m}$ の板状試料を切り出した.

(100)-板は, a-軸が X 線の光軸と平行になるように, かつ c-軸が水平面から 20° 傾いた配置で設置した. (010)-板は, b-軸が X 線の光軸と平行になるように, かつ a-軸が水平面から 23° 傾いた配置で, (001)-板は, c-軸が X 線の光軸と平行になるように, かつ b-軸が水平面から 45° 傾いた配置で設置した.

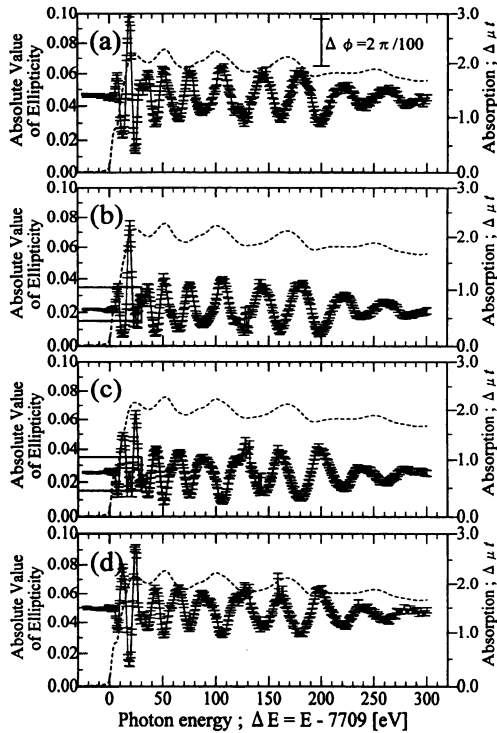


図5 コバルト単結晶試料での複屈折による偏光の楕円率絶対値のスペクトル (エラーバーの付いた実線のカーブ; 左軸参照). 破線は吸収スペクトル (右軸参照). 移相子結晶により生成された試料に入射するX線の楕円率は, (a) -0.04 , (b) -0.02 , (c) $+0.02$, (d) $+0.04$ の値になるように, 動力学理論による計算に基づいて制御された. 楕円率の符号は楕円偏光のヘリシティであり, ここでは左ねじ偏光 (ビーム下流から見て電場ベクトルが反時計回りに回転する) を正に取っている. (a) の図中に示された縦のバーは, a-軸偏光とc-軸偏光の位相差に換算して $2\pi/100$ に相当する. この計算は式 (26) によって行われた. $2\pi/100$ は, 典型的な Bonse-Hart X線干渉計において検出可能な最小位相差である. (Spectra of absolute values of X-ray polarization ellipticity due to birefringence in the cobalt sample (solid curves with error bars; left ordinates). The dotted curves are absorption spectra (right ordinates). The ellipticity of incident X-rays from the phase retarder was controlled to be (a) -0.04 , (b) -0.02 , (c) $+0.02$ and (d) $+0.04$ during the energy scan based on the calculation from the dynamical diffraction theory. Here, the sign of ellipticity represents the helicity of elliptical polarization; the sign is plus for left-screw polarization (electric vector rotates counterclockwise when viewed from the downstream direction of X-rays). A vertical bar drawn in (a) corresponds to a phase difference of $2\pi/100$ between a- and c-axis polarization in the cobalt crystal. This estimation is given by using eq. (26). $2\pi/100$ is the practically detectable phase difference of a typical Bonse-Hart X-ray interferometer.)

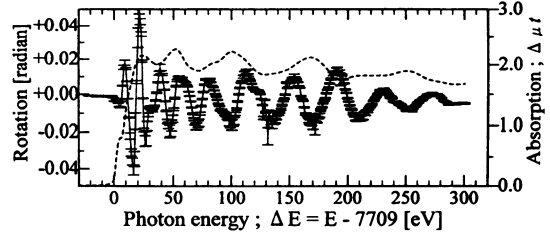


図6 コバルト単結晶試料の直線二色性による偏光面回転角のスペクトル (エラーバーの付いた実線のカーブ; 左軸参照). 破線は吸収スペクトル (右軸参照). 入射X線の楕円率 -0.04 , -0.02 , $+0.02$, $+0.04$ について同じスペクトルが得られた. (Spectrum of rotation of polarization due to linear dichroism in the cobalt crystal (solid curve with error bars; left ordinate). The identical spectrum was obtained for incident X-rays with polarization ellipticity of -0.04 , -0.02 , $+0.02$ and $+0.04$. The dotted curve is absorption spectrum (right ordinate).)

3. 実験結果

3.1 線直線複屈折と直線二色性の同時測定

図5は, コバルト単結晶試料から得られた楕円率絶対値IRIのスペクトルを示している. 移相子により生成された入射X線の楕円率 R_0 は, (a) -0.04 , (b) -0.02 , (c) $+0.02$, (d) $+0.04$ (動力学理論による計算値) である. 入射X線の楕円率の符号は楕円偏光の向き (ヘリシティ) を示しており, ここでは左ねじ偏光 (ビーム下流から見て電場ベクトルが反時計回りに回転する) を正にとっている. 図5 (a) と (c) では, 入射楕円偏光のヘリシティの逆転によりスペクトルの振動が完全に逆になっている. 図5 (b) と (d) では, コバルト吸収端から約 $+20$ eVのエネルギーでIRIスペクトルの折り返しが観察される. これは, 移相子の複屈折がコバルト結晶の複屈折によっていったん相殺され, さらにコバルト結晶による複屈折の方が大きくなることにより楕円偏光のヘリシティが逆転したことによる.

図5 (a) にコバルト結晶のa-軸とc-軸方向の偏光の位相差に換算して $2\pi/100$ に相当する楕円率を縦のバーで示している. この計算は式 (26) にしたがって行った. これは標準的な Bonse-Hart 型 X線干渉計を用いて現状において検出可能な最小の位相差に, ほぼ相当する (位相検出限界については後述する). X線波長域における複屈折が Bonse-Hart 干渉計では検出が難しかったであろうことがわかる.

図6は, コバルト結晶の二色性による偏光面の回転角のスペクトルを示している. 入射楕円率 $R_0 = -0.04 \sim +0.04$ について同じスペクトルが得られた.

図7 (a) と (b) は, 偏光の楕円率と回転角から計算し

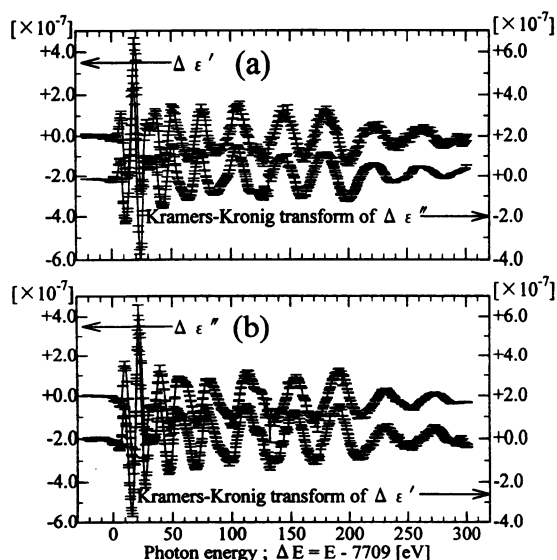


図7 (a) と (b) の上のスペクトルは、付録Bに記述した手順で偏光の楕円率と回転角から計算された $\Delta\epsilon'$ と $\Delta\epsilon''$ である。(a) と (b) の下のスペクトルは、 $\Delta\epsilon''$ と $\Delta\epsilon'$ のKramers-Kronig変換のスペクトルである。(a) と (b) の上 (左軸参照) と下 (右軸参照) のスペクトルは、見やすいように左軸と右軸の原点をずらせてある。 $\Delta\epsilon' = \epsilon_c' - \epsilon_a'$ 、 $\Delta\epsilon'' = \epsilon_c'' - \epsilon_a''$ である。ここで、 ϵ_a' 、 ϵ_c' 、 ϵ_a'' 、 ϵ_c'' は、コバルト結晶のa-軸とc-軸方向の誘電率の実部および虚部である。(a) と (b) の左軸と右軸は、比誘電率の絶対的な値でプロットしてあり、スケールは施されていない。(The upper spectra in (a) and (b) are $\Delta\epsilon'$ and $\Delta\epsilon''$ calculated from the ellipticity and rotation of polarization, by using the procedure described in appendix B. The lower spectra in (a) and (b) are Kramers-Kronig transforms of $\Delta\epsilon''$ and $\Delta\epsilon'$. The upper and lower spectra are shifted for clarity. Here $\Delta\epsilon' = \epsilon_c' - \epsilon_a'$ and $\Delta\epsilon'' = \epsilon_c'' - \epsilon_a''$, where ϵ_a' , ϵ_c' , ϵ_a'' and ϵ_c'' are the real and imaginary parts of relative dielectric constants of the cobalt crystal in the a- and c- axis directions. No procedure for scaling was made both for (a) and for (b).)

たコバルト結晶の誘電率異方性の実数部と虚数部、およびそれらのKramers-Kronig変換のスペクトルを示している。誘電率異方性の近似的計算方法¹⁹⁾は付録Aに記述したとおりであるが、本論文に記載したデータはすべて付録Bに記述した厳密な計算方法²¹⁾によって求められている。図7 (a) と (b) は、スペクトルが重ならないように右軸と左軸の原点をずらせてあるが、いずれも比誘電率の絶対的な値でプロットしてありスケール処理はまったく施されていない。図7に示すような一致(Kramers-Kronig関係の成立)は、驚くべきことではない。しかしこの事実は、X線領域における非等方的屈折と吸収が線形応答の現象として起こっていることを示し、X

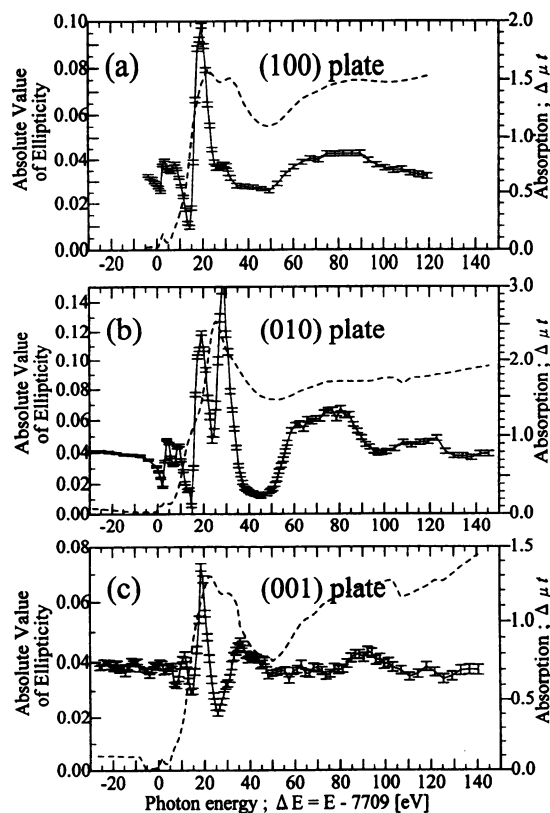


図8 コバルト錯体結晶の (a) (100)-板、(b) (010)-板、(c) (001)-板試料を透過したX線の楕円率絶対値のスペクトル (エラーバーの付いた実線のカーブ; 左軸参照). 破線は吸収スペクトル (右軸参照). 試料に入射するX線の楕円率は、(a) +0.03, (b) +0.035, (c) +0.03に設定されている。(a), (b), (c) のスペクトルの明らかな相違は、単斜晶系の錯体結晶において、X線三重屈折が起こっていることを示している。(Spectra of absolute values of polarization ellipticity of X-ray beam (solid curves with error bars; left ordinates) transmitted through (a) (100)-, (b) (010)- and (c) (001)-oriented plates of the cobalt complex crystal; the polarization ellipticity of the incident X-ray beam produced with the phase retarder was set to be (a) +0.03, (b) +0.035 and (c) +0.03. The clear difference of spectra in (a), (b) and (c) reveals that X-ray triple refraction is taking place in the monoclinic crystal. The dotted curves are absorption spectra (right ordinates).)

線分光への応用を目的に1926年にR. L. Kronigによって初めて導かれた関係式¹⁹⁾がX線領域で確かに成立することを鮮やかに示している。同時に、Kramers-Kronigの関係式により、本実験が正しい結果を与えていることが保証されているといえる。

3.2 X線直線三重屈折と三色性の同時測定

図8 (a), (b), (c) は、それぞれコバルト錯体結晶の(100)-板、(010)-板、および(001)-板試料により得られた偏光の楕円率絶対値のスペクトルである。また、図9

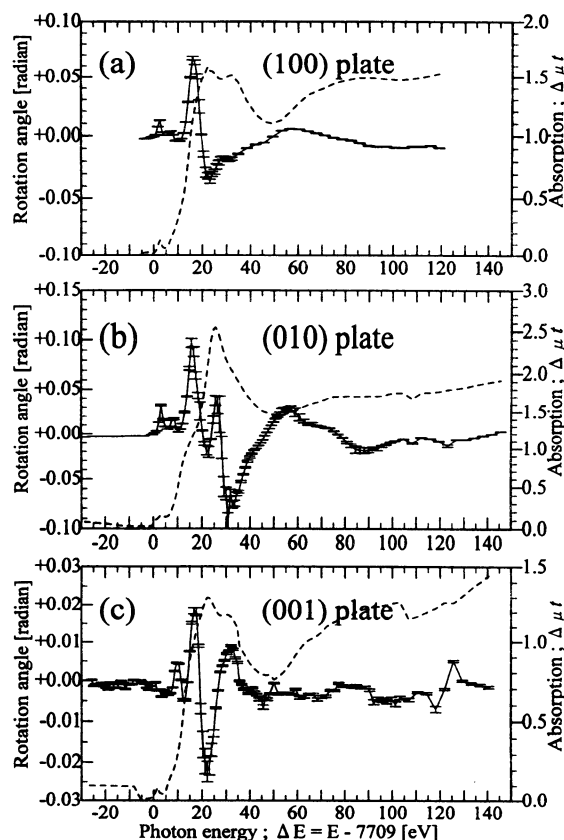


図9 コバルト錯体結晶の (a) (100)-板, (b) (010)-板, (c) (001)-板試料を透過したX線の偏光面回転角のスペクトル (エラーバーの付いた実線のカーブ; 左軸参照). 破線は吸収スペクトル (右軸参照). 試料に入射するX線の楕円率は, (a) +0.03, (b) +0.035, (c) +0.03 に設定されている. (a), (b), (c) のスペクトルの明らかな相違は, 単斜晶系の錯体結晶において, X線三重吸収 (三色性) が起こっていることを示している. (Spectra of rotation of polarization of X-ray beam (solid curves with error bars; left ordinates) transmitted through (a) (100)-, (b) (010)- and (c) (001)-oriented plates of the cobalt complex crystal; the ellipticity of the incident X-ray beam produced with the phase retarder was set to be (a) +0.03, (b) +0.035 and (c) +0.03. The clear difference of spectra in (a), (b) and (c) reveals that X-ray triple absorption (trichroism) is taking place in the monoclinic crystal. The dotted curves are absorption spectra (right ordinates).)

(a), (b), (c) は, 同様に偏光の回転角のスペクトルである. 偏光の楕円率と回転角は, 付録Aに記述したようにそれぞれ結晶の屈折および吸収の異方性にはほぼ対応している. 図8および図9の (a), (b), (c) のスペクトルに明瞭な違いが見られることから二軸性結晶が三重屈折と三色性を示すことが明らかになったと言える.

図10 (a), (b), (c) は, 図8および図9のスペクトル

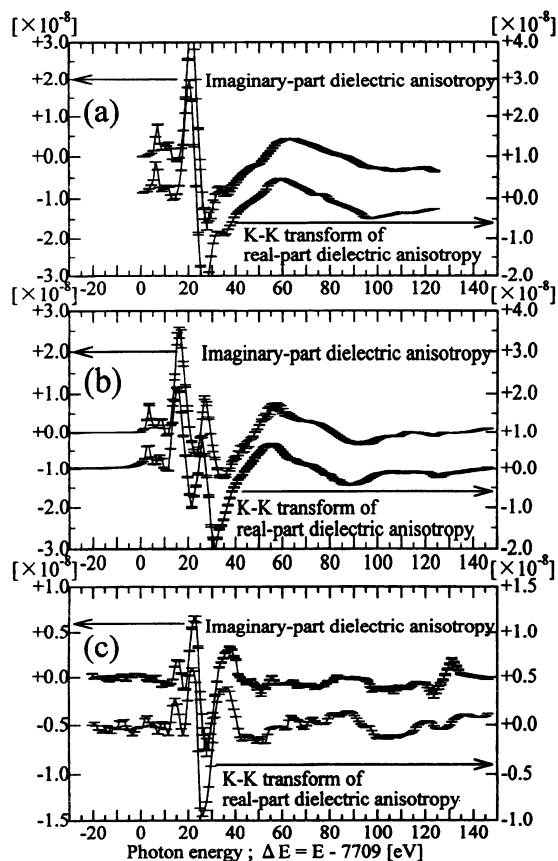


図10 (a), (b), (c) の上のスペクトルは, 付録Bに記述した手順で偏光の楕円率と回転角から計算された (a) b-軸とc-軸, (b) c-軸とa-軸, (c) a-軸とb-軸, 方向の誘電率虚数部の差. (a), (b), (c) の下のスペクトルは, 誘電率実数部の差をKramers-Kronig変換したスペクトル. 左軸と右軸は, 見やすいようにゼロ点をずらしてあるが, 比誘電率の絶対的な値でプロットしてありスケールは施されていない. (The upper spectra in (a), (b) and (c) are imaginary-part dielectric anisotropies between the directions of (a) b- and c-axes, (b) c- and a-axes and (c) a- and b-axes of the monoclinic sample crystal which were calculated from the spectra of ellipticity and rotation of polarization, by using the procedure described in appendix B. The lower spectra in (a), (b) and (c) are Kramers-Kronig transforms of real-part dielectric anisotropies. The left and right ordinates of each graph are shifted for clarity and are drawn in the absolute scale of relative dielectric constant. No procedure for scaling was made.)

から, 付録Bに記述した手順²¹⁾によって得られた誘電率異方性の虚数部と, 実数部のKramers-Kronig変換を示している. 図7と同様, 左および右の軸は比誘電率の絶対的な値でプロットしてありスケールの処理は施されていない. Kramers-Kronigの関係がX線三重屈折と三色性の系においても絶対スケールで成り立っていることが示されている.

4. 考察

4.1 試料の厚さムラの影響について

X線領域での複屈折の発見は, Templeton 夫妻によってなされたりというべきである. 彼らが発見, 計測したのは吸収率異方性すなわち誘電率異方性の虚部 $\Delta\epsilon''$ だけであるが, 式 (5) と (6) の関係 (Kramers-Kronig の関係) があるため, 結晶の X 線に対する応答が線形であることを前提に, 複屈折 $\Delta\epsilon'$ の発見もまた彼らの仕事であるといえる.

ただし, Templeton 夫妻自身が認めるように,²³⁾ 従来の偏光 XAFS の手法には, 試料結晶の厚さの不均一により, 誘電率虚数部 (吸収率) の異方性 $\Delta\epsilon'' = \epsilon''_{\parallel} - \epsilon''_{\perp}$ の計測に大きな誤差がつきまとうという技術的困難がある. すなわち, 計測される量は, $\epsilon''_{\parallel} t_{\parallel}$ と $\epsilon''_{\perp} t_{\perp}$ であるが, 結晶の異方軸を偏光面に対して平行と垂直に配置したときの実効的試料厚 t_{\parallel} と t_{\perp} を十分な精度で一致させることが難しく, その結果 ϵ''_{\parallel} と ϵ''_{\perp} に比較して小さな値であるところの $\Delta\epsilon''$ を精密に求めることができない. 当然, 式 (5) と式 (6) の Kramers-Kronig の関係式を用いて得られる $\Delta\epsilon'$ にも大きな誤差が伴うことになる. また, 仮に Bonse-Hart X 線干渉計により誘電率異方性の実部 (屈折率異方性) $\Delta\epsilon'$ の直接測定を試みたとしても, 同様な困難が予想される.²⁴⁾

本研究における測定では, 厚さムラの影響が格段に小さく, この問題にも解決を与えている. このことは, $\epsilon''_{\parallel} t_{\parallel}$ と $\epsilon''_{\perp} t_{\perp}$ を個別に測定して差し引くのではなく, $\Delta\epsilon$ の実部と虚部を, 偏光の干渉を応用して直接測定していることによる. 結晶厚の不均一の問題は, ϵ''_{\parallel} と ϵ''_{\perp} の測定精度に個別に反映する訳ではなく, あくまで $\Delta\epsilon$ の測定精度に直接反映するだけだからである.

4.2 X線干渉計測の位相検出限界について

図 11 (a) と (b) は, 図 5 (b) と (c) のフレームで囲った部分を拡大したものである. コバルト吸収端 (7709 eV) から +2 eV 付近に見られるスペクトル変化は, 入射楕円率のヘリシティが逆の図 11 (a) と (b) において反転していることから, 明らかに有意なシグナルであるといえる. 図 11 (a) の中に縦のバーで示したように, このシグナルは, コバルト結晶の a- 軸偏光と c- 軸偏光の位相差に換算して $2\pi/1,000$ 程度に相当する. この計算は式 (26) によって行われた. 吸収端より低エネルギー側における測定誤差の半値は, この値よりさらに一桁小さく, 位相差に換算して $2\pi/10,000$ 程度である. コバルト K 吸収端の波長は, 1.608 Å であり原子サイズのオーダーであるから, 波長可変 X 線ポラリメーター (あるいは波長可変 X 線偏光干渉計) は, 原子サイズの 1/10,000 の X 線波面のズレを見ていることになる.

図 11 (a) と (b) におけるエラーバーは, 吸収端より

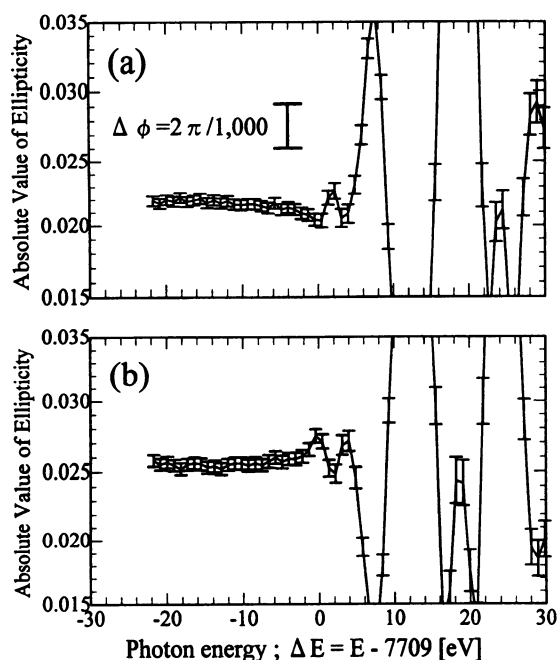


図 11 コバルト結晶の複屈折による楕円率絶対値のスペクトル. (a) と (b) は, それぞれ図 5 (b) と (c) のフレームで囲った部分を拡大したもの. (a) に示した縦のバーは, a- 軸偏光と c- 軸偏光の位相差に換算して $2\pi/1000$ に相当する楕円率の値を示している. この計算は式 (26) によって行われた. コバルトの吸収端から +2 eV のエネルギーに見られるシグナルは, 入射 X 線の偏光のヘリシティ逆転により反転していることから, 明らかに有意なものである. (Spectra of absolute values of polarization ellipticity; (a) and (b) are expansions of the framed regions in Figs.5 (b) and 5 (c), respectively. A vertical bar drawn in (a) corresponds to a phase difference of $2\pi/1000$ between a- and c-axis polarizations. This estimation is given by using eq. (26). A signal observed at +2 eV from the cobalt K-absorption edge is evidently significant since a reversal of the signal is clearly observed for the reversed helicity of the incident elliptical polarization.)

高エネルギー側で明らかに大きくなっている. これは, 各エネルギーにおける X 線光子のため込み時間が同じであるため, 吸収の大きい高エネルギー側で量子統計誤差が増大したことによる. 逆に言えば, 現在使用している放射光源より強い X 線源を使うことにより上述した X 線偏光干渉計の位相検出能力はさらに改善されると期待される.

干渉計は, 一般に多光波干渉計と二光波干渉計に分類される. 前者には, Fabry-Perot 干渉計があり, 後者には, Michelson 干渉計, Mach-Zehnder 干渉計などがある. 二光波干渉計は, 同一光源からの光波を二つの光波にいったん分割し, 再び重ね合わせるにより干渉信号を得る.

二光波干渉計において光波を二つに分割する手段としては、

- (1) ハーフミラーなどによって波面全体を二方向に分割する振幅分割、
- (2) 複プリズムなどによって波面の位置によって二方向に切り分ける波面分割、
- (3) 互いに直交する偏光状態を二光波と見なす振動面分割 (偏光分割)

の三種類がある。²⁵⁾X 線干渉計としては、振幅分割を光波分割手段とする Bonse-Hart 干渉計のみが成功例とされてきたわけである。X 線偏光干渉計は、振動面分割 (偏光分割) を光波分割手段とした二光波干渉計であると見なすことができる。

二光波干渉計として、Bonse-Hart X 線干渉計と X 線偏光干渉計を比較した場合、光波の分割手段の違いのほかに、干渉すべき二つの光波が、異なる光路を伝搬するか同一光路を伝搬するか、という本質の違いがある。二つの光波が、異なる光路を伝搬する場合、両光路間の光路差安定性を保証する技術の限界^{*3}が、二光波干渉計の実質的位相検出精度となる。偏光干渉計においては、互いに干渉すべき波が常に同一光路を伝搬するため光路差安定性の問題がない。このことにより、高い位相検出能力が比較的容易に得られている。

5. 総括および展望

X 線領域における結晶の誘電率異方性の実数部と虚数部の同時測定が、初めて行われた。また、X 線複屈折が直接測定されたのは、本研究が初めてである。X 線三重屈折、X 線三色性などの現象も本研究において初めて測定された。Kramers-Kronig の関係が、X 線領域において定量的に確認されるとともに、本研究によって得られたデータの信頼性は、Kramers-Kronig の関係によって保証されていると言える。

本研究で得られた多くのスペクトルは結晶の電子構造に関する情報を含んでいるはずである。物性理論との比較、スペクトルを定量的に説明する新しい理論の構築を含めて、今後検討を行ってゆきたいと考えている。X 線領域に吸収端を持った原子は数多くあり、それらを含む結晶は無数に存在する。結晶の電子構造と X 線に対する誘電率異方性の相関が明らかになれば、X 線偏光解析が結晶の電子構造を知るための重要な手段となりうる。

X 線偏光干渉計測法の位相検出能力は Bonse-Hart 干渉計と比較して現状においておよそ 100 倍高く、原子サイ

ズの 1/10,000 の X 線波面のズレを検出することができる。この位相検出精度は、現状では測定の量子統計誤差に支配されており、第 3 世代の強力な放射光を用いることにより今後さらに向上する可能性が高い。X 線波面の微小なズレを検出する手段として、X 線スペクトロスコピーのみならず、イメージング^{*4}やゴニオメトリーへの応用も検討している。

謝 辞

本研究において用いた偏光子と検光子の結晶は、米国ブルックヘブン国立研究所の M. Hart 教授より提供を受けました。移相子用のダイヤモンド結晶、ゴニオメーター、位相差計算プログラムは、物質構造科学研究所の平野馨一博士から提供されました。平野博士とは多くの議論を行い、透過型移相子コントロールについての数々のアドバイスをいただきました。コバルト錯体結晶は、東京工業大学の橋裕二先生よりいただきました。この非常に難しい錯体結晶から (010)-板と (001)-板を劈開に逆らって切り出すという困難な作業は、高エネルギー物理学研究所 工作センターの小泉晋教授に行っていただきました。本研究は、上に記した方々の協力があって初めて実現したものです。心より感謝いたします。

本研究は、Photon Factory Advisory Committee の承認 (Proposal No.95G-298) を得て行われた。

文 献

- 1) D. H. Templeton and L. K. Templeton, *Acta Crystallogr.* **A36**, p.237 (1980).
- 2) C. Brouder, *J. Phys. Condens. Matter* **2**, p.701 (1990).
- 3) A. Petcov, A. Kirfel and K. Fischer, *Acta Crystallogr.* **A46**, p.754 (1990).
- 4) U. Bonse and M. Hart, *Appl. Phys. Lett.* **6**, p.155 (1965).
- 5) U. Bonse and M. Hart, *Appl. Phys. Lett.* **7**, p.99 (1965).
- 6) U. Bonse and M. Hart, *Appl. Phys. Lett.* **7**, p.238 (1965).
- 7) K. Okitsu, *J. Phys. Soc. Jpn.* **62** 911 (1993).
- 8) M. Hart and A. R. D. Rodrigues, *Phylos. Mag.* **B40**, p.149 (1979).
- 9) D. P. Siddons, M. Hart, Y. Amemiya, and J. B. Hastings, *Phys. Rev. Lett.* **64**, p.1967 (1990).
- 10) M. Hart, D. P. Siddons, Y. Amemiya, and V. Stojanoff, *Rev. Sci. Instrum.* **62**, p.2540 (1991).
- 11) K. Hirano, K. Izumi, T. Ishikawa, S. Annaka, and S. Kikuta, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, L407 (1991).
- 12) T. Ishikawa, K. Hirano, and S. Kikuta, *J. Appl. Crystallogr.* **24**, p.982 (1991).
- 13) K. Hirano, T. Ishikawa and S. Kikuta, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* **A336**, p.343 (1993).
- 14) 平野馨一, 日本結晶学会誌 **38**, p.221 (1996).
- 15) R. L. Kronig, *J. Opt. Soc. Am.* **12**, p.547 (1926).
- 16) M. Hart and D. P. Siddons, *Proc. R. Soc. Lond.* **A376**, p.465 (1981).

*3 Bonse-Hart 干渉計の場合、スプリッター、ミラー、アナライザー結晶の格子面どうしを互いにどれだけの精度で静止させられるかが問題となる。たとえば、シリコン 220 面の面間隔は 1.9 Å 程度であるから、 $2\pi/100$ の位相検出精度を確保するためには、スプリッター、ミラー、アナライザー結晶の格子面どうしを 1.9/100 Å より充分よい精度で静止させなければならない。1981 年、Hart と Siddons は¹⁶⁾ この“驚異的精度 (2/100 Å!)”を確保できたとしている。

*4 現在、われわれは X 線ポラリメーターを用いた X 線偏光顕微鏡の開発を行っている。

- 17) R. Begum, M. Hart, K. R. Lea and D. P. Siddons, *Acta Crystallogr.* **A42**, p.456 (1986).
- 18) K. Okitsu, T. Oguchi, H. Maruyama and Y. Amemiya, *Proc. SPIE* Vol. **2873** p.100 (1996).
- 19) K. Okitsu, Dr. Thesis, The Grad. Univ. for Advanced Stud., 1996 School Year (1997).
- 20) K. Okitsu, T. Oguchi, H. Maruyama and Y. Amemiya, *J. Sync. Rad.* **5**, p.995 (1998).
- 21) K. Okitsu, Y. Ueji, T. Oguchi, Y. Hasegawa, Y. Ohashi and Y. Amemiya, *J. Sync. Rad.* **5**, p.1055 (1998).
- 22) Y. Takenaka, Y. Kojima and Y. Ohashi, *Acta Crystallogr.* **B49**, p.852 (1993).
- 23) D. H. Templeton and L. K. Templeton, *Acta Crystallogr.* **A41**, p.133 (1985).
- 24) C. Cusatis and M. Hart, *Proc. R. Soc. Lond.* **A354**, p.291 (1977).
- 25) 物理学辞典 (培風館 1986).

付 録

A 吸収と屈折の異方性の解析方法 (近似的解法)

図 12 は試料結晶の光学軸 (異方軸) である x 軸とそれに垂直な y 軸が構成する直交座標系に対して θ だけ傾いた楕円偏光 (破線の楕円; これは移相子により生成される) が, x と y 方向に異なる吸収率と屈折率を持った結晶を透過後, 実線の楕円偏光になる様子を示している. 図 12 の場合, x 方向よりも y 方向の偏光に対して吸収が大きく, α だけ長軸の方向が傾き, また x 方向と y 方向の偏光に対する屈折率の違いにより楕円率が変化する. 偏光の回転角 α と楕円率絶対値 $|R|$ の変化がそれぞれ吸収と屈折の異方性にほぼ対応することを理解するため, 最初におおざっぱな議論をする.

入射偏光の傾き角 θ が 45° で, 光学系に移相子は無く, また試料結晶の屈折の異方性がない, あるいは十分に小さいという仮定 (近似) を用いると, 図 12 の破線と実線の楕円偏光は直線偏光になる. 偏光の回転角 α (図 12 においては負の値) は, 試料結晶透過後の X 線の x 方向と y 方向の振幅 D_x と D_y によって, 次のように表すことができる.

$$\tan (45^\circ + \alpha) = \frac{|D_y|}{|D_x|} \tag{9}$$

$$= \frac{\exp\left(-\frac{\mu_y z}{2}\right)}{\exp\left(-\frac{\mu_x z}{2}\right)} \tag{10}$$

$$= \exp\left(\frac{\Delta\mu z}{2}\right), \tag{11}$$

したがって

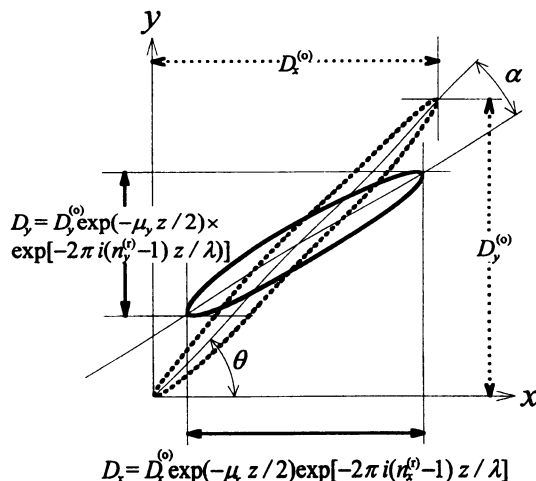


図 12 試料結晶の光学軸 (異方軸) x -軸とそれに垂直な軸 y -軸が構成する x - y 直交座標系に対して θ 傾いた楕円偏光 (破線の楕円) が, x 方向と y 方向の偏光に対して異なる吸収率 μ_x, μ_y および異なる (実数の) 屈折率 $n_x^{(r)}, n_y^{(r)}$ を持つ厚さ z の結晶を透過後, 実線の楕円偏光に変化する様子を示している. $D_x^{(0)}, D_y^{(0)}$ は試料に入射する X 線の x と y 方向の複素振幅, D_x, D_y は試料透過後の X 線の x と y 方向の複素振幅である. 楕円偏光の長軸の回転角 α はおもに吸収の異方性によりもたらされ, 楕円率の変化はおもに屈折の異方性によってもたらされる. (A schematic drawing of transition in polarization state; the initial polarization state (dotted ellipse) is changed to the solid elliptical polarization by transmitted through a crystal which has different absorption coefficients, μ_x, μ_y and different (real) refractive indices, $n_x^{(r)}, n_y^{(r)}$ in the directions of x and y . z is the crystal thickness. $D_x^{(0)}$ and $D_y^{(0)}$ are complex amplitudes of the incident X-rays in the directions of x and y , and D_x and D_y are complex amplitudes of the outgoing X-rays in the directions of x and y . The rotation angle of polarization, α depends mainly on the absorption anisotropy, and the change in polarization ellipticity depends mainly on the refraction anisotropy.)

ここで, μ_x と μ_y は x および y 方向の偏光に対する吸収係数, z は試料結晶の厚さ, $\Delta\mu = \mu_x - \mu_y$ である.

次に, 入射偏光の傾き角 θ が 45° で試料結晶の吸収の異方性がない, あるいは十分に小さいという仮定 (近似) を用いると, 偏光の回転角 α はゼロになる. この 45° 傾いた楕円偏光の楕円率は D_x と D_y の位相差 $\Delta\phi = \phi_x - \phi_y$ によってもたらされている. $\Delta\phi$ は, 移相子により生成された位相差 $\Delta\phi^{(p.r.)} = \phi_x^{(p.r.)} - \phi_y^{(p.r.)}$ と試料結晶の屈折率異方性による位相差 $\Delta\phi^{(samp.)} = \phi_x^{(samp.)} - \phi_y^{(samp.)}$ の和として次のように与えられる.

$$\Delta\phi = \Delta\phi^{(p.r.)} + \Delta\phi^{(samp.)} \quad (13)$$

上の式 (13) の右辺第2項である $\Delta\phi^{(samp.)}$ は次の式で与えられる (図12参照) .

$$\Delta\phi^{(samp.)} = -\frac{2\pi n_x^{(r)} z}{\lambda} + \frac{2\pi n_y^{(r)} z}{\lambda} \quad (14)$$

$$= -\frac{2\pi\Delta n^{(r)} z}{\lambda} \quad (15)$$

したがって

$$\Delta n^{(r)} = -\frac{\lambda\Delta\phi^{(samp.)}}{2\pi z} \quad (16)$$

式 (16) に式 (13) を代入して

$$\Delta n^{(r)} = -\frac{\lambda(\Delta\phi - \Delta\phi^{(p.r.)})}{2\pi z} \quad (17)$$

ここで $n_x^{(r)}$, $n_y^{(r)}$ は, x 方向と y 方向の偏光に対する (実数の) 屈折率, $\Delta n^{(r)} = n_x^{(r)} - n_y^{(r)}$ である.

一方, 45° 傾いた直線偏光 ($\cos(\omega t)$, $\cos(\omega t)$) の x 方向の振動が $\Delta\phi/2$ 進み y 方向の振動が $\Delta\phi/2$ 遅れることによって 45° 傾いた楕円偏光 ($D_x^{(r)}$, $D_y^{(r)}$) になったとする. ω は角周波数, t は時間である. このとき ($D_x^{(r)}$, $D_y^{(r)}$) は次のように表される.

$$\begin{pmatrix} D_x^{(r)} \\ D_y^{(r)} \end{pmatrix} = \sqrt{I} \begin{pmatrix} \cos\left(\omega t + \frac{\Delta\phi}{2}\right) \\ \cos\left(\omega t - \frac{\Delta\phi}{2}\right) \end{pmatrix} \quad (18)$$

I は X 線強度に比例する定数である (強度そのものではなく, またここではさほど本質的な量ではない). ここでは議論を簡単にするため複素数ではなく実数で表示される振動を考えている. ($D_x^{(r)}$, $D_y^{(r)}$) を -45° 回転させる座標変換により ($D_x'^{(r)}$, $D_y'^{(r)}$) に変換する操作は次のように表される

$$\begin{pmatrix} D_x'^{(r)} \\ D_y'^{(r)} \end{pmatrix} = \sqrt{I} \begin{pmatrix} \cos(-45^\circ) & -\sin(-45^\circ) \\ \sin(-45^\circ) & \cos(-45^\circ) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} D_x^{(r)} \\ D_y^{(r)} \end{pmatrix} \quad (19)$$

$$= \frac{\sqrt{I}}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos\left(\omega t + \frac{\Delta\phi}{2}\right) \\ \cos\left(\omega t - \frac{\Delta\phi}{2}\right) \end{pmatrix} \quad (20)$$

$$= \frac{\sqrt{I}}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \cos\left(\omega t + \frac{\Delta\phi}{2}\right) + \cos\left(\omega t - \frac{\Delta\phi}{2}\right) \\ -\cos\left(\omega t + \frac{\Delta\phi}{2}\right) + \cos\left(\omega t - \frac{\Delta\phi}{2}\right) \end{pmatrix} \quad (21)$$

$$= \frac{\sqrt{I}}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \cos(\omega t) \cos\left(\frac{\Delta\phi}{2}\right) - \sin(\omega t) \sin\left(\frac{\Delta\phi}{2}\right) + \\ \cos(\omega t) \cos\left(\frac{\Delta\phi}{2}\right) + \sin(\omega t) \sin\left(\frac{\Delta\phi}{2}\right) \\ -\cos(\omega t) \cos\left(\frac{\Delta\phi}{2}\right) + \sin(\omega t) \sin\left(\frac{\Delta\phi}{2}\right) + \\ \cos(\omega t) \cos\left(\frac{\Delta\phi}{2}\right) + \sin(\omega t) \sin\left(\frac{\Delta\phi}{2}\right) \end{pmatrix} \quad (22)$$

$$= \sqrt{2I} \begin{pmatrix} \cos\left(\frac{\Delta\phi}{2}\right) \cos(\omega t) \\ \sin\left(\frac{\Delta\phi}{2}\right) \sin(\omega t) \end{pmatrix} \quad (23)$$

上の式 (23) によって表される偏光状態 ($D_x'^{(r)}$, $D_y'^{(r)}$) は, x 方向の軸の長さ $a = \cos(\Delta\phi/2)$, y 方向の軸の長さ $b = \sin(\Delta\phi/2)$ の傾いていない楕円偏光に他ならない. したがって, 45° 傾いた楕円偏光 ($D_x^{(r)}$, $D_y^{(r)}$) の楕円率 R は, $D_x^{(r)}$ と $D_y^{(r)}$ の間の位相差 $\Delta\phi$ によって次のように表される.

$$R = \frac{b}{a} \quad (24)$$

$$= \frac{\sin\left(\frac{\Delta\phi}{2}\right)}{\cos\left(\frac{\Delta\phi}{2}\right)} \quad (25)$$

$$= \tan\left(\frac{\Delta\phi}{2}\right) \quad (26)$$

したがって

$$\Delta\phi = 2 \tan^{-1} R. \quad (27)$$

上の式 (26) と式 (27) は, 偏光の長軸が 45° 傾いており吸収の異方性がないという条件のもとで位相差 $\Delta\phi$ と楕円率 R の間の厳密な関係を与える. 移相子によって生成される楕円率は $\Delta\phi = \Delta\phi^{(p.r.)}$ の条件の下に上の式 (26) によって与えられる. 移相子による入射 X 線の偏光楕円率のコントロールはこの計算に基づいて行われた. 式 (8) における楕円率の絶対値 $|R|$ と異なり, 式 (24), (25), (26) および式 (27) において扱われる楕円率 R は偏光のヘリシティーの情報を含む符号付きの実数である. 式 (17) に式 (27) を代入すると

$$\Delta n^{(r)} = \frac{\lambda \left(2 \tan^{-1} R - \Delta \phi^{(p,r)} \right)}{2\pi z} \quad (28)$$

以上, (移相子が生成する楕円率を除いては) 近似的な考察を行った. すなわち, 光学軸 (異方軸) から 45° 傾いた楕円偏光が非等方的吸収と屈折によって偏光状態が変化するとき, 楕円率の変化および偏光面の回転角が十分に小さいという近似のもとに, 吸収の異方性 $\Delta\mu$ は式 (12) によって与えられ, 屈折の異方性 $\Delta n^{(r)}$ は式 (28) によって与えられる.

B 吸収と屈折の異方性の解析方法 (厳密な解法)

前節 A においては直観的な理解を目標として直交する偏光の振動を実数として取り扱う説明をした. 偏光の回転角は吸収の異方性に対応し, 楕円率の変化が屈折の異方性に対応することを論じたが, 厳密にはこれは正しくない. 楕円偏光の長軸の結晶光学軸となす角度が 45° から大きくずれることにより, また直線複屈折による楕円率の変化が大きくなることにより, 前節 A の議論は良い近似を与えなくなる. 本節においては, X 線の振幅を複素数として扱うことにより, 近似を用いることなく比較的簡単に吸収と屈折の異方性を議論する手法²¹⁾について記述する. 厳密ではあるが直観的な理解を犠牲にする.

x-軸方向に対して y-軸方向の振動の位相が $\pi/2$ 遅れ, 振幅の比率が 1 : R_0 の傾いていない楕円偏光 ($D_x^{(o)}$, $D_y^{(o)}$) は, 複素数表示で次のように表される.

$$\begin{pmatrix} D_x^{(o)} \\ D_y^{(o)} \end{pmatrix} = \sqrt{I_o} \begin{pmatrix} 1 \\ -R_0 i \end{pmatrix} \quad (29)$$

I_o は X 線の強度に比例した定数である (強度そのものではなくここではさほど本質的な量ではない). 上の式 (29) は楕円率 R_0 の傾いていない左回りの楕円偏光である. 図 12 において破線で示されている偏光状態 ($D_x^{(o)}$, $D_y^{(o)}$) は上の式 (29) で記述される偏光に θ の回転操作を与えることで表現されるので

$$\begin{pmatrix} D_x^{(o)} \\ D_y^{(o)} \end{pmatrix} = \sqrt{I_o} \begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta \\ \sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ -R_0 i \end{pmatrix} \quad (30)$$

$$= \sqrt{I_o} \begin{pmatrix} \cos \theta + R_0 i \sin \theta \\ \sin \theta - R_0 i \cos \theta \end{pmatrix} \quad (31)$$

同様な手続きで, 図 12 において実線の楕円で示されている試料結晶後方における楕円率 R の偏光状態 (D_x , D_y) は, 次のように与えられる.

$$\begin{pmatrix} D_x \\ D_y \end{pmatrix} = \sqrt{I'} \begin{pmatrix} \cos(\theta + \alpha) & -\sin(\theta + \alpha) \\ \sin(\theta + \alpha) & \cos(\theta + \alpha) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ -Ri \end{pmatrix} \quad (32)$$

$$= \sqrt{I'} \begin{pmatrix} \cos(\theta + \alpha) + Ri \sin(\theta + \alpha) \\ \sin(\theta + \alpha) - Ri \cos(\theta + \alpha) \end{pmatrix} \quad (33)$$

I' は試料透過後の X 線の強度に比例した定数である (強度そのものではなくここではさほど本質的な量ではない).

図 12 の中で示してあるように試料結晶透過後の偏光状態 (D_x , D_y) は, 入射 X 線の偏光状態 ($D_x^{(o)}$, $D_y^{(o)}$) によって次のように表される.

$$\begin{pmatrix} D_x \\ D_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} D_x^{(o)} \exp[-2\pi i(n_x - 1)z/\lambda] \\ D_y^{(o)} \exp[-2\pi i(n_y - 1)z/\lambda] \end{pmatrix} \quad (34)$$

上の式 (34) において, n_x と n_y は複素屈折率であり, 次のように表される.

$$n_x = n_x^{(r)} + n_x^{(i)} i, \quad (35)$$

$$n_y = n_y^{(r)} + n_y^{(i)} i. \quad (36)$$

すなわち, 図 12 に示した D_x , D_y の表示における吸収係数 μ_x , μ_y を含む減衰項を屈折率に虚数部 $n_x^{(i)}$, $n_y^{(i)}$ を持たせることによって扱っているのである. したがって μ_x , μ_y と $n_x^{(i)}$, $n_y^{(i)}$ の関係は次の式で与えられる.

$$n_x^{(i)} = -\frac{\lambda \mu_x}{4\pi}, \quad (37)$$

$$n_y^{(i)} = -\frac{\lambda \mu_y}{4\pi}. \quad (38)$$

式 (34) から D_x / D_y を求めると次のようになる.

$$\frac{D_x}{D_y} = \frac{D_x^{(o)}}{D_y^{(o)}} \exp(-2\pi i \Delta n z / \lambda). \quad (39)$$

ここで $\Delta n = n_x - n_y$ である. したがって

$$\exp(-2\pi i \Delta n z / \lambda) = \frac{D_x D_y^{(o)}}{D_y D_x^{(o)}}. \quad (40)$$

上の式 (40) に式 (31) と式 (33) を代入することにより次の式を得る.

$$\exp(-2\pi i \Delta n z / \lambda) = B, \quad (41)$$

$$B \equiv \frac{[\cos(\theta + \alpha) + Ri \sin(\theta + \alpha)](\sin\theta - R_0 i \cos\theta)}{[\sin(\theta + \alpha) - Ri \cos(\theta + \alpha)](\cos\theta + R_0 i \sin\theta)} \quad (42)$$

一方 $\exp(-2\pi i \Delta n z / \lambda)$ は位相と絶対値を与える項の積として次のように表される.

$$\exp(-2\pi i \Delta n z / \lambda) = \exp(-2\pi i \Delta n^{(r)} z / \lambda) \exp(2\pi \Delta n^{(i)} z / \lambda). \quad (43)$$

ここで $\Delta n^{(r)} = n_x^{(r)} - n_y^{(r)}$, $\Delta n^{(i)} = n_x^{(i)} - n_y^{(i)}$ である. したがって $\Delta n^{(r)}$, $\Delta n^{(i)}$ は式 (42) で定義される複素数 B の位相角と絶対値を用いて次のように表現される.

$$-2\pi \Delta n^{(r)} z / \lambda = \arg B, \quad (44)$$

$$\exp(2\pi \Delta n^{(i)} z / \lambda) = |B|. \quad (45)$$

したがって

$$\Delta n^{(r)} = -\frac{\lambda \arg B}{2\pi z}, \quad (46)$$

$$\Delta n^{(i)} = -\frac{\lambda \ln |B|}{2\pi z}. \quad (47)$$

複素数 B の定義式 (42) の右辺を構成する量は実験によってその数値がすべて明らかになる量である. 移相子によって生成される楕円率 R_0 は動力学理論によってその値は符号も含めて制御される. また試料なしの実験において $|R_0|$ の値は実測される.*5 θ は試料結晶の光学軸の傾き角であり試料を設置した段階で明らかになっている. $|R|$ と α は図2のようなパラボラ状プロファイルをセクション2.2.1に記述した手順により解析することによって得られる量である. R の符号は R_0 の符号を反転させた実験により (図5参照) 知ることができる. すなわち式 (42) で定義された複素数 B は, 絶対値, 位相ともに実測される. つまり屈折率の実部と虚部の異方性は, 式 (46), (47) に基づいて完全に実測されるのである.

ところで, 比誘電率 ϵ と (透過波に対する) 電気感受率 (分極率) χ_0 はその定義に基づいて次のように関係づけられる.

$$\epsilon = 1 + \chi_0. \quad (48)$$

添え字 x と y を ϵ と χ_0 に適用し, x と y 方向への ϵ と χ_0 を表すとして, さらに $\Delta\epsilon = \epsilon_x - \epsilon_y$, $\Delta\chi_0 = \chi_{0x} - \chi_{0y}$ と定義すると上の式 (48) から明らかに

$$\Delta\epsilon = \Delta\chi_0. \quad (49)$$

また屈折率 n は次の式で与えられる.

$$n = \sqrt{1 + \chi_0} \quad (50)$$

$$\equiv 1 + \frac{1}{2} \chi_0. \quad (51)$$

式 (50) から式 (51) への変形は, X線領域では χ_0 の値が1に比べてきわめて小さい ($\chi_0 \approx 10^{-4} \sim 10^{-5}$) ことによる近似である. 式 (49) と式 (51) から次の単純な関係式が導かれる.

$$\Delta n = \frac{1}{2} \Delta\chi_0 \quad (52)$$

$$= \frac{1}{2} \Delta\epsilon. \quad (53)$$

上の式 (53) は, Δn と $\Delta\epsilon$ の実部と虚部に対してそれぞれ成り立つから

$$\Delta\epsilon^{(r)} = 2\Delta n^{(r)}, \quad (54)$$

$$\Delta\epsilon^{(i)} = 2\Delta n^{(i)}. \quad (55)$$

セクション3.1と3.2において示した誘電率異方性の実部と虚部 (図7および図10) はそれぞれ $\Delta\epsilon^{(r)}$ ($=\Delta\epsilon'$) が式 (42), 式 (46) および式 (54) を用いて, $\Delta\epsilon^{(i)}$ ($=\Delta\epsilon''$) が式 (42), 式 (47) および式 (55) を用いて計算されたものである.

プロフィール



沖津康平 Kouhei OKITSU
 東京大学工学部 附属総合試験所
 〒113-8656 東京都文京区弥生2-11-16
 Engineering Research Institute,
 School of Engineering, The University of Tokyo,
 Yayoi, Bunkyo, Tokyo 113-8656, Japan
 e-mail: okitsu@soyak.t.u-tokyo.ac.jp
 最終学歴: 総合研究大学院大学 数物科学研究科
 放射光科学専攻 修士
 専門分野: X線光学
 現在の研究テーマ: X線偏光光学系の研究

*5 理論と実測による $|R_0|$ の値には数%~10%程度の違いがある. この原因については現時点では明らかでない.



上エ地義徳 Yoshinori UEJI
総合研究大学院大学 数物科学研究科 放射光科学
専攻
〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1
高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所
Dept. of Synchrotron Radiation Science, School of
Mathematical and Physical Science, The Grad. Univ.
Advanced Studies
Tsukuba, Ibaraki 305-0801, Japan
e-mail: Yoshinori.Ueji@kek.jp
最終学歴: 総合研究大学院大学 数物科学研究科
放射光科学専攻 在学
専門分野: X線結晶学, 物性物理学
現在の研究テーマ: X線領域の自然光学活性



小口拓世 Takuyo OGUCHI
(株)スプリングエイトサービス 業務部
出向先: (財)高輝度光科学研究センター (JASRI)
利用促進部門
〒679-5198 兵庫県佐用郡三日月町三原 323-3
SPRING-8 利用系
SPRING-8, Mihara, Mikazuki, Sayo, Hyogo 679-5198,
Japan
e-mail: oguchi@sp8sun.spring8.or.jp
最終学歴: 総合研究大学院大学 数物科学研究科
放射光科学専攻修了
現在の研究テーマ: SPRING-8 実験ステーショング
ループ テクニカルスタッフ



圓山 裕 Hiroshi MARUYAMA
岡山大学理学部 物理学科
〒700-8530 岡山県岡山市津島中 3-1-1
Department of Physics, Faculty of Science, Okayama
University
3-1-1 Tsushima-Naka, Okayama 700-8530, Japan
e-mail: maruyama@mag.okayama-u.ac.jp
最終学歴: 岡山大学大学院 理学研究科 修士課程
物理学専攻 修了
専門分野: X線分光と金属磁性
現在の研究テーマ: X線磁気円二色性による磁性
研究



雨宮慶幸 Yoshiyuki AMEMIYA
東京大学大学院 工学系研究科 物理工学専攻
〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1
Department of Applied Physics, School of Engineering,
The University of Tokyo
Hongo, Bunkyo, Tokyo, 113-8656, Japan
e-mail: amemiya@kohsai.t.u-tokyo.ac.jp
最終学歴: 東京大学工学系大学院 博士課程 修了
専門分野: X線計測学, X線小角散乱
現在の研究テーマ: X線偏光解析, CCD型X線
検出器

長谷川祐司 Yuji HASEGAWA
東京大学大学院工学系研究科物理工学専攻
〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1
Department of Applied Physics, School of Engineering,
The University of Tokyo
Hongo, Bunkyo, Tokyo, 113-8656, Japan
e-mail: yhaseg@kohsai.t.u-tokyo.ac.jp
最終学歴: 東京大学工学系大学院博士課程 修了
専門分野: X線光学, 中性子線光学
現在の研究テーマ: X線干渉計, 中性子干渉計