

目次

第8章X線光源 II	305
8.1 リング型放射光光源	305
8.1.1 電子ビームの分布を考慮した実効的な放射光の特性	305
8.1.2 放射光用加速器	307
(1) 入射加速器	307
(2) 蓄積リングの構成と機能	308
(3) 蓄積リング中での電子ビーム	310
(a) 電磁石系	310
(b) 高周波加速系	314
(c) 電子ビームの特性	316
(4) 放射光の取り出し	320
8.1.3 蓄積リングの進展と現状	321
(1) 蓄積リングの分類	321
(2) 放射光施設（蓄積リング）	322
(3) Photon Factory と PF-AR の概要	324
(4) SPring-8 の概要	326
8.1.4 究極の蓄積リングへの発展	329
8.2 リニアックをベースとする新規放射光光源	330
8.2.1 X線自由電子レーザー	330
(1) 自由電子レーザーの原理	330
(2) SASE 型のX線自由電子レーザー	333
(3) X線自由電子レーザーの実現 — SACLA	335
8.2.2 エネルギー回収型 リニアック	336
8.3 放射光光源全体の将来像	338
8.3.1 放射光光源性能の到達目標	338
(1) 回折限界	338
(2) フーリエ変換限界	339
(3) ピーク輝度と光子縮重度	339
8.3.2 各種放射光光源の発展の状況	340
参考文献	343
第9章X線検出法	349
9.1 気体電離作用利用の検出器	350

9.1.1	電離箱	351
9.1.2	比例検出器	352
	(1) 比例計数管 (0次元)	353
	(2) 1次元比例検出器	354
	(3) 自己消滅ストリーマモード検出器	356
	(4) マルチワイヤー比例検出器	356
9.1.3	GM 計数管	357
9.2	シンチレーション光利用の検出器	357
9.2.1	NaI(Tl) シンチレーション検出器	357
9.2.2	プラスチック・シンチレーション検出器	358
9.2.3	YAP (Ce) シンチレーション検出器	358
9.3	半導体検出器	358
9.3.1	リチウムドリフト型シリコン検出器／高純度ゲルマニウム検出器	358
9.3.2	シリコンドリフト検出器	360
9.3.3	シリコンフォトダイオード検出器	361
	(1) PIN フォトダイオード検出器	361
	(2) アバランシェ・フォトダイオード検出器	362
9.4	写真作用利用の検出器	362
9.4.1	X線フィルム	362
9.4.2	原子核乾板	363
9.5	光輝尽発光利用の画像検出器：イメージングプレート	364
9.6	撮像デバイスを用いた画像検出器	366
9.6.1	撮像管型検出器	366
	(1) X線用ビジコン，サチコン撮像管	366
	(2) X線 ハープ撮像管	367
9.6.2	CCD 型検出器	367
	(1) FOT-CCD 検出器：縮小型光ファイバーの利用	368
	(2) X II-CCD 検出器：X 線イメージンシファイアーの利用	369
	(3) レンズカップル CCD 検出器：可視光レンズの利用	369
9.7	極低温超伝導検出器	370
9.7.1	超伝導転移端センサー利用の検出器	371
9.7.2	超伝導トンネル接合検出器	372
9.8	新しく開発された検出器	372
9.8.1	ピクセル型・スプリット型半導体検出器	372
	(1) マイクロストリップ半導体検出器	372
	(2) ピクセルアレイ検出器	373
	(3) フラットパネル検出器	374
	(4) CMOS 検出器 (CMOS フラットパネル検出器)	374
	(5) SOI ピクセル検出器	375
9.8.2	マイクロパターン・ガス検出器	375
	(1) マイクロストリップ・ガス検出器	375
	(2) マイクロギャップ・ガス検出器	376

(3) μ -PIC 検出器	376
9.9 パルス計測技術	377
9.9.1 パルス計数回路のシステム	377
9.9.2 パルス型検出器の特性	379
(1) 検出効率	379
(2) エネルギー分解能	380
(3) 不感時間による数え落とし	380
9.9.3 パルス計数の統計的変動	381
参考文献	383
第 10 章 線光学素子と光学系	389
10.1 ミラー	389
10.1.1 ミラーの特性	389
10.1.2 凹面鏡	391
(1) 球面ミラー	391
(2) 2 次元収束ミラー	392
(3) 1 次元収束ミラーとその 2 次元収束への利用	392
(4) ウォルター型ミラー	393
10.2 キャピラリー	394
(1) モノキャピラリー	394
(2) ポリキャピラリー	394
10.3 X 線導波路	395
10.4 屈折レンズ	396
(1) 複合屈折レンズ	396
(2) キノフォルムレンズ (1 次元)	398
(3) 小プリズム配列のレンズ	399
10.5 多層膜	400
(1) 多層膜の特性	400
(2) 傾斜多層膜	403
(3) 多層膜スーパーミラー	405
10.6 フレネル・ゾーンプレート	406
(1) フレネル・ゾーンプレートの特性	406
(2) 各種のフレネル・ゾーンプレート	407
(3) ブラッグ - フレネルレンズ	408
10.7 多層膜ラウエレンズ	409
10.8 集光 X 線のビームサイズの超微小化をめざして	410
参考文献	413
第 11 章 結晶光学素子と光学系	417
11.1 モザイク結晶光学素子	417
11.1.1 モザイク結晶の特性	417
11.1.2 ヨハン型とヨハンソン型湾曲結晶	417

11.1.3	トロイダル・グラファイト集光素子	419
11.2	完全結晶光学素子	419
11.2.1	対称反射の利用	419
11.2.2	非対称反射の利用	421
11.2.3	多重回の対称反射の利用 — 裾を引かない角分布のビーム	421
11.2.4	多重回の非対称反射の利用 — 高平行度のビーム（高空間コヒーレントビーム）	422
11.2.5	放射光収束用湾曲結晶	423
11.3	多重完全結晶光学系	423
11.3.1	(+, -) 平行配置の光学系	425
11.3.2	(+, +) 配置の光学系	425
11.4	デュモン図による光学系の特性評価	426
11.4.1	(+, -) 配置の光学系	427
11.4.2	(+, +) 配置の光学系	428
11.4.3	非対称反射を含む2結晶光学系	429
11.5	高調波除去の光学系	429
11.6	X線単色化の光学系	430
11.6.1	極端な非対称反射の利用	431
11.6.2	擬似垂直入反射の利用	433
11.6.3	核共鳴散乱の利用	433
11.7	多重結晶回折計・分光計の特性	433
11.8	X線光学系の精密回転・駆動機構	435
	参考文献	439
	第12章 動力学的回折法の展開	443
12.1	特殊な回折条件での回折現象	443
12.1.1	極端な非対称反射	443
12.1.2	垂直入反射	445
12.1.3	多波回折	447
12.1.4	共鳴条件下での回折	451
12.1.5	コッセル線・擬似コッセル線	454
12.2	歪んだ結晶に対するビーム理論	455
12.2.1	局所的逆格子ベクトル	456
12.2.2	ビーム理論のペニング - ポルダーによる基礎固め	456
12.2.3	アイコナールの利用	457
12.2.4	ベリー位相の利用	461
12.3	高木 - トーパン流の動力学的回折理論	461
12.3.1	歪んだ結晶の場合	461
12.3.2	完全結晶の場合	465
12.4	ダーウィン流の動力学的回折理論	466
12.4.1	1枚の原子面の場合	466
12.4.2	単位格子分の原子層の場合	467
12.4.3	原子層の積み重ねの場合	468

参考文献	473
第 13 章 線回折・散乱法による構造解析	477
13.1 結晶構造解析	477
13.1.1 結晶解析の手順	477
13.1.2 回折装置	478
13.1.3 位相決定	478
(1) パターソン関数法	479
(2) 直接法 (direct method)	479
(3) 単一同型置換法 (SIR 法)/多重同型置換法 (MIR 法)	481
(4) 単一波長異常分散法 (SAD 法)	482
(5) 多波長異常分散法 (MAD 法)	483
13.1.4 フーリエ合成	484
13.1.5 結晶構造の精密化	484
13.1.6 タンパク質結晶の解析	485
(1) 試料結晶の調整	485
(2) 回折強度の測定	486
(3) 位相決定法	486
(4) 解析例	487
13.2 粉末結晶の粉末回折法による結晶構造解析	491
13.2.1 リートベルト法	491
13.2.2 パターン分解法	493
13.2.3 <i>ab initio</i> 粉末構造解析	494
13.2.4 粉末回折実験装置	494
13.3 精密構造解析 — 結合状態の図示	496
13.3.1 差分合成	496
13.3.2 最大エントロピー法による電子密度分布の精密化	496
13.3.3 MEM 電子密度分布	500
(1) 金属内包フラーレン	500
(2) ペロプスカイト型マンガン酸化物の軌道整列	500
13.3.4 結晶構造因子の精密測定	501
(1) ペンデル縞法	502
(2) 反射曲線法	503
(3) 積分反射強度法	503
13.4 結晶表面・界面構造の X 線表面回折法による解析	503
13.4.1 表面からの X 線散乱のあらまし	504
(1) 1 枚あるいは数枚の原子面による散乱	504
(2) 理想的に切断された結晶表面からの散乱 — CTR 散乱	505
(3) 再構成構造や長周期構造をもつ結晶表面からの散乱	506
13.4.2 微小角入射 (・微小角反射) 回折法による 2 次元層原子配列の解析	508
(1) 実際に使われるいくつかの手法	510
(2) 解析例	511
13.4.3 ロッドプロファイル法 (広角入射・広角反射) による 3 次元構造の解析	514

13.4.4	ダーウィン流動力学的回折理論の利用	516
13.4.5	Si(111) 表面の $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -R30° 吸着構造の解析	518
	(1) Bi の場合	518
	(2) Ag の場合 — 室温および低温	520
13.4.6	多様な解析法の発展	523
	(1) X線異常分散の利用	523
	(2) 2次元検出器の利用 — 金属細線の撮影	524
	(3) 透過型X線回折法 — 硬X線の利用	526
	(4) 固液界面 — 電気メッキのアンダーポテンシャル析出の利用	527
13.5	結晶表面・界面構造のX線定在波法による解析	528
13.5.1	定在波形成で生じる2次放射収量の異常	528
13.5.2	X線定在波法による解析法	530
	(1) 解析手法	531
	(2) 実験装置	532
	(3) 解析例	533
13.5.3	特殊な条件でのX線定在波の形成と定在波法	534
	(1) 微小角入射	534
	(2) ミラーでの鏡面反射	534
13.5.4	軟X線定在波法	534
	(1) 軟X線利用の利点	534
	(2) 垂直入射および斜めにした側面からの電子収量の利用	535
	(3) 化学結合状態の識別	535
13.6	非晶質固体・液体の局所構造解析 — 動径分布関数の測定	535
13.6.1	非晶質固体・液体の散乱	536
13.6.2	単成分系非周期物質の2体分布関数	537
	(1) 水銀の超臨界流体の構造	539
13.6.3	2成分系非周期物質の部分2体分布関数	541
	(1) 異常散乱を利用した部分分布関数の測定	544
	(2) 異常散乱と XAFS	545
13.6.4	異常散乱利用の環境動径分布関数	545
13.6.5	コンピューター・シミュレーションによる構造解析	547
	(1) 逆モンテカルロ法 — 酸化ホウ素ガラスの構造	548
	(2) フォルステライトガラスの構造	549
13.7	高圧下における構造解析	551
13.7.1	高圧発生装置	551
	(1) マルチアンビル型高圧発生装置	551
	(2) ダイヤモンドアンビル型高圧発生装置	551
13.7.2	高圧実験例	552
	(1) 固体ヨウ素の分子解離と金属化	552
	(2) 圧力により誘起された液体リンの1次相転移	553
	(3) 地球深部の鉱物の構造	556
13.8	微小結晶の構造解析	557

13.8.1 放射光の白色線を用いたラウエ法による微小結晶・微小領域の構造解析	557
13.8.2 高輝度マイクロビームによる超小サイズ単結晶の構造	559
(1) ヘリカルアンジュレーターとゾーンプレートの利用 — 粉末試料の1粒子の単結晶	559
(2) 真空封止ハイブリッドアンジュレーターと超平坦ミラーの利用 — タンパク質 微小単結晶	560
参考文献	563
索引	567

第 8 章

X 線光源 II

基礎編第 7 章 X 線光源 I においてラボ X 線源について述べたあと、電子蓄積リングから得られる放射光について基礎的な事柄を説明した。ここでは、このリング型加速器の働きと最近の発展の状況について説明するとともに、ごく最近実現したリニアック型放射光光源である X 線自由電子レーザーについて述べる。エネルギー回収型リニアックについても触れる。最後に放射光光源全体について光源性能の到達目標に言及したあと、各種放射光光源の位置づけと今後の発展を見通す。

8.1 リング型放射光光源¹⁻³⁾

8.1.1 電子ビームの分布を考慮した実効的な放射光の特性⁴⁾

第 7 章 X 線光源 I では、電子 1 個が理想的な軌道上を運動する場合の放射を扱ってきたが、実際には、電子は集団で運動し、空間的な広がりや角度広がりをもって運動しているので、放射光の特性はその影響を受ける。

軌道の進行方向に z 軸、それに垂直な面内で、軌道面内に x 軸、軌道面に垂直な方向に y 軸をとる。電子ビームの空間的な広がりやガウス分布を仮定して x 方向と y 方向に対してそれぞれ標準偏差 σ_x と σ_y で表わす。半値幅 (FWHM) は標準偏差の 2.35 倍であるから、それぞれ $2.35\sigma_x$ と $2.35\sigma_y$ である。円形加速器中では電子ビームは、ふつう x 方向に長い扁平な形をしている。電子ビームの角度広がりについても同様に標準偏差 $\sigma_{x'}$ と $\sigma_{y'}$ で表わす。 σ_x と $\sigma_{x'}$ および σ_y と $\sigma_{y'}$ の具体的な式は、それぞれ後述の (8.33) および (8.35) に与えられている。

これらの電子ビームのサイズと角度広がりを考慮すれば、実効的な光源のサイズと角度広がりはずぎのようになる。光子ビーム固有の空間的な広がりやガウス分布を仮定して標準偏差 σ_p で表わすと、実効的な光源のサイズはそれと電子ビームのサイズとの重ね合わせ (convolution) になり、 x 方向と y 方向に対してそれぞれ

$$\Sigma_x = \sqrt{\sigma_p^2 + \sigma_x^2}, \quad \Sigma_y = \sqrt{\sigma_p^2 + \sigma_y^2} \quad (8.1)$$

同様に、光子ビーム固有の角度広がりの標準偏差を $\sigma_{p'}$ とすると、実効的な光源の角度広がりやそれは電子ビームの角度広がりとの重ね合わせになり、 x 方向と y 方向に対してそれぞれつぎのように表わされる。

$$\Sigma_{x'} = \sqrt{\sigma_{p'}^2 + \sigma_{x'}^2}, \quad \Sigma_{y'} = \sqrt{\sigma_{p'}^2 + \sigma_{y'}^2} \quad (8.2)$$

一般に、放射光のスペクトル分布は**光束** (photon flux) $\mathcal{F}$ 、**光束密度** (photon flux density) $\mathcal{D}$ と**ブリリアンス** (brilliance, 輝度) $\mathcal{B}$ の 3 つの量によって表わされる。これらの単位はつぎのとおりである。

光束 $\mathcal{F}$: photons/sec/0.1% bandwidth

光束密度 $\mathcal{D}$: photons/sec/mrad²/0.1% bandwidth

ブリリアンス $\mathcal{B}$: photons/sec/mm²/mrad²/0.1% bandwidth

なお、光束密度あるいはブリリアンスがブライトネス (brightness) とよばれる場合もあるので、注意を要する。

光束密度 $\mathcal{D}$ は、単位時間あたり、相対的バンド幅あたり、水平・鉛直方向の単位発散角あたりに放射される光子数である。理想的な電子軌道のもとでは、光子固有の角度広がりだけが考慮されており、自然光束密度 $\mathcal{D}_{nat}$ とよばれる。偏向電磁石光源と挿入光源からの放射光のスペクトル分布については、それぞれ基礎編 7.2.2 と 7.2.3 において述べられ、 z 軸上 ($\psi = 0$) での自然光束密度は (7.32) と (7.58) に与えられている。

光束 $\mathcal{F}$ は単位時間あたり、相対的バンド幅あたり、全立体角あるいはある限られた立体角内に放射される光子数（それぞれ全フラックス、部分フラックスとよばれることもある）で、自然光束密度を角度的に積分して得られ、つぎのように表わされる。ここで N は光子数である。

$$\mathcal{F} \equiv \frac{d^2 N}{dt dw/w} = \int \mathcal{D}_{nat} d\Omega \quad (8.3)$$

$$\mathcal{D}_{nat} \equiv \frac{d^3 N}{dt d\Omega dw/w} \quad (8.4)$$

偏向電磁石光源に対する光束の場合、軌道面内では一様な強度分布になるので、光束は一定の取り込み角 $\Delta\theta$ 内に放射される光子数とする。角分布がガウス型で光子固有の角度広がりを $\sigma_{p'}$ とし、 z 軸方向に注目すれば ($\psi = 0$)、自然光束密度と近似的につぎのような関係にある。

$$\mathcal{F} \approx \Delta\theta \cdot \sqrt{2\pi} \sigma_{p'} \mathcal{D}_{nat, \psi=0} \quad (8.5)$$

ここで、ガウス型曲線では積分値はそのピーク値に $\sqrt{2\pi}\sigma$ の幅をかけたものに等しいことを用いている。また、アンジュレーター光源の場合、光束は放射コーン内に放射される光子数とする。アンジュレーター放射光では、 z 軸方向に注目すれば ($\psi = 0$)、自然光束密度と近似的につぎのような関係にある。

$$\mathcal{F} \approx 2\pi \sigma_{p'}^2 \mathcal{D}_{nat, \psi=0} \quad (8.6)$$

光束は電子ビームの状態と関係がないが、光束密度には電子ビームの角度広がりが影響する。この実効的光束密度 $\mathcal{D}_{eff}$ は z 軸方向に注目すれば ($\psi = 0$)、偏向電磁石光源とアンジュレーター光源の場合、それぞれ近似的につぎのように表わされる。

$$\mathcal{D}_{eff, \psi=0} = \frac{\sigma_{p'}}{\Sigma_{y'}} \mathcal{D}_{nat, \psi=0} = \frac{\mathcal{F}}{\sqrt{2\pi} \Delta\theta \Sigma_{y'}} \quad (8.7)$$

$$\mathcal{D}_{eff, \psi=0} = \frac{\sigma_{p'}^2}{\Sigma_{x'} \Sigma_{y'}} \mathcal{D}_{nat, \psi=0} = \frac{\mathcal{F}}{2\pi \Sigma_{x'} \Sigma_{y'}} \quad (8.8)$$

ブリリアンスは一般に、単位時間あたり、相対的バンド幅あたり、水平・鉛直両方向の単位発散角・単位面積あたりに放射される光子数である。実効的な光源のサイズと角度発散がそれぞれ (8.1) と (8.2) の標準偏差をもつガウス分布で表わされるとして、アンジュレーター光源に対して

$$\mathcal{B} = \frac{\mathcal{D}_{eff, \psi=0}}{2\pi \Sigma_x \Sigma_y} = \frac{\mathcal{F}}{(2\pi)^2 \Sigma_x \Sigma_y \Sigma_{x'} \Sigma_{y'}} = \frac{1}{(2\pi)^2 \Sigma_x \Sigma_y \Sigma_{x'} \Sigma_{y'}} \frac{d^2 N}{dt dw/w} \quad (8.9)$$

である。実際には毎秒、光源の単位面積 1 mm²、単位立体角 1 mrad²、相対的バンド幅 0.1 % あたり、蓄積電流 1 mA あたりの光子数で表わされる。この単位は従来、習慣的に使用されてきたものであるが、第

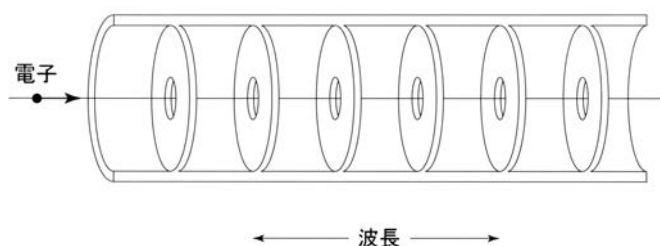


図 8.1 進行波型の加速管

3世代の低エミッタンス・リングでは、光源の単位面積と単位立体角をそれぞれ $1 \mu\text{m}^2$ と $1 \mu\text{rad}^2$ に変えた方が、実体に近い表示になる。

ブリリアンスは、電子ビームのエミッタンスが低いほど高くなる。収束光学系によって放射光を絞って利用する場合には高いブリリアンスが望まれる。一方、光束は電子エネルギーと蓄積電流だけにより、電子ビームのサイズと角度発散には関係しない。放射光の照射実験では光束が大きいほどよい。

8.1.2 放射光用加速器^{5, 6)}

放射光用の加速器システムは入射加速器と蓄積リングから構成される。入射器では電子を必要なエネルギーまで加速し、蓄積リングへ入射する。入射器としては加速エネルギーが低い場合はマイクロトロンが用いられ、高い場合には線型加速器、あるいは線型加速器とシンクロトロンの組み合わせが用いられる。蓄積リングへの入射エネルギーを蓄積リングのエネルギーと同じにすれば、蓄積リングの電子ビームの特性をよくするのに役立つ。

(1) 入射加速器

(線型加速器)

線型加速器 (linear accelerator, リニアック, リナック) は、高周波電力によって励振された加速管で電子を高エネルギーに加速する直線型の加速器である。線型加速器では放射光の放出はない。電子銃から出た電子はプリバンチャーとバンチャーで加速されながら、短バンチ化して、加速管に入る。加速管での電子の加速方式には進行波型と定在波型がある。よく使われる進行波型の加速管 (図 8.1) は円筒状導波管に一定の間隔で孔あきの円板を装荷したものである。図では導波管中に波長あたり 3 枚の円板が入っている。単なる円筒状導波管の内部を伝播するマイクロ波の位相速度 v_p は光速よりも大きい。電子の速度 v_e は数 MeV 以上ではほぼ光速に等しいが、導波管に円板を装荷することにより v_p を遅くして光速に等しくできる (この種の導波管は遅延回路とよばれる)。このとき電波の加速電場に乘った電子は連続的に加速されながら進む。電場の波頭に乘れば最大加速を受けるとともに、エネルギー幅を小さくできる。

一般に使用される高周波の周波数は S バンド (2.8 GHz) が多い。ふつう加速管の長さ 1 m あたり数 MeV から 10 数 MeV 加速される。なお動作周波数が高くなると、加速管の単位長さあたりの加速電場強度を大きくできるので、S バンドの 2 倍の周波数の C バンド (5.7 GHz)、4 倍の周波数の X バンド (11.4 GHz) の線型加速器の開発が進んでいる。高周波電力はクライストロンで発生させる。

線型加速器は放射光用としては蓄積リングの前段の加速器として用いられる。線型加速器では放射光が発生しないので、エミッタンスは保存される。したがって、電子銃を高性能化することにより x, y 両方向とも微小サイズの電子ビームになる。また、パルス長圧縮器により超短パルスのビームが得られる特長をもつので、新規の放射光源としては主役の加速器である。

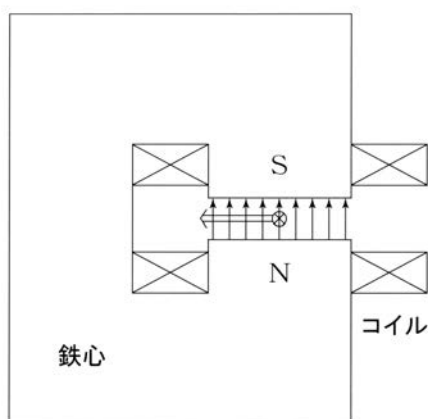


図 8.2 偏向電磁石の模式図

（電子シンクロトロン）

電子シンクロトロン (synchrotron) では、偏向電磁石をリング状に配列し、電子を円運動させる。その軌道に置いた高周波空洞で電子を高エネルギーまで加速する。その際、軌道を一定に保つために磁場をエネルギーの増加に合わせて強くしていき、最高エネルギーに達したところで取り出すという加速パターンを繰り返す。

（マイクロトロン）

マイクロトロン (microtron) では、電子を直流磁場中で円運動させ、その軌道に置いた高周波空洞で加速する。高周波空洞を通るたびに大きな円軌道を描き、高エネルギーに加速される。

（2）蓄積リングの構成と機能

蓄積リングの機能を放射光利用の観点からみる。光源用の蓄積リングは、電子を一定のエネルギーに保ちつつ、ほぼ円形の軌道上を安定に周回させ、長時間貯蔵する。電子は扁平な楕円形の断面をもつ超高真空ダクトの中を走る。リングの軌道上には偏向電磁石 (bending magnet) が配置される。偏向電磁石 (2極磁石) は図 8.2 のように鉛直方向に一樣な磁場をつくり、電子ビームの軌道を曲げる。鉄心は C 形をしているものが多く、その間隙から放射光が取り出される。電子ビームの偏向角は、SPring-8 でみれば、88 台の偏向電磁石が用いられており、1 台あたり $2\pi/88$ ラジアンである。リングの電子エネルギーが入射電子のエネルギーと同じ場合には、リングで電子のエネルギーを一定に保てばよいから、偏向電磁石には直流磁場をかける。偏向電磁石の間の軌道の直線部に挿入光源が配置される。電子ビームに収束性をもたせるために 4 極電磁石 (quadrupole magnet) (図 8.3) が置かれる。この収束作用により電子は、平均軌道のまわりに安定な振動をくり返す。なお、強い収束は大きな色収差を生ずるので、その補正に 6 極電磁石 (sextupole magnet) が用いられる。

リングを周回する電子は放射によりエネルギーを失うので、その放射損失 (radiation loss) の分だけ軌道の直線部に置かれた高周波空洞 (RF cavity) で補給される。空洞には高周波パワーがクライストロン (klystron) とよばれる電力源から導波管を通して供給される。図 8.4 は高周波空洞の模式図である。空洞は円筒状で、空洞内に共鳴モードが形成される。この図示の場合は、最も低い共振周波数をもつ TM_{010} モードであって、磁力線がビーム軸のまわりに同心円状にでき、電場は加速間隙の付近でビーム軸に平行に生ずる。電子が加速間隙を通るたびに高周波の電場が電子を加速させる向きにかかれば、電場で繰り返し加速を受け、エネルギーを増大させる。

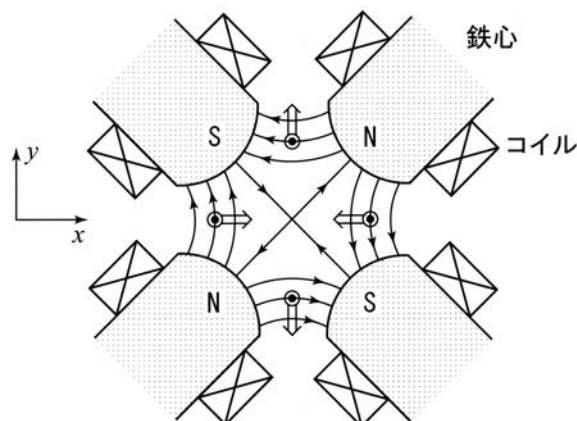


図 8.3 4 極電磁石の磁場 (矢印) と電子に働くローレンツ力 (太い矢印)

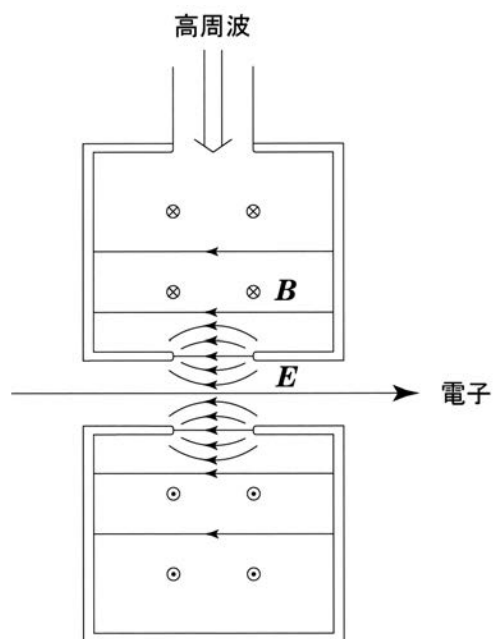


図 8.4 高周波加速空洞の模式図

電子がリングを一周するのに要する時間、すなわち周回時間 (revolution time) は、周長を L とすれば、 $v \approx c$ であるから

$$T_0 = L/c \quad (8.10)$$

であり、電子がリングを周回する振動数 (周回振動数, revolution frequency) は

$$f_{rev} = 1/T_0 \quad (8.11)$$

である。高周波 (RF) の振動数 f_{RF} は電子の周回振動数の整数倍に選ばれる。

$$f_{RF} = h f_{rev} \quad (8.12)$$

整数値 h はハーモニック数 (harmonic number) とよばれる。したがって高周波の周期は T_0/h である。

電子が空洞を通るときに高周波の電場が電子を加速する向きであれば、1 周した後も同様に加速を受ける。この高周波加速の仕方から、電子は、軌道上をハーモニック数分だけに集群 (バンチ, bunch) してできるバケット (bucket, “バケツ”) の列をなして周回する。バケットの時間間隔は $1/f_{RF}$ である。そのため放射光は一定の間隔でくり返されるパルスの列になる。時間分解測定のためには少数のバケットだけに電子を満たして、パルス光の間隔を広げる場合もある。1 個のバケットだけに電子を満たした場合、パルス光の間隔は最大になり、電子がリングを 1 周する時間に等しい。

蓄積リングの構成図の例として SOR-RING の場合を基礎編の表紙に載せてある⁷⁾。SOR-RING は東京大学物性研究所で軟 X 線・極紫外線用の蓄積リングとして 世界ではじめて建設され、1977～1997 年に稼動した (現在、SPring-8 の普及棟に展示されている)。これは電子エネルギーが 380 MeV の小型リングであるが、基本的な構成は大型リングと同じであって、構成を理解しやすい。円周を 8 分割した偏向電磁石 $B_1 \sim B_8$ が配置され、ポート $R_1 \sim R_4$ から放射光を取り出す。偏向電磁石の間が直線部で、 S_2, S_4, S_6 と S_8 の 4 箇所に電子ビームを収束させる 4 極電磁石がある。あと 4 箇所の直線部のうち S_1 に電子ビーム入射用のセプタム磁石 (小型のパルス偏向電磁石で、磁場を外に洩らさないための薄い仕切り板をもつ)、 S_3 に電子ビームを加速させる高周波空洞、 S_5 (とその他) に超高真空排気装置が配置され、 S_7 には挿入光源を設置することができる。

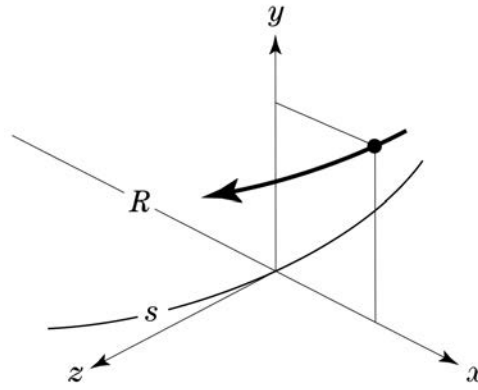


図 8.5 電子の軌道

(3) 蓄積リング中での電子ビーム

(a) 電磁石系

a-1 偏向電磁石内での電子の運動

一様な磁場中でローレンツ力を受けて円運動している電子の運動方程式は、磁場の方向を極軸にとり動径方向を r とする極座標で表わすと、 $m(d^2r/dt^2 - r(d\theta/dt)^2) = -evB$ と $rd\theta/dt = v$ を用いて、

$$m \left(\frac{d^2r}{dt^2} - \frac{v^2}{r} \right) = -evB \quad (8.13)$$

となる．いま図 8.5 のように電子の軌道を半径 R の円軌道（中心軌道）を基準としてそれからのずれによって表わす．中心軌道から動径方向と垂直方向への電子位置のずれをそれぞれ x, y とする．さらに中心軌道に沿った位置の変数 $s (= vt)$ を導入すると、 $x(s)$ と $y(s)$ は位置 s でのそれぞれの方向への変位を表わすことになる．また中心軌道の接線方向を z 軸とする．(8.13) は (7.13) を用い、 $r = R + x$ ($x \ll R$) とおけば、つぎのように表わされる．

$$\frac{d^2x}{dt^2} = v^2 \left(\frac{1}{R+x} - \frac{1}{R} \right) \approx -v^2 \frac{x}{R^2} \quad (8.14)$$

変数 t を $s (= vt)$ に変えれば、 $dx/dt = vdx/ds$ 、 $d^2x/dt^2 = v^2 d^2x/ds^2$ であるから

$$\frac{d^2x}{ds^2} = -\frac{x}{R^2} \quad (8.15)$$

となる．垂直方向に対しては

$$\frac{d^2y}{ds^2} = 0 \quad (8.16)$$

である．これから分かるように、電子の運動は水平方向には収束力が働き安定であるが、垂直方向には収束力がなく不安定である．

a-2 4極電磁石内での電子の運動

電子ビームの運動を安定に保つために、4極電磁石 (quadrupole magnet) が用いられる．4極電磁石では図 8.3 のように N 極と S 極がそれぞれ 2 つずつ対向して配置される．磁極面は xy 面内で直角双曲線 $xy = \pm r_0^2$ の形に近似しており、磁力線は $\pm x^2 \mp y^2 = K^2$ (複号同順) の多数の直角双曲線によって表わされる．磁場は中心からの距離に比例して強くなっており、 $\mathbf{B}(ay, ax, 0)$ のような形に書けるので、この中を軸に平行に通過する電子が受けるローレンツ力は $\mathbf{F}(-ev \cdot ax, ev \cdot ay, 0)$ となる．この磁場中の運動方程式は近軸電子線に対して

$$\frac{d^2x}{ds^2} = -\frac{ea}{m}x, \quad \frac{d^2y}{ds^2} = \frac{ea}{m}y \quad (8.17)$$

が成り立つ。4極電磁石の中心では磁場はゼロなので、中心軸上を通る電子は力を受けない。\$a > 0\$ の場合、中心から水平方向にずれたところを通る電子には収束作用が働き、垂直方向にずれた電子には発散作用が働く。N 極と S 極を入れ替えた \$a < 0\$ の場合には、逆の作用が働く。前者は \$x\$ 方向で収束 (Focusing)、後者は \$x\$ 方向で発散 (Defocusing) することから、習慣的にそれぞれの 4 極電磁石は F 型と D 型とよばれる。この 2 種の 4 極電磁石を FDFD・・・と交互に配置すれば、光のレンズ系で凸レンズと凹レンズを交互に多数並べて収束作用を得るのと同じように、電子ビームを両方向ともに収束させることができる。

a-3 リングでの電子の横方向の運動 —— ベータトロン振動

電子は磁場から受ける力によって横方向 (\$x\$ 方向と \$y\$ 方向) の運動をする。電子ビームを偏向させる偏向電磁石と収束させる 4 極電磁石が配列したリングでの電子の運動方程式は一般に

$$\frac{d^2x}{ds^2} + K_x(s)x = 0, \quad \frac{d^2y}{ds^2} + K_y(s)y = 0 \quad (8.18)$$

と表わされる。\$K_x(s)\$ と \$K_y(s)\$ はそれぞれ \$x, y\$ 方向での 4 極電磁石による収束・発散作用を表わすとともに、\$K_x(s)\$ には偏向電磁石による弱い収束作用である (8.15) の項も含まれる。またこれらの関数はリングの周長の周期性をもっている。(8.18) の解はベータトロン振動 (betatron oscillation) とよばれ、中心軌道からの変位としてつぎのような振動的な式で与えられる。

$$\begin{aligned} x_\beta(s) &= \sqrt{W_x \beta_x(s)} \sin\{\phi_x(s) + \phi_{x0}\} \\ y_\beta(s) &= \sqrt{W_y \beta_y(s)} \sin\{\phi_y(s) + \phi_{y0}\} \end{aligned} \quad (8.19)$$

ここで \$\beta_{x,y}(s)\$ (\$x, y\$ 方向での関数をまとめて示す) はリング 1 周の周期関数で、\$x, y\$ 方向の**ベータトロン関数**、あるいは**\$\beta\$ 関数**とよばれる。\$W_{x,y}\$ は \$s\$ によらない一定値である。\$\phi_{x,y}(s)\$ は \$\beta_{x,y}(s)\$ からつぎの関係により得られるベータトロン振動の位相で、\$\phi_{x0,y0}\$ はその初期位相である。すなわち、

$$\phi_{x,y}(s) = \int_0^s \frac{ds}{\beta_{x,y}(s)} \quad (8.20)$$

電子がリングを 1 周するときに振動する回数は**ベータトロン振動数**またはベータトロン・チューン (tune) とよばれ、つぎのように位相の進みを \$2\pi\$ で割ったものになる。

$$f_{x,y} = \frac{1}{2\pi} \oint \frac{ds}{\beta_{x,y}(s)} \quad (8.21)$$

\$f_{x,y}\$ が整数のとき、電子はある場所で攪乱を受けたら一周毎に同じ位相で攪乱を受けて振幅が増大してしまうので、整数を避けて、1 周後もとの位置と傾きに帰らないようにする。

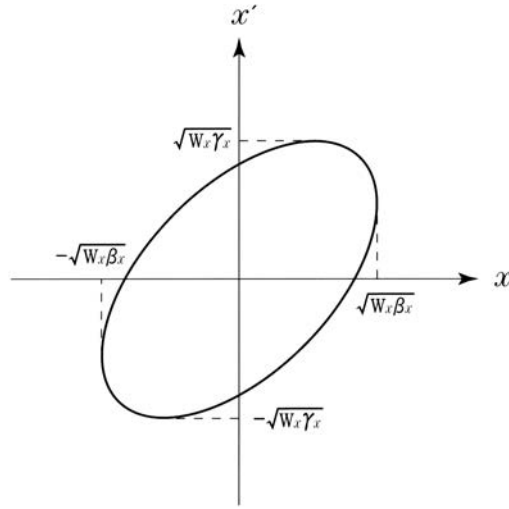
(8.18) は \$x\$ 方向と \$y\$ 方向に対して同じ形をしているので、このあとは \$x\$ 方向についてだけ扱う。\$x\$ の微分 \$dx/ds \equiv x'\$ は、中心軌道に対する電子の進行方向の傾きを表わしており、

$$x'_\beta = \sqrt{\frac{W_x}{\beta_x(s)}} [-\alpha_x(s) \sin\{\phi_x(s) + \phi_{x0}\} + \cos\{\phi_x(s) + \phi_{x0}\}] \quad (8.22)$$

となる。これは

$$\boxed{x'_\beta = \sqrt{W_x \gamma_x(s)} \sin\{\phi_{x'}(s) + \phi_{x'0}\}} \quad (8.23)$$

の形にまとめられる。ここで

図 8.6 位相平面 (x, x') でのベータトロン振動による電子の軌跡

$$\begin{aligned}\alpha_x(s) &= -\frac{1}{2}\beta'_x(s) \\ \gamma_x(s) &= \{1 + \alpha_x^2(s)\} / \beta_x(s)\end{aligned}\tag{8.24}$$

であって、 α_x , β_x と γ_x は**ツイス (Twiss) パラメーター**とよばれる。(8.19), (8.22) から

$$\begin{aligned}W_x &= \gamma_x(s)x^2 + 2\alpha_x(s)xx' + \beta_x(s)x'^2 \\ &= \frac{1}{\beta_x(s)} \left\{ x^2 + \left(\frac{\beta'_x(s)}{2}x - \beta_x(s)x' \right)^2 \right\}\end{aligned}\tag{8.25}$$

が得られる。(8.25) は位相平面 (x, x') で表わすと、図 8.6 のように楕円になり、その面積は πW_x である。中心軌道の位置 s によって楕円の形は変わるが、面積は一定である。これは一般的ナリウビル (Liouville) の定理に基づいているといえる。この s によらない不変量 πW_x は電子の**エミッタンス**とよばれる。あるいは π を省略して W_x をいう場合も多い。ある位置 s でみると、初期位相 ϕ_{x0} のちがう電子は、楕円上のちがう点にくる。したがって、電子軌道の位置 $x(s)$ は $\pm\sqrt{W_x\beta_x}$ の範囲で動き、電子軌道の傾き角 $x'(s)$ は $\pm\sqrt{W_x\gamma_x}$ の範囲で動く。これらの大きさはほぼ相反する関係にある。

a-4 電子エネルギー幅の関わるパラメーター

これまでのところ電子のエネルギーは一定であるとしてきたが、実際にはエネルギーには幅がある。中心軌道はエネルギーごとに異なるので、実際の振動はそれによるずれ $x_E(s)$ にベータトロン振動による変位 $x_\beta(s)$ が乗ることになる。

$$x(s) = x_\beta(s) + x_E(s)\tag{8.26}$$

$$x_E(s) = \eta_x(s) \frac{\Delta E}{E}\tag{8.27}$$

ここで比例定数 $\eta_x(s)$ はリング 1 周の周期関数で、**エネルギー分散関数** (energy dispersion function) とよばれる。垂直方向に対しては偏向電磁石が効かないので $\eta_x(s)$ は無視できる。

軌道の周長 L はベータトロン振動によっては変化しないが、エネルギー分散関数により電子のエネルギーのずれ ΔE に応じてつぎのように変化する。

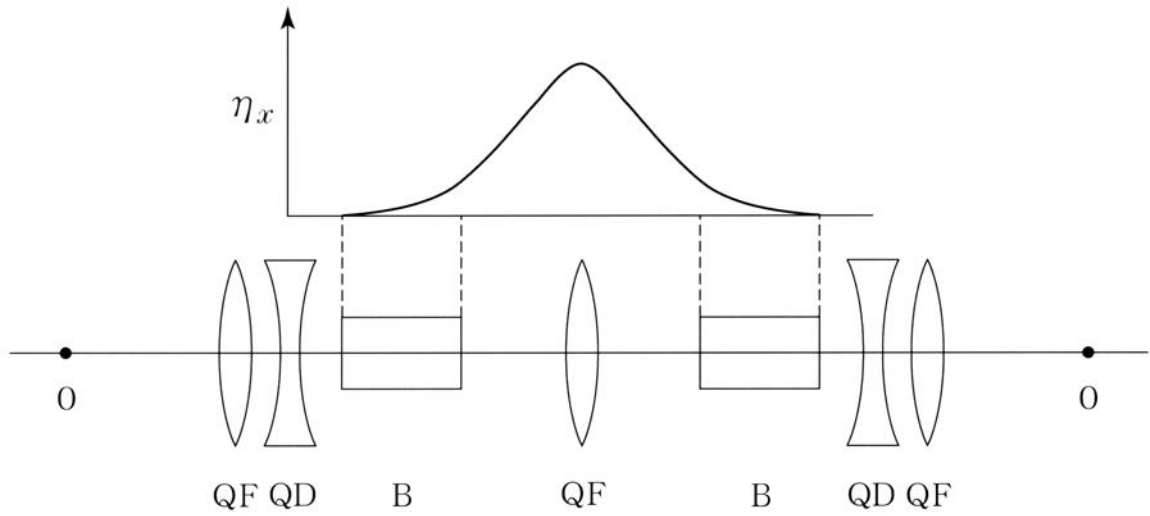


図 8.7 チャスマン・グリーン型ラティス B: 偏向電磁石, QF と QD: 4 極電磁石の F 型と D 型, 点 O は直線部の中心である.

$$\frac{\Delta L}{L} = \alpha \frac{\Delta E}{E} \quad (8.28)$$

この α は運動量コンパクション因子 (momentum compaction factor) とよばれるが, いまの場合, 伸縮因子 (dilation factor) とよぶ方が理解しやすい. α はもともと運動量のずれに対して定義されているが, 相対論的エネルギーの電子の場合, (7.4) から $E \approx pc$, $\Delta p/p \approx \Delta E/E$ であるので, (8.28) のように表わされる. $\alpha > 0$ で, 運動量の大きい電子は磁場で曲げられにくいので, 円軌道が外側にふくらみ, 周回時間が長くなる.

a-5 電磁石配列

蓄積リングの電磁石は規則性をもって配列しており, それはラティス (lattice) とよばれ, その単位をセルという. ラティスの特性はセルのベータatron関数とエネルギー分散関数によって表わされる. ラティスは挿入光源が多数設置でき, 低エミッタンスの電子ビームが得られるように設計される. チャスマン・グリーン (Chasman-Green) 型のラティスは第 3 世代リングでよく採用されている. これは Double Bend Achromat (2 偏向電磁石色消しレンズ系) とよばれる. セルの電磁石配列の基本的な形を図 8.7 に示す. 2 台の偏向電磁石の間に 4 極電磁石を配置して条件を選べば, これらの偏向電磁石によって生ずるエネルギー分散関数 η_x を前の偏向電磁石の入口と後ろの偏向電磁石の出口のところでゼロにすることができる. ふう, その外側の無収差 (アクロマート) にした部分に挿入光源が設置される.

a-6 閉軌道の歪み

これまで電子の平衡軌道 (基準軌道) を中心とする運動を扱ってきた. この軌道は理想的につくられた電磁石が理想的に配置されている場合に実現されるが, 実際には偏向電磁石の不整磁場, 4 極電磁石の設置誤差による磁場中心のずれなどにより平衡軌道自身がずれて歪んだ閉軌道になる. この閉軌道の歪み (closed orbit distortion, COD) を小さくするために小型の補正偏向電磁石 (steering magnet) が用いられる.

偏向電磁石などの不整磁場の影響でチューンが

$$pf_x + qf_y = r \quad (p, q, r: \text{整数}) \quad (8.29)$$

の条件を満たすと一種の共鳴状態になる場合があり, 電子は 1 周するごとに同じ方向に蹴られ, ベータatron振動の振幅が増大していく. そこでチューンの動作点はこのような共鳴を避けるように選ばれる.

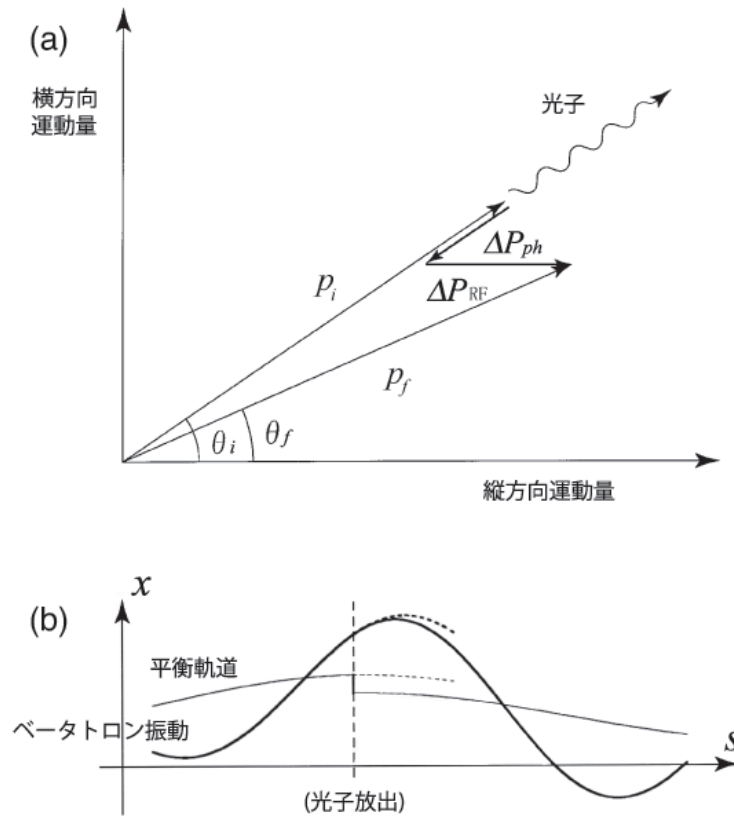


図 8.8 (a) ベータトロン振動の放射減衰 (電子の運動量変化を示す) p_i : 光子放出前の運動量, Δp_{ph} : 光子放出による減少分, Δp_{RF} : RF 加速による増加分, p_f : RF 加速後の運動量 (b) ベータトロン振動の放射励起 (電子の平衡軌道の変化を示す)⁹⁾

a-7 ベータトロン振動の放射減衰と放射励起⁸⁾

電子は偏向電磁石の円弧状軌道で光子を放出する。光子放出はランダムな確率的現象であり、その場所もエネルギー損失もばらつく。これが電子ビームのサイズと角度広がりに影響する。前述のベータトロン振動はシンクロトロン放射と高周波加速によって変化し、それには**放射減衰** (radiation damping) と**放射励起** (radiation excitation, 量子励起) の効果が含まれる。まず、放射減衰についてみる (図 8.8(a))。電子が光子を放出したとき、光子の向きは電子の運動量方向であるので、電子の位置と傾きは変わらない。失われたエネルギーは加速空洞で補われるが、加速は中心軌道に平行な方向であるので、加速後の電子の運動量の傾きは小さくなる。この過程の繰り返しによりベータトロン振動は減衰し、エミッタンスは減少する。つぎに、放射励起についてみる (図 8.8(b))⁹⁾。光子を放出すると、放出の前後で電子の位置は変わらず、方向もほとんど変わらないが、平衡軌道はエネルギーごとに変わるので、それまでの平衡軌道は瞬時に変わる。その結果、もとの平衡軌道を中心としてベータトロン振動をしていた電子は、光子放出後、新たな平衡軌道を中心としたベータトロン振動が励起される。この励起はランダムで確率的に起こるために振幅が大きくなり、エミッタンスは増大する。結局、ベータトロン振動は放射減衰と放射励起が釣り合うところに落ちつく。そこが電子ビームのエミッタンス ε_x を与える。

(b) 高周波加速系

ここまでは電子の横方向 (x, y 方向) の運動について述べたので、つぎに電子の進行方向 (z 方向) の運動をみてみる。リングを周回する電子はシンクロトロン放射によってエネルギーを失う。この放射損失

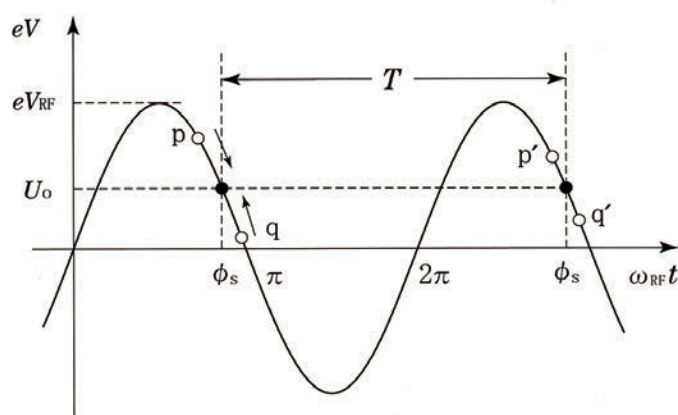
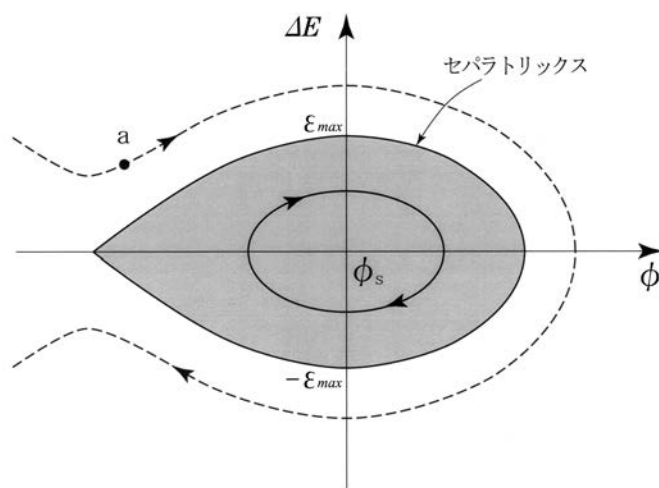


図 8.9 高周波加速エネルギーと電子の位相関係

図 8.10 シンクロトロン振動の位相平面 $\Delta E - \phi$ における表示 矢印は電子の進む向きを示す。

(radiation loss) は高周波加速空洞 (RF cavity) によって補われる。

電子がリング1周あたりに失うエネルギー U_0 と同じ分だけのエネルギーを加速空洞から得れば、電子は加速電場と同期がとれる。図 8.9 に示すように、電子は加速電圧 V_{RF} に対して

$$U_0 = eV_{\text{RF}} \sin \phi_s \quad (8.30)$$

が満たされれば、エネルギーが一定に保たれ、平衡軌道を周回する。ここで ϕ_s は平衡位相 (同期位相) よばれる。 $\pi/2 < \phi_s < \pi$ で、同期している電子よりも早く加速空洞に来る電子 p は U_0 より大きいエネルギーを得る。エネルギーの大きい、すなわち運動量の大きい電子ほど磁場で偏向されにくいので、軌道の周長が長くなり、周回時間が長くなる。したがって、つぎに加速空洞に来るときは ϕ_s に近づく。周回を繰り返すうち、ついに ϕ_s を通り越す。電子 q は同期電子より遅く加速空洞に来るので、 U_0 より小さいエネルギーを得る。この場合には周回時間が短くなり、 ϕ_s に近づく。このように電子は同期位相を中心にして、言い換えれば位置的に同期電子の前後を安定に振動する。そのエネルギーは同期電子のエネルギーの近傍で振動しながらある範囲内に保たれる。これは**位相安定性の原理**とよばれ、このエネルギー振動は**シンクロトロン振動** (synchrotron oscillation) とよばれる。なお、 $0 < \phi_s < \pi/2$ では、電子は安定に周回しない。

シンクロトロン振動を $\Delta E - \phi$ 位相平面で表示したのが図 8.10 である。縦軸の ΔE は電子エネルギーの変化分である。図の塗りつぶした部分は振動の安定領域で、その境界線は**セパトリックス** (separatrix)

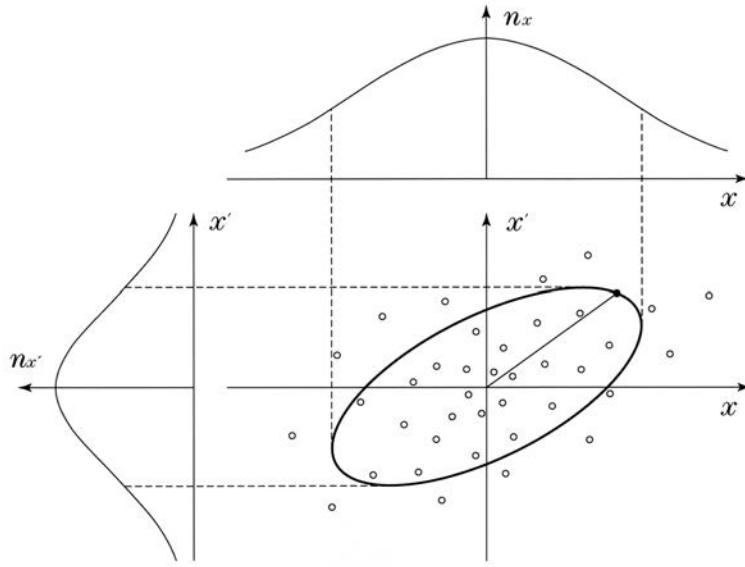


図 8.11 位相空間における電子の分布

または RF バケット (bucket) とよばれる．安定領域での最大のエネルギーのずれは ε_{max} で， ε_{max}/E は RF バケットハイト (RF bucket height) とよばれる．安定領域内でシンクロトン振動の振幅が小さいときは，電子の軌跡はバケットの中心付近 (ϕ_s の近傍) で小さな楕円を描き，調和振動をする．蓄積リングへの電子ビーム入射時などによく見られるように，安定領域の外の例えば点 a にある電子は図のような軌跡を描きながら外れていく．安定領域にある電子の集団は**バンチ** (bunch) とよばれる．横軸の ϕ は電子の進行方向の距離に変換できることから，バケットはハーモニック数分だけ並んでいるが，電子のバンチは入射条件によっては必ずしもすべてのバケットにバンチがある訳ではない．

(c) 電子ビームの特性

c-1 電子ビームのサイズと角度広がり

(8.25) の 1 個の電子のエミッタンス W_x は一定値であったが，実際は光子の放出がランダムに起こるので，電子ビームの個々の電子のエミッタンスは時間的に変化する．前述のように，ベータトロン振動の振幅は放射励起と放射減衰の影響を受けて，電子のエミッタンスは統計的な分布をもつ．そこで， W_x の平均値 $\langle W_x \rangle$ の 1/2 が電子ビームのエミッタンスとして定義され， ε_x で表わす．

図 8.11 はある s における電子の位相平面 (x, x') での運動状態を示すが，この中で注目するひとつの電子は一周するごとに対応した楕円上を動く．電子ビーム中の多数の電子は図のような位置に分布し，それぞれ相似な楕円を描く．リングの各点での x と x' の分布はガウス分布になる．その広がり標準偏差によって

$$\sigma_{\beta x} = \sqrt{\varepsilon_x \beta_x}, \quad \sigma_{\beta' x} = \sqrt{\varepsilon_x \gamma_x} = \sqrt{\varepsilon_x / \beta_x} \sqrt{1 + \beta_x'^2 / 4} \quad (8.31)$$

で与えられ，それぞれベータトロン振動による水平方向のビームのサイズと角度広がりを表わす．

さらにビームのエネルギー幅 σ_E を考慮すると，それによるビームのサイズと角度広がりにはエネルギー分散関数 η_x を用いて

$$\sigma_{\eta x} = \eta_x \sigma_E / E, \quad \sigma_{\eta' x} = \eta'_x \sigma_E / E \quad (8.32)$$

であるから，結局水平方向のビームのサイズと角度広がりはずぎのようになる．

$$\sigma_x = \sqrt{\varepsilon_x \beta_x + \eta_x^2 (\sigma_E / E)^2}, \quad \sigma_{x'} = \sqrt{\varepsilon_x \gamma_x + \eta_x'^2 (\sigma_E / E)^2} \quad (8.33)$$

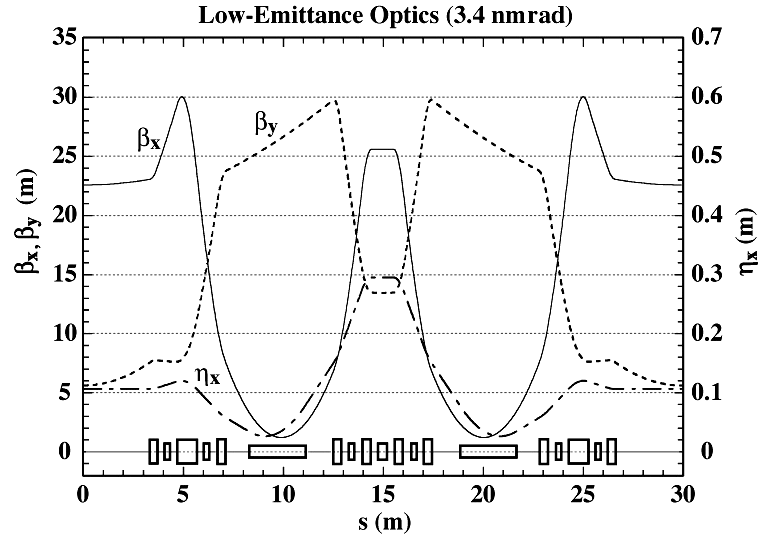


図 8.12 SPring-8 ラティスの通常セルにおける電磁石配列（図中の下側）と、そこでのベータatron関数 β_x, β_y とエネルギー分散関数 η_x の変化
電磁石は順に ID/(Q/S/Q/S/Q)/BM/(Q/S/Q/S/Q/S/Q)/BM/(Q/S/Q/S/Q)/ID と配列している． $s = 0, 30$ のところが直線部の中心である．

垂直方向では理想的な設計ではエミッタンス ε_y はゼロとみなしてよい（厳密には光放出に伴う電子の反跳で微小な放出角が生ずる）が、実際には電磁石の誤差磁場や設置精度などの影響で水平方向と垂直方向でベータatron振動が結合して有限の値をもつ．結合がないときの水平方向のエミッタンスを ε_{x0} ，結合定数（coupling constant）を κ ($0 \leq \kappa \leq 1$) とすると，

$$\varepsilon_x = \varepsilon_{x0} / (1 + \kappa), \quad \varepsilon_y = \kappa \varepsilon_{x0} / (1 + \kappa) = \kappa \varepsilon_x \quad (8.34)$$

と表わされる．ふつう κ は $0.1 \sim 0.01$ の値をもつので， ε_y は ε_x より 1 桁以上小さい．

垂直方向のビームのサイズと角度の広がり， η_x の寄与は小さいので，つぎのようになる．

$$\sigma_y = \sqrt{\varepsilon_y \beta_y}, \quad \sigma_{y'} = \sqrt{\varepsilon_y \gamma_y} = \sqrt{\varepsilon_y / \beta_y} \sqrt{1 + \beta_y'^2 / 4} \quad (8.35)$$

c-2 電子ビームの低エミッタンス化

電子ビームのエミッタンスをできるだけ小さくして，ビームのサイズと角度広がりを微小化することで，放射光の高輝度化が図られる．現在の SPring-8 のラティスには 44 個のセルがあり，そのうち 36 個が通常セルで，8 個が長直線部に関わる整合セルである．ひとつの通常セルでの電磁石の配列と，ベータatron関数 β_x, β_y とエネルギー分散関数 η_x の変化を図 8.12 に示す．電磁石の配列は両端に挿入光源 (ID)，中間に 2 台の偏向電磁石 (BM) が配置され，4 極電磁石 (Q) が 10 台，6 極電磁石 (S) が 7 台並ぶ．当初，前述のアクロマト条件で得られる電子ビームのエミッタンスは 6 nm·rad であった．エミッタンスをさらに低減化させる方法が考えられ，3 nm·rad に到達している．その方法は，アクロマト条件をゆるめて，図で前の偏向電磁石の入口と後の偏向電磁石の出口の外側でエネルギー分散関数に値をもたせることである．これにより偏向電磁石の部分でのエネルギー分散関数 η_x を平均的に小さくできる． η_x と β_x の大きさの兼ね合いからより低いエミッタンスが得られる．なお，このような低エミッタンスでは電子ビームが高密度であるので，電子どうしの反発でビームの寿命が短くなるが，トップアップ運転により克服されている．

c-3 電子ビームのバンチ長

表 8.1 SPring-8 でのバンチモードの例

バンチモード	モード例	バンチ/バンチ列間隔
(a) 多バンチモード	160バンチ列 × (12 - 1) *	2.0 ns
(b)-1 少数バンチモード	203バンチ	23.6 ns
(b)-2	4バンチ列 × 84	51.1 ns
(c) ハイブリッドバンチモード	18バンチ + 2/21フィリング	228.1 ns

* 円周上に160バンチ列を12個のかたまりで等間隔に配列し、
そのうち1個のかたまりを空にするモード

電子ビームの**バンチ長**は、バンチ内電子のエネルギー幅とシンクロトロン振動によって決まる。

まず、エネルギー幅についていうと、エネルギー放出の平均値に依存する放射減衰と、ランダムな揺らぎによる放射励起が釣り合うところで、バンチ内の電子ビームのエネルギー幅 σ_E が決まる。このエネルギー幅は磁場分布に依存し、高周波の電圧には依存しない。

シンクロトロン振動はつぎのようなものである。基準エネルギー E より ΔE だけ高いエネルギーの電子は周長が長くなり、加速空洞から一周して加速空洞に戻るまでの時間が余計かかる。その時間変化は、 α を運動量コンパクション因子、 f_{rev} を周回振動数とすると、

$$\Delta t = \frac{\alpha}{f_{rev}} \frac{\Delta E}{E} \quad (8.36)$$

となり、時間 Δt だけ遅れる。つまり高周波の位相がつぎの分だけ進む。

$$\Delta\phi = 2\pi f_{RF} \Delta t = 2\pi h f_{rev} \Delta t = 2\pi h \alpha \frac{\Delta E}{E} \quad (8.37)$$

このため、図 8.10 の楕円上の位相点が右回りに少しだけまわる。位相がずれた電子は加速空洞でそれに応じた加速を受ける。この運動を繰り返すことで電子が蓄積リング中を多数回まわりながらゆっくりと位相-エネルギー空間で楕円運動をする。シンクロトロン角振動数を Ω とすると、

$$\Omega^2 = \frac{2\pi f_{RF} \alpha e V_{RF}}{T_0 E} \cos \phi_s = \frac{\alpha e \dot{V}_{RF}}{T_0 E} \quad (8.38)$$

で表わされる。ここで、 V_{RF} は高周波電圧、 $\dot{V}_{RF} = V_{RF} \cos \phi_s$ 、 T_0 は電子の周回時間である。そうすると時間で表わしたバンチ長は

$$\sigma_t = \frac{\alpha}{\Omega} \frac{\sigma_E}{E} \quad (8.39)$$

で与えられる。シンクロトロン振動は高周波電圧に依存し、高周波電圧を上げると図 8.10 で σ_E 一定の楕円が横 (ϕ) 方向に短くなることによりバンチ長が短くなる。

バンチ長を距離で表わすと $c\sigma_t$ となる。 σ_t の大きさは、蓄積リングの設計によるが、10 ~ 100 ps 程度である。

c-4 バンチモード

SPring-8 の場合、電子は空間的に 2436 (= $2 \times 2 \times 3 \times 7 \times 29$) 個のバケットに入ることができ、周回時間は 4.79 μs であるので、バケット間隔は 1.97 ns である。バンチ長は σ で表わせば 13 ps, 半値全幅 FWHM で 31 ps (10 mm に相当) である。多バンチと少数バンチおよびそれらを組み合わせたハイブリッドバンチの運転モードの代表例は表 8.1 のとおりである。なお、**バンチモード**の表わし方を図 8.13 に示す。孤立バンチ前後の空バンチ内電子数の孤立バンチ内電子数に対する比を表わすバンチ不純度 (bunch impurity) は 10^{-10} よりよい。

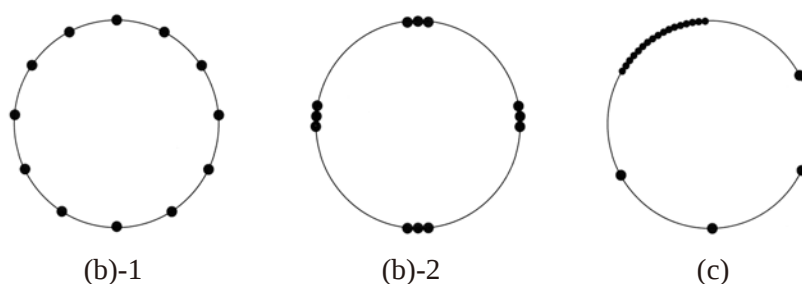


図 8.13 表 8.1 のモードの例を単純化してその内容を図解 (b)-1 12 バンチ (b)-2 3 バンチ列 $\times 4$ (c) 4 バンチ + $1/6$ フィリング

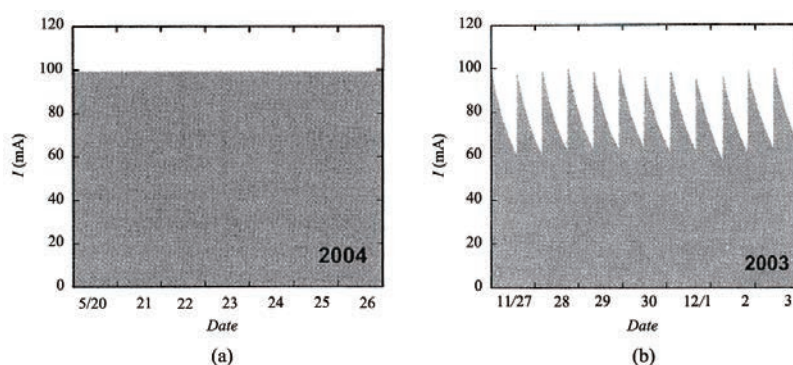


図 8.14 SPring-8 リングの蓄積電流の 1 週間にわたる変化 (a) トップアップ運転 (b) トップアップ運転開始前¹⁰⁾

c-5 電子ビームの寿命

リング中の蓄積電流値が $1/e$ ($\sim 1/2.7$) まで減少する時間を**電子ビームの寿命**という。電子ビームはつぎの原因により平衡軌道からはずれ、蓄積電流が減少する。ひとつは電子ビームが残留ガス（主として H_2 と CO ）と衝突することによるもので、原子核による弾性散乱に基づく場合と、原子核による制動輻射や核外電子との散乱で失うエネルギーが RF バケットハイトを越える場合がある。また残留ガスは電子ビームとの衝突によってイオン化され、そのイオンの集団が電子ビームの軌道上にクーロン力により束縛されるイオントラッピングの現象が生ずる。このイオンはビームの不安定化をもたらし、ビームの寿命が短くなる。電子の代わりに陽電子のビームを用いれば、イオンの捕獲を防ぐのに効果的であるので、初期の蓄積リングで試みられた。この残留イオンによる短寿命化は真空ダクトの真空度をよくすることで抑えられるようになった。

もうひとつの短寿命化の原因は**トウシェック (Touschek) 効果**によるものである。これはバンチ内の振動している電子どうしがクーロン散乱をして、進行方向に直角方向の運動量が進行方向に転化したとき、そのエネルギーが RF バケットのポテンシャルを越えると、電子がバンチの外へ出ていく。

c-6 トップアップ運転

蓄積リングに電子を入射するのに**トップアップ (top-up: つぎ足し) 運転**が行なわれており、SPring-8 では従来は 12 時間または 24 時間おきに電子を入射していたが、

トップアップ運転により 1 分間隔で継続的に電子をつぎ足すことで電流値の変動幅を 0.1% 以下に保っている (図 8.14)¹⁰⁾。時間的に一定強度の放射光を、ふつうの運転モードに比べて増加した積分電流値で利用できる。従来のような入射時の実験の中断がなく、長時間の連続測定が可能になり、また入射時に光学

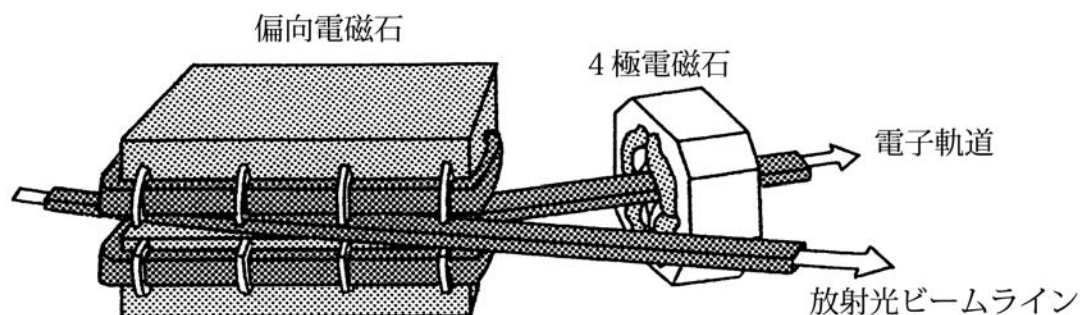


図 8.15 電子軌道上の偏向電磁石 放射光が放射光ビームラインを通して取り出される。

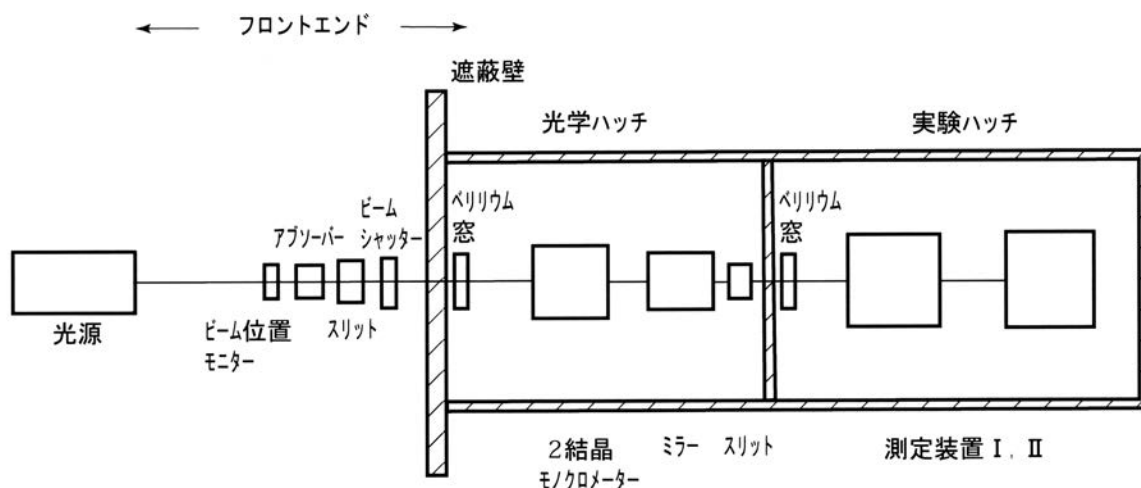


図 8.16 放射光ビームラインの構成例

素子が受ける熱負荷の変動が軽減したために、強度の測定精度が向上した。さらにハイブリッドモードで孤立バンチを利用するとき、蓄積電流が大きく減衰が早い孤立バンチに優先的にトップアップ入射することで、実験効率が上がっている。

(4) 放射光の取り出し

蓄積リングの偏向電磁石光源あるいは挿入光源からの放射光がビームラインを通して取り出される¹¹⁾。図 8.15 は前者の場合の概念図である。

X線ビームラインの基本的な構成は図 8.16 のようになっている。コンクリートしゃへい壁の内側がフロントエンド、それに続いて光学ハッチと実験ハッチが並ぶ。フロントエンドにはX線ビーム位置モニター、放射光の不要部分を除去する熱アブソーバー、スリット、およびビームシャッターが配置され、終端は超高真空を保持するベリリウム窓である。光学ハッチでは、高真空中で2結晶分光器（モノクロメーター）により単色化され、ミラーにより高調波除去や集束が行なわれる。最上流の光学素子には熱負荷軽減のための冷却機構が付加される。終端は高真空を保持するベリリウム窓である。実験ハッチでは、各種の光学素子によってX線の一層の単色化やマイクロビーム化を図ったり、偏光状態を変えて実験に供される。なお、光学系の一部は光学ハッチに配置される場合もある。複数の実験装置が光軸に沿って並び、時間を分けあって使用される。

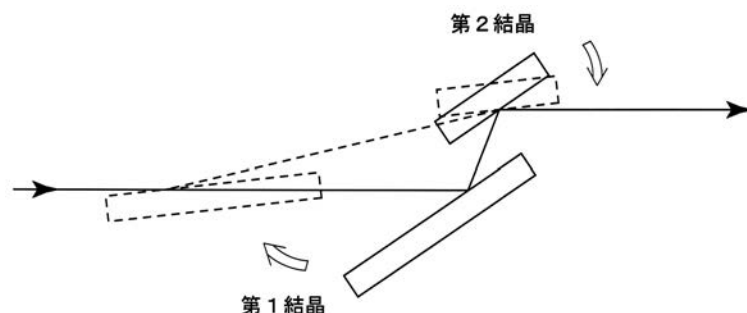


図 8.17 定位置出射型の 2 結晶分光器

軟 X 線・真空紫外線の取り出しの場合には、リングから最下流の測定装置まで光路は真空中で繋がっており、測定装置のところには実験ハッチはない。

(放射光分光用の光学系)¹²⁾

放射光から単色 X 線ビームを取り出す結晶分光器として (+, -) 平行配置の 2 結晶分光器が用いられる。波長を変えるために結晶を回転させた場合にも、試料の同じ位置にビームがくるように定位置出射型になっている (図 8.17)。すなわち第 2 結晶は回転だけをさせ、第 1 結晶は回転とともに場所の移動も行なわせる。第 1 結晶は放射光による熱負荷を受けるので冷却機構を付属させる。また第 1 結晶と第 2 結晶の回折面を平行な配置から少しずらすと (デチューニング)、高調波を除去することができる。

偏向磁石光源の連続 X 線からいくつかのエネルギー範囲の X 線を取り出す場合、異なる回折面をもつ結晶を何組かそろえて、交換されるが、1 つの結晶のいくつかの回折面を利用する可変傾斜配置が便利である。これは分光結晶の対称性を利用するもので、例えばシリコン結晶で表面を (311) 面とし、晶帯軸 [011] を散乱面上にのるようにすると、[011] を回転軸として回転させて、(311) のほかに (111), (511), (711) での反射にもっていくことができる。

2 結晶分光器からの出射ビームの位置と強度を一定に保つために、それらの値を測定しつつ、第 1 結晶の角度を調節するフィードバック・システムが用いられる。これは MOSTAB (モスタブ, monochromator stabilization) とよばれる。

(熱負荷対策)¹²⁾

SPring-8 におけるアンジュレーター光は 300 W/mm^2 以上のパワー密度で第 1 結晶の数 mm^2 の領域に入射する。その熱負荷対策としてまずシリコン結晶に回転傾斜配置が利用される。これは回折面に対して表面が極端に傾斜するように切り出された結晶を、回折条件を満たしたまま、回折面に垂直な軸のまわりに回転させて、結晶表面上の照射面積を 50 倍ぐらい増加させ、パワー密度の低減を図る方法である。さらに結晶板の裏面を直接水冷するが、多数のピンポストを配列した構造にして、高い冷却効率を得ている。また、シリコンブロックの液体窒素による間接冷却も行なわれる。

8.1.3 蓄積リングの進展と現状

(1) 蓄積リングの分類

蓄積リングは電子エネルギーの大きさによって表 8.2 のように分類される。各規模のリングで利用可能な放射光のエネルギー領域は、偏向電磁石部分の軌道から得られる白色放射光についてみれば、その臨界光子エネルギーが、(7.22) で R を一定とすれば、電子エネルギーの 3 乗に比例することから決まる。一方、アンジュレーターから得られる準単色光については、そのエネルギーが、(7.55) で λ_0 を一定とすれば、電

表 8.2 蓄積リングの分類

蓄積リング	電子エネルギー	偏向電磁石	アンジュレーター	ウィグラー
大型	5～8 GeV	硬X線・X線・軟X線	X線・軟X線	硬X線
中型 (低エミッタンス)	2～3 GeV	X線・軟X線・極紫外線	X線・軟X線・極紫外線	X線
中型	2～3 GeV*	X線・軟X線・極紫外線	軟X線・極紫外線	X線
小型	≤ 1 GeV	軟X線・極紫外線		軟X線

* 1～1.5 GeVの場合でも、輝度は若干低い、中型と同様に利用できる。

子エネルギーの2乗に比例することから決まる。中型リングでも低エミッタンスであれば、 λ_0 の小さいミニポール(ミニギャップ)アンジュレーターを用いてX線を発生させることができる。ウィグラーでは、偏向電磁石の場合と同様に(7.22)によるが、局所的に R を変えることで決まる。

エミッタンス ε は電子エネルギーの2乗に比例し、偏向電磁石の曲げ角(偏向角) θ の3乗に比例する。すなわち

$$\varepsilon \propto \gamma^2 \theta^3 \quad (8.40)$$

である。曲げ角は偏向電磁石の数が多いほど、あるいは周長が大きいほど小さくなるので、大型のリングではエミッタンスを小さくしやすい。

放射光光源としての蓄積リングの発展は、輝度の向上に応じた世代の形で表わされる。放射光利用実験が開始された初期には既存の高エネルギー物理用リングが寄生的(parasitic)に利用された。これが**第1世代**である。放射光の有用性が十分に認識されて、放射光専用(dedicated)リングが建設された。これが**第2世代**(エミッタンス～100 nm·rad)で、主として偏向電磁石部分からの放射光が利用されている。**第3世代**は低エミッタンス(10 nm·rad程度)のリングで、挿入光源が主力となり高輝度放射光が得られる。

(2) 放射光施設(蓄積リング)

放射光利用研究は1960年代前半に真空紫外線・軟X線領域での原子・分子や固体の分光学的研究から始まり、わが国でも東京大学原子核研究所の電子シンクロトロン(1.3 GeV)を利用して、先駆的な研究が行なわれた。さらに東京大学物性研究所で軟X線・真空紫外線用の蓄積リング**SOR-RING**が1974年に世界ではじめて建設され、1997年まで稼動した(基礎編表紙参照)。

放射光のX線領域での有用性も認識されるようになった。1970年代後半には第1世代にあたる、既存の高エネルギー物理用リングの寄生的利用が米国の**SPEAR**や**CHESS**で始まり、西独**DESY**などが続いた。この諸外国の情勢に影響されて、茨城県つくば市の高エネルギー加速器研究機構(KEK、1997年に機構改革により高エネルギー物理学研究所から改組)の物質構造科学研究所でX線・軟X線・真空紫外線領域の専用リング**Photon Factory**(PF)の建設計画が具体化し、1982年に完成した。これにより第2世代のX線専用リングをもつ**SRS**(英国)や**NSLS**(米国)などとともに行先グループとなった。KEKでは高エネルギー物理学研究(電子・陽電子衝突実験)のトリスタン計画が進められ、周長3 kmの巨大な主リング**MR**(Main Ring, 30 GeV)と入射蓄積リング**AR**(Accumulation Ring, 6.5 GeV)が建設された。1987年にそのARの寄生的放射光利用が開始された。トリスタン実験終了後、放射光専用リングに転換され、**PF-AR**(Photon Factory Advanced Ring)と改称された。2001年から約1年間リングの改造・

表 8.3 世界の大型高輝度放射光施設（蓄積リング）

施設名	ESRF	APS	SPring-8
所在地	グルノーブル(仏)	シカゴ(米)	兵庫県西播磨
移動開始年	1993	1995	1997
エネルギー(GeV)	6	7	8
蓄積電流(mA)	200	100	100
周長(m)	844	1104	1436
エミッタンス(nm・rad)	4	2.5	3.4
臨界エネルギー(keV)	19.2	19.5	28.9

表 8.4 国内の共同利用の放射光施設（蓄積リング）

放射光施設	運営機関	電子エネルギー (GeV)	蓄積リング 周長(m)	放射光臨界 エネルギー (keV)	利用開始年
SPring-8	理化学研究所・高輝度光科学研究センター	8	1436	28.9	1997
PF-AR	高エネルギー加速器研究機構 (物質構造科学研究所)	6.5	377	26.3	1987
PhotonFactory		2.5	187	4	1983
NewSUBARU	兵庫県立大学高度産業科学技術研究所	1.5	118.7	2.3	2000
SAGALS	九州シンクロトロン研究センター	1.4	75.6	1.9	2006
NUSR	中部シンクロトロン光利用施設	1.2	72	4.8	建設中
UVSOR	岡崎国立共同研究機構(分子科学研究所)	0.75	53.2	0.425	1984
HiSOR	広島大学放射光科学研究センター	0.7	21.95	0.873	1998
RitsSR	立命館大学SRセンター	0.575	3.14	0.421	1997

高度化の作業が行なわれた。また MR は 1995 年に短期間であるが、放射光試用の機会があった。

世界的に放射光のより高輝度化の要望の中で、第 3 世代の大型リングとして表 8.3 に示すように、1993 年にヨーロッパ科学連合がフランス・グルノーブルに **ESRF** (European Synchrotron Radiation Facility, 6 GeV) を建設した。続いて米国シカゴのアルゴンヌ国立研究所に **APS** (Advanced Photon Source, 7 GeV) が建設された。さらに **SPring-8** (Super-Photon ring-8 GeV) が日本原子力研究所と理化学研究所によって兵庫県西播磨に建設された。1997 年の供用開始から原研、理研と高輝度光科学研究センター (Japan Synchrotron Radiation Research Institute, JASRI) が SPring-8 の運営に携わってきたが、2005 年から原研 (日本原子力研究開発機構に改組) が離脱し、理研と JASRI の 2 者体制に移行した。JASRI は「登録施設利用促進機関」として利用促進業務を行なうとともに、理研から運転・管理業務を委託されている。この 3 つの施設のうち SPring-8 は電子エネルギー、周長ともに最大で、電子ビームは最高の特性をもっている。

国内で稼動している共同利用の蓄積リングの放射光施設は表 8.4 に示すとおりで、電子エネルギーの大きい順に並べてある。兵庫県立大学の 1.5 GeV の **NewSUBARU** が産業利用を主目的として 2000 年に建設された。このリングは SPring-8 の入射用線型加速器からの 1 GeV 電子ビームを入射に利用している。小型リングについてみると、1984 年に分子科学研究所の **UVSOR** が建設された。その後 2003 年に加速

器が改造され、**UVSOR-II** と称され、さらに現在高度化が進行中で完成時には **UVSOR-III** と称される。当初のエミッタンス 165 nm·rad は 27 nm·rad, ~15 nm·rad と向上し、**UVSOR-III** は極紫外線領域で世界最高レベルの低エミッタンスリングになる。自由電子レーザーの開発研究も行なわれている。さらに小型リングが2大学に設置されている。広島大学の **HiSOR** はレーストラック形リングで、2本の直線部に挿入光源が設けられている。次期リングの **HiSOR-II** として2つのオプションが検討されている。立命館大学の **Rits SR** は超伝導円形磁石のつくる円形電子軌道からの放射光が利用されている。2006年に九州地域ではじめての放射光源として、九州シンクロトロン光研究センターによる、X線も利用できる **SAGA LS** (1.4 GeV) が佐賀県鳥栖市に登場し、産学官連携を通じた産業利用をめざしている。また、中部シンクロトロン光利用施設 (**NUSR**) が地域産学官共同研究拠点として名古屋市近郊に 1.2 GeV リング (周長 72 m) の建設を進めている。リングには常伝導とともに超伝導の偏向電磁石が組み込まれ、それらからの放射光が利用される。なお、2011年3月に東日本大震災が生じたが、それからの単なる復旧・復興を越えて、東北地方の科学技術・産業技術の革新的復興を図るため省エネ・イノベーション支援型の 3 GeV 高輝度放射光施設の建設が提案されている。

世界的にみれば、放射光施設は 50 箇所ぐらいで、リングを保有する国が増えてきた。表 8.5 に 1 GeV 以上の主なリングを示す。一方で第3世代の低エミッタンス中型リングとしてスイスの **Swiss Light Source** が先陣をきり、フランスの **SOLEIL**, イギリスの **DIAMOND Light Source**, オーストラリアの **Australian Synchrotron** が稼働を始め、中国の **SSRF**, スペインの **ALBA** も続くというめじろ押しの状況になりつつある。またドイツの周長 2.3 km の高エネルギー物理用の大型リング **PETRA** (12 GeV) が放射光へ転用され、**PETRA III** (6 GeV, エミッタンス 1 nm·rad) として稼働し始めた。第3世代大型リングの仲間入りをしたので、高輝度の高エネルギーX線利用研究も加速されつつある。さらにアメリカの現在建設準備が進められている **NSLS II** は周長 791 m で、**ESRF** のそれに近い規模であるが、エネルギーは 3 GeV と低い。長直線部にダンピング・ウィグラー (1.8 T, 50 m 長) を導入し、0.55 nm·rad のエミッタンスを得る仕様である。スウェーデンの **MAX-IV** でも類似の建築が進んでいる。このように放射光科学の競争はこれまで以上に激化の状況にある。

< メモ：使用済み施設の移設・活用 > タイの **Siam Photon Source** は、以前に日本の産業界がX線リソグラフィの実用化をめざして製作し、実験を終了したリング **SORTEC** をもとにしてつくられた。またヨルダンの **SESAME** はドイツの旧 **BESSY** を活用して、ユネスコなどの国際的支援のもとで建設している。**SESAME** は Synchrotron-light for Experimental Science and Applications in the Middle East の略で、“開けゴマ!” をイメージしている。

(3) Photon Factory と PF-AR の概要

1) Photon Factory

わが国で最初のX線リングである 2.5 GeV の Photon Factory (PF) リングは、主としてX線、軟X線、真空紫外領域をカバーし、わが国の放射光科学を牽引してきた^{14, 15)}。リングはレーストラック形をして、挿入光源用の直線部を2箇所持っていた。エミッタンスは当初 400 nm·rad であったが、高度化を進め、36 nm·rad まで改善されている。また電磁石の数を増やし再配列させることにより、既存の直線部の長さを伸ばすとともに、新たな直線部も生み出し、多数の挿入光源が組み込まれたので、性能的に第3世代に近いリングになっている。

Photon Factory の主要なビームパラメーターを表 8.6 に掲げる。KEK キャンパスでの放射光施設の配置は「はじめに」に載っている。リングの軌道は長径 68 m, 短径 50 m の楕円形で、全長は直線部分を含めて $L = 187$ m である。電子のエネルギーは通常 $E = 2.5$ GeV であるが、3 GeV の運転もできる。電子

表 8.5 世界の主な放射光施設 (1 GeV 以上の蓄積リング)¹³⁾

*印: エミッタンスが10 nm・rad以下のリング

国名	所在地	施設光源名	運転開始年度	エネルギー (GeV)	周長(m)
イギリス	Chilton	DIAMONDLS*	2007	3	562
フランス	Grenoble	ESRF*	1993	6	844
	Orsay	SOLEIL*	2007	2.75	354
ドイツ	Hamburg	HASYLAB	1981	4.45	289.2
		PETRA-III*	2009	6	2304
	Berlin	BESSY-II*	1998	1.7	240
	Karlsruhe	ANKA	2000	2.5	110
イタリア	Trieste	ELETRA*	1993	2	259.2
スウェーデン	Lund	MAX-II	1997	1.5	88.2
		MAX-IV*	建設中	3	528
スイス	Villigen	SwissLS*	2001	2.4	288
スペイン	Barcelona	ALBA*	2011	3	268.8
アメリカ	Argonne	APS*	1995	7	1104
	Barkeley	ALS*	1993	1.9	196.8
	Stanford	SPEAR-III*	2004	3	234
	Upton	NSLS	1982	2.5	170
		NSLS-II*	建設中	3	792
	Ithaka	CHESS	1979	5.5	769
カナダ	Saskatoon	CanadianLS	2004	2.9	170
ブラジル	Campinas	LNLS-I	1997	1.39	93.2
ロシア	Novosibirsk	VEPP-3	1986	2.2	75
韓国	Pohang	PohangLS	1994	2.5	280.6
台湾	新竹	TaiwanLS	1993	1.5	120
		TaiwanPS*	建設中	3	518.4
中国	上海	ShanghaiSRF*	2009	3.5	432
	北京	BEPS	1992	2.2	240
オーストラリア	Melbourne	AustralianSyn*	2007	3	216
インド	Indore	INDUS-II	建設中	2.5	172.5
タイ	Nakhon Ratchasima	SiamPS	2002	1.2	81.3
ヨルダン	Alaan	SESAME	建設中	2.5	133.12

リニアックからの 2.5 GeV の電子が入射する。入射時の蓄積電流は $I = 450$ mA である。電子ビームのエミッタンスは水平方向と垂直方向でそれぞれ $\varepsilon_x = 36$ nm・rad と $\varepsilon_y \sim 0.4$ nm・rad である。軌道の曲率半径は $R = 8.66$ m, 偏向電磁石の磁場の強さは $B = 1$ T であるので、放射光の臨界エネルギーは $E_c = 4.0$ keV, 臨界波長は $\lambda_c = 0.31$ nm である。高周波加速空洞の RF 振動数は $f_{\text{RF}} = 500.1$ MHz で、電子の周回振動数 $f_{\text{rev}} = c/L = 1.6$ MHz の 312 倍になっている。したがって電子のパケットは 312 個である(ハーモニック数)。放射光のパルスは、繰り返し周期が $1/f_{\text{RF}} = 2.00$ ns で、バンチ長は σ で表示して 33

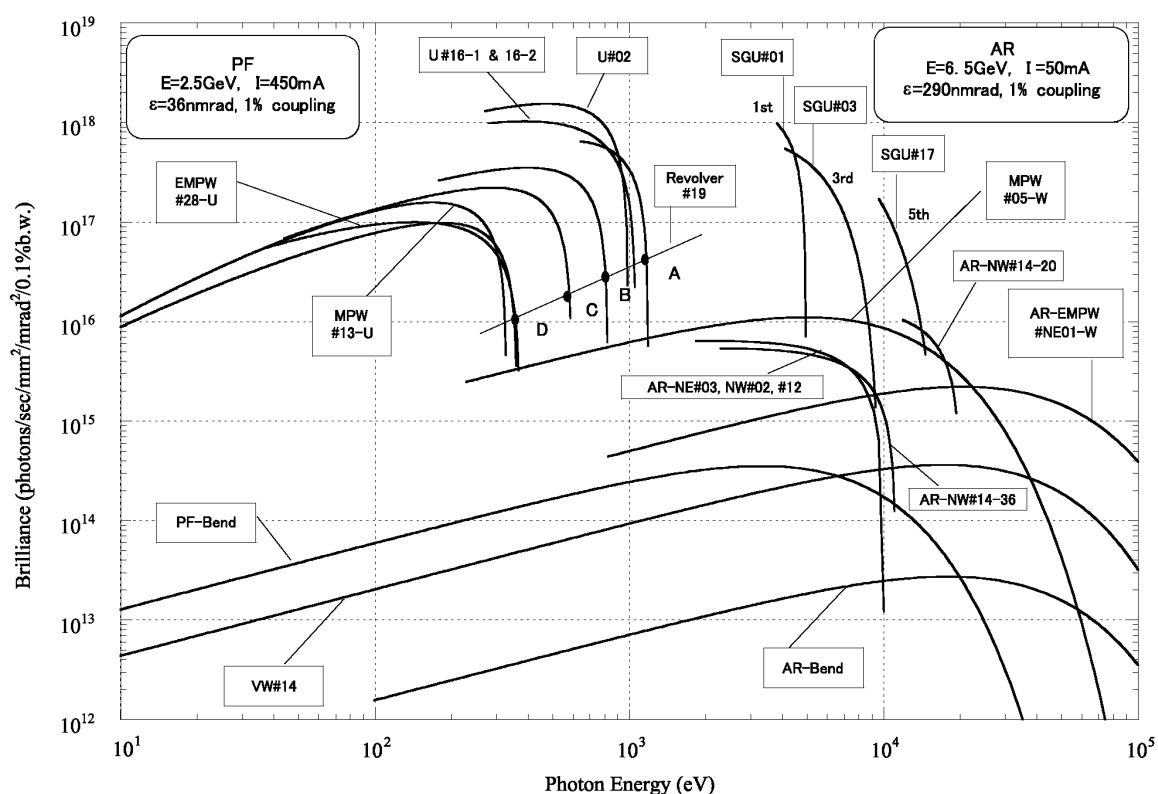


図 8.18 PF と PF-AR の放射光スペクトル分布 ¹⁶⁾PF-AR のスペクトルは右側に、PF のスペクトルは左側に寄っている。EMPW: 楕円偏向ウイグラー, MPW: マルチポールウイグラー, VW: 垂直偏向ウイグラー, U: アンジュレーター, SGU: 短周期アンジュレーター, Bend: 偏向電磁石光源, NE: NE ホールにある光源, NW: NW ホールにある光源

ps (rms), 距離では 10 mm である。リングは最近、電子ビームを連続入射するトップアップ運転に移行された ¹⁷⁾。図 8.18 に Photon Factory の放射光スペクトル分布を示す。超伝導ウイグラーで硬 X 線, ウイグラーとミニギャップ・アンジュレーターで X 線, アンジュレーターで軟 X 線と真空紫外線が得られる。

2) PF-AR

PF-AR の電子エネルギーが 6.5 GeV と大きいので、Photon Factory よりも高いエネルギー領域をカバーできる。表 8.6 に PF-AR の主要なビームパラメーターも示してある。電子リニアックからの 2.5 GeV の電子が 6.5 GeV まで加速される。リングの周長は $L = 377$ m であるので、電子の周回振動数は $f_{rev} = 794$ kHz である。高周波加速空洞の RF 振動数は $f_{RF} = 508.6$ MHz で、ハーモニック数は 640 である。ウイグラーとアンジュレーターが設置され、硬 X 線, X 線と軟 X 線が利用される。他にない利点はおそらく単バンチの運転モードであることで、時分割実験に適している。バンチ間隔が $1/f_{rev} = 1.30$ μ s, バンチ長が 62 ps (rms) で、単バンチ不純度は 10^{-8} 程度に保たれている。最大電流値は 60 mA である。図 8.18 には PF-AR の放射光スペクトル分布も示されている。

(4) SPring-8 の概要 ¹⁸⁻²¹⁾

SPring-8 の蓄積リングの主要なビームパラメーターを表 8.7 に掲げる。SPring-8 キャンパス内での加速器群の配置は基礎編の「はじめに」に載っている。全長 140 m のリニアックで電子は 1 GeV まで加速された後、周長 396 m のシンクロトロンに入射し、8 GeV まで加速される。この電子ビームが周長 1436 m の 8 GeV 蓄積リングに入射する。電子の周回時間は 4.79 μ s である。蓄積電流は 100 mA で、水平方向

表 8.6 Photon-Factory と PF-AR の蓄積リングの主要ビームパラメーター¹⁶⁾

	PF	PF-AR
Energy	2.5 GeV	6.5 GeV
Natural emittance	34.6 nm rad	293 nm rad
Circumference	187 m	377 m
RF frequency	500.1 MHz	508.6 MHz
Bending radius	8.66 m	23.2 m
Energy loss per turn	0.4 MeV	6.66 MeV
Damping time		
Vertical	7.8 ms	2.5 ms
Longitudinal	3.9 ms	1.2 ms
Natural bunch length	10 mm	18.6 mm
Momentum compaction factor	0.00644	0.0129
Natural chromaticity		
Horizontal	-12.9	-14.3
Vertical	-17.3	-13.1
Stored current	450 mA	60 mA
Number of bunches	280	1
Beam lifetime	30-35 hr (at 450 mA)	20-25 hr (at 60 mA)

のエミッタンスは 3.4 nm-rad, 結合定数は 0.2 % というきわめて小さい値が得られている. さらに, 表 8.7 に示すように, 小さなビームサイズとビーム軌道の安定性 ($< \text{数 } \mu\text{m}$) が実現している. 高周波空洞の高周波 (RF) 振動数は $f_{\text{RF}} = 508.58 \text{ MHz}$ で, 電子の周回振動数 $f_{\text{rev}} = 0.2088 \text{ MHz}$ の 2436 倍になっている (ハーモニック数). したがって電子は空間的に 2436 個のバケットに入ることができ, バケット間隔は $1/f_{\text{RF}} = 1.97 \text{ ns}$ である. バンチ長は σ で表わせれば 13 ps, 半値全幅 FWHM で 31 ps (10 mm に相当) である. 多バンチと少数バンチおよびそれらを組み合わせたハイブリッドバンチのモードで運転される (8.1.2 (3) c-4 参照). また, トップアップ運転が実施されている (8.1.2 (3) c-6 参照).

電子は偏向電磁石の極間を半径 $R = 39.3 \text{ m}$ の円弧を描いて走り, 臨界光子エネルギー E_c が 28.9 keV の放射光を発生する. 電子軌道はこの円弧と直線部をつないだものになっており, 挿入光源用には 6 m の直線部が 34 ヶ所あり, さらに 30 m の長直線部が 4 ヶ所設けられている. この長直線部のひとつに長尺の X 線アンジュレーターが設置されている. 挿入光源としては真空封止型のアンジュレーターが多用されており, 標準型の X 線アンジュレーターは永久磁石全長 4.5 m (周期長 32 mm, 周期数 140) で, 長尺のものは永久磁石全長 25 m (周期長 32 mm, 周期数 780) である.

各種のタイプの挿入光源と偏向電磁石部分から得られる放射光のスペクトル分布の例を図 8.19 に示す. 10 keV の X 線の輝度は 4.5 m 標準型アンジュレーターで $2 \times 10^{20} \text{ photons/sec/mm}^2/\text{mrad}^2/0.1\%$ bandwidth, 25 m 長尺アンジュレーターで 9×10^{20} に達する. 利用可能な光子エネルギー領域は広く, もっともよく用いられるエネルギー領域は 10 ~ 30 keV の X 線であるが, 100 keV あるいは 120 keV 付近の硬 X 線までアンジュレーターと偏向電磁石からの放射光でカバーされている. 300 keV 付近の硬 X 線はウィグラーによって得られる. 一方, 0.3 keV 付近までの軟 X 線も特別に設計されたアンジュレーターに

表 8.7 SPring-8 蓄積リングの主要ビームパラメーター ²²⁾

Energy [GeV]	8
Number of buckets	2436
Tunes (ν_x / ν_y)	40.135 / 18.345
Current [mA]:	
single bunch	12
multi bunch	100
Bunch length (σ) [psec]	13
Horizontal emittance [nm-rad]	3.4 *
Vertical emittance [pm-rad]	6.8 *
Coupling [%]	0.2
RF Voltage [MV]	16
Momentum acceptance [%]	± 3 (± 240 MeV)
Beam size [μm]: (σ_x / σ_y)* [μm]	
Long ID section	294 / 10
ID section	301 / 6
BM section	107 / 13
Beam divergence [μrad]: (σ'_x / σ'_y)* [μrad]	
Long ID section	13 / 0.7
ID section	12 / 1.1
BM section	56 / 0.6
Operational chromaticities: (ξ_x / ξ_y)	+2 / +6 **
Lifetime [h] :	
100 mA (multi-bunch)	~200
1 mA (single bunch)	~20
Horizontal dispersion [m]:	
Long ID section	0.103
ID section	0.107
BM section	0.032
Fast orbit stability (0.1 – 200 Hz) [μm]:	
horizontal (rms)	~4
vertical (rms)	~1

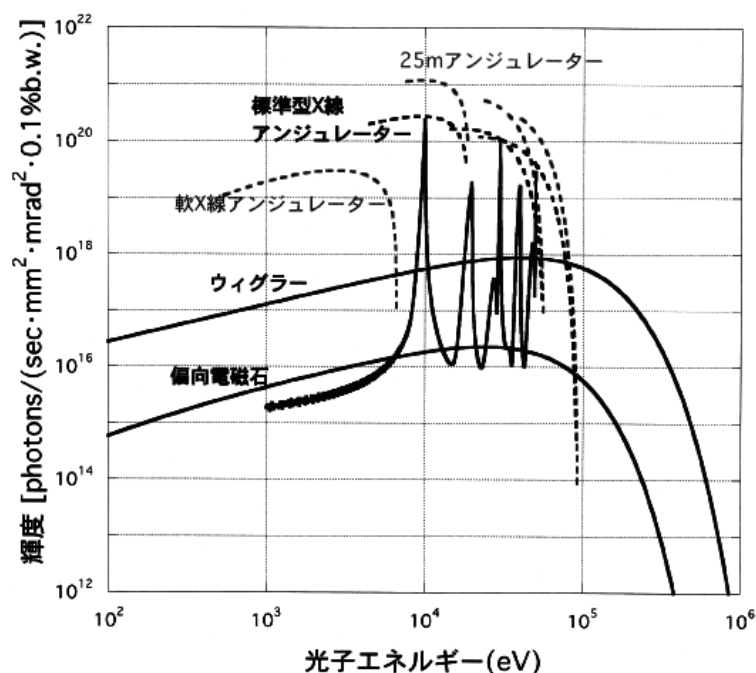
* Assuming 0.2% coupling for "Low Emittance Optics"

** With bunch-by-bunch feedback

よって得られる。赤外線は偏向電磁石部分から取り出される。なお、数 GeV の γ 線が軌道上の電子によるレーザー光の逆コンプトン散乱によって生成され、核物理の実験に用いられている。

アンジュレーターとしては標準型とともに、ヘリカル型、8の字型、短周期長型、テーパー型などがある。またウィグラーとして楕円偏光型が設置されている。設置可能なビームラインの総数は62本で、そのうち挿入光源が38個（6 mの直線部34箇所と30 mの長直線部4箇所に設置）、偏向電磁石の光源が24個（赤外線用の1個を含む）である。ビームラインの実験ハッチは放射光実験棟内で光源から80 mの距離までに設置されているが、特殊な実験目的のために放射光実験棟外にビームラインを延長した実験棟が設けられている。光源から1 kmと200 mのところにある実験棟では、それぞれコヒーレントX線光学とイメージングの研究が展開されている。RI実験棟では放射性同位体やアクチノイド化合物の物性研究が行なわれている。ごく最近、東大が共同利用の放射光アウトステーションとして長直線部に物質科学研究用の軟X線ビームライン（250 eV ~ 2 keV）を設置した。

< メモ：極微小地殻変動の検知ができるほど高感度なリング >

図 8.19 SPring-8 の放射光スペクトル分布 ²³⁾

蓄積リングの電子軌道の周長は加速空洞に加える高周波の波長の整数倍になる。SPring-8 ではその振動数が 0.1 Hz 以内に安定に保たれ、周長の変動でみれば、 $0.3 \mu\text{m}$ ($1436\text{m} \times 0.1 / (508 \times 10^6)$) 以内である。それゆえ月の潮汐力によって生ずる岩盤の収縮のために電子ビームの運動が影響を受け、リングが歪み率 10^{-10} ぐらいの超高感度の歪み計になっているといえる。2004 年の大津波を伴ったスマトラ島沖地震の際、最初に到達した地震波に加えて、さらに地球を一周してきた波によって蓄積リングの電子ビームが振られるのを観測している ²⁴⁾。

8.1.4 究極の蓄積リングへの発展

蓄積リングは世代的に発展してきた (8.1.3 参照)。第 3 世代の蓄積リングよりもエミッタンスを格段に小さくして、光の回折限界と同程度に到達させようとするのが、**究極の蓄積リング** (Ultimate storage ring, USR) とよばれるリングである ²⁵⁾。エミッタンスを小さくすれば、輝度は高くなっていくが、エミッタンスが回折限界 ($\lambda / (4\pi)$) の付近にいくと輝度の向上は鈍り、ほぼ飽和してしまう。この領域で得られる X 線は空間コヒーレンス度 (横方向) は 100 % に近い。このとき第 3 世代のリングに比べて、輝度は 2 ~ 3 桁大きくなる。SPring-8 の大幅改造をめざす SPring-8 II については、SPring-8 の既存の設備をできるだけ生かすという条件のもとで、究極の蓄積リングに近い仕様のものの立案が進められている。電子エネルギーを 6 GeV、蓄積電流を 300 mA を基本としている。SPring-8 蓄積リングのラティスは Double Bend Achromat 型であり (8.1.2 (3) a-5)、偏向電磁石が各セルに 2 個ずつ配置されている。(8.38) で偏向角は $\theta \approx 4^\circ$ ($360^\circ / (2 \times 44)$) であるが、これが小さいほどエミッタンスが小さくなるので、偏向電磁石が各セルに 6 個ずつ配置される 6-Bend Achromat 型が検討され、この場合エミッタンスは 67 pm·rad になる。SPring-8 のエミッタンスは 3.4 nm·rad であるので、1/50 になっている。さらに、長直線部にダンピング・ウィグラーを設置すれば、エミッタンスは半減する。輝度は 10 ~ 数 10 keV の領域では 10^{23} オーダーに達する。

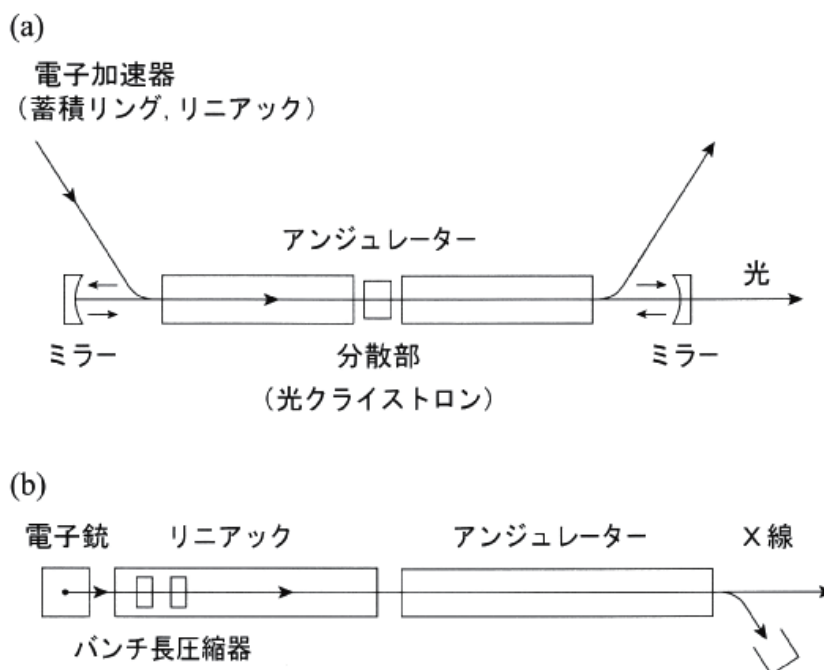


図 8.20 自由電子レーザーの構成 (a) 光共振器利用 (b) SASE 型

8.2 リニアックをベースとする新規放射光光源

放射光光源は、蓄積リングの進展によって高輝度化が図られてきたが、さらに超短パルスやコヒーレンスなどの特性を求める動きが活発になってきた。それにはリニアック（線型加速器）を利用した放射光光源が注目され、最近 X 線自由電子レーザーが実現し、エネルギー回収型リニアックの開発が進んでいる。

8.2.1 X線自由電子レーザー

(1) 自由電子レーザーの原理²⁶⁾

自由電子レーザー（free electron laser, FEL）では相対論的エネルギーで蛇行する電子が電磁波と相互作用することにより電子の運動エネルギーの一部が電磁波に移り、電磁波を増幅、発振させる。通常のレーザーでは電子が原子などのエネルギー準位に束縛された状態で反転分布に基づいてレーザー作用を行なうが、自由電子レーザーはレーザー作用の原理が違って反転分布は必要なく、自由な状態の電子が用いられるので、発振周波数を広く変えられる。自由電子レーザーは 1977 年にスタンフォード大学のメーディ（Madey）らによって波長 $3.4 \mu\text{m}$ の赤外光の発振が初めて観測された²⁷⁾。その後、短波長の自由電子レーザーへと進んでいる。

赤外光や可視光の領域での自由電子レーザーの基本的な構成は、図 8.20(a) のように電子蓄積リング、電子リニアックなどの電子加速器、アンジュレーター（7.2.3 参照）と光共振器から構成される。光共振器は凹面状をした 1 対の全反射ミラーと部分透過ミラーからなる。電子加速器により相対論的エネルギーに加速された電子パルス（パンチを形成している）は、アンジュレーターの周期的磁場中で蛇行して横方向の速度成分を得る。この蛇行する電子から放射された光は 2 つの共振器ミラーの間を往復する。電子パルスと光パルスがある位相条件のもとで重なって進むと、電子ビームがエネルギー変調を受け、さらに光の波長の周期で密度変調して集群化し、パンチ内にマイクロパンチが生ずる。マイクロパンチ内の電子が 1 つに

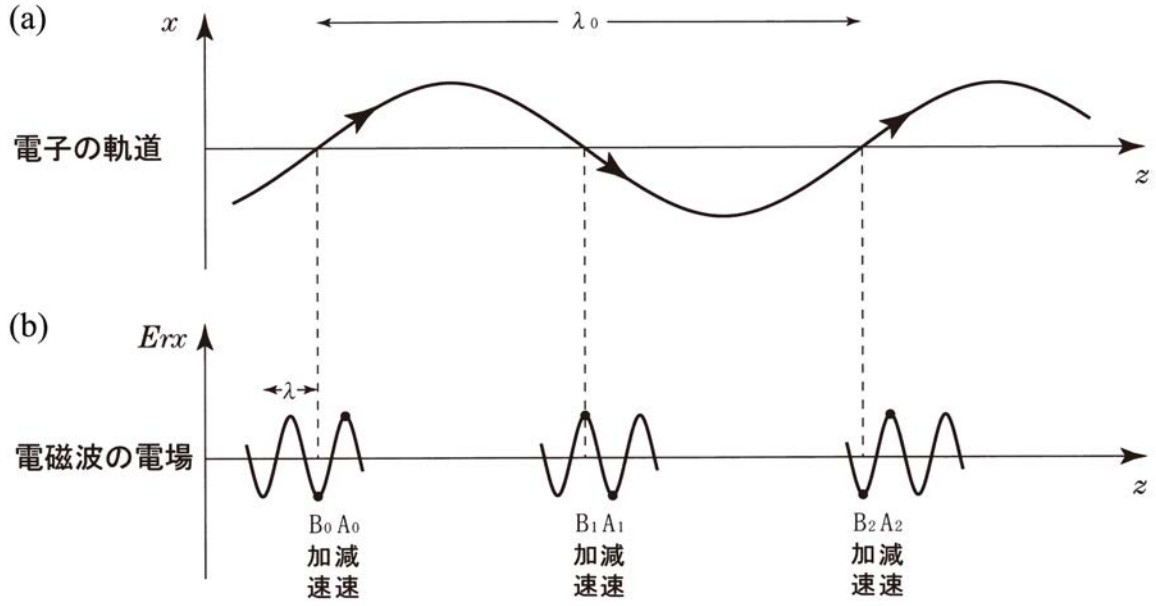


図 8.21 アンジュレーター内での電子と電磁波の共鳴のメカニズム (a) 電子の蛇行運動の軌跡 (b) 電磁波の電場強度とそれによる電子の加速・減速

まとまった形になって放射する光は、方向と位相がそろってコヒーレントになり、大きな強度をもつ。この増幅のくり返しにより発振を起こす。

(共鳴条件)

相対論的領域において電子の運動量の単位時間あたりの変化 $d\mathbf{p}/dt$ は電子が作用を受ける力 $\mathbf{F}$ に等しい。また運動エネルギーの単位時間あたりの変化 $d\varepsilon/dt$ は単位時間あたりに力のする仕事 $\mathbf{F} \cdot \mathbf{v}$ に等しい。すなわち、電子の運動方程式は

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} = \mathbf{F} \quad , \quad \frac{d\varepsilon}{dt} = \mathbf{F} \cdot \mathbf{v} \quad (8.41)$$

と表わされる。

アンジュレーターの中心軸を z 軸に、その磁場 $\mathbf{B}_0$ の方向を y 軸にとる。電子は z 軸に沿い $x-z$ 面内で蛇行するとする。放射光あるいは外部から導入するシード光を想定して、 z 方向に伝播する電磁波 (光) をそれに加える。電磁波の電場ベクトルと磁場ベクトルを $\mathbf{E}_r$ と $\mathbf{B}_r$ とし、 x 軸方向に直線偏光しているとす。このとき電子に作用するローレンツ力は

$$\mathbf{F} = -e \{ \mathbf{E}_r + \mathbf{v} \times (\mathbf{B}_0 + \mathbf{B}_r) \} \quad (8.42)$$

であるから、つぎの式が得られる。

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = -e \mathbf{E}_r \cdot \mathbf{v} \quad (8.43)$$

アンジュレーター内で蛇行する電子が電磁波によって加速あるいは減速されるメカニズムを図 8.21 に示す。いま、電子の軌道と電磁波の電場が点 A_0 , B_0 において図のような関係にあるとする。電子のエネルギー変化 $-e\mathbf{E}_r \cdot \mathbf{v}$ は点 A_0 で $E_{rx} > 0$, $v_x > 0$ から負、点 B_0 で $E_{rx} < 0$, $v_x > 0$ から正、したがって電子はそれぞれの位置で減速、加速される。電子を電場で加速・減速するには、電子の進行方向と電場の方向が平行である必要があるが、いまの場合のように光が横波で E_r が x 軸に平行であることから、電子を蛇行させて横方向の速度成分 v_x をもつようにすればよいことが分かる。つぎに、電磁波は蛇行する電子を追

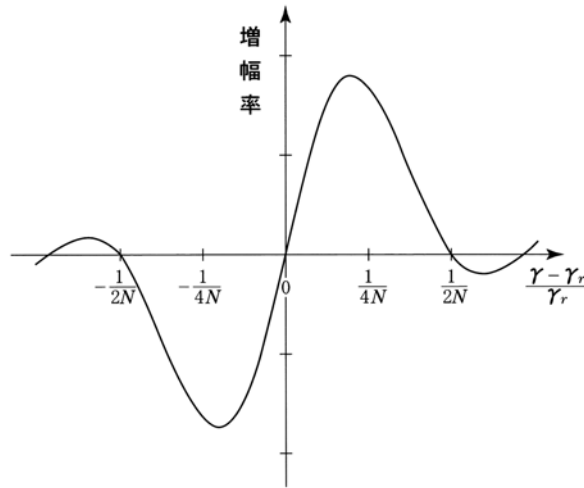


図 8.22 増幅率の電子エネルギーに対する依存性

い越しながら進むが、電子がアンジュレーター磁場の半周期長 ($\lambda_0/2$) だけ進んで、電磁波に対して半波長 ($\lambda/2$) だけ遅れる場合を考える。このとき A_0 の電子は A_1 に、 B_0 の電子は B_1 にくる。 $-e\mathbf{E}_r \cdot \mathbf{v}$ は A_1 でも負、 B_1 でも正、したがって電子はそれぞれの位置で再び減速、加速される。さらに電子が磁場の1周期長 (λ_0) だけ進んで、電磁波に対して1波長 (λ) だけ遅れても同様に A_2 と B_2 において減速、加速が続く。このようにある地点で減速された電子はその後も減速され続け、ある地点で加速された電子はその後も加速され続けることになり、電子ビームは電磁波の波長の周期でエネルギー変調を受ける。この電子ビームがアンジュレーター中を進むうちに、エネルギーの高い電子は蛇行のうねりが小さく短い行路を早く進み、エネルギーの低い電子は大きくうねり長い行路を遅く進むようになる。その結果、電磁波の波長と同じ周期をもつ密度変調へと変換する。このような電子バンチ中の電子の集群現象をマイクロバンチングという。

電子の軸方向の平均速度を $\bar{v}_z$ とすると、アンジュレーターの半周期長を電子が走るのに要する時間は $\lambda_0/2\bar{v}_z$ であるから上述の共鳴条件は

$$(c - \bar{v}_z) \frac{\lambda_0}{2\bar{v}_z} = \frac{\lambda}{2} \quad (8.44)$$

であり、(7.51) を用いて

$$\lambda = \frac{\lambda_0}{2\gamma^2} \left(1 + \frac{K^2}{2} \right) \quad (8.45)$$

となる。この式に示されているように自由電子レーザーの共鳴波長 λ は電子ビームのエネルギー γ あるいはアンジュレーターの磁場の強さ (K に比例) によって連続的に変えることができる。この共鳴条件を満たす入射電子エネルギー γ を共鳴エネルギー γ_r とよぶ。

(増幅・発振)

電子エネルギーの初期値が共鳴エネルギーに等しいときは、バンチングはするけれども、(8.43) の $d\varepsilon/dt$ が正、負の電子が同数で、全体として電子と電磁波の間のエネルギーのやりとりはゼロである。電子エネルギーの初期値を共鳴エネルギーより少し大きくとると、全体として電子エネルギーは減少する。この減少分が電磁波に受け渡される。マイクロバンチ化した電子から放出される光はコヒーレントに強め合って増幅されていく。電子エネルギー γ の共鳴エネルギー γ_r からの相対的なずれ $(\gamma - \gamma_r)/\gamma_r$ によって増幅率が変化する様子を表わしたのが図 8.22 で、 γ が γ_r より少し大きいときには誘導放出が生じ、共鳴の半値幅は約 $1/4N$ である (N : アンジュレーターの磁石の周期数)。その光をさらに光共振器により往復させ

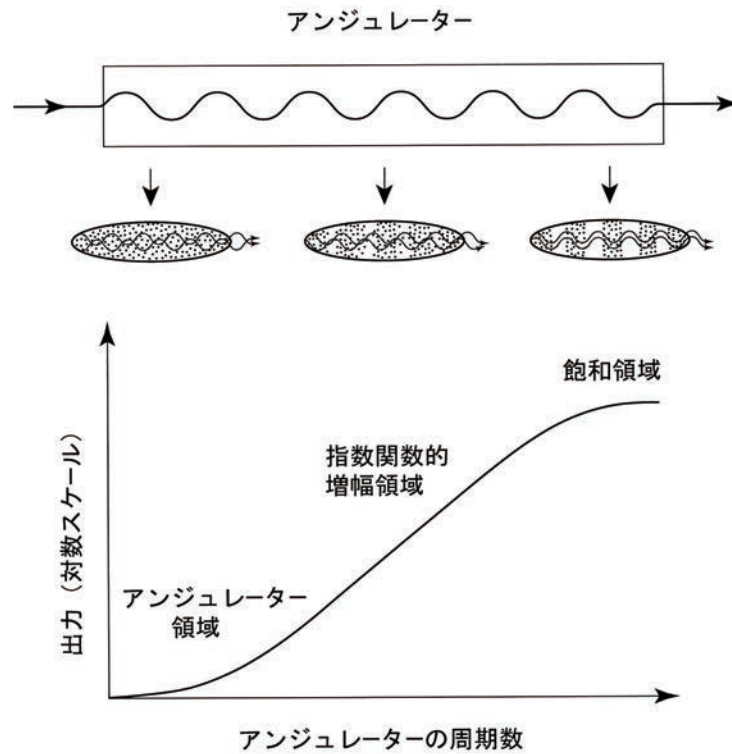


図 8.23 アンジュレーターにおける SASE パワーの増大

ることでレーザー発振が得られる。 γ が γ_r より少し小さいときには誘導吸収が生じる。

加速器が蓄積リングの場合は、光クライストロン (optical klystron) を用いるのが一般的である (図 8.20(a))。これはアンジュレーターを分割し、その中央部分に磁場の周期長を長くしたエネルギー分散域を設けたものである。分散部においてエネルギーの小さい電子が軸から遠回りするので効果的に密度変調をもたらし、パンチングが促進され、ゲインが増大する。

(2) SASE 型の X 線自由電子レーザー²⁸⁾

ミラーが機能しない、波長が真空紫外域の 50 nm ぐらいから軟 X 線、X 線領域では光共振器を用いることができないので、アンジュレーターを長くして 1 回の通過だけで発振させる方式が採られる。この方式はアンジュレーターのはじめの部分で自然放射されるノイズ光を種とし、1 回の通過だけで生ずる自己増幅型自然 (自発) 放射 (Self-Amplified Spontaneous Emission, **SASE**: サセとよばれる) が利用される。この方式により第 3 世代放射光に比べてピーク輝度が 10^{10} 倍ぐらいも極端に高いコヒーレントな X 線が得られる。

SASE 型の X 線自由電子レーザー (X-ray Free-electron Laser, XFEL) では、リニアックを用いるので、はじめにリニアックの特徴について簡単にふれる。リニアックの構造は 8.1.2 (1) で述べたが、それにより得られる電子ビームは円い形状で、エミッタンスをごく小さくできる。電子は加速されると軌道方向の運動量 p が増加し、それに対する横方向の運動量 Δp_x の比に比例するエミッタンスは $\varepsilon \sim \Delta x \cdot \Delta p_x / p \propto 1/p \propto 1/(\gamma v)$ となって、小さくなる。エミッタンスは

$$\varepsilon = \varepsilon_n / (\beta \gamma) \quad (8.46)$$

と表わされ、エミッタンスからエネルギー依存性を除いた部分 ε_n は規格化エミッタンスとよばれる保存量である。したがって、入射器 (電子銃) の規格化エミッタンスが小さいことが肝要である。もちろん電流値

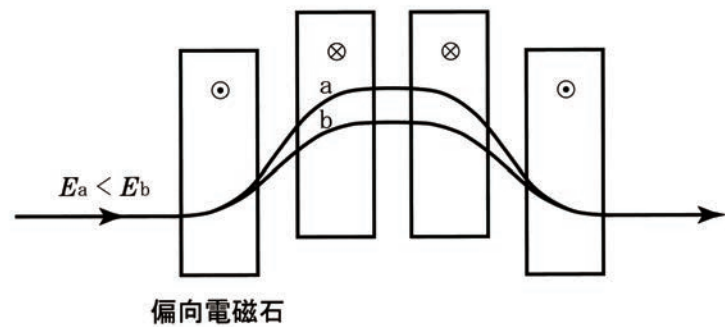


図 8.24 パンチ長圧縮のためのシケインの概念図

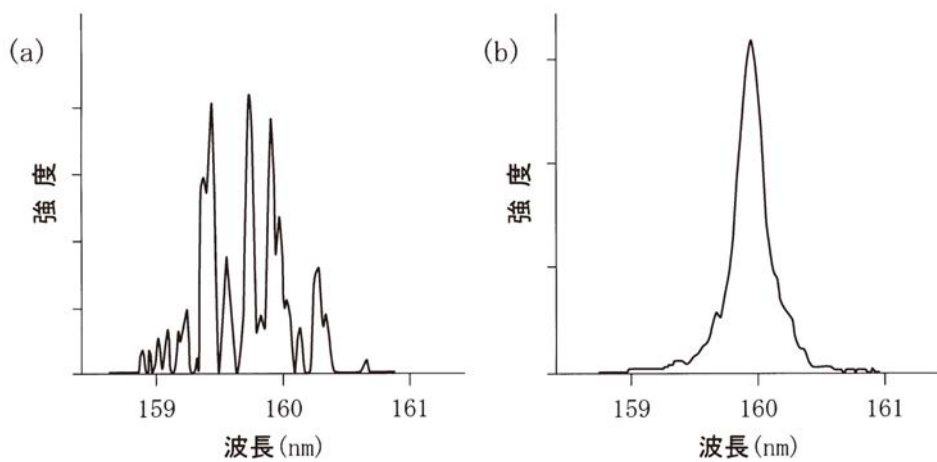


図 8.25 XFEL/SPring-8 のプロトタイプ機 (EUV FEL) で観測されたレーザー光のスペクトル分布 (a) SASE 型 (b) シード型 (a) の強度スケールは (b) のその 1/10 である。

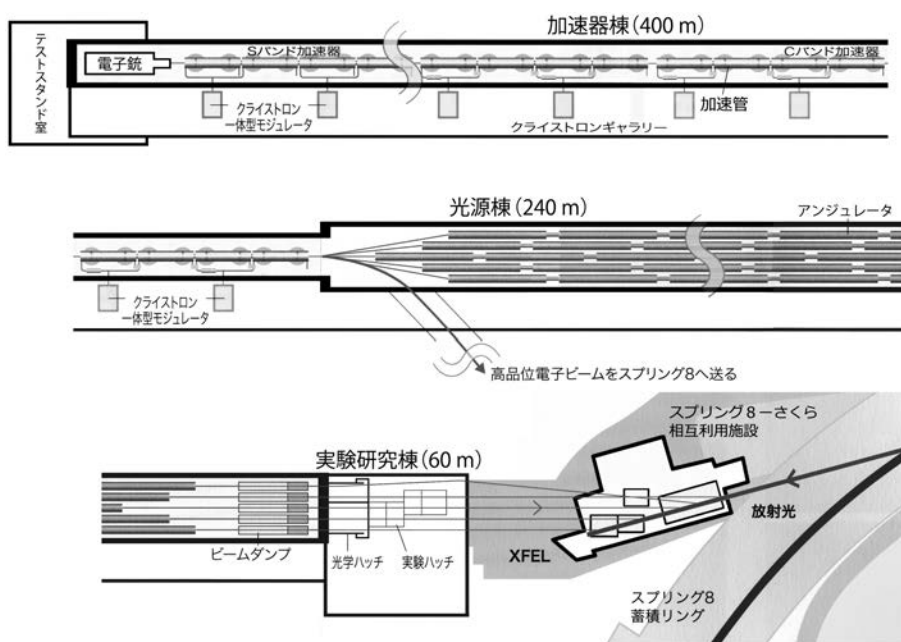
が大きいことも必要である。

X線自由電子レーザーの装置は、図 8.20(b) のように低エミッタンス、高電流のリニアックと長尺のアンジュレーターから構成される。図 8.23 はアンジュレーター内での光の増幅を模式的に示している。アンジュレーターの入り口付近で放射された光が種として働き、はじめ電子はパンチの中ではほぼ一様に分布しているが、光との相互作用で次第に光の波長を周期とするマイクロパンチを形成していく。マイクロパンチからコヒーレントな光が放出される。これがさらにマイクロパンチングを促進し、光が増幅されていき、発振する。

加速中に電子ビームのパンチ長を短くして、パンチの時間的圧縮をはかるのに、パンチ長圧縮器（バンチャー (buncher)）を利用する。これは図 8.24 のように偏向電磁石を配列した軌道（シケイン (chicane) とよばれる）をもち、エネルギーによって異なった軌道をとる。加速管中であらかじめパンチのエネルギー幅を与えて増大させてから、シケイン軌道を通すと、圧縮できる (図 8.20(b))。SASE 型で得られる X 線パルスは、電子パンチの波長や位相の異なるいくつかの波束からなり、時間分布やスペクトル分布のプロファイルはひとつのピークではなく、多数のスパイクが含まれる。これがパルス毎に変わり、強度もばらつく。

（シード光利用による SASE 光の高品質化）³⁾

SASE 型のレーザー光では、空間コヒーレンスはすぐれているが、時間コヒーレンスが不十分であるという点は、外部から位相のそろったシード光（種光）を注入することにより克服できる。XFEL/SPring-8

図 8.26 SACLA の平面図³⁰⁾

のプロトタイプ機 (EUV FEL) での例を示すと、外部からのシード光としてチタンサファイアレーザー光（波長 800 nm）とキセノンガスの相互作用により生ずる第 5 次高調波（波長 160 nm の深紫外線）を用い、アンジュレーターに電子ビームとともに入射した。電子ビームにシード光の位相が刷り込まれ、その位相に対応した密度変調ができ、波長 160 nm の光の発振が観測された。図 8.25 のように SASE-FEL のスパイク状の多重ピークが、シード型にすると、きれいなシングルピークになる。また、第 13 次高調波（波長 61 nm の極紫外線）でもシーディングの観測をしている^{2, 29)}。

（3）X線自由電子レーザーの実現 — SACLA

外国では、米国スタンフォード大学線型加速器研究センター (SLAC) の **LCLS** (Linac Coherent Light Source) が既存の素粒子実験用の常伝導リニアックの全長 4 km のうち後部 2 km を利用して、14.3 GeV で 0.15 nm X線の増幅・飽和の観測に 2009 年 4 月に世界ではじめて成功し、利用研究が始まった。もう 1 つのドイツ電子シンクロトロン研究所 (DESY) では、**European XFEL** (ヨーロッパ 12 国参加) が全長 3.3 km, 10 ~ 20 GeV で、0.085 nm の X線を 2014 年に得る計画である。この計画はリニアコライダー開発計画の流れに沿ったもので、超伝導リニアックを用いており、高繰り返し運転ができる特徴をもっている。なお、2000 年にプロトタイプ機 (FLASH) で、波長 109 nm の発振に成功している。

国内では、理化学研究所が高輝度光科学研究センターと協力して SPring-8 のサイトに **XFEL / SPring-8**, 愛称 さくら (**SACLA**, SPring-8 Angstrom Compact Free Electron Laser) の建設を進めた³¹⁾。その全体の平面図を図 8.26 に示す。

SACLA は電子エネルギー 8 GeV, 全長 710 m である。CeB₆ 単結晶を熱カソードとし 500 keV の高電圧を与える熱電子銃を用い、低エミッタンスの電子ビームを得る。リニアックの加速管には C バンド (5.7 GHz) の周波数を採用し、最大 40 MV/m の高加速勾配をもたせて、従来の S バンドの 2 倍の周波数で、加速の効率を 2 倍、全長を半分になっている。加速電子ビームは電磁石で 5 本のビームラインに振り分け、将来的に独立に 5 つの実験ができるようになっている。1 本目は 5 m のアンジュレーター 18 台で X 線レーザーを発生させる。アンジュレーターでは、磁場周期長を 18 mm と、標準タイプより小さくし、全長を短縮している。このように下記の外国の計画に比べて全体をコンパクトな設計にして、建設費を抑え

表 8.8 SACLA の X 線レーザーと電子ビームのパラメーター³²⁾

X-ray	
Wavelength (Å)	~0.6
Peak Power (GW)	10
Pulse Length (fs)	200~30
Photons per pulse	2×10^{11}
Pulse Energy (mJ)	0.1~0.5
Bandwidth	10^{-3}
Peak brilliance (ph/s/mm ² /mrad ² /0.1% BW)	1×10^{33}
Coherence (transverse)	2D coherent
(longitudinal)	Multimode
Electron Beam	
Energy (GeV)	~8
Charge (nC)	0.2~0.3
Peak current (kA)	~3
Pulse width (fs)	30~70
Normalized Emittance (π mm mrad)	1.4 in x , 1.7 in y
Repetition rate (Hz)	~60 (Maximum)

ている。SASE 型の X 線レーザーは 2011 年 6 月に世界最短波長 1.24 Å の X 線レーザーの発振に成功した^{3, 32, 33)}。ほどなく 0.63 Å のレーザー発振も確認している。目標となる X 線レーザーと電子ビームパラメーターを表 8.8 に示す。SACLA のアンジュレーターのギャップ（磁極間隔）を変えることにより発振波長を変更することができる。今後はシード型によりパルス幅を 1 桁短縮し、ピーク輝度を 2 桁向上させることをめざしている。

XFEL の実証機として先行して建設されたプロトタイプ機の極紫外線自由電子レーザー (**EUV FEL**) の加速器は、電子エネルギーが 250 MeV（実機の 1/32）のリニアックと周期長 15 mm の短周期真空封止アンジュレーターからなっている。51 ~ 61 nm の極紫外線を発振させており、極紫外線領域の得がたい光源として利用されている。前述のようにシード型にも成功している。このシード光よりもさらに高次の高調波で 10 nm ぐらいの光を利用し、また FEL の高次光も用いるなどで、X 線領域までもってこることが検討されている。これが実現すれば、X 線レーザーの高品質化とともに、将来的にレーザー発振に必要なアンジュレーターの長さを短縮できるというメリットもある。

XFEL 光源から得られる放射光には従来の放射光にない高ピーク輝度、超短パルス、高コヒーレンス（高光子縮重度）の特長がある。第 3 世代放射源に比べてピーク輝度が 10^{10} 倍も極端に高いコヒーレントな X 線が得られる。これにより反応過程、非平衡系・過渡現象などを追跡する超短時間分解実験や、単分子観察をめざすコヒーレント X 線散乱顕微鏡、X 線量子光学などのコヒーレンスの関わる実験が発展し、さらに強光子場科学など未踏の研究分野が開拓されると期待されている。

8.2.2 エネルギー回収型 リニアック

エネルギー回収型リニアック (Energy-Recovery Linac, **ERL**) は、エネルギー回収のできるように超伝導リニアックがリング状の周回部と組合わされた加速器である。

リニアックのエミッタンス ε は (8.46) のように表わされ、高性能のフォトカソード RF 電子銃を用いると、入射器（電子銃）の規格化エミッタンスが小さく、パルス幅の狭い電子線が得やすい。しかも光源の形状が蓄積リングではごく扁平な楕円であるのに対して、リニアックでは真円に近くできるので、 x, y 両方向ともに回折限界に近いエミッタンスが得られる。さらに電子のパルス幅として 1 ps 以下を実現でき、100 fs の領域の超短電子パルスの生成も可能である。これにより高ピーク輝度・超短パルスの放射光を発生させる。

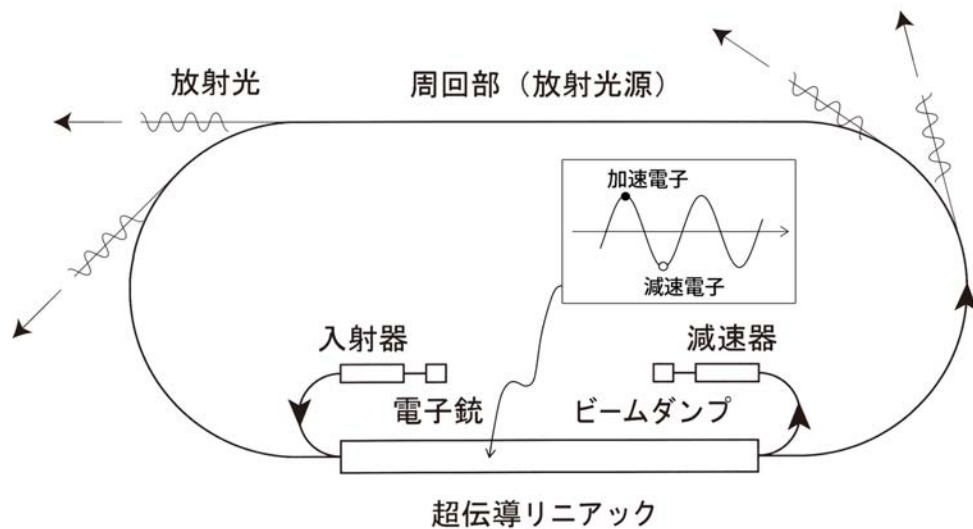


図 8.27 エネルギー回収型リニアックの基本構成

ERL の基本構成の概念図を図 8.27 に示す。電子銃で生成された電子は入射加速器で予備加速された後、超伝導リニアックに入射する。RF エネルギーを得て加速され、高エネルギーになった電子ビームが周回部に導かれる。周回部には蓄積リングと同様に、偏向電磁石とともにアンジュレーターやウィグラーが設置され、放射光が発生する。電子は周回部を出て、再びリニアックに戻す。その電子バンチはタイミングをとって加速時と 180° ずれた減速位相に乗るようにして減速させる。リニアックを出てから、さらに減速器で十分に減速した後、ビームダンプに捨てる。このように電子は周回部を 1 回だけ通り、リニアック内には減速ビームと後続の加速ビームが同時に存在することになる。減速位相に乗った電子のエネルギーは RF エネルギーとして加速空洞に回収され、後続の電子の加速に再利用されるので、RF 源の消費電力は大幅に軽減される。実際には超伝導リニアックの冷却に電力が別途必要である。ERL は基本的に連続 (CW) 運転される。

さらに放射光の時間的コヒーレンスを得るために、ERL に対して共振器を組み込み、XFEL として動作させようという提案もある³⁴⁾。共振器の垂直入反射用結晶は低原子番号の原子からなる完全結晶で、デバイ温度の高いものが必要である。サファイア ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) 結晶の場合、(0 0 0 30) 反射 (14.3 keV)、厚さ 0.2 mm と 0.07 mm として試算すると、機能することが示されている。共振器の間隔は 100 m 程度で、収束性をもたせるために、共振器内に複合屈折レンズ 2 個が配置される。共振器のセッティングには超精密な制御が必要である。

(エネルギー回収型リニアックの実現に向けて)

放射光光源用の ERL の開発が、低エミッタンスのフォトカソード RF 電子銃 (高輝度大電流電子銃)、超伝導空洞などの要素技術の研究を中心に Cornell 大学をはじめ、世界各国で進められている。

KEK では 1983 年以来、長期間共用されている PF リングの後継加速器としての ERL の建設をめざしている^{35, 36)}。まず実証機としてコンパクト ERL (cERL, 電子エネルギー: 35~245 MeV) の建設を進めている。

KEK の ERL の仕様は、当初電子エネルギーが 5 GeV で、エミッタンスが縦・横方向とも 10 pm·rad になるように計画された。これにより周回部に設置される放射光用アンジュレーターからの 1 次光の 10 keV X 線が回折限界になる。最近、ERL の建設計画では、建設費の節減などのため電子エネルギーが 5 GeV か

ら 3 GeV に変更された。この変更で、エミッタンスは 5/3 倍の約 17 pm·rad になる。それでもアンジュレーター光は X 線領域で 10^{22} オーダーの平均輝度が確保でき、さらにアンジュレーターなどの技術改良であと 1 桁の向上が期待できる。なお、VUV-軟 X 線領域では 3 GeV への変更で極めて高輝度な光源になる。

第 3 世代光源と比較して、輝度で約 2 ～ 3 桁の増大、パルス幅で約 2 ～ 3 桁の短パルス化が図られる。これにより軟 X 線・X 線領域で回折限界光、サブピコ秒の超短パルス光が利用可能になる。SASE-FEL との違いは、くり返し周波数とピーク輝度である。くり返し周波数は、SASE-FEL で 100 Hz 程度であるのに対して、ERL では 1.3 GHz で蓄積リングの場合の 500 MHz ぐらいと同程度で連続光に近いといえる。ピーク輝度は基本的にパルス光源である SASE-FEL で 10^{33} に達し、1 ショットでクーロン爆発（分子が電子をはぎとられ、多価イオン化してクーロン反発により壊れる）が生ずるのに対して、ERL では非破壊的にくり返し実験が行なわれる。これから得られる放射光は高平均輝度、超短パルスの特長をもち、コヒーレンスもかなり高い。さらに、その先にダイヤモンド結晶などを用いた共振器型 XFEL の計画（XFEL-0 計画とよばれる）がある。技術的に難度が高いが、実現すれば、空間と時間で完全にコヒーレントな X 線が得られる。

8.3 放射光光源全体の将来像

8.3.1 放射光光源性能の到達目標

上述のように、光源開発は当初、平均輝度の向上が主目標であったが、最近は新しい研究領域の開拓をめざして、さらにつぎのような到達目標が加わっている³⁷⁾。

(1) 回折限界

微小サイズの光源が x, y 面内にあり、光が z 軸方向を中心に狭い発散角で進むとする。その発散角は $x' = dx/dz, y' = dy/dz$ である。ガウス型の強度分布をもつとすれば、微小なサイズ $\Delta x, \Delta y$ と狭い角度広がり $\Delta x', \Delta y'$ は rms 値 (σ) で表わされる。 x と x', y と y' の間にはフーリエ変換の関係があるので、

$$\Delta x \Delta x' \geq \frac{\lambda}{4\pi}, \quad \Delta y \Delta y' \geq \frac{\lambda}{4\pi} \quad (8.47)$$

が成り立ち、等号の場合が**回折限界** (diffraction limit) を与える。すなわち、これは、あるサイズの光源があるとき、発散角は回折効果によりある限界以下にはならないことを示している。すなわち、光のもつ固有のエミッタンスのために、電子ビームのエミッタンスがそれより小さくなくても輝度は向上しない。この回折限界まで達したときが**空間的にコヒーレント**な状態である。4 次元位相空間 (x, x', y, y') における光源の体積 V_4 は

$$V_4 = (2\pi)^2 \Delta x \Delta x' \Delta y \Delta y' \geq \left(\frac{\lambda}{2}\right)^2 \quad (8.48)$$

であり、最小の体積 $V_{4,min}$ は $(\lambda/2)^2$ である。

(8.47) は $\Delta x' = \Delta k_x/k, \Delta y' = \Delta k_y/k$ を用いて

$$\Delta x \Delta k_x \geq \frac{1}{2}, \quad \Delta y \Delta k_y \geq \frac{1}{2} \quad (8.49)$$

となる。さらに両辺に $\hbar$ をかけて書き換えれば

$$\Delta x \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2}, \quad \Delta y \Delta p_y \geq \frac{\hbar}{2} \quad (8.50)$$

となり、位置と運動量の不確定性関係に対応している。

(2) フーリエ変換限界

光源は準単色光とし、(1)と同様にガウス型の強度分布をもつとすれば、狭いバンド幅 ($\Delta\omega$) と短いパルス幅 Δt は rms 値 (σ) で表わされる。 t と ω の間にはフーリエ変換の関係があり、

$$\Delta t \frac{\Delta\omega}{\omega} \geq \frac{\lambda}{4\pi c} \quad (8.51)$$

が成り立ち、等号の場合が**フーリエ変換限界** (Fourier transform limit) を与える。このフーリエ変換限界に達したときが**時間的にコヒーレント**な状態である。6次元位相空間 $(x, x', y, y', t, \omega)$ における光源の体積 V_6 は

$$V_6 = (2\pi)^3 \Delta x \Delta x' \Delta y \Delta y' \Delta t \Delta\omega / \omega \geq \frac{1}{c} \left(\frac{\lambda}{2} \right)^3 \quad (8.52)$$

であり、最小の体積 $V_{6,min}$ は $(\lambda/2)^3/c$ である。

(8.51) は書き換えると

$$\Delta t \Delta\omega \geq \frac{1}{2} \quad (8.53)$$

となる。さらに両辺に $\hbar$ をかけて書き換えれば

$$\Delta t \Delta E \geq \frac{\hbar}{2} \quad (8.54)$$

となり、時間とエネルギーの不確定性関係に対応する。

(8.53) はまた $\Delta z = c\Delta t$, $\Delta\omega = c\Delta k \approx c\Delta k_z$ の関係を用いると

$$\Delta z \Delta k_z \geq \frac{1}{2} \quad (8.55)$$

とも表わされる。

(3) ピーク輝度と光子縮重度

放射光の輝度 (ブリリアンス) $\mathcal{B}$ は (8.9) に与えられているとおり

$$\mathcal{B} = \frac{\mathcal{F}}{(2\pi)^2 \Delta x \Delta x' \Delta y \Delta y'} \quad (8.56)$$

である。ここでは、 Σ_x などを Δx などで表示している。輝度 $\mathcal{B}$ は4次元位相空間の体積 V_4 中の光束 $\mathcal{F}$ を表わしている。これは時間で平均したものであるので、とくに**平均輝度**とよぶことにする。最小の体積 $V_{4,min}$ に含まれるコヒーレントな光束 $\mathcal{F}_c$ はつぎのようになる。

$$\mathcal{F}_c = V_{4,min} \mathcal{B} = \left(\frac{\lambda}{2} \right)^2 \mathcal{B} \quad (8.57)$$

$\mathcal{F}_c$ と $\mathcal{F}$ の比は**コヒーレント比** (coherent fraction) とよばれる。空間コヒーレンスが高いほど 1 に近くなる。

一方、このようなふつうに用いられる平均輝度に対して、ピークに注目した場合の輝度は**ピーク輝度**とよばれ、つぎのように与えられる。ピーク輝度 $\hat{\mathcal{B}}$ は6次元位相空間の体積 V_6 中の光子数 N を表わしている。回折限界とフーリエ限界をともに満たす最小の体積 $V_{6,min}$ に見出される光子数は**光子縮重度** (photon degeneracy) とよばれる。これを δ とおけば、(8.59) から

$$\delta = V_{6,min} \hat{\mathcal{B}} = \frac{1}{c} \left(\frac{\lambda}{2} \right)^3 \hat{\mathcal{B}} \quad (8.58)$$

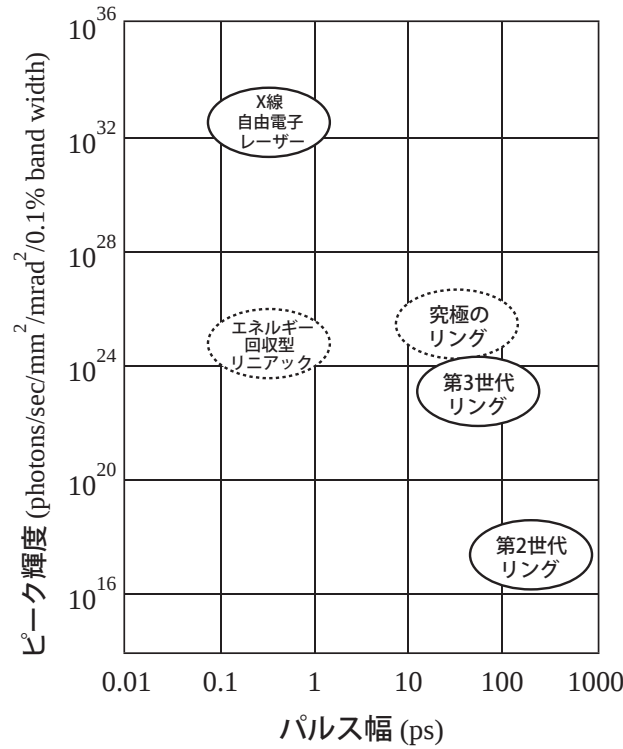


図 8.28 各種放射光光源で得られるピーク輝度とパルス幅（それぞれ示されている範囲はおおよその目安である。）

と表わされる。

これらの指標を用いて加速器利用の各種X線光源の特性をしてみる。回折限界には、水平方向と垂直方向があるが、第3世代蓄積リングでは波長の比較的長いX線に対して垂直方向の回折限界が達成される場合があり、SPring-8などはそこまで達している。水平方向の回折限界は、自由電子レーザー（FEL）光源で達成されているが、究極の蓄積リングで達成がめざされるとともに、これから実現が期待されているエネルギー回収型（ERL）光源でも達成できる。フーリエ変換限界に近づくには超短電子パルスが必要である。それには蓄積リングは全く及ばず、**超短パルス**のX線が利用できるリニアックが適している。フーリエ変換限界には、ERL光源でかなり近づき、FELではじめて達成される。光子縮重度は、蓄積リングでは $\delta \ll 1$ であるが、FELでは $\delta \gg 1$ に達する。

図 8.28 は第2世代、第3世代と究極の蓄積リングとともに FEL 光源と ERL 光源について、X線のピーク輝度とパルス幅を示している³⁸⁾。FEL 光源のピーク輝度は第3世代リングのそれに比べて10桁近く、格段に高い。なお、平均輝度でも数桁上回る場合もある。FEL 光源のパルス幅は、リング光源での30～100 ps に比べて100 fs ぐらいと極端に短い。FEL 光源の繰り返し数は100 Hz 程度であり、リング光源が高繰り返し数のパルス光で、擬似連続光であるのと対照的である。

8.3.2 各種放射光光源の発展の状況

放射光用加速器の発展の状況を概観する。図 8.29 は平均輝度の向上とコヒーレンスの向上を軸として加速器の位置づけを表わしている。

$$\hat{B} = \frac{N}{(2\pi)^3 \Delta x \Delta y \Delta x' \Delta y' \Delta t \Delta w / w} \quad (8.59)$$

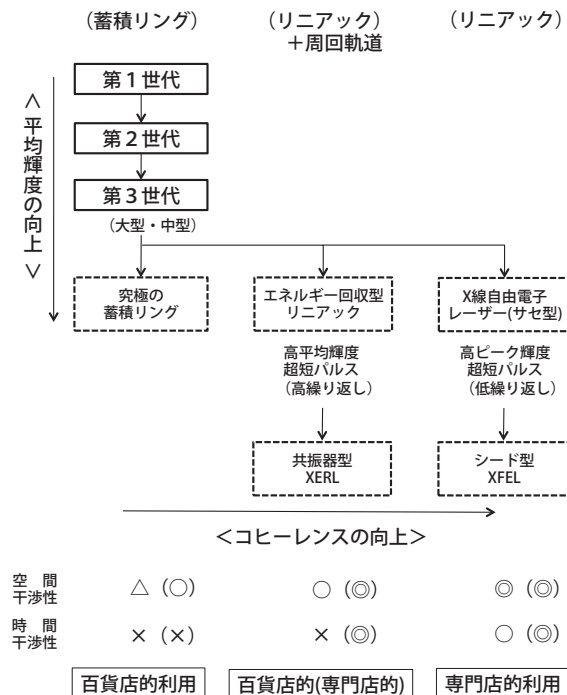


図 8.29 放射光用加速器の発展 破線で囲まれた光源は、まだ実現していない。干渉性について、かっこ内はまだ実現していない光源のもの。

放射光光源はこれまで長期にわたり、平均輝度の向上が追求されてきた。電子蓄積リングは第1世代、第2世代と進み、第3世代では大型リングの ESRF, APS, SPring-8 が先陣を切り、中型リングの Swiss LS, SOLEIL, DIAMOND LS などをはじめ世界各国が参入している。大型リングの中型との際立った違いは、高エネルギーX線が利用できることである。第3世代大型リングは建設後すでに10数年経過しているので、リングとそのビームラインの大幅な高度化・改修計画の取り組みが始まっている。このような状況の中でリングの仕様を極限まで追求した究極の蓄積リング (USR, 8.1.4 参照) 計画の立案が進められている。第3世代は低エミッタンスのリングであるが、究極のリングは極低エミッタンスの仕様であって、第3世代よりも2～3桁輝度が向上し、高い空間的コヒーレンスが得られる。SPring-8 II もその1つである。将来的に KEK の高エネルギー物理のためのスーパー KEKB を放射光に利用する可能性は検討に値する。

一方、リニアックをベースとする光源として世界的にX線自由電子レーザーの建設が進められ、利用研究が始まっている。これによりコヒーレンスや超短パルスを生かす実験が新たに開拓される。XFEL はピーク輝度が際立っていることに特長があるので、従来の平均輝度に着目した世代とは別のカテゴリーになる。SPring-8 キャンパスに XFEL が最近実現したが、第3世代リングと XFEL が併設される例は他になく、両方からの放射光をポンプ・プローブ法などで組み合わせて利用したり、XFEL のリニアックからの電子ビームをリングに導き、独特の特性をもつ放射光を得るという計画もある。

またリニアックをベースとする光源である ERL の実現へ向けた技術開発も KEK などで行われている。ERL は平均輝度が第3世代よりもさらに向上し、超短パルスが得られる。さらに共振器を組み込んで XFEL の動作をさせようという提案もある。

これまでの円形加速器の放射光光源は高平均輝度と多くのビームラインという特長により、いわば百貨店的に広範な研究課題に利用されるのに対して、XFELは専門店的に特化した研究課題に利用されることになり、両者は相補的な役割をもつ。ERLが実現すれば、百貨店的な利用とともに、専門店的な利用も可能になる。このように将来的には、放射光光源として回折限界に達する究極の蓄積リングと、フーリエ変換限界へも達するX線自由電子レーザーと相補的な役割をめざすエネルギー回収型リニアックの3種類が並び立つ状態が強く望まれる。それぞれの光源の特徴を生かした多彩な実験が展開され、放射光科学は一層広い研究分野をカバーするようになる。

別の観点から放射光科学の発展をみれば、VUVを中心とした中・小型リングのグレードアップに十分意を用いる必要がある。中・小型リングがカバーする波長域の放射光は、学術利用で独自の研究を展開するとともに、産業利用・地域連携に大いに役立ち、放射光科学に貢献している。

なお、光源のグレードアップとともに、それが十分に生かされるように、光学系、検出系を含む測定システムも性能を向上させる努力が必要である。

参考文献

- 1) 加藤政博, 原徹, 保坂将人: 放射光 (2007) 266.
- 2) 富樫格, 矢橋牧名, 田中隆次 他: 放射光 (2011) 312.
- 3) 放射光ニュース: 放射光 (2011) 210.
- 4) 山本 樹: 放射光 (2004) 228.
- 5) 1989 年 10 月. 加藤政博: 日本放射光学会第二回講習会予稿集 p.1.
- 6) 中村典雄 (分担執筆): 『シンクロトロン放射光の基礎』, 大柳宏之編, 丸善 (1996).
- 7) S. Sato *et al.*: Particle Accelerators **7** (1976) 163. T. Miyahara, H. Kitamura.
- 8) 原田健太郎, 宮島 司: 放射光 (2003) 245.
- 9) 原 雅弘: 私信.
- 10) T. Aoki *et al.*: J. Synchrotron Rad. **13** (2006) 378. H. Tanaka, M. Adachi.
- 11) 後藤俊治: 加速器 (2010) 250.
- 12) 石川哲也: 放射光 (1996) 413.
- 13) <http://www.lightsources.org>.
- 14) 9 号 (1983). 特集フォトン・ファクトリー: 数理科学 No.243.
- 15) 加藤政博, 堀洋一郎編: PF リング高輝度化計画デザインレポート, 1992. KEK.
- 16) KEK. Photon Factory Activity Report 2010.
- 17) 本田融, 帯名 崇: 放射光 (2012) 12.
- 18) 上坪宏道: 放射光 (1989) 69.
- 19) 原雅弘, 横溝英明: 放射光 (1990) 45.
- 20) 熊谷教孝: 放射光 (1996) 384.
- 21) 大熊春夫, 米原博人: 放射光 (2001) 3.
- 22) SPring-8 Research Frontiers 2009.
- 23) SPring-8 英文パンフレット, JASRI.
- 24) 松井佐久夫: 第 89 回 JASRI コロキウム.
- 25) 渡部貴宏: 放射光 (2011) 266.
- 26) 三間罔興: 日本物理学会誌 (1988) 1468.
- 27) J. M. J. Madey *et al.*: Phys. Rev. Lett. **38** (1997) 892. D. A. G. Deacon, L. R. Elias.
- 28) 平井康晴分担執筆: 『シンクロトロン放射利用技術』 (高良和武監修, (1989) p.65. サイエンスフォーラム.
- 29) SPring-8 プレスリリース, 2008 年 3 月 10 日.
- 30) SACLA パンフレット, 理化学研究所, 2011 年.
- 31) 新竹積, 石川哲也: 日本物理学会誌 (2009) 160.
- 32) 大竹雄次, 安積則義, 青柳秀樹他: 放射光 (2012) 57.
- 33) 矢橋牧名, 登野健介, 富樫 格 他: 放射光 (2011) 312.

- 34) Y. Shvyd'ko K-J. Kim and S. Reiche: Phys. Rev. Lett. **100** (2008) 244802.
- 35) 諏訪田剛, KEK 飯田厚夫編集:『放射光将来計画検討報告』, 2003.
- 36) 原田健太郎, ERL プロジェクトチーム:放射光 (2011) 256.
- 37) 北村英男:高縮重放射光源開発第1回ワークショップ資料, 2001 年 1 月.
- 38) 羽島良一:放射光 (2001) 323.

第9章

X線検出法

X線の検出の仕方はきわめて多岐にわたる¹⁻³⁾。X線の検出のもっとも簡便な方法は蛍光板によるものである。X線がZnS、CdSなどの蛍光体に光電吸収され、それに伴い発光する蛍光作用が利用される。蛍光板は蛍光体を厚紙などに塗布したもので、X線像を可視化して直接見ることができ、透過像の観測や装置の光軸調整などに使われる。これは実験室を暗くするか、装置に黒布をかぶせれば、X線で蛍光板が発光するのが見られる。蛍光体による発光を利用したX線像の可視化と並んで、X線による黒化による可視化があり、このタイプの検出器としてX線フィルムや原子核乾板が挙げられる。最近、X線フィルムに代わる画像検出器の利用が進んでいるが、X線フィルムを用いる回折カメラには、回折現象を理解するのに役立つという教育的な役目もある。

現在、科学計測で用いられる検出器では、一般に検出されたX線光子がリアルタイムで電気信号に変換され、信号処理される。X線検出器を電気信号の計測方式で分類すると、**パルス型**と**積分型**がある。

パルス型では、時々刻々に飛来するX線光子に対応する電気信号（パルス）を1個1個計測する。積分型では、一定時間に飛来するX線光子によって発生した電気信号を積分し、その積分値がX線強度として計測される。X線光子の入射を電気信号に直接変換する検出媒体として、電離作用を利用できるガスや、電子・正孔対の発生を用いる半導体がある。一方、間接変換として、X線光子を蛍光体でいったん光に変換し、さらにフォトダオオードなどを用いてその光を電気信号に変換する方式、あるいはシンチレータによる発光で光電子を誘起し、増倍管で増幅するなどの方式がある。また、検出器を位置分解の機能でも分けられる。位置分解機能のないのが0次元のポイント検出器で、1次元と2次元の検出器は、X線強度の場所的な分布をそれぞれ線状と面状に記録できる**位置分解**（位置敏感ともいう）**検出器**（position sensitive detector）である。それらの主なものをまとめたのが表9.1である。表には、積分型で2次元検出器であるX線フィルムと原子核乾板を入れてある。

パルス型検出器の長所は、感度が高い、ノイズが微弱である、計数率に対する動作範囲であるダイナミックレンジ（検出器が飽和される信号レベルとノイズレベルの比、つまり測定可能なX線量の範囲）が広く、直線性がよい、エネルギー分解能をもつなどである。しかし、不感時間があり、それが高計数率領域で数え落としを生じ、計数率の限界を与える。比例計数管、シンチレーション検出器、半導体検出器などはパルス型に属する。最近、2次元の位置検出機能をもつ高性能のピクセルアレイ検出器、マイクロストリップ・ガス検出器、 μ -PIC 検出器などがパルス型に加わっている。

一方、積分型検出器の長所は、大強度のX線に対しても数え落としの問題がないことである。また、位置検出機能における位置分解能に優れている。しかし、波高弁別の機能をもたないため、検出器自身がつま暗電流や読み出しノイズによって低いX線量に対する感度が低い、また積算量に上限があるのでダイナミックレンジが制限されるなどの難点がある。古くはX線フィルム、そして現在ではイメージングプレートやCCD型検出器がこの積分型に属し、広く用いられてきた。最近では、X線ハープ撮像管、フラットパネル検出器やCMOS検出器も加わっている。

表 9.1 主なX線検出器の機能による分類

計測方式	検出媒体	位置検出機能		
		0次元	1次元	2次元
パルス型	ガス	比例計数管	1次元比例検出器	マルチワイヤー比例検出器 マイクロストリップ・ガス検出器 マイクロギャップ・ガス検出器 μ -PIC 検出器
	シンチレーター	シンチレーション検出器		
	半導体	Si(Li), 高純度 Ge 検出器 シリコンドリフト検出器 PIN フォトダイオード検出器 アバランシェ・フォトダイ オード検出器	マイクロストリップ半導体 検出器	ピクセルアレイ検出器
積分型	写真乳剤			X線フィルム, 原子核乾板
	輝尽性蛍光体			イメージングプレート
	ガス	電離箱 (イオンチェンバー)		
	蛍光体/半導体			X線撮像管検出器 CCD 型検出器 フラットパネル検出器 CMOS 検出器 SOI ピクセル検出器

なお、高速時分割測定に使われるX線ストリークカメラやX線自由電子レーザーで用いられるマルチポート CCD などは第 18 章で触れる。

9.1 気体電離作用利用の検出器

気体封入管を用いた検出器では、X線が入射したときに気体原子・分子から光電効果により放出される光電子やコンプトン効果により生ずる反跳電子などが行なう電離作用が利用される。気体中に 2 つの電極を置き、一定強度のX線を入射すると、電極間に印加する電圧と電離電流との関係は模式的に図 9.1 のようになる。この曲線の変化の特徴から印加電圧の範囲が5つの部分に分けられる。気体中をX線が通過すると、気体原子・分子を電離し、電子とイオンの対が生ずる。気体原子・分子をイオン化して、1組の電子イオン対をつくるのに要する平均エネルギー、すなわち **W 値** は約 30 eV である。電子とイオンはおのこの陽極 (anode) と陰極 (cathode) に向かって移動する。印加電圧の低い**再結合領域**では、生じた電子とイオンの一部は再び結合する。電圧が高くなるとともにその再結合の割合が減少し、電流は直線的に増加する。つぎの**電離箱領域**ではX線の通過によってできる 1 次の電子・イオン対が分かれて全部両電極に集められ、電流は一定値になる。さらに印加電圧を大きくした**比例領域**では、1 次電離で生じた電子が強い電場によって加速されて気体原子・分子を電離する。このような電離がねずみ算的に生じて電子が増殖し、いわゆる**ガス増幅**が起こる。この現象は**電子なだれ** (アバランシェ, avalanche) とよばれる。電極に集められる電子数は 1 次の電子・イオン対の数に比例する。つぎの **GM 領域**では、電子なだれが全体に広がって生じ、ガス増幅の割合がさらに大きくなるので、電極に集められる電子数は 1 次の電子・イオン対

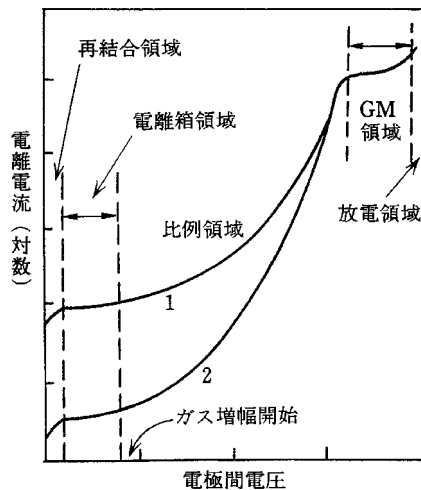


図 9.1 気体計数管における電極間電圧と電離電流の関係 曲線 1 と 2 はX線光子エネルギーが高い場合と低い場合

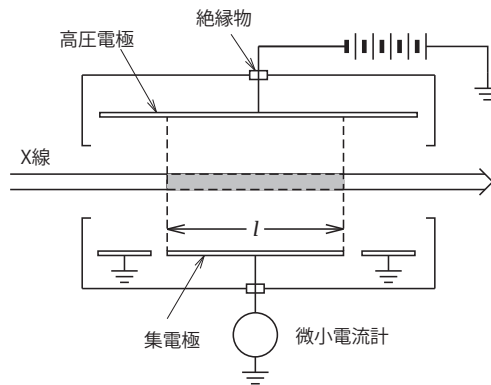


図 9.2 電離箱の構造

の数に無関係に一定になる。印加電圧の増加とともにこの一定の電流値も大きくなる。最後の放電領域では連続放電によって大電流が流れる。

9.1.1 電離箱

電離箱 (ionization chamber) はイオン・チェンバーともよばれる。電離作用を利用する検出器のひとつで、図 9.1 の電離箱領域で動作させる。X線が電離箱に入射したときに内部の気体中に生ずる電子・イオン対を平行平板の陽極と陰極の間にかけた電圧によって両極に集め、電離電流を微小電流計によって直接あるいは電流増幅器を通して測定する (図 9.2)。イオンの移動速度は電子のそれに比べてふつう 3 桁以上小さい。よって、すべての電荷を電極に集めるのにミリ秒のオーダーの時間がかかる。気体には自由空気のほか、Ar, N₂, Ar + N₂, Xe, Kr などが 1 気圧のガスフロー型で用いられる。検出効率は非常に低いので、大強度のX線の計測に使用される。放射光X線の入射強度モニターや放射光X線利用の XAFS の測定などに用いられている。

エネルギー E のX線光子 n 個が電離箱に入射したとき、 n は測定される電流 i とつぎの関係がある。

$$n = \frac{W}{Ee} \frac{i}{1 - e^{-\mu l}} \quad (9.1)$$

ここで W は気体の W 値、 e は電子の電荷、 μ は気体の線吸収係数、 l は電極の長さである。いま $l = 5$

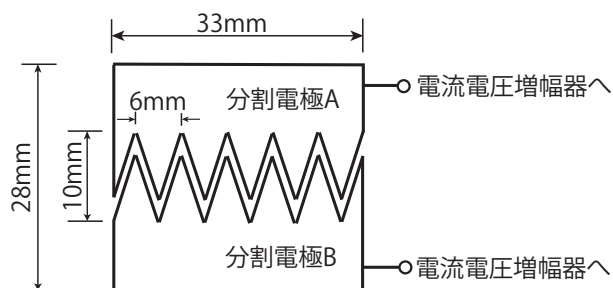
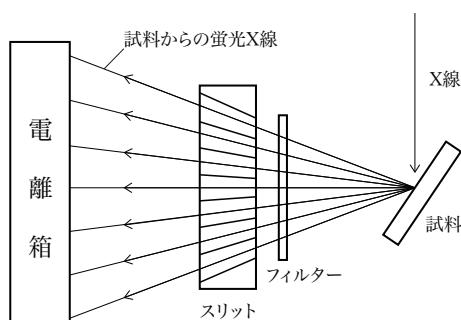
図 9.3 位置分解電離箱⁴⁾ バックギャモン型

図 9.4 ライトル検出器

cm の空気の電離箱に 8 keV のX線が入射すると

$$n [\text{photons/sec}] = 4 \times 10^8 i [\text{nA}] \quad (9.2)$$

になる。この場合、電離箱中で吸収されるX線は約 5 % である。1 pA まで測定できる微小電流計を用いれば、 4×10^5 photons/sec 以上の強度のX線が測定可能である。

(位置分解電離箱)

電離箱に位置分解の機能をもたすことができる^{3,4)}。電離箱の電極の平行平板を2枚とも対角線で分割すると(対角線分割型)、両電極の出力 A , B の測定から、 $(A - B)/(A + B)$ の値でビームの中心位置からのずれが分かる。もちろん、 $(A + B)$ の値でビーム強度をモニターできる。さらに両電極をバックギャモン型に分割すれば(図 9.3)、より正確にずれが分かる。

(ライトル検出器)

蛍光 XAFS 用電離箱をライトル (Lytle) 検出器とよぶ⁵⁾。図 9.4 に概念的に示すように、試料への入射 X 線から生ずる蛍光 X 線の発生点を見込むように発散型のソーラスリットを配置して、広い立体角で蛍光 X 線を電離箱によって検出する。また、フィルターも置き、バックグラウンドを低減する。Fe K α 蛍光 X 線の場合には、Fe K β を除去するために Mn フィルターを用いる。

9.1.2 比例検出器

比例検出器 (proportional counter, PC) は 図 9.1 の比例領域で動作させる。

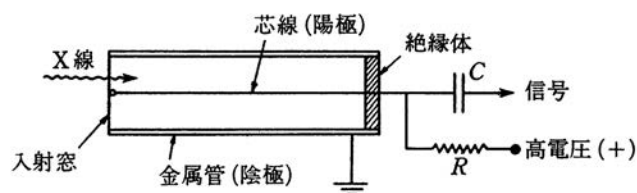


図 9.5 比例計数管の構造

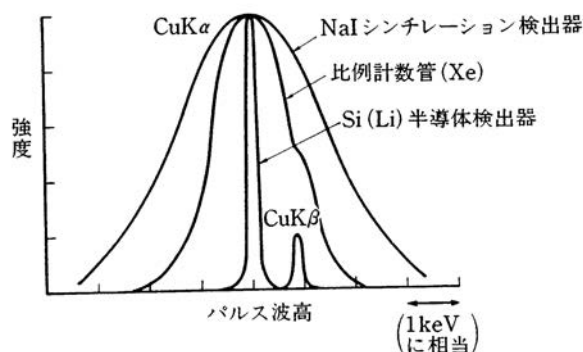


図 9.6 典型的なX線検出器からのパルスの波高分布の比較 CuK 線を測定した場合で、計数率はピーク値を一致させてある

(1) 比例計数管（0次元）

0次元の比例検出器である比例計数管は、図 9.5 のように金属円筒（陰極）の中心軸に沿って細いタングステン線（陽極）を張った構造をしている。電極には 1500 ～ 2000 V の電圧が印加される。円筒の端面あるいは側面に窓があり、薄い Be 板や Al 箔が張られている。円筒内部には Ar, Kr, Xe などの希ガスが 1 気圧ぐらいで充填されている。それに少量の CH_4 や CO_2 などの多原子分子ガスやハロゲンガスが後続の電子なだれを防ぐためにクエンチングガス（quenching gas）として入れられている。Ar 90% と CH_4 10% の混合ガスが PR ガスあるいは P-10 ガスとよばれ、よく用いられる。CuK α X線光子（8 keV）は Ar ガス（ $W = 26.4$ eV）中で約 300 個、Xe ガス（ $W = 22.0$ eV）で約 360 個の電子・イオン対を生成する。 W 値はそれぞれのガス固有の値なので、1 次電離によって生ずる電子の数は入射 X 線光子のエネルギーに比例する。それらの電子は陽極芯線のごく近傍（20 ～ 30 μm ）の強い電場からエネルギーを受け、局所的な電子なだれを起こす。この 2 次的な電離によって生ずる電子の数は一定のガス増幅率（ $\sim 10^4$ ）で増えるので、結局、出力パルスの波高は X 線光子のエネルギーに比例する。

エネルギー分解能は 1 次電離で生じた電子イオン対の総数の統計変動、ガス増幅率の変動や芯線の幾何学的条件などで決まる。 $E = 20$ keV に対して $\Delta E = 1 \sim 2$ keV である。図 9.6 のパルス波高分布に他の検出器と比較して示すように、CuK α 線の場合、 $\Delta E/E \sim 20\%$ である。一方、検出効率は、図 9.7 に比較して示すように、X 線に対する気体の阻止能が小さいため、固体検出器の場合より低い。長波長の方で高く（最大で 50 % 以上）、短波長では低くなる傾向がある。充填される希ガスの原子番号が大きいほど阻止能が増大し、短波長での検出効率が高い。Ag や Mo の K α 線に対しては数気圧の Kr ガスが用いられる。0.3 nm よりも長い波長域では計数管の窓による吸収を無視できない。その場合はガスフロー型にする。つまり計数管の窓に Al などを蒸着して導電性をもたせた厚さ 1 μm ぐらいのポリプロピレン膜などを張る。気密にできないので、気体を絶えず流し、圧力を一定に保つ。なお計数管への X 線入射に際して、芯線の張ってある付近は検出効率が落ちるので注意を要する。先に入射した X 線光子に続く X 線光子が新たに電子なだれを起こしうるまでの時間を不感時間（dead time）といい、約 0.2 μs で、 $10^4 \sim 10^5$ cps（counts per second）の計数率まで数え落としは少ない。ノイズはシンチレーション検出器に比べてかなり少ない。

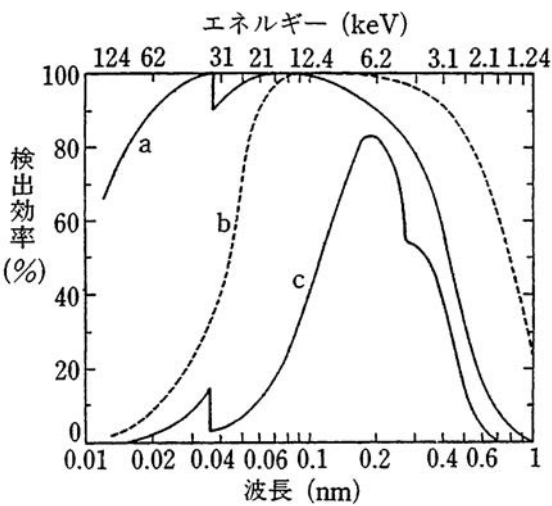


図 9.7 典型的な X 線検出器の検出効率の比較 a: NaI シンチレーション検出器 b: Si(Li) 半導体検出器 c: 比例計数管 (Xe)
検出効率は入射窓の材質と厚さ、検出層の厚さ、充填ガスの種類と気圧などによってかなり変わる。

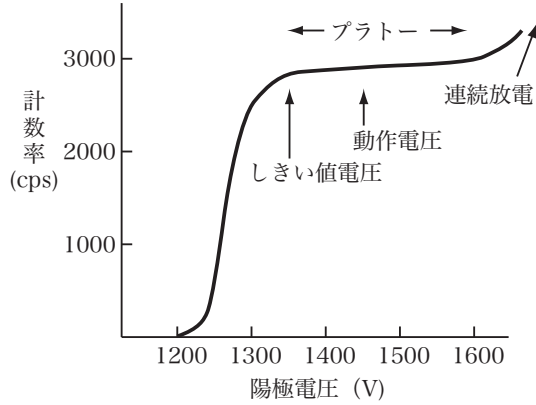


図 9.8 比例計数管のプラトー特性の例

比例計数管では、一定強度の X 線を入射させ、印加電圧を上げてゆくと、計数率がある電圧で急に立ち上がり、その後に計数率がほぼ一定になる領域がある。この領域を**プラトー** (plateau) とよぶ。さらに電圧を上昇させると計数率は急激に増加する (図 9.8)。プラトーでは計数率に対して印加電圧の変動の影響が少ない。使用電圧はプラトーの中心付近あるいは少し低めに選ぶ。計数管としてはプラトーが広く、かつプラトーの傾斜が小さいほどよいが、使用時間が増してくるとプラトーの幅が狭くなり、傾斜も大きくなる。

(2) 1 次元比例検出器

位置分解比例検出器は、比例計数管に X 線の入射位置を 1 次元的あるいは 2 次元的に検出する機能をもたせたものである。これは測定時間の大幅な短縮に役立つとともに、時分割測定を容易にし、結晶構造解析、小角散乱、散漫散乱などの実験に利用されている。前述の比例計数管の機能と同様に、入射 X 線によって陽極芯線のごく近傍で局所的な電子なだれが発生し、陽極芯線に負電荷のパルスが生ずる。このときその近くにある陰極の導体上に正の電荷が誘導され、正のパルスが生ずる。その誘導電荷量は電子なだれの生ずる位置を見込む立体角に比例する。この陽極あるいは陰極に生ずるパルス信号を読み出し、位置情報を得る。信号読み出しの方式によって各種の構造の計数管と電子回路がある⁶⁾。

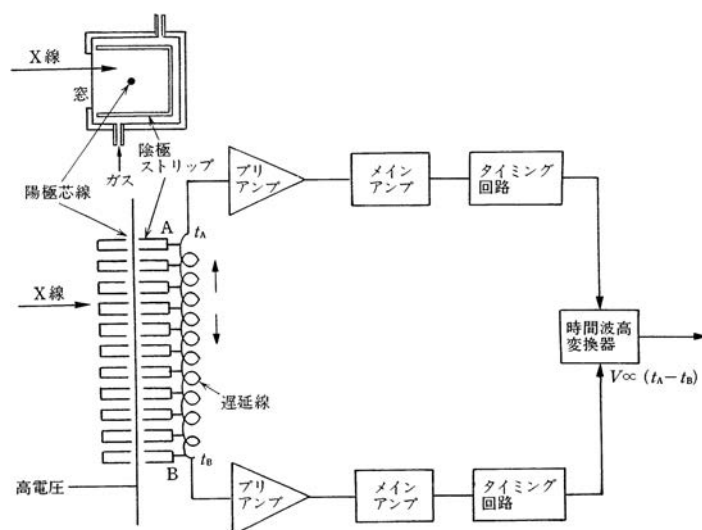


図 9.9 遅延線法の 1 次元位置分解検出器の構造と位置情報の読み出し

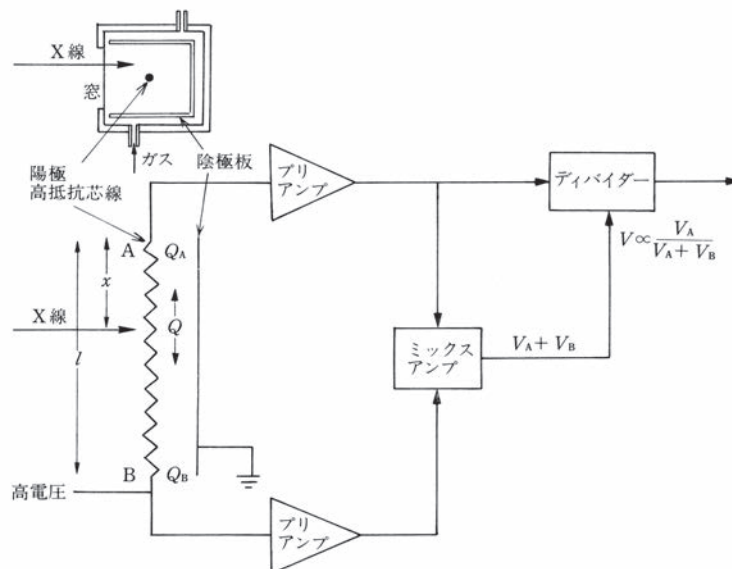
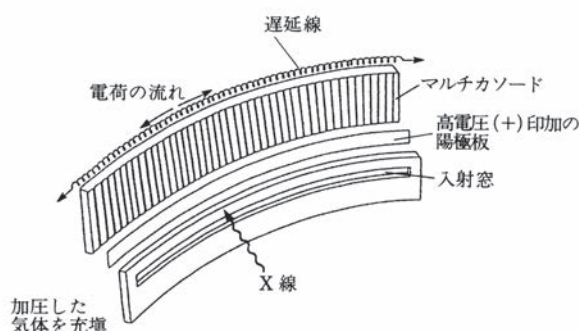


図 9.10 電荷分割法の 1 次元位置分解検出器の構造と位置情報の読み出し

遅延線法の 1 次元比例検出器は、陰極を分割し、遅延線を利用して位置情報を得る。図 9.9 のように陽極線に対向してストリップ状の陰極片が多数、平行に並び、おのおの遅延線の中間端子に連結している。ストリップに誘導される電荷は遅延線の両端に向かって伝播し、プリアンプでパルス信号を出力する。両端でのパルス信号の到着時間は伝播距離の差に比例して差がつく。この時間差は時間波高変換器 (time-to-amplitude converter, TAC) によって電圧パルスの波高に変換されたのち、マルチチャンネル波高分析器に入りヒストグラムを与える。結局、 i 番目のストリップの位置を x_i 、誘導電荷を Q_i とすると、入射 X 線の位置は電荷分布の重心 $\sum_i Q_i x_i / \sum_i Q_i$ として求められる。

電荷分割法の 1 次元比例検出器は、陽極あるいは陰極に生じた電荷量を分割して位置情報を得る。1 つは陽極にカーボン被覆の石英線のような高抵抗芯線を用いる方式である。図 9.10 のように陽極芯線にとり込まれる電荷を Q とすれば、芯線の両端 A と B に伝播する電荷は

$$Q_A = Q(l - x)/l, \quad Q_B = Qx/l \quad (9.3)$$

図 9.11 自己消滅ストリーマモード検出器の構造⁷⁾

である。ここで芯線の長さを l 、入射X線の A からの距離を x としている。A と B にあるプリアンプで増幅されて電荷に比例した電圧 V_A と V_B が出力される。さらに演算回路を通して

$$V_A / (V_A + V_B) = (l - x) / l \quad (9.4)$$

からX線の入射位置が得られる。

3 番目は3角カソードを用いる方式である。円筒状の陰極面が斜めにスリットを入れた形で、展開すると2つの3角形になるように分離されている。2つの陰極面に誘起される電荷を Q_A , Q_B とすると、 $(Q_A - Q_B) / (Q_A + Q_B)$ が管の中央からX線の入射点までの距離に比例することから上述と同様に位置情報が求められる。

1 次元比例検出器では、有効長が 5 ～ 10 cm で、位置分解能は 0.1 ～ 0.2 mm のものが、よく用いられる。CuK α 線に対して最高計数率は $\sim 10^4$ cps、検出効率は 40 ～ 80 % である。X 線粉末回折法などには、ローランド円に沿わせた湾曲形状のものが便利である。

(3) 自己消滅ストリーマモード検出器

1 次元の位置分解能をもつ自己消滅ストリーマモード検出器⁷⁾ (self-quenched streamer (SQS) mode detector) は、検出面を湾曲型にするのに適しており、X 線粉末回折法などに利用される。図 9.11 のように円筒形に曲げた金属薄板を陽極に用いる。電離をクエンチする作用の大きい気体を加圧して流し、電極間に比例領域を超える高い電圧を印加すると、X 線の入射により陽極板の強い電場勾配のついたエッジ付近に空間電荷の細長い流れ（ストリーマ）が形成される。それにより遅延線に接続されたストリップ状のマルチカソード上に誘導電荷が生ずる。したがって (2) と同様に遅延線法に基づいてX線の入射位置が決定される。このストリーマモードで動作させることにより、比例計数管に比べて電荷量が 10 倍になるので、S/N 比がよく、高検出効率であり、またストリーマの幅が狭いので高角度分解能である。実際、検出有効角度範囲 120° (角度分解能 0.08°)、円筒曲率半径 25 cm、有効長 6.5 cm のものが用いられている。1 チャンネルあたりの最大計数率は 500 cps で、全チャンネルでは 10^5 cps ぐらいまで計数可能である。充填ガスは CuK α 線に対して Ar(85 %) + C₂H₆(15 %), MoK α 線に対して Kr(85 %) + C₂H₆(15 %) である。ガス圧力は 6 気圧まで、高電圧は 10 kV までかけられる。

(4) マルチワイヤー比例検出器

多数の近似的に独立した比例計数管が 2 次元的に配列したような機能をもつ検出器として、1968 年からシャルパク (G.Charpak) たちがマルチワイヤー比例検出器 (multiwire proportional counter, MWPC) の開発を進めた⁷⁾。これにはいろいろな電極構造と信号読み出し方式がある⁸⁾。多数の平行な金属線からなる陽極、陰極やグリッドなどがガスを充填した箱の中に配置されている。空間分解能は、point spread

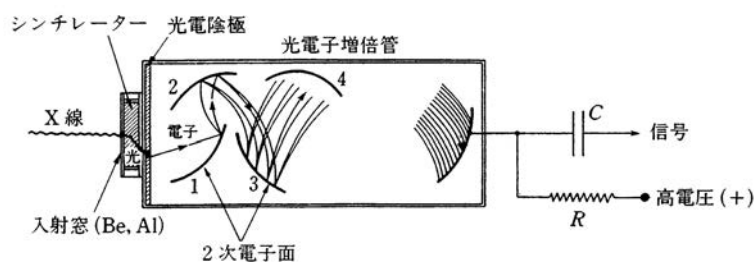


図 9.12 シンチレーション検出器の構造

function (点像が系を通過したときの広がりを表わす関数) の $FWHM$ で 0.6 mm 程度である。

9.1.3 GM 計数管

GM 計数管 (Geiger-Müller (ガイガー・ミュラー) counter) は図 9.1 の GM 領域で動作する。比例計数管 (0 次元) と同じ 2 極管の構造をもつ。Ar などの希ガスで満たされており、それにクエンチングガスが少量加えられていて放電が連続的に起こるのを抑制する働きをしている。円筒の一端の窓を通過して入射した X 線光子は、気体を電離する。生じた電子は電場によって非常に大きな加速を受け、芯線の陽極に到達するまでの間に 2 次的な電子・イオン対をなだれ的に生成する。電子なだれは反応で生じた紫外線による光電効果も加わって管全体に広がり、1 次電離でつくられた電子数とは無関係に一定の大きさのパルスになる。したがって GM 計数管は波長に対する選別性をもたない。ガス増幅率が $10^6 \sim 10^8$ と非常に大きいので出力パルスは数 V になり、計数回路は比較的簡単ですむ。

なだれ現象のあと、イオンの空間電荷が円筒の陰極に向かって移動する。この間、つぎに入射する X 線光子によって再びなだれ現象を起こすことはできない。その不感時間は $50 \sim 300 \mu\text{s}$ である。このため入射 X 線が 1000 cps 以上では数え落としが目立つ。比例計数管と同様にプラトー特性をもつ。GM 計数管はサーベイメーターとして使われることが多い。

9.2 シンチレーション光利用の検出器

9.2.1 NaI(Tl) シンチレーション検出器

X 線によって物質が発光するシンチレーション光を用いた**シンチレーション検出器** (scintillation counter, SC) で、発光物質のシンチレーター (scintillator) と光電子増倍管 (photomultiplier tube) からなっている (図 9.12)。シンチレーターには NaI 単結晶がもっともよく使われる。タリウム (Tl) が微量に添加され、発光中心として働く。X 線はシンチレーターに吸収され、シンチレーション光に変換される。その光子数は X 線光子のエネルギーに比例している。つぎに光子は光電子増倍管の光陰極面 (photocathode) で電子に変換され、それに続く多段の 2 次電子面で電子数が増殖され (利得 $10^5 \sim 10^7$)、出力パルスをつくる。光電子増倍管の陽極と陰極の間には $700 \sim 1000 \text{ V}$ の電圧が印加される。電子増殖をすることのできる光電子 1 個をつくるのに、X 線エネルギーのうちふつう数 100 eV を費やす。例えば、 $\text{CuK}\alpha$ X 線光子 (8 keV) は NaI (Tl) 中で平均波長 410 nm (3 eV) の光子を約 270 個つくるが (変換効率約 10 %), 光電子増倍管に入る効率がわるく (約 10 %) そのうち約 25 個だけが有効である。

エネルギー分解能はこの有効な光子数の統計変動と光電子増倍管の利得の変動などで決まる。 $E = 20 \text{ keV}$ に対して $\Delta E = 6 \text{ keV}$ ぐらいである。 $\text{CuK}\alpha$ 線の場合、 $\Delta E/E \sim 40 \%$ である (図 9.6)。検出効率は $0.02 \sim 0.2 \text{ nm}$ の広い波長範囲で高いが、シンチレーター組成元素のヨウ素の吸収端で急激な変化がある (図 9.7)。光電子増倍管の暗電流のため 0.3 nm 近くから長波長でノイズが多くなる。蛍光の減衰時間は

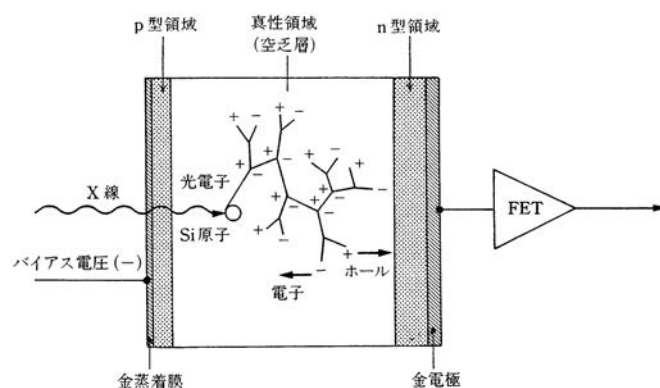


図 9.13 Si(Li) 半導体検出器の構造

約 $0.2 \mu\text{s}$ で、これがほぼ不感時間に相当し、比例計数管の場合と同程度である。

9.2.2 プラスチック・シンチレーション検出器

高速計数用にはプラスチック・シンチレーター（pilot U, NE101 など）や BaF_2 のシンチレーターを高速光電子増倍管と組み合わせて用いる。この場合、エネルギー分解能が低く、ノイズも大きい。シンチレーターの蛍光の減衰時間が 1 ns に近いので、ナノ秒オーダーでの高時間分解測定ができる。シンチレーターからの蛍光を2個の光電子増倍管で受ければ、コインシデンス法によりノイズを減らすことができる。これらの高速シンチレーション検出器は放射光X線の核共鳴散乱における時間スペクトル測定などに用いられている。

9.2.3 YAP (Ce) シンチレーション検出器

YAP とよばれる Y と Al の複合酸化物 YAlO_3 （ペロブスカイト型構造）に Ce をドープした YAP(Ce) シンチレーターは、 NaI(Tl) と比較すると際立った特性をもっている。両者の密度 (g/cm^3) はそれぞれ 5.35 と 3.67 で、YAP(Ce) は高密度である。YAP(Ce) の発光効率は NaI(Tl) の 40 % で、少し落ちる。発光減衰時間は 25 ns と 230 ns で、YAP(Ce) が約 1 桁短い。潮解性がないので、ベリリウム窓は必要ない。このような特性のおかげで、 100 keV 近傍の高エネルギーX線を効率よく検出できる。また、 $10^5 \sim 10^6$ カウント/s の高計数率を少ない数え落としで計数でき（ 84 ns の不感時間が得られている）、時分割測定にも適している。

YAP はさらに高エネルギー対応の2次元検出器として使われている。これは $1 \text{ mm} \times 1 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$ （奥行き）の YAP 素子を $128 \text{ 個} \times 128 \text{ 個}$ 、2次元に配列し（有感領域の面積は $128 \text{ mm} \times 128 \text{ mm}$ ）、それに各々 1 mm 角の波長変換光ファイバーを接続し、さらに光電子増倍管で受ける形がとられている⁹⁾。

9.3 半導体検出器

9.3.1 リチウムドリフト型シリコン検出器／高純度ゲルマニウム検出器

半導体検出器（semiconductor detector）は日本では SSD（solid state detector）ともよばれる。その機能は電離箱のそれに類似している。電離箱は前述のように入射X線によって気体中に電子・イオン対を生成させ、その電子とイオンをそれぞれ陽極と陰極に集めて信号とする。それに対して、半導体検出器は図 9.13 のように半導体中に電荷のキャリアの存在しない**空乏層**（depletion region）をもつ。空乏層は絶縁性

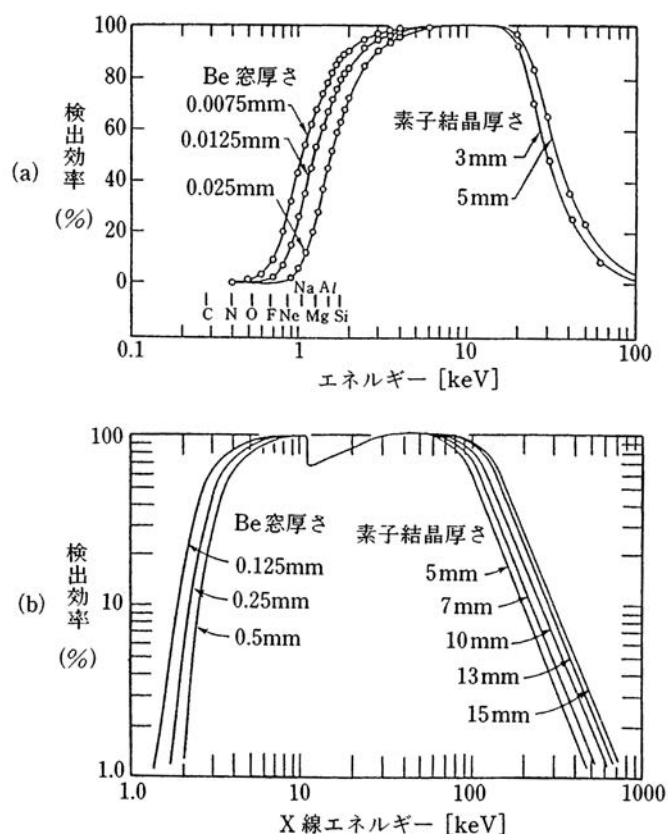


図 9.14 (a) Si(Li) 半導体検出器と (b) Ge(Hp) 半導体検出器の検出効率¹⁰⁾ 検出率は、低エネルギー側では Be 窓の厚さに、高エネルギー側では素子結晶の厚さに依存する。

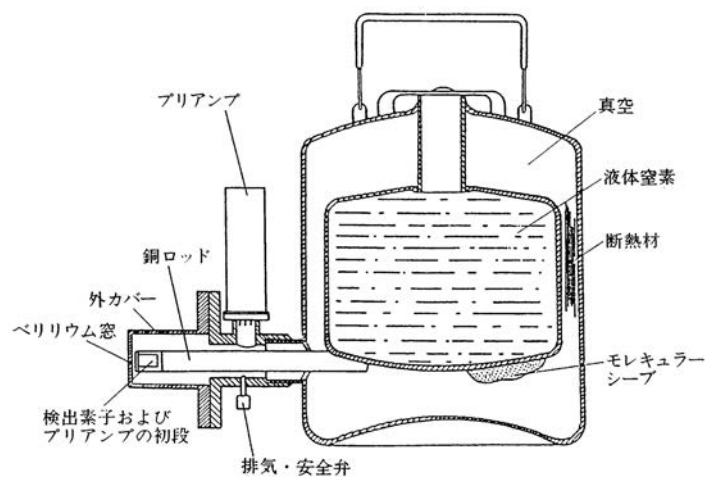


図 9.15 半導体検出器の液体窒素クライオスタットとの組み合わせ¹¹⁾

がよく、強い電場をかけることができる。そこに入射した X 線が電子と正孔の対を生成する。その電子と正孔は印加電圧によりそれぞれ陽極と陰極に掃引され、出力電荷パルスを発生する。

半導体検出器の素材として、主として Si と Ge が用いられる。電子の移動速度は正孔のその数倍である。検出器の時間分解能は空乏層の厚さを電荷キャリアが移動する時間で決まるので、数 mm の厚さの場合、100 ns のオーダーである。X 線光子のエネルギーに比例した数の電子・正孔対が生ずるが、1 組の電

子・正孔対をつくるのに要する平均のエネルギー (ε) は Si の場合で 3.76 eV, Ge の場合で 2.96 eV である。 ε は気体の W 値の 1/10 程度で, 生成されるキャリア数が 10 倍ぐらいあるので, 半導体検出器のエネルギー分解能は格段によい。

X線や γ 線の検出には, 空乏層が厚くとれ, 検出効率やエネルギー分解能のよい **リチウムドリフト型シリコン** (Si(Li), Li drift type) **検出器**や**高純度ゲルマニウム** (Ge(Hp), intrinsic type) **検出器**がよく使用される。

Si(Li) 検出器では, 空乏層が 5 mm ぐらいの厚さのものまで作られている (図 9.13)。Li は半導体中で容易に電離する n 型の不純物 (ドナー原子) である。これを p 型 Si の表面から熱拡散させて np 接合をつくる。つぎに温度を上げ, 逆バイアス電圧を加えて Li^+ を p 型層に移動 (ドリフト) させる。その際, p 型不純物と n 型不純物の濃度が等しくなると, Li からの電子がアクセプター原子に捕捉されてしまう。この補償により高抵抗の空乏層が形成される。これはみかけ上**真性** (intrinsic, 略して i) **領域**であり, 全体として n^+-i-p の構造となる。一方, Ge(Hp) 検出器では, Li をドリフトしなくても本来の真性領域が実現している。Eleven nine から twelve nine の高純度 (hyperpure) Ge により作られている。

Si(Li) 検出器と Ge(Hp) 検出器はいずれもエネルギー分解能が ^{125}I から ^{125}Te の $\text{MnK}\alpha$ 線 (5.90 keV) に対して $\Delta E = 160$ eV ぐらいで, $\Delta E/E \approx 0.03$ である。半導体検出器のエネルギー分解能は, 原子番号が隣りあった元素からの $\text{K}\alpha$ 線を分離するのに十分であり, これを利用して蛍光 X 線による元素分析 (蛍光 X 線分析) ができる。X 線のスペクトルを一度に分析できるので, 結晶分光器を用いて, 結晶を回転しながら分析する場合に比べ, エネルギー分解能は低い, データ収集の効率はよい。図 9.14 に示すように, Si(Li) 検出器では検出効率は 30 keV ぐらいより低エネルギー側でよく, 5 ~ 20 keV では 100 % に近い。軟 X 線に対しては, 検出効率を上げるために検出器の窓に特に薄くしたベリリウム板やダイヤモンドフィルムが用いられ, また窓材なしの場合もある。Ge(Hp) 検出器の場合, 検出効率は高エネルギー X 線や γ 線に対してもよい。なお Ge K 吸収端 (11.01 keV) による鋸歯状の落ち込みがあるので注意を要する。検出器の不感時間はエネルギー分解能のよい条件のもとでは長く, 数 10 μs である。またこの検出器と組み合わせて用いるマルチチャンネル分析器の AD 変換の時間に同程度かかる。したがって計数率は 10^4 cps 以下に抑える必要がある。しかし, エネルギー分解能を落とせば不感時間が短くなり, 計数率を高めることができる。検出器使用時の熱雑音を減らすため, 図 9.15 のように検出素子を液体窒素 (77 K) のクライオスタットからのびた銅ロッドの先端に接触させ, 冷却する。前置増幅器の初段 FET も同時に冷却する。

(1 次元高純度ゲルマニウム検出器)

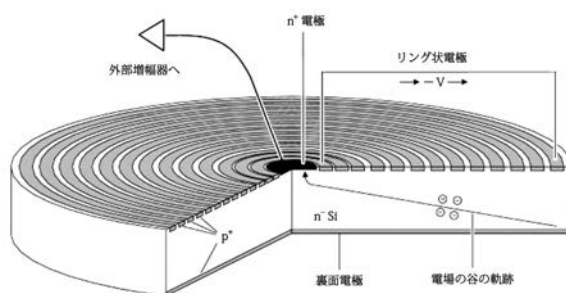
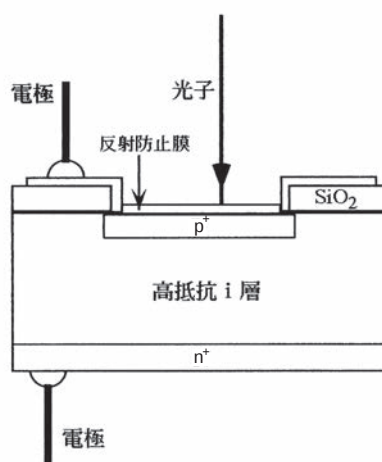
この検出器¹³⁾ は, 高純度 Ge 結晶板 (55.5 mm $\times$ 50.5 mm $\times$ 6 mm) 表面に 128 のマイクロストリップ (長さ 5 mm, ピッチ 350 μm) をもっており, 液体窒素で冷却される。各々に独立した回路が付属する。この検出器はコンプトン散乱の測定に用いられている。

(CdTe 半導体検出器)

半導体検出器用の素材として CdTe も用いられる。これは 60 keV ~ 100 keV で検出効率が高く, 室温で使用できる利点をもっており, コンプトン散乱の測定などに使われる。

9.3.2 シリコンドリフト検出器

シリコンドリフト検出器 (silicon drift detector, SDD) は, 1984 年に考案された独特な構造の検出器で, 優れた特性をもつ³⁾。これは図 9.16 に示したような構造をもち, 高純度 n 型シリコンに, 下面の入射部となる広い p 電極と上面の中央に小さな n 電極があり, その n 電極を同心円状に多くの p 型ドリフト電極が取り囲んでいる。素子の両面からバイアスをかけると, 図中の電場の谷の軌跡が示すように, 電場の

図 9.16 シリコンドリフト検出器の素子の断面図¹⁴⁾図 9.17 PIN フォトダイオード検出器の構造¹⁷⁾

谷が中心部の陽極に向かって生成される。入射X線によって発生した電子はその電場に沿ってドリフトされ、アノードに収集される。一方の電極を小さくすることによって静電容量が小さくなるので、低雑音で高速な信号を得ることができ、 10^6 cps 以上の高計数率の測定が可能である。しかもペルチェ素子による冷却 ($\sim -20^\circ\text{C}$) で Si(Li) 検出器のエネルギー分解能に近い値をもつ^{15, 16)}。したがって、卓上型や可搬型のエネルギー分散型蛍光 X 線分析装置などに便利に使われている。

9.3.3 シリコンフォトダイオード検出器

フォトダイオード検出器は主として pn 接合型と pin 型がある。pn 接合型は真空紫外線から軟 X 線の検出器として用いられる。pin 型についてはつぎの (1) と (2) で述べる。

(1) PIN フォトダイオード検出器

PIN フォトダイオード検出器は高抵抗率の真性 (intrinsic) 層が p 層と n 層に挟まれた p^+-i-n^+ 構造をもっている¹⁷⁾(図 9.17)。有感層の厚さが数 $100\ \mu\text{m}$ と薄いため、X線の検出効率はやや低い、時間応答は数 ns と速い。検出器自身に増幅作用がないために信号パルスをノイズパルスからきれいに分離するのはむずかしいが、ゼロバイアスの電流では大強度のX線に対してよい比例関係を示す。したがって放射光のフラックスモニターとして電離箱のように利用できる。この場合、放射光ビームにカプトン膜などを差し込み、そこからの散乱線を測ればよい。また時分割測定において放射光入射のタイミングをとったり、X線光学系のセッティングをする際にも便利である。コンパクトで、廉価なのがよい。

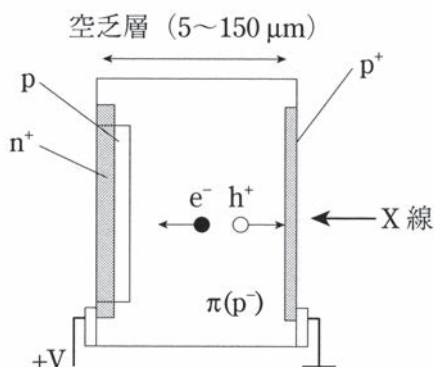


図9.18 アバランシェ・フォトダイオード検出器（リーチスルー型）の構造²⁾ π層はp型不純物濃度の低い領域を表わす。異常に高濃度の不純物をもつ薄い層を、例えば n^+ 、 p^- などで表わし、電極に使うことがある。

(2) アバランシェ・フォトダイオード検出器

シリコン製のアバランシェ・フォトダイオード（avalanche photo-diode, APD）検出器はナノ秒領域の高速現象の計測に用いられる¹⁸⁻²⁰⁾。図9.18で p^+n 間に逆バイアス電圧が印加されると、pn接合層に高い電界が生ずる。印加電圧が増すと、空乏層はp型不純物濃度の低いπ層全域に広がる。X線が空乏層に入射すると電子・正孔対が生成される。その電子がpn接合層に向かって加速され、さらに電子・正孔対をつくり、次々にその数をなだれのように増やす。この増幅作用（増幅率10～100）により、信号パルスを高いS/N比で取り出すことができる。電子が増幅領域を通過する時間はごく短く、パルスの立ち下がり時間は2 ns以下になる。空乏層の厚さが薄い（～100 μm）ので、検出効率が低いのが難点である。S2384（浜松ホトニクス）のAPDでは、放射光X線（14.4 keV）による^{21)Fe}核共鳴散乱の時間スペクトルの測定で0.3 nsの高時間分解能が得られている。

9.4 写真作用利用の検出器

9.4.1 X線フィルム

X線フィルムは写真作用、すなわち写真乳剤の黒化作用を利用する。写真乳剤中には臭化銀（AgBr）の結晶粒が含まれている。X線が入射すると臭化銀粒子中で光電効果やコンプトン効果などにより電子が放出される。その電子の電離作用によって現像核がつくられる。現像核のある臭化銀粒子は現像することによって粒子全体が黒化する。

X線フィルムの感度はX線の波長によって大きく変わる。波長が長くなると、吸収が大きくなるので、写真作用も強くなる傾向がある。また乳剤中の臭化銀のAgとBrのK吸収端、0.0486 nmと0.0920 nmの波長に対して感度が不連続となり、長波長側で低く、短波長側で高い鋸歯状的な変化を示す。これらの波長付近のエネルギーをもつ連続X線を用いる場合の強度測定では注意を要する。

使用される工業用X線フィルムにはフジ、コダック社製などがある。フジの場合²²⁾、X線感度の高い順にいくつかを並べると、IX150, IX100, IX80となり、軟X線用にはIXFRがある。IX150の臭化銀結晶の粒子径は数μmである。一般に臭化銀結晶粒子のサイズが大きくなると、X線感度は高くなるが、解像度は低下する。ふつう回折写真には高感度のフィルムを使うが、精密な測定には高解像度のものを使う。露光時間を短縮するため、乳剤はフィルムベース（厚さ～0.2 mm）の両面に十数μmの厚さで塗ってあり、表と裏の区別はない。X線がフィルムに斜めに入射すると、像が表と裏でずれてビーム断面よりも大きく見え、細い線の場合は二重に見えるので注意を要する。

フィルムの特性曲線は、図9.19のように現像銀粒子の光学的な写真濃度（あるいは黒化度） D とX線の

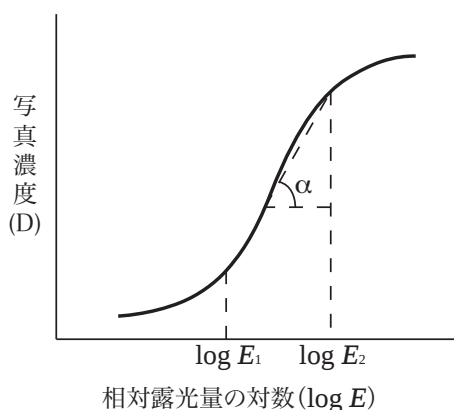


図 9.19 X線フィルムの特性曲線

露光量 E の対数の間で成り立つ関係で示される。 E が増すに従い、 D の傾きはゆるくなり、飽和する傾向をもつ。写真濃度はフォトメーター（デンシトメーター）を用いて測られる。可視光を現像後の黒化したフィルムに入射したとき、入射光の強さを L_0 、透過光の強さを L とすると、写真濃度は

$$D = \log_{10} \frac{L_0}{L} \quad (9.5)$$

で定義される。例えば、写真濃度 1 と 2 は、それぞれ入射光の 10% と 1% が透過できることを意味する。図 9.19 で露光量が E_1 から E_2 まで増すときに、写真濃度はほぼ直線的に増加する。その勾配を α とすれば、

$$\gamma = \tan \alpha \quad (9.6)$$

で表わされる γ は、**フィルムのガンマ**とよばれる。ガンマの大きいフィルムほど、白黒のコントラストがはっきりして、硬調になる。実際の X 線フィルムのダイナミックレンジは 2.5 桁程度、直線域は 1.5 桁程度である。なお、X 線フィルムのノイズレベルは高いので、微弱な X 線強度の測定には適さない。

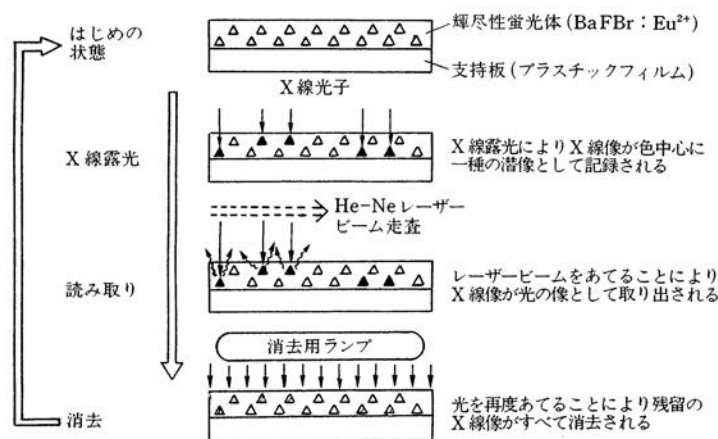
フィルムに強度一定の X 線ビームをあて、露光時間を順次増してゆき、それらの写真濃度を測れば、フィルムの特性曲線が得られる。フィルムを何枚も重ねて X 線に露光すると、各フィルムの露光量の対数が一定値ずつ異なることになり、特性曲線の横軸の対応する点は等間隔で並ぶ。このようにして得られる特性曲線の直線部分を使えば、写真濃度から X 線の露光量が直ちに分かる。さらに露光量は X 線強度と露光時間の積に等しいという相反則（reciprocity law）が成り立つので、X 線強度の相対値を決めることができる。このような方法を**写真測光法**（フォトメトリー）という。

9.4.2 原子核乾板

高エネルギー物理実験で粒子の飛跡の観測に用いられる**原子核乾板**（nuclear plate）は、X 線フィルムに比べて乳剤中の臭化銀結晶の粒子径が小さく、高分解能の X 線像（数 μm 以下）が得られるので、X 線トポグラフィなどに使われる。イルフォード（Ilford）社の原子核乾板 L4 の粒子径は $0.2 \mu\text{m}$ である。乳剤はガラス板あるいはプラスチック板に 25, 50, $100 \mu\text{m}$ などの厚さで塗られているが、ふつう $50 \mu\text{m}$ のものが使われる。微粒子で X 線感度が低いことを乳剤膜の厚さである程度補っているが、膜が厚くなると乾板に X 線を垂直に入れる条件が厳しくなる。

(ガフクロミックフィルム)

放射光 X 線の大線量照射を評価するのに、ガフクロミックフィルム（GAFCHROMIC Film）が用いられる。これは高分子（ジアセチレンの一種）からなり、照射により重合して、無色透明なものが、青に着色す

図 9.20 イメージングプレートによる撮像手順²⁶⁾

る。加速器近傍の機器への放射線損傷対策に役立っている。

9.5 光輝尽発光利用の画像検出器：イメージングプレート

イメージングプレート (imaging plate, IP) は高感度の積分型 2 次元検出器で、光輝尽発光 (photostimulated luminescence) 現象を利用している。1980 年代前半に富士フィルム (株) によって医療画像診断用としてはじめ開発され²³⁾、後半に X 線回折・散乱実験の分野に導入されるようになった^{24, 25)}。

光輝尽発光とは、輝尽性蛍光体に X 線のエネルギーが蓄積されたあと、その物質に発光波長より長波長の光を照射すると、蓄積量に比例した蛍光を発するものである。イメージングプレートでは、このメモリー作用をもつ輝尽性蛍光体 (BaFBr:Eu^{2+}) の微結晶が柔軟なプラスチックフィルム上に塗布されている。X 線が輝尽性蛍光体に吸収されると、電子と正孔が生ずる。正孔は Eu^{2+} と結合して Eu^{3+} になる。電子は蛍光体結晶中にある Br 空格子に捕えられて、F センターとよばれる準安定な色中心を形成する。この色中心の半減期は 12 時間以上ある。蛍光体に可視光をあてると色中心が消失する。その際、色中心から放出される電子が Eu^{3+} と再結合して Eu^{2+} の励起状態になり、ここで青色の蛍光 (波長 390 nm, 発光寿命 0.8 μs) が放射される。その強度は X 線強度に比例している。

図 9.20 と図 9.21 に示すように、遮光したイメージングプレートに X 線画像が記録されたあと、X 線潜像の読み取りは、励起用光源である He-Ne レーザー光 (波長 633 nm) の収束ビームで、イメージングプレート上を 2 次元的に走査することにより行なわれる。蛍光強度は光電子増倍管で測定され、その出力は対数アンプで増幅される。さらに AD 変換により数値化されたのちコンピューターで画像が再構成される。読み取りが終わったイメージングプレートは、可視光に十分さらして残っている蓄積エネルギーを放出させ、もとの状態に戻して繰り返し使用する。読み取り装置における 2 次元的な走査は、レーザーの 1 次元的な走査とイメージングプレートをのせたドラムの回転、平板の平行移動、円板の回転などと組み合わせて行なわれる。

イメージングプレートの特徴として以下を挙げることができる。

1) 検出面積は読み取り装置のレーザー走査面積で決まるが、通常 $250 \times 200 \text{ mm}^2$, $400 \times 200 \text{ mm}^2$ などの大面積である。

2) 位置分解能は主として読み取り装置の画素サイズ (最小で $0.1 \times 0.1 \text{ mm}^2$)、すなわちレーザーのスポットサイズで決まるが、蛍光体層の厚さ (最小で 150 μm) と蛍光体層中でのレーザーの広がりも影響し、最小で 0.15 mm ぐらいで、X 線フィルムより劣る。

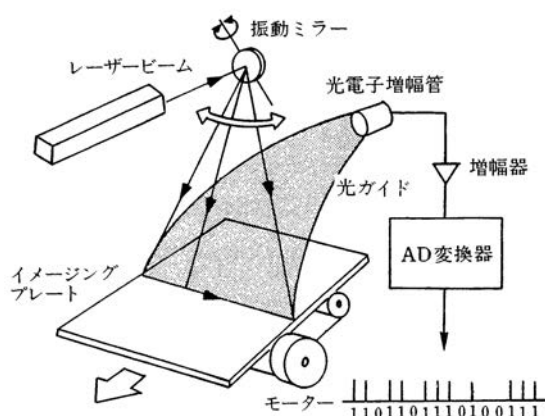


図 9.21 イメージングプレートからのX線像の読み出し（平面スキャナーの場合）²⁷⁾

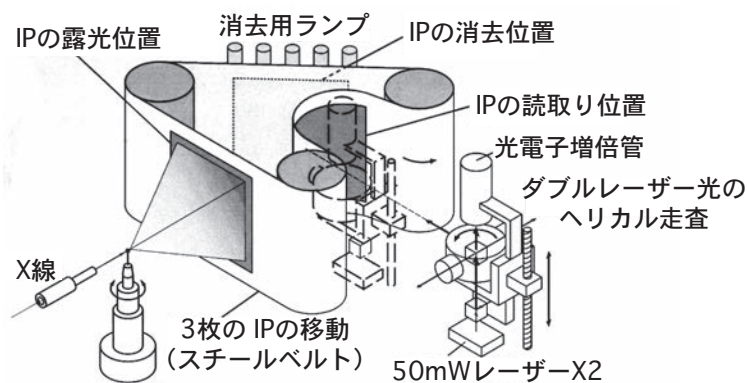


図 9.22 イメージングプレートの高速読み取り機構

3) X線に対する吸収率が高く，検出効率は8～20 keVのX線に対して100 %に近い。

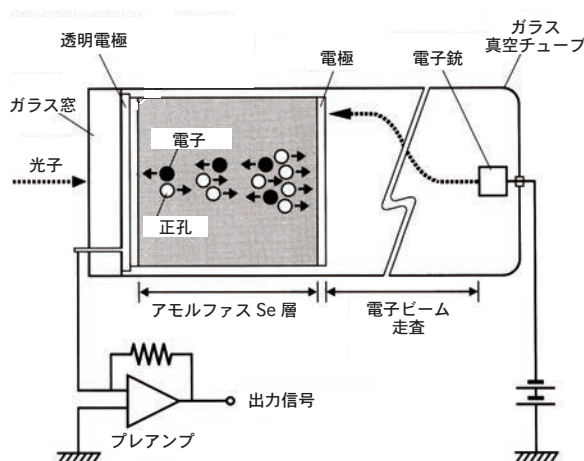
4) バックグラウンドノイズ（かぶり）が低く，微弱なX線強度に対する実効的な感度はX線フィルムの10～60倍である．例えばCuK α 線に対して $0.1 \times 0.1 \text{ mm}^2$ の画素あたりのかぶりは3光子程度（X線フィルムでは1000光子程度）である。

5) 適正露光域が広く，ダイナミックレンジは5桁に及ぶ．そのうち直線的な領域は3.5桁（ $10 \sim 5 \times 10^4$ 光子/画素）である。

上記の優れた性能のために，イメージングプレートはX線小角散乱，結晶構造解析，X線散漫散乱をはじめ多くの実験にX線フィルムの代わりに使われている。

（イメージングプレートの高速読み取り）

X線回折実験，とくにタンパク質結晶の回折図形の迅速な取得のため，複数のIPを順送りして高速に読み取る機構が用いられる．図9.22の読み取り機（リガク製R-AXIS V）では3枚のIPがベルト上に張られており，露光位置にあるIPが露光されている間に，読み取り位置で円筒状にしたIPの読み取りが行われ，同時に消去位置でIPの残像が消去される．読み取りの光学系は共焦点方式で，半導体レーザー光をレンズによりIP上に収束させ，そこで生じた輝尽発光を同じミラーで集光し光電子増倍管に導く．レンズと光導入ミラーが円筒軸のまわりで高速回転しつつ，軸方向に移動することでIPの検出領域が走査される．そこで読み取り用のレーザー光を2系統に分割して，読み取り時間の短縮を図っている．IPの検出面積が $300 \times 300 \text{ mm}^2$ で分解能が $100 \mu\text{m}$ の場合，読み取り時間は30 secであり，ベルトの移動時間などと合

図 9.23 ハープ撮像管の動作原理²⁹⁾

わせて 1 サイクルの最小の時間は 40 sec である。放射光用に検出面積を $400 \times 400 \text{ mm}^2$ に大きくした読み取り機もある。

9.6 撮像デバイスを用いた画像検出器

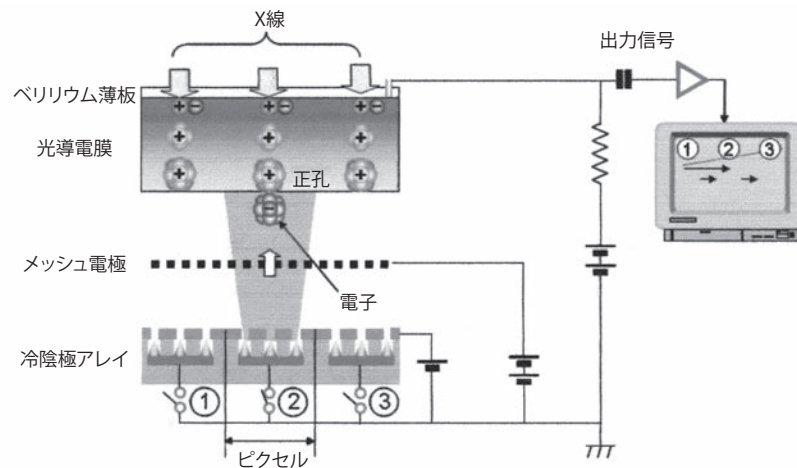
画像検出器には、撮像デバイスとして撮像管を使ったものと固体撮像素子の CCD を使ったものがあり、高解像度や高速撮影をめざして、開発が進められてきた。これは X 線テレビともよばれる積分型の検出器で、物質科学・生命科学に広く役立っている。撮像方式には、いずれの撮像デバイスでも、X 線像が X 線を感じる系に直接導かれる直接入射型（直接変換型）と X 線像が蛍光板で可視光像に変換されてから可視光の系に導かれる間接入射型（間接変換型）がある。

9.6.1 撮像管型検出器

（1）X 線用ビジコン、サチコン撮像管

ビジコン、プランビジコン、サチコン、トリニコンなどの光学用撮像管が、TV 撮影用として各メーカーによって開発されてきた。これらの撮像管は光導電面をもち、その上にレンズで像が投影される。光を吸収した光導電面は光電子を放出して正の電荷を帯びる。光導電面上を電子ビームで走査することにより、生じた電荷を放電させ、光の強弱に応じた電流が測られる。

X 線撮像管は、これらの光学用撮像管の光導電面を X 線に感度のあるものに改造し、光映像の代わりに X 線の映像信号を得るようにしたものである。初期には、光導電面が PbO 膜からなる X 線 PbO 撮像管が X 線用ビジコンの 1 つとして用いられた。その後、サチコン撮像管で前面のガラスをベリリウム薄板に換え、光導電面をアモルファス Se-As 膜に換えた X 線サチコン撮像管 (SATICON) が現われた²⁸⁾。空間分解能は X 線 PbO 撮像管で $25 \mu\text{m}$ 程度であるのに対して、X 線サチコン撮像管では $6 \mu\text{m}$ 程度であり、X 線トポグラフで単結晶内の個々の転位が観察された。また微小血管が造影剤を用いて観察されている。撮像管の口径は 25 mm ぐらいである。これらの撮像管に電子の増倍機能はないので、感度は低く、強力ラボ X 線源や放射光光源で使われている。

図 9.24 X線 HARP-FEA 撮像管の構成図³²⁾

(2) X線 ハープ撮像管

NHK 技術研究所がサチコン撮像管を改良し、ハイビジョン用の超高感度のハープ (HARP, High-gain Avalanche Rushing amorphous Photoconductor) 撮像管 (HARPICON) を開発した³⁰⁾。図 9.23 の動作原理に示すように、アモルファス Se 光導電膜へ入射した光によって電子と正孔が生じる。そこに高電界を印加すると、アバランシェ現象によって信号電荷が大幅に増倍され、これによって検出効率と空間分解能が向上する^{29, 31)}。

ハープ撮像管の前に、X線が入射する蛍光板とレンズ系を配置すれば、間接入射型の撮影ができる。一方、ハープ撮像管の受光面のガラス板をベリリウム薄板に換えることによって直接入射型の**X線 HARP 撮像管**が作られる。さらに、走査電子ビームの電子源を熱陰極から電界放出の冷陰極アレイ (FEA, Field Emission Array) に換えた**X線 HARP-FEA 撮像管** (ピクセルサイズ $20\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$, ピクセル数 640×480 , 有効面積 $12.8\ \text{mm} \times 9.6\ \text{mm}$) が作られている。図 9.24 にその撮像管の構成図を示す。X線 HARP 撮像管の場合と同様に、X線によってアモルファス Se 光導電膜 (厚さ $15\ \mu\text{m}$) 中の入射近傍で電子・正孔対が生成する。これらの電子・正孔対は膜に印加された高電界によって加速され、新たな電子・正孔対を次々に生成する。このアバランシェ効果により電荷が増幅されるので、感度が向上する。正孔の移動度が電子のそれより大きいので、正孔に注目すると、膜の終端で正孔の2次元像が蓄積される。その正孔と電子ビームの電子が結合したときに流れる電流が映像信号として得られる^{32, 33)}。このX線 HARP-FEA 撮像管の利用が、X線イメージングやタンパク質結晶の構造解析などの発展に寄与している。

9.6.2 CCD 型検出器

CCD (charge coupled device, 電荷結合素子) 型検出器は、可視光用の固体撮像素子として開発された。前節 9.6.1 の撮像デバイスを利用した検出器の1つであるが、小型化し、性能が向上して、広く利用されているので、独立の節にまとめた³⁴⁾。

CCD は図 9.25 のように、p 型 Si などの半導体基板表面に薄い絶縁膜 (SiO_2) をつけ、その上に金属電極をのせた MOS (metal oxide semiconductor, 金属酸化膜半導体) 構造をしている。10 V 程度の電圧を印加すると、絶縁膜に接した基板表面近傍に空乏層が形成される。空乏層には電場がかかり、電子に対してポテンシャルの井戸になっている。そこに光子が入射すると、電子・正孔対が生じ、それらは空乏層に一時的に蓄積される。このような電極が碁盤目状に配置されている。この電荷が蓄積されるユニットである**ピクセル (pixel, 画素)**は数十 μm の大きさであり、その大きさによって位置分解能が決められる。熱雑音

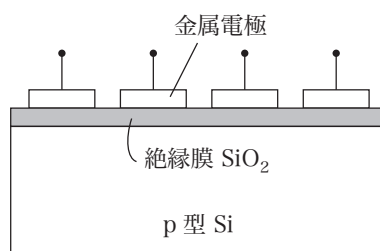
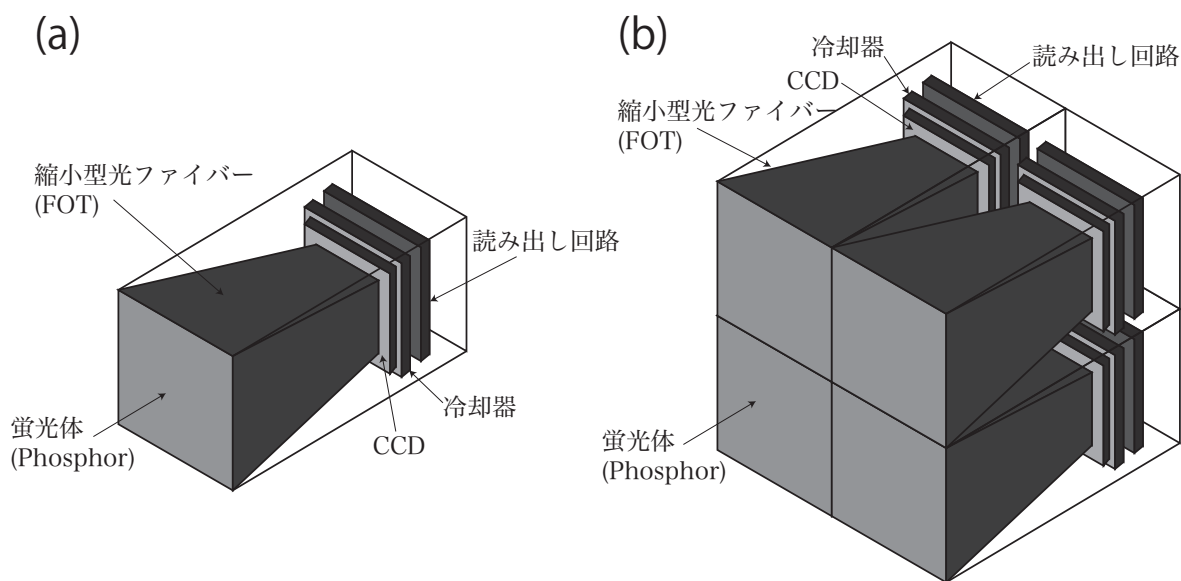


図 9.25 CCD の構造

図 9.26 FOT-CCD 型検出器 (a) とそのアレイ状検出器 (b) ³⁵⁾

を減らすためにペルチェ素子などで -50°C ぐらいに冷却される。また、ガスを冷媒とした冷凍機なども用いられる。

各画素の電極下に集められた電荷群は、各電極に印加する電圧を順次変えることにより、隣り合う画素へバケツリレーのように一方向に転送され、最後に電圧に変換されて1つの出口から時系列信号として読み出される。すべての画素からの信号読み出しに1～10秒の時間がかかり、時間分解能はよくない。読み出しには**フルフレーム転送方式** (full-frame transfer type) と**インターライン転送方式** (interline transfer type) がある。フルフレーム転送方式では全面が受光部で開口率は100%であり、主に科学計測に用いられる。画素は受光とともに転送の役割もあるので、読み出し中は露光できない。インターライン転送方式では受光部と転送部が交互に並んでいるので、開口部の面積は減るが、露光と読み出しを同時に行なうことができ、動画の撮影に適しており、一般のビデオカメラに使われているのはこの方式である。

CCD 型検出器の撮像方式には、X線を蛍光体で可視光に変換してから CCD に入射する**間接入射型**とX線に感度をもつ CCD に入射する**直接入射型**がある。X線回折・散乱の測定に使われる**間接入射型**について少し詳しく触れる。X線像は、蛍光体を用いて可視光像に変換され、さらに可視光光学系を経て、CCD に入射し、映像化される。可視光光学系では、X線像が CCD の一辺 20～30 mm のサイズの有感面積へ入るように縮小あるいは拡大する必要がある。それには次のような方法がある。

(1) FOT-CCD 検出器：縮小型光ファイバーの利用

FOT-CCD 検出器は、蛍光体スクリーン、縮小型光ファイバー (fiber-optics taper, FOT) および CCD

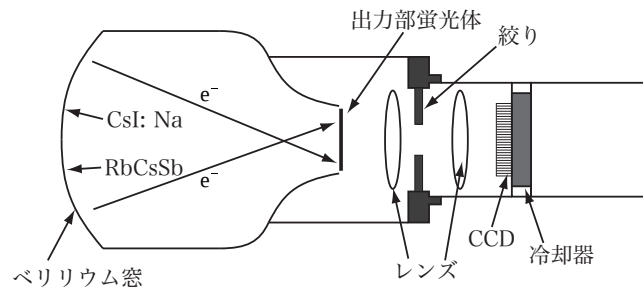


図 9.27 X II-CCD 型検出器 Amemiya03

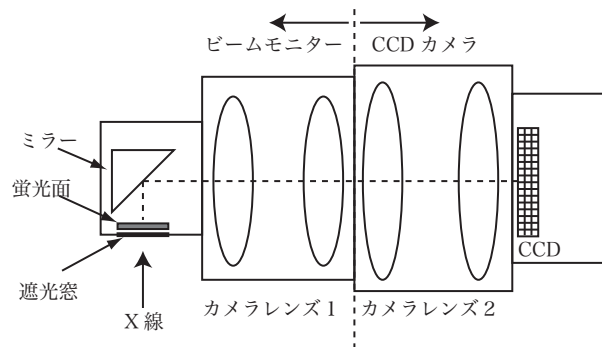


図 9.28 レンズカップル CCD 型検出器 36)

から構成される（図 9.26(a)）。蛍光体（ $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}_2:\text{Tb}$ ）のスクリーンを FOT の大きな端面に密着させ、もう一方の端面を CCD の受光面に密着させる。FOT は束ねた光ファイバーを引き伸ばして作成され、縮小比は光伝達率の低下を考慮して 2～4: 1 に選ばれる。

検出面積を大きくするために、FOT-CCD 検出器をユニットとして例えば 2 個 × 2 個（図 9.26 (b)）、3 個 × 3 個、あるいは 3 個 × 6 個を配列した**アレイ状 CCD 検出器**がつけられている。FOT-CCD 検出器は結晶構造解析に広く利用されてきた。

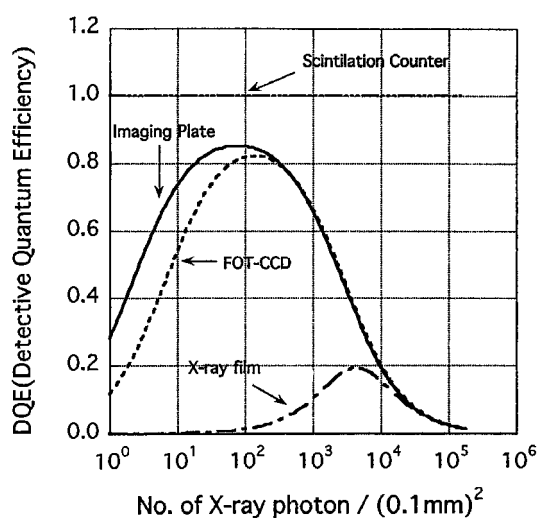
（2）X II-CCD 検出器：X 線イメージンシファイアーの利用

X II-CCD 検出器は、ベリリウム窓をもつ X 線イメージンシファイアー（X-ray image-intensifier, X II）に CCD を組み合わせたものである（図 9.27）。Be 窓に蛍光体膜（CsI: Na）が密着し、その膜上に光陰極面（RbCsSb）が形成されている。これにより X 線が可視光に変換され、つぎに光電子に変換される。光電子は電場によって加速され、出力部の蛍光体膜に入射し、明るさが増倍された可視光像がつけられる。その像は結合レンズを介して CCD に至り、映像化される。X II-CCD 検出器は光増幅機能をもつので感度がきわめて高いが、有感面積が限られ（直径 150 mm または 230 mm）、また入射面が凸面形状で画像の歪みが大きいなどの欠点がある。放射光利用の時分割小角散乱などに使われている。

（3）レンズカップル CCD 検出器：可視光レンズの利用

可視光光学系として上記の FOT や X II の代わりに、図 9.28 のようにレンズ系を用いる**レンズカップル CCD 検出器**がある。可視光像の大きさをレンズ系によって変えることができるので、特に $1\ \mu\text{m}$ ぐらいの高位置分解能の X 線イメージングが可能である。蛍光体として $1\ \mu\text{m}$ ぐらいの分解能では単結晶の LSO ($\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{TbCe}$)、 $10\ \mu\text{m}$ ぐらいに対しては粉末の P43 ($\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}$) が用いられる。

（直接入射型 CCD 検出器）

図 9.29 検出器の検出効率の比較 (計算値)³⁵⁾

直接入射型は $10\ \mu\text{m}$ ぐらいの位置分解能をもつ。しかし、空乏層の薄さのためにX線に対する検出効率は全般に低く、低エネルギーX線領域 ($3\ \text{keV} \sim 10\ \text{keV}$) で用いられる³⁷⁾。

CCD 検出器はふつう積分型であるが、各ピクセルにX線光子が一度に1個しか入らない場合はパルス型で、半導体検出器と同じく、X線エネルギーを測定できる。このような特性を生かして、X線天文学に利用されている。

(CCD 型検出器とイメージングプレート (IP) の棲み分け、ハイブリッド型ピクセル検出器の登場)

これら2種の検出器の利用開始とその後を振り返ってみると、IPは1980年代後半に利用が始まり、5桁に及ぶダイナミックレンジで強弱の反射が1枚のIP上に撮れるなど、X線フィルムの特性を大幅に越えて、構造解析が簡便にできるようになり、急速に広まった。一方、CCD型検出器は1990年代後半に、データの読み出し時間が短いなどで導入が進み、構造解析の分野ではIPと置き換わっていったが、精密な構造解析はIPが受け持つように棲み分けられた^{35, 38)}。さらに最近、**ハイブリッド型ピクセル検出器** (9.8.1(2) 参照) の登場により、利用がCCD型検出器から移りつつある。

参考までに、図9.29に各種検出器の検出効率の比較を示す (計算値)。比較された検出器はイメージングプレート、FOT-CCD型検出器、シンチレーション検出器およびX線フィルムである。これに見られるように、パルス型のSCを除いて、積分型の検出器では検出効率は入射X線量に依存する。また検出効率は低いX線量ではバックグラウンドにより低下し、高いX線量ではゆらぎノイズにより低下する。さらに、図9.30に各種検出器のS/N比の比較を示す (計算値)。積分型の検出器ではS/N比は高いX線量で飽和することが分かる。またあるS/N比のデータを得るのに必要な入射X線量を比較することができる³⁸⁾。

9.7 極低温超伝導検出器

超伝導体の薄膜を用いたX線検出器は、エネルギー分解能を半導体検出器より2桁近く向上できるので、分光結晶を用いる必要がなく、蛍光X線分析などでエネルギー分散分光への利用が始まっている。また、半導体検出器は、表面不感層 (自然酸化膜や電極層) があるために、数keV以下の軽X線領域の蛍光収量XAFSや蛍光X線分析は難しいが、**極低温超伝導検出器**は特にその領域で威力を発揮する。

極低温超伝導検出器には大別して、温度上昇を利用する**熱型**と励起状態を利用する**量子型**がある。それ

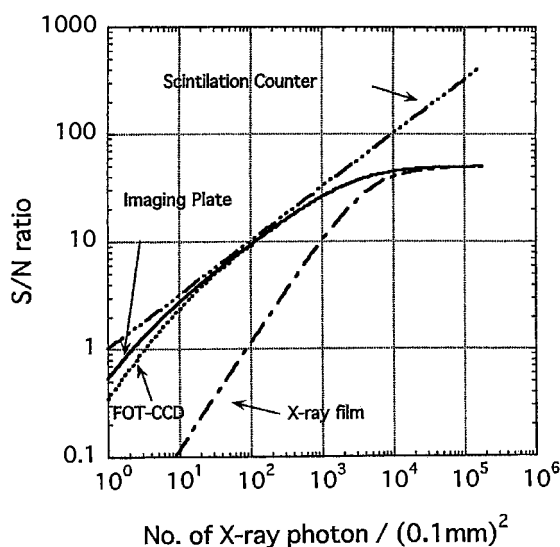
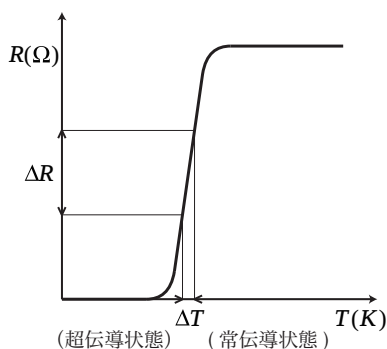
図 9.30 検出器の S / N 比の比較 (計算値)³⁵⁾

図 9.31 超伝導転移温度近傍における抵抗の急峻な変化

それぞれの型にいくつかの方式があるが，ここでは1方式ずつその概略を紹介する。

9.7.1 超伝導転移端センサー利用の検出器

特別な使用目的のために X 線を熱に変換して検出する場合がある。10 keV の X 線光子がすべて熱に変われば 1.6×10^{-15} J, 0.1 keV では 1.6×10^{-17} J の熱量が発生する。この熱型の検出器が**超伝導転移端センサー** (transition edge sensor, TES) をもつマイクロボロメーター (microbolometer) である。あるいは，マイクロカロリメーター (microcalorimeter) ともよばれる。この検出器の原理は赤外線用のものと同じである³⁹⁾。この小さなセンサーは，図 9.31 のように，金属の常伝導—超伝導転移点近傍で，ごく僅かな温度変化 ΔT に対して電気抵抗が ΔR だけ急峻に変化することを利用する。検出器を概念的に図 9.32 に示す。X 線光子を吸収体に入射し，そのエネルギーを熱に変換する。吸収体に生ずる温度上昇は，吸収体に接着したセンサーによって電圧パルスとして取り出されるので，X 線光子エネルギーを測ることができる。しかしこの場合，測定可能な温度上昇を得るために，吸収体の熱容量をできるだけ小さくする必要がある。比熱は極低温で T^3 に比例するので，0.1 K ぐらいの極低温ではゼロに近くなる。例えば 1 mm^3 の Si では熱容量は $C \approx 6 \times 10^{-13}$ J/K であり，10 keV の X 線光子のエネルギー E に対して温度変化は $\Delta T = E/C \approx 2.7 \text{ mK}$ になる。実際にエネルギー分散型 X 線分析 (EDS) で，5 eV 前後のエネルギー分解能が得られている。

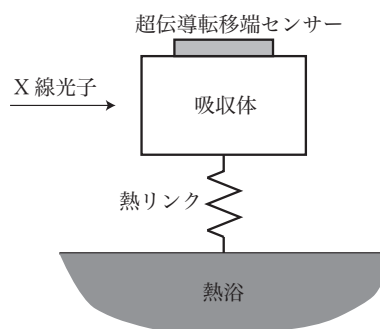


図 9.32 超伝導転移端センサー利用検出器の概念図

9.7.2 超伝導トンネル接合検出器

量子型では、超伝導トンネル接合 (superconducting tunnel junction, STJ) 素子を利用した検出器、**超伝導トンネル接合検出器**があり、例えば Nb/Al/AlO_x/Al/Nb/基板のように、それは2つの超伝導体の電極の間に約 1 nm 厚の AlO_x トンネル障壁をもった構造をしている⁴⁰⁾。X線光子が超伝導体に入射し、超伝導状態で形成される電子対 (クーパー対) が破壊され、励起された準粒子 (電子・正孔) が生成される。それが絶縁層をトンネル効果によって通り抜け、もう1つの電極に電流パルスとして取り出される。超伝導状態で準粒子1個を生成するのに必要なエネルギーは数 meV であって、これが半導体検出器での ~ 3 eV のエネルギーギャップに対応するので、エネルギー分解能の向上に結び付く。実際に 10 ~ 15 eV のエネルギー分解能が得られている。軽元素の吸収端である 1 keV 以下の軟 X 線領域において X 線吸収分光の役に立つ。

9.8 新しく開発された検出器

画像検出器としてイメージングプレートと CCD 型検出器が普及し、現在でも広く利用されている。最近、最先端の微細加工技術とマイクロエレクトロニクス技術を駆使した新方式の検出器が登場してきた。

検出媒体が半導体の場合、センサーの形状から分けると、1次元のストリップ型のマイクロストリップ半導体検出器以外はすべて2次元のピクセル型である。ピクセル型はセンサーと読み出し回路の接続方式によって、ハイブリッド型のピクセルアレイ検出器、フラットパネル検出器、CMOS フラットパネル検出器と、モノリシック型の SOI ピクセル検出器がある。一方、検出媒体がガスの場合では、マイクロストリップ・ガス検出器、マイクロギャップ・ガス検出器と μ -PIC 検出器がある。

9.8.1 ピクセル型・スプリット型半導体検出器

(1) マイクロストリップ半導体検出器

最近急速に普及している1次元検出器として**マイクロストリップ半導体検出器**がある⁴¹⁾。マイクロストリップ半導体検出器は、1次元であるが構造的にはピクセルアレイ検出器と似ており、高抵抗半導体 Si 基板上に幅 50 ~ 100 μ m、長さ 15 ~ 20 mm 程度のストリップ状電極を加工したもので、普及タイプで 128 チャンネルあるいは 256 チャンネルをもつ。CuK α あるいはその近傍でのエネルギー領域でを使用することを目的に開発されたものは、Si 基板の厚さが 0.3 mm 程度、MoK α あるいはそれ以上の高エネルギー領域での使用に対しては、Si 基板を厚くするか、あるいは CdTe などが使用される。各ストリップは wire bonding (金属細線を用いて電極どうしなどを電氣的に接続) で1単位 64 チャンネルをもつ CMOS 読み

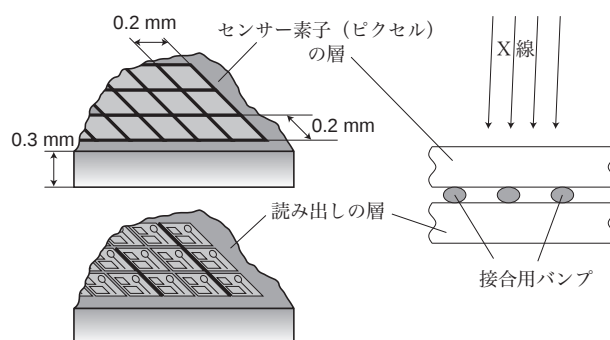


図 9.33 ピクセルアレイ検出器 (PILATUS) のセンサー素子の層と読み出しの層との結合⁴²⁾

出し集積回路 (ROIC, readout integrated circuit) に接続される。ROIC はチャンネルごとに amplifier, shaper, discriminator, counter をもち、ROIC 内でチャンネルごとに独立に信号処理される。各チャンネルは $10^5 \sim 10^6$ 程度のダイナミックレンジをもち、10 % ~ 20 % 程度のエネルギー分解能をもつ。通常、ファン冷却のみで、室温で使用できる。

市販の粉末回折計では、この検出器がシンチレーション検出器に代わって標準装備になろうとしている。粉末回折においては、個々のマイクロストリップと背後の電子回路が受光スリットと 0 次元検出器に相当し、この検出器を用いて回折強度をスキャンすることにより、例えば 128 チャンネルをもつ場合、128 の回折パターンを一度に測定でき、同じ幅の受光スリットとシンチレーション検出器を組み合わせた場合に比較して、強度を 2 桁増加、あるいは測定時間を 2 桁少なくすることができる。また、時分割測定などのために、多数の 1 次元マイクロストリップ半導体検出器を湾曲状に配置したものもある。

(2) ピクセルアレイ検出器

パウル・シェラー研究所 (Paul Scherrer Institute, PSI) が Swiss Light Source (SLS) のプロジェクトとして開発した検出器である PILATUS (Pixel Apparatus for the SLS, ピラタス) について触れる。前述のマイクロストリップ半導体検出器とはストリップとピクセルの違いはあるが、基本的には同じ構造である。図 9.33 に示すように、心臓部は、pn ダイオードアレイが 2 次元に配列した高抵抗の Si 基板の層と、検出した X 線光子を計測する CMOS 読み出し集積回路 (ROIC) 基板の層からなる。この 2 層の基板の対応するピクセルと読み出し回路が各々、直径 $15 \mu\text{m}$ ぐらいの In のこぶ (bump) を間に入れて接合される (bump bonding)。

SPRING-8 は PSI との研究協力のもとで、PILATUS の受光面のスケールアップ計画に携わってきた。基本モジュールである PILATUS-100K 検出器は Si 基板に 16 個の ROIC を並べたもので、ピクセルサイズは $172 \times 172 \mu\text{m}^2$ 、受光面積は $83.8 \times 33.5 \text{ mm}^2$ 、ピクセル数は 94,965 ~ 100k、検出効率は 8 keV X 線に対して 99 %, 15 keV X 線に対して 55 % である。ダイナミックレンジは 6 桁である。放射光施設でよく使われている PILATUS-2M 検出器は基本モジュールを 3(水平)×8(垂直) = 24 台配列したものである。ピクセルサイズは $172 \times 172 \mu\text{m}^2$ 、受光面積は $254 \times 289 \text{ mm}^2$ 、ピクセル数は $1475 \times 1679 = 2.5 \times 10^6$ で、読み出し速度は 3.6 ms と速く、フレームレート (1 秒間に表示できるフレーム (静止画) の数) は 30 fps(frames per second) である^{43, 44)}。PILATUS は大面積のパルス型 2 次元検出器として早い時期に実現され、タンパク質結晶構造解析をはじめ、時分割 X 線解析、時分割 XAFS、X 線小角・極小角散乱などに広く利用されている。

ピクセルアレイ検出器には各種のタイプがあり、ピクセルサイズが $55 \mu\text{m}$, $75 \mu\text{m}$, $130 \mu\text{m}$ などのものが、いくつかのメーカーから販売されている。これらの検出器は上述のように、独立したセンサー部と読み出し集積回路部とを bump bonding によって結合した、いわゆるハイブリッド型であり、高エネルギー

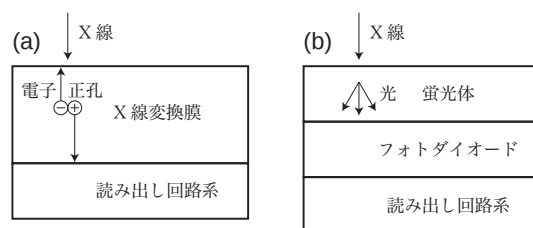


図 9.34 フラットパネル検出器 (a) 直接変換型 (b) 間接変換型

X線に対しては、センサー部だけを Si から、例えばより厚みのある Si、あるいは CdTe などに変えればよいといった利点がある。

(3) フラットパネル検出器

医療分野では画像診断に、X線イメージンシファイアー (XII) に CCD 検出器を組み合わせた装置 (9.6.2(2) 参照) が使用されてきたが、最近では**フラットパネル検出器** (flat panel detector, FPD) も導入されている^{45, 46)}。名前のとおり筐体の厚さは数 cm である。この検出器には図 9.34 のように、直接変換型と間接変換型がある。直接変換型では、入射X線をアモルファス Se 半導体などで電子・正孔対の電荷に変換する。読み出し回路系は、ピクセルごとに、スイッチング素子の働きをする薄膜トランジスター (thin film transistor, TFT) とコンデンサーから構成されている。電荷はコンデンサーに蓄積され、TFT スイッチが ON になると A/D (アナログ/デジタル) 変換されて、デジタル映像信号として読み出される。一方、間接変換型では、X線を蛍光体で光に変換したうえで、フォトダイオードアレイにより電荷に変換する。その後の読み出し回路の動作は直接変換型と同じように行なわれる。この間接変換型は光散乱によって空間分解能が若干低下する。

仕様例として浜松ホトニクス (株) の C-7942-02 を示す。これは間接変換型で、蛍光体に CsI を用いている。ピクセルサイズは $50\mu\text{m} \times 50\mu\text{m}$ 、ピクセル数は $2240(\text{水平}) \times 2344(\text{垂直}) = 5.25 \times 10^6$ 、受光面サイズは $112\text{ mm}(\text{水平}) \times 117.2\text{ mm}(\text{垂直})$ で、フレーム速度は 2 フレーム/s である^{47, 48)}。

フラットパネル検出器は大面積の受光面に高空間分解能の画像を撮影でき、しかもリアルタイムで取得できるので、結晶構造解析をはじめ、多種のイメージングに広く利用されている。またデジタル化が図られているためデータ処理の多様化をもたらし、この検出器が広く普及しつつある。

(4) CMOS 検出器 (CMOS フラットパネル検出器)

固体撮像素子として CCD センサーが広く利用されているが、最近 CMOS センサーも普及しつつある⁴⁹⁾。**CMOS** (Complementary (相補的) Metal Oxide Semiconductor (金属酸化膜半導体)) **検出器**はセンサーが CCD 検出器のセンサーと同じで、光を光電変換して電荷が生ずる。異なるのは電荷を転送する方式である。CCD では電極に順々に電圧をかけて転送回路によってバケツリレーのように電荷を送り、最後に増幅するのに対して、CMOS では個々のピクセルがフォトダイオードと、CMOS トランジスター (MOSFET (電界効果トランジスター) を相補形に配置)) を用いた電荷の読み出しスイッチからなり、ピクセルごとに信号を増幅する。電荷の運搬には自由電子と正孔の両方を用いる。このスイッチを次々に切り換えて、ピクセルごとに直接読み出すので、高速の転送ができる。CMOS 検出器はフラットパネル検出器の発展したものとともいえるので、CMOS フラットパネル検出器ともよばれる。

ふつうタンパク質結晶の構造解析では、結晶を 1° 位の角度幅で振動させ、シャッターを開閉して回折図形を記録するが、ここではシャッターを開けたまま結晶を回転させ、一定の時間間隔で回折図形を高速記録することで、測定時間を短縮させることができる。測定には浜松ホトニクス社の C10158DK が用いられた。

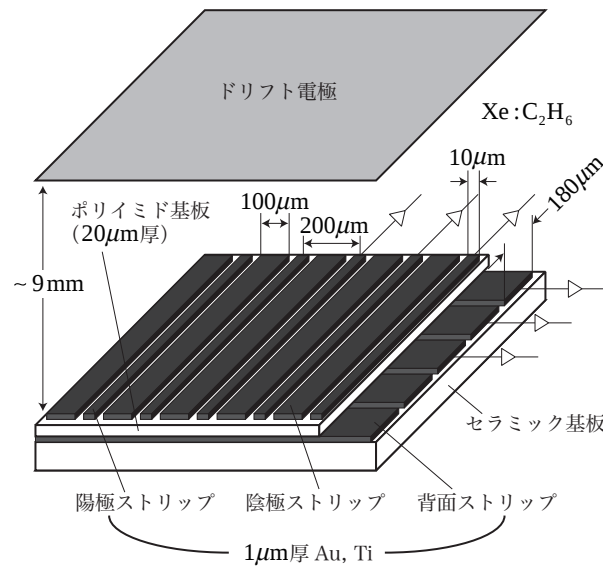


図 9.35 マイクロストリップ・ガス検出器の電極構造⁵¹⁾

(5) SOI ピクセル検出器

センサーと読み出し回路の LSI は、それぞれのシリコンの抵抗率が異なるので、一体化していなかったが、これらのシリコンを SiO_2 を介して張り合わせるという SOI (Silicon-On-Insulator, 絶縁膜上シリコン) の技術を用いて一体化させたのが SOI ピクセル検出器である⁵⁰⁾。モノリシック型なので、サイズを小さくできる。10 μm 程度の位置分解能が得られるので、イメージングの実験に使える。

また、ピクセルごとに複数のメモリーをもたせれば、数百 ns で変化する現象の高速撮影が可能である。

9.8.2 マイクロパターン・ガス検出器

前述のマルチワイヤー比例検出器 (MWPC) では、静電気力による歪みの影響でワイヤーの間隔を 1 mm 以下にするのが難しかった。この問題を乗り越えるものとして、ワイヤーの代わりに微細加工技術によって基板上に電極構造をつくったガス比例検出器が実現している。これにより高位置分解能と高計数率が得られ、この種の検出器は**マイクロパターン・ガス検出器** (micro pattern gas detector, MPGD) と総称されている。

(1) マイクロストリップ・ガス検出器

マイクロパターン・ガス検出器の先陣を切ったのが、1988 年に考案された⁵²⁾ **マイクロストリップ・ガス検出器** (microstrip gas chamber, MSGC) である^{?)}。この検出器では、基板上のストリップ (細片) を利用している。すなわち、図 9.35 のようにポリイミド基板上に陽極ストリップと陰極ストリップが 200 μm の周期で形成され、その下層の基板に陽極と直交する背面ストリップ電極が形成されている。ドリフト層中で希ガスから電離された電子は、陽極近傍の高電場によって電子なだれ (電子増殖) を生じる。これにより陽極ストリップと背面ストリップに誘導された電荷が 2 次元的に読み出される。

MSGC は陽極と陰極の間隔が狭い微小電極構造をもっているため、空間分解能は MWPC に比べて改善されている。しかし、放電を防ぐために電圧を上げることができず、高い増幅率が得られない。そこでそれを克服するために、図 9.36 のようにガラス製毛细管でできたキャピラリープレートドリフト電極と MSGC 基板の間に置き、中間的な電子増殖機能をもたせている。キャピラリープレートの内部に十数 kV/cm 以上の電場をかけると、そこで 100 倍以上の増幅率が得られ、全体で 1000 以上の増幅率となり、

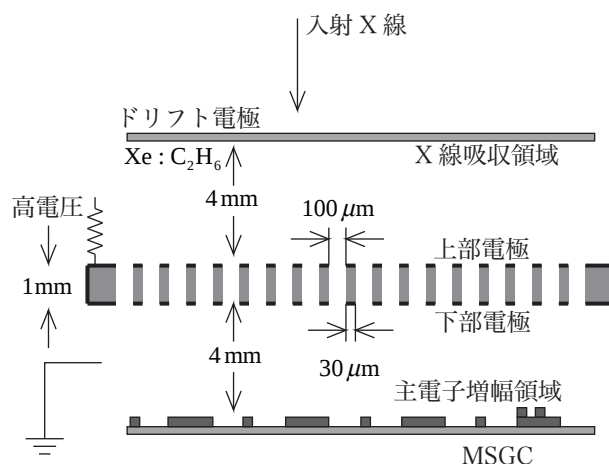


図 9.36 キャピラリープレートを入れたマイクロストリップ・ガス検出器の断面図⁴⁾

実用になる。実際、検出面積 $10\text{ cm} \times 10\text{ cm}$ 、信号線数 1024 で、空間分解能 $< 100\text{ }\mu\text{m}$ (rms)、時間分解能 100 ns が得られており、高輝度のビームや高時間分解の実験に対して利用された。

(2) マイクロギャップ・ガス検出器

マイクロギャップ・ガス検出器 (microgap gas detector) はマルチワイヤー比例検出器を高度化したものの 1 つで、英国のダレスベリー研究所で開発され、RAPID (Refined ADC Per Input Detector) ともよばれる⁵³⁾。ここでは SPring-8 に導入された RAPID を紹介する⁵⁴⁾。電極は、陰極として絶縁板上に Cu 製ストリップを 0.8 mm の周期で配列し、陽極としてそれと直角方向に $10\text{ }\mu\text{m}$ ϕ の W 線を 0.8 mm の周期で張った構造がとられている。両極のギャップは 0.5 mm である。このように小さな距離 (マイクロギャップ) にすることで、X 線光子によって生ずる電荷を早く消散させることができる。さらに信号処理に高速の AD 変換器を用いているので、検出器は高速で、 $20\text{ }\mu\text{s}$ の時間分解能をもち、 20 cm 角の検出領域に一樣に X 線が入射すると毎秒 10^7 個の光子を計測できる。広いダイナミックレンジと低いノイズも特長である。特に小角散乱実験や時分割測定に適している。

(3) μ -PIC 検出器

上記の放電の問題を抜本的に解決し、MSGC の性能を凌駕して、入射 X 線の個々の入射位置と時間を記録できる μ -PIC (micro pixel chamber) 検出器が開発された^{12), 55)}。図 9.37 のように、比例計数管を輪切りにしたような円筒形電極をつくり、それらをピクセル状に配列している。厚さ $100\text{ }\mu\text{m}$ のポリイミド基板 (絶縁層) の両面に互いに垂直に陽極と陰極のストリップを配置する。丸い点状の陽極とそれを囲む円形の陰極 (円型の穴を基板に貫通させる) をセットとして 2 次元的に $400\text{ }\mu\text{m}$ 間隔で形成する。このようにすると陽極のまわりの電場は強くでき、高増幅率が得られる。陰極のまわりの電場は弱いので放電しない。ドリフト電極の上から入射した X 線によって気体分子から電子が放出され、ドリフト電極でできた電場で移動し、陽極近傍の高電場でなだれ増幅を起こす。そのときに生じた電子が陽極に到達し、同時に生じたイオンが陰極に到達する。これらの信号によって入射線の位置が決まる。

μ -PIC 検出器の仕様は、受光面積 10 cm 角 $\sim 30\text{ cm}$ 角、計数率 $\sim 10^7\text{ cps}$ 、空間分解能 $\sim 100\text{ }\mu\text{m}$ 、時間分解能 $< 100\text{ ns}$ 、ダイナミックレンジ $> 10^6$ などで、広く利用される。特に広いダイナミックレンジの強度分布が測定できるので、小角散乱の実験に適している。また高時間分解能を生かして、高速の時分割測定ができる。

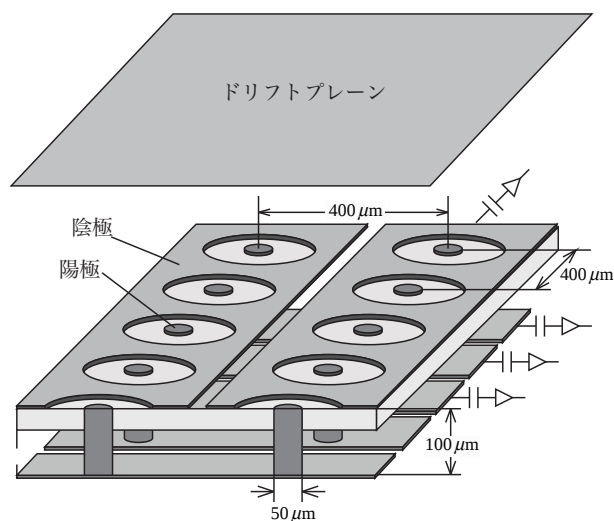
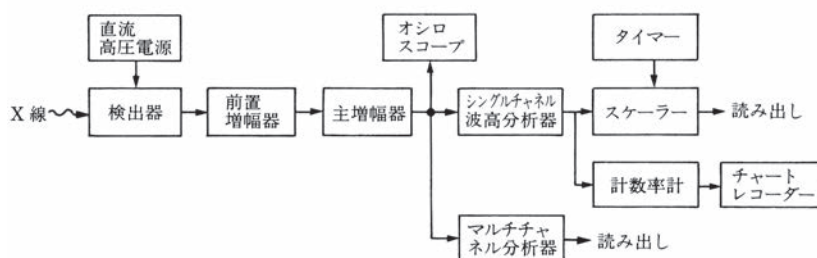
図 9.37 μ -PIC の概念図¹²⁾

図 9.38 パルス計数回路のブロック図

9.9 パルス計測技術

9.9.1 パルス計数回路のシステム

比例計数管やシンチレーション検出器などで用いられる計数回路の基本構成を図 9.38 に示す。検出器から出力される信号が微弱で、検出器のインピーダンスが高いため、検出器のごく近くに高入カインピーダンスの**前置増幅器** (preamplifier) を置き、信号を増幅したのち、低出カインピーダンスで**主増幅器** (main amplifier) へ接続する。これは**比例増幅器** (linear amplifier) ともよばれる。そこでさらに増幅されるとともにパルスの波形整形が行なわれ、X 線光子のエネルギーに比例した 0 ～ 10 V 程度の波高のパルスができる。つぎに**シングルチャネル波高分析器** (single channel pulse height analyzer) あるいは**波高弁別器** (pulse height discriminator) に入る。シングルチャネル波高分析器ではベース電圧 V_B とウィンドウ電圧 V_W が設定される。**微分** (differential) **モード** の場合、パルス波高が下限 (lower level) V_B と上限 (upper level) $V_B + V_W$ の間にあるときだけ選別される。この 2 つの電圧が 1 つのチャンネルをつくる。 V_W を一定にして V_B を順に変えてゆき、そのつどこの後に接続される計数記録部で計数率を測れば、信号パルスの波高分布曲線が得られる。一方、**積分** (integral) **モード** の場合、 V_B だけを効かせて、パルス波高が V_B よりも大きいときに計数される。例えばノイズをカットして信号だけが選別される。この後者の機能だけをもつ回路が波高弁別器である。図 9.39 に微分モードと積分モードの曲線の模式図を示す。明らかに 2 つの曲線は互いに微分と積分の関係にある。この回路の下流側では、例えば計数率計 (ratemeter)

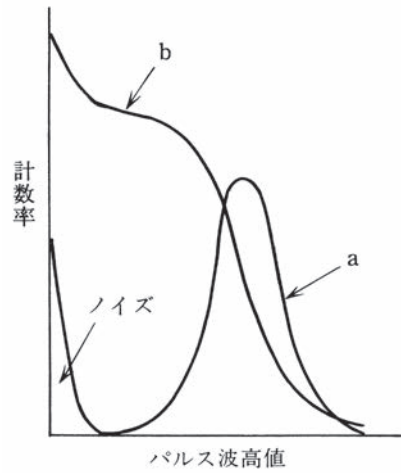


図 9.39 パルス信号の波高分析における微分モード（曲線 a）と積分モード（曲線 b） 曲線 a と b に対する縦軸の目盛りは異なっている。

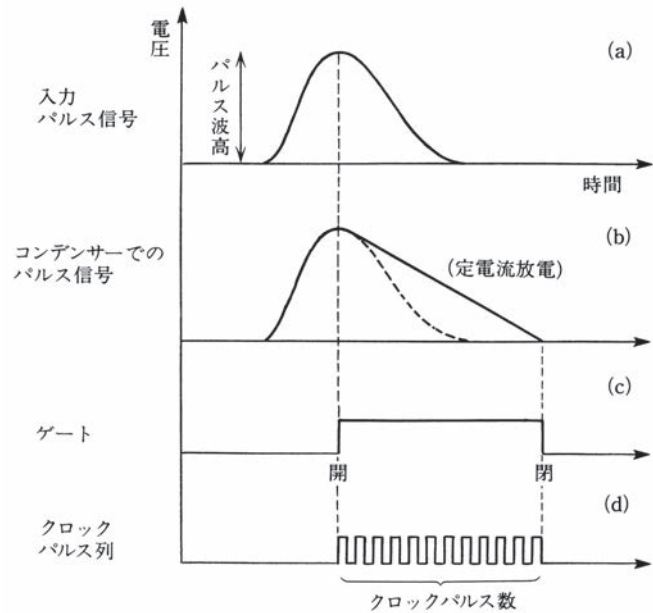


図 9.40 ウィルキンソン方式 AD 変換器の働き

によってパルスが直流電圧に変換されて毎秒あたりの平均計数率がメーターに示され、さらにチャートレコーダー（chart recorder）に記録される。あるいはスケーラー（scaler）とタイマー（timer）の組み合わせでパルスを計数し、プリンター（printer）に書き出される。

パルスの計数の仕方には 2 つの方式がある。1 つは設定した一定時間内に入力したパルス数を計数する**定時計数法**（fixed time mode）で、もう 1 つは一定のパルス数を設定し、その数のパルスが入力されるまでの時間を測る**定数計数法**（fixed count mode）である。このような計数装置と X 線回折・散乱装置はコンピュータ・システムに接続され、機器全体の制御と測定が行なわれる。

検出器が SSD の場合は、X 線光子は X 線エネルギーに比例した大きさの電流パルスになる。これが電圧パルスに変換されたのち、主増幅器で増幅、パルス整形される。つぎに図 9.38 のように**マルチチャンネル分析器**（multi-channel analyzer, MCA）で**マルチチャンネル波高分析**（multi-channel pulse height analysis, PHA）のモードで使われ、X 線強度がエネルギーの関数として、CRT(cathode-ray tube) などに表示され

る。この分析器の主要部は **AD 変換器** (analog-to-digital converter) とメモリ部である。AD 変換器ではアナログ量のパルス波高をデジタルの数に変換する。変換には**ウィルキンソン** (Wilkinson) **方式**がよく用いられる。図 9.40 に示すように入カパルスの波高に対応する電圧でコンデンサーに電荷を蓄え、それを一定電流で放電させる。コンデンサー電圧がゼロになるまでの時間だけゲートを開けてクロック信号発生器からのパルス列を通す。結局、入カパルスの波高はゲートを通したクロックパルス数に比例することになる。そこでパルス列を数えて、その数に対応したチャンネル数を選択する。入カパルスのチャンネルが決まると、必要なチャンネル数分だけあるメモリのうち、いまのチャンネルに対応する番地のメモリの内容に 1 を加えて記憶させる。このような処理の集積により波高分布曲線が得られる。チャンネル数は 256, 1024, 4096 などがある。AD 変換器内で等間隔のパルスの列をつくるクロック振動数は 50 MHz 程度であり、1 チャンネルあたり $0.02 \mu\text{s}$ の時間がかかる。したがって AD 変換時間は 4096 チャンネルでは $80 \mu\text{s}$ である。MCA の分解時間は AD 変換時間とメモリ処理時間 (数 μs) の和であるが、ほぼ前者で決まる。

なお、マルチチャンネル分析器は**マルチチャンネル・スケーリング** (multi-channel scaling, MCS) のモードを用いれば、変化する X 線強度の時間分解測定を行なうことができる。この場合、AD 変換器は使わず、メモリ部に入力される。ある時刻から Δt までの間に入力されたパルス数をチャンネル 1 のメモリに蓄え、時刻 Δt から $2\Delta t$ までの間に入力されたパルス数をチャンネル 2 に蓄えるというように時間の経過とともに順々にチャンネルを変えて X 線強度を記録する。この走査過程は 1 回に限らず、周期現象であれば元に戻って何回もくり返して加算することもできる。チャンネルあたりの滞留時間 (dwell time) Δt は実験条件に応じて設定される。

X 線計測の基本回路は**ニム** (NIM, nuclear instrument module の略) 規格のものがよく用いられる。各回路は弁当箱状にモジュール化され、電源を供給するビン (bin) に装着される。信号ケーブルの接続に BNC コネクタが用いられる。また**カマック** (CAMAC, computer aided measurements and control の略) 規格もあり、これはコンピューターや測定器との接続が簡便に行なえるようにデータウェイの接続や制御方式が規格化されている。

9.9.2 パルス型検出器の特性

(1) 検出効率³⁴⁾

パルス型検出器の**検出効率** η は

$$\eta = \frac{\text{記録される光子数}}{\text{検出器に入射する光子数}} \quad (9.7)$$

である。検出器の窓材による吸収を無視すれば、 η は検出部での X 線の吸収率に等しい。

一方、積分型検出器ではより一般化した**検出量子効率** (detective quantum efficiency, DQE)

$$DQE = \frac{(\text{記録される信号})^2 / (\text{記録される信号のゆらぎ})^2}{(\text{検出器に入射する信号})^2 / (\text{検出器に入射する信号のゆらぎ})^2} \quad (9.8)$$

が用いられる。検出器システムに含まれるノイズのために DQE は検出部での X 線の吸収率より低くなる。パルス型検出器で検出器に入射する光子数を N 、記録される光子数を n とすれば、(9.8) は

$$DQE = \frac{n^2 / (\sqrt{n})^2}{N^2 / (\sqrt{N})^2} = \frac{n}{N} \quad (9.9)$$

となり、(9.7) の η と一致する。したがって DQE はパルス型検出器の検出効率と比較するのも役立つ。

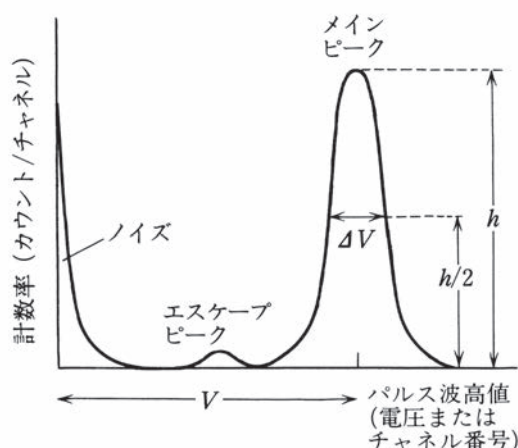


図 9.41 検出器からのパルスの波高分布曲線

(2) エネルギー分解能

エネルギー分解機能をもつ比例計数管，シンチレーション検出器，半導体検出器などでは，入射X線のエネルギーに比例した電圧のパルスが出力される．次々に来るパルスの波高（電圧）の頻度分布（ヒストグラム）をとったものが波高分布曲線で，図 9.41 はその模式図である．メインピークの電圧 V は入射エネルギー E に対応している．ピークの半値幅（*FWHM*, full width at half maximum） ΔV がエネルギー測定 of 広がり ΔE に対応している．検出器のエネルギー分解能は $(\Delta V/V) \times 100\% = (\Delta E/E) \times 100\%$ で定義される．

X線分光実験などで高いエネルギー分解能が必要な場合は，結晶回折を利用した分光が行なわれる．半導体検出器はエネルギー分解能が結晶による分光よりは劣るが，検出器自身で簡便に迅速な測定ができる．比例計数管とシンチレーション検出器のエネルギー分解特性は結晶による分光の際に残る高次光の除去にも役立てられる．

(3) 不感時間による数え落とし

検出器は強いX線を入射させると，数え落としが多くなるとともに，検出器の特性が劣化し，寿命も短くなる．X線が強いと思われるときは，あらかじめ線源の強度を下げるか，アルミニウムや銅などの箔をX線光路に入れて，吸収によって強度を弱めて，検出器へ不必要に強いX線を入射するのを避ける．

1 個のX線光子が検出器に入ってから，つぎのX線光子が入るまでの時間が短かすぎると，計数可能なパルスを生ずることができなくなる．この最小の時間を**不感時間** (dead time) という．さらに計数回路も元の状態に戻る必要がある．ここではそれも含めて不感時間とし (回復時間ともいう)， τ とおく (計数回路の分解時間は，MCA を使うときを除いて，ふつうは無視できる)．このとき，X線光子の**数え落とし** が起こり，計数率がX線強度に比例しなくなる^{1, 2, 21)}．測定された計数率を N ，真の計数率を N_0 とすれば，単位時間内で計数装置の死んでいる時間は $N\tau$ (これは数え落としの割合を示す) であり，この時間の間に $N_0 N\tau$ だけ数え落とされるから $N_0 = N + N_0 N\tau$ となる．したがって，真の計数率は

$$N_0 = \frac{N}{1 - N\tau} \quad \text{あるいは} \quad N = \frac{N_0}{1 + N_0\tau} \quad (9.10)$$

である．比例計数管やシンチレーション検出器は $\tau \approx 0.1 \mu\text{s}$ で小さいので，約 10^5 cps の計数率でも数え落としは 1% 程度である． 10^6 cps で 10% 程度になる．SSD では $\tau \approx 10 \mu\text{s}$ であるから， 10^4 cps の計数率で 10% 程度の数え落としになる．いずれにしても計数値の統計的変動が目立たない範囲で，数え落としの少ないような条件で計数した方がよい．

このように、不感時間を過ぎてからつぎのX線光子を検出できるという応答の仕方は非まひ型といわれる。これに対して不感時間内にX線光子が入射してそれが新たに不感時間をつくるという応答をする場合には、まひ型といわれ、不感時間は長くなる。 N と N_0 の関係は

$$N = N_0 e^{-N_0 \tau} \quad (9.11)$$

で与えられる。実際には (9.10) と (9.11) の中間にあり、真の計数率が低い ($N_0 \ll 1/\tau$) と両者は一致する。

放射光利用では、数え落としにパンチ構造が関係する。実験条件によって数え落としの補正は異なり、正確な計数には厳密な評価が必要である⁵⁶⁾。

9.9.3 パルス計数の統計的変動

一般に放射線計測のような場合は、時間的にランダムに起こる現象が対象であり、その計数値には統計的変動が伴う。いま一定時間内に平均 $\bar{n}$ 個の現象が起こるとする。その時間内に n 個の現象が起こる確率は、つぎに示す**ポアソン分布** (Poisson distribution) によって与えられる。

$$p(n) = \frac{\bar{n}^n}{n!} \exp(-\bar{n}) \quad (9.12)$$

$\bar{n} > 20$ に対してはこの分布は**ガウス分布** (Gaussian distribution)

$$p(n) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\bar{n}}} \exp\left\{-\frac{(n-\bar{n})^2}{2\bar{n}}\right\} \quad (9.13)$$

で近似される。

一般的なガウス分布は連続変数 x に対して**標準偏差** (standard deviation) を σ 、平均値を m とするときつぎの式が成り立つ。

$$p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left\{-\frac{(x-m)^2}{2\sigma^2}\right\} \quad (9.14)$$

(9.13) は (9.14) において $\sigma = \sqrt{\bar{n}}$ 、 $m = \bar{n}$ とおいた場合に相当する。図 9.42 に示すようにガウス分布 $p(x)$ では $m - \sigma$ と $m + \sigma$ の間に入る割合は 68.3 % である。 $m - 0.674\sigma$ と $m + 0.674\sigma$ の間に入る割合は 50 %、 $m - 1.96\sigma$ と $m + 1.96\sigma$ の間に入る割合は 95 % である。またガウス分布の**半値 (全) 幅** (full width at half-maximum, *FWHM*) は $2\sqrt{2\ln 2}\sigma = 2.35\sigma$ である。

計数値の測定誤差として標準偏差 σ を用いた場合は**標準誤差** (standard error) とよばれる。なお 0.674σ を用いた場合は**確率誤差** (probable error) とよばれる。

平均 $\bar{n}$ の計数値が得られている場合の標準偏差は $\sigma = \sqrt{\bar{n}}$ (平均値の平方根, rms 値 (root-mean squared value)) で与えられるが、いま 1 回の測定で計数値 n が得られたとき、実際上 n は $\bar{n}$ に近いとして、誤差を $\sqrt{n}$ と見積ることができる。したがって計数値とその誤差は $n \pm \sqrt{n}$ のように表わされ、相対誤差は $\sqrt{n}/n = 1/\sqrt{n}$ である。例えば $N = 10^2, 10^3, 10^4$ のときそれぞれ 10 %, 3 %, 1 % の相対誤差があることになる。測定時間 t を長くして計数値 n を大きくすれば、相対誤差は $\sqrt{t}$ に逆比例して小さくなる。

測定を N 回くり返して、 n_j ($j = 1, 2, \dots, N$) の計数値が得られたときは、平均値とその誤差はそれぞれつぎのように表わされる。

$$\bar{n} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N n_i, \quad \sigma_{\bar{n}} = \frac{1}{N} \sqrt{\sum_{i=1}^N n_i} = \sqrt{\frac{\bar{n}}{N}} \quad (9.15)$$

バックグラウンドがあるときの誤差の評価はつぎのようになる。時間 t_G の間に測られる計数値を G 、時間 t_B の間に測られるバックグラウンドの計数値を B とすれば、正味の計数率 (counting rate) とその誤差はそれぞれつぎのように与えられる。

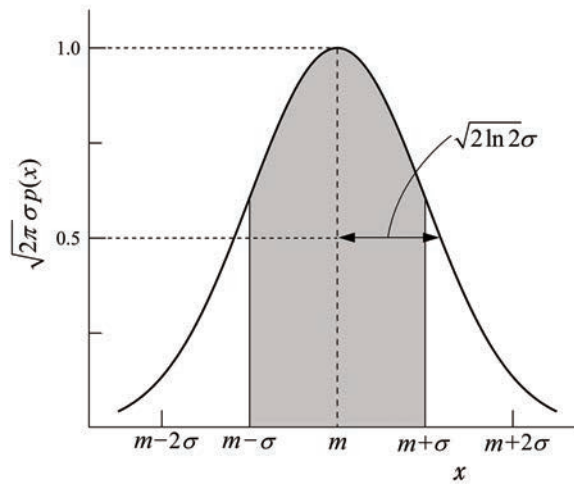


図 9.42 ガウス分布のプロファイル

$$r = \frac{G}{t_G} - \frac{B}{t_B}, \quad \sigma_r = \sqrt{\frac{G}{t_G^2} + \frac{B}{t_B^2}} \quad (9.16)$$

一方、それぞれ N 回ずつ測定し、 G_j と B_j ($j = 1, 2, \dots, N$) の計数値が得られたときは

$$\bar{r} = \frac{1}{N} \left(\frac{\sum_i G_i}{t_G} - \frac{\sum_i B_i}{t_B} \right), \quad \sigma_{\bar{r}} = \frac{1}{N} \sqrt{\frac{\sum_i G_i}{t_G^2} + \frac{\sum_i B_i}{t_B^2}} \quad (9.17)$$

のようになる。バックグラウンドが無視できるとき相対誤差は

$$\sigma_{\bar{r}}/\bar{r} = 1/\sqrt{\sum_i G_i} \quad (9.18)$$

となり、前述の全計数値に対するのと同じ結果を与える。

(スペクトル分布における偽のピーク)

検出器に入射した X 線が有感層の構成元素の吸収端よりも高いエネルギーをもつとき、光電吸収されて蛍光 X 線を生ずるが、その一部が有感層の外に逃げ去る可能性がある。そのとき入射 X 線光子がメインピークに寄与せずに、メインピークから蛍光 X 線のエネルギー分だけ差し引いたところに小さなピークをつくる。これが**エスケープピーク** (escape peak) とよばれる (図 9.41 参照)。半導体検出器の場合、例えば Ge 検出器では入射 X 線のエネルギーが 11 keV 以上であると GeK α 蛍光 X 線に関わるエスケープピークが生ずる。比例計数管の場合も同様である。Kr 比例計数管では MoK α 線に対してエスケープピークの方がメインピークよりも大きくなるので注意を要する。

計数率が高いときには、先行のパルスの持続時間の間につぎのパルスが来て重なり、パルス波高が高くなることがある。この現象を**パイルアップ** (pile up) という。メインピークのエネルギーが M のとき、 $2M$ のエネルギーのところに小さなピークが生ずる。また 2 つのメインピークがあり、それらのエネルギーを M_i と M_j とすると、 $M_i + M_j$ のところにピークを生ずる。このようなピークは**サムピーク** (sum peak) とよばれる。パルス幅が短ければ、このようなピークはできにくい。

参考文献

- 1) Glenn F. Knoll: 「放射線計測ハンドブック」第3版, 木村逸郎・阪井英次訳, 日刊工業新聞 (2001).
- 2) 岸本俊二, 田中義人編: 「放射光ユーザーのための検出器ガイド」講談社 (2011).
- 3) E. Gatti, P. Rehak: Nucl. Instrum. Methods A(1984) 608.
- 4) 鈴木昌世, 豊川秀訓: 応用物理 (2000) 380.
- 5) D. R. Sandstrom *et al.*: Nucl. Instrum. F. W. Lytle, R. B. Gregor, Methods(1984) 542.
- 6) 橋爪弘雄: 日本金属学会会報 (1985) 881.
- 7) 山中高光: 理学電機ジャーナル (1990) 13.
- 8) 泉隆俊, 橋爪弘雄: 日本結晶学会誌 (1976) 102.
- 9) M. Mizumaki *et al.*: Nucl. Instrum. M. Suzuki, H. Toyokawa and Methods A **467-468** (2001) 1121.
- 10) Oak Ridge Co.Publ. “EG & G ORTEC Detectors & Instruments for Nuclear Spectroscopy”
- 11) A. H. F. Huggleton: Nucl. Instrum. and Methods **101** (1972) 113.
- 12) K. Miuchi *et al.*: Nucl. Instrum. T. Nagayoshi, H. Kubo, Methods A(2003) 277.
- 13) M. Mizumaki *et al.*: Nucl. Instrum. H. Toyokawa, M. Itoh and Methods A **467** (2001) 1132.
- 14) R. Hartmann *et al.*: Nucl. Instrum. P. Lechner, C. Fiorini, Methods A(2001) 281.
- 15) 藤村 一: リガクジャーナル (2007) 6.
- 16) 伊藤真義, 谷田 肇: 放射光 (2008) 221.
- 17) 張小威, 杉山弘, 依田芳卓: 放射光 (2001) 292.
- 18) P. Webb and A.R. Jones: IEEE Trans. Nucl. Sci. NS **21** (1974) 151.
- 19) 岸本俊二: 放射光 (1992) 25.
- 20) 岸本俊二: 放射光 (2008) 320.
- 21) C. S. G. Cousins: J. Appl. Cryst.(1994) 159.
- 22) Y. Kohmura *et al.*: SPIE Proc. **3774** (1999) 114.
- 23) 高橋健治, 宮原諄二: 日本結晶学会誌 (1993) 256.
- 24) 雨宮慶幸, 大隅一政, 竹村謙一他: 固体物理 (1994) 789.
- 25) 山本雅貴: 放射光 (2009) 210.
- 26) J. Miyahara M. Sonoda, M. TaKano, H. Kato: Radiology(1983) 833.
- 27) 森信文, 宮原諄二: 日本学術振興会第145委員会B分科会
- 28) 千川純一, 佐藤史郎, 河村達郎他: 日本結晶学会誌 (1982) 295.
- 29) K. Ueda *et al.*: J. Synchrotron Rad. **3** (1996) 136. K. Umetani, H. Ueki.
- 30) 谷岡健吉, 平井忠明: 応用物理 (2002) 1376.
- 31) 梅谷啓二: 放射光 (2001) 280.
- 32) 3月 (2008) 1.
- 33) N. Matsugaki *et al.*: J. Synchrotron Rad. **15**(2008) 281. HARP-FEX T. Miyoshi, N. Igarashi.

- 34) 雨宮慶幸：放射光 **13** (2000) 372.
- 35) 伊藤和輝：日本結晶学会誌 **45** (2003) 163.
- 36) 上杉健太郎, 竹内晃久, 星野真人：放射光 (2009) 158.
- 37) 常深 博：応用物理 (2000) 422.
- 38) 大和田謙二, 中尾裕則, 伊藤和輝：PF News(2002) 50.
- 39) 大久保雅隆：応用物理 (2003) 1057.
- 40) 倉門雅彦, 蓑輪 眞：日本物理学会誌 (1996) 425.
- 41) マイクロストリップ半導体検出器.
- 42) 18-2003 SPring-8 Seminar.
- 43) 豊川秀訓, 兵藤一行：放射光 (2009) 256.
- 44) 豊川秀訓：SPring-8 利用者情報 (2009) 300.
- 45) 和泉良弘, 寺沼修, 高橋昌之他：シャープ技報 92 号 (2005) 24.
- 46) 藤田晃年, 阿武秀郎：東芝レビュー 66 No.7 (2011) 24.
- 47) 浜松ホトニクス (株) カタログ
- 48) K. Uesugi N. Yagi, M. Yamamoto, K. Inoue: J. Synchrotron Rad.(2004) 347.
- 49) T. Shimizu *et al.*: J. Appl. Cryst. **42** (2009) 1165. K. Hasegawa, K. Hirata.
- 50) 新井康夫, 三好敏喜, 一宮亮, 小貫良行：日本物理学会誌 (2010) 691.
- 51) 谷森達, 越智敦彦, 西勇, 日本物理学会誌 (2000) 420.
- 52) A. Oed: Nucl. Instrum. Methods A(1988) 351.
- 53) C. J. Hall *et al.*: Nucl. Instrum. R. A. Lewis, A. Berry and Methods A **454** (2000) 165.
- 54) 八木直人：放射光 (2006) 349.
- 55) 豊川秀訓, 兵藤一行：放射光 (2009) 256.
- 56) T. Ida, Y. Iwata: J. Appl. Cryst.(2005) 426.

第 10 章

X 線光学素子と光学系

X 線ビームの発散・収束（集束）やコリメーション（平行化）のように X 線の角度広がりを変えたり，X 線ビームのサイズを縮小・拡大させたり，X 線のエネルギーを選別（分光）したりするには，X 線の反射 (reflective)，屈折 (refractive)，回折 (diffractive) の現象に基づく，つぎのような各種の X 線光学素子がある．それに吸収に基づく光学素子も加わる．¹⁻⁵⁾ 反射：ミラー，キャピラリー，導波路

屈折：複合屈折レンズ，キノフォルム・レンズ（回折も含まれる）

回折：多層膜（反射も含まれる），フレネル・ゾーンプレート，

ブラッグ - フレネルレンズ，多層膜ラウエレンズ

吸収：スリット，ピンホール，フィルター（基礎編 2.1.2 参照）

X 線光学素子の使い勝手としては，入射線の光軸上に集光点があるのがよく，屈折レンズ，フレネル・ゾーンプレート，多層膜ラウエレンズなどが該当する．それに対して，よく使われるミラーや多層膜などはその光軸から集光点がずれる．

結晶からなる光学素子は第 11 章で，それに含まれる偏光光学素子については第 16 章で述べる．なお，光学素子に対する X 線の入射角と反射角はそれぞれ入射線と反射線が表面の垂線となす角であるが，それらの余角を視斜角と出射角とよぶことにする．

最近のリソグラフィなどの微細加工技術や表面処理技術の発展に伴ない，高性能の光学素子が作製されるようになっている．これらの X 線光学素子は微小試料や微小領域の X 線回折法や蛍光 X 線分析法，高空間分解能の X 線イメージングなどに広く用いられている．

10.1 ミラー

10.1.1 ミラーの特性

X 線がミラーに臨界角以下の小さい視射角で入射すると，全反射を生ずる（基礎編 2.2.4 参照）．熔融石英 (fused quartz) などの基板に Ni, Au や Pt などの金属薄膜をコーティングして臨界角を大きくしたものが，全反射ミラーとして使われる．基板としては SiC も使われる．SiC は熱伝導率が大きいのので，耐熱性が必要な放射光用の前置ミラーに適している．連続 X 線を一定の視射角で入射した場合には，臨界エネルギーよりも高エネルギー側の X 線は，反射率が落ちてカットされるので，全反射ミラーはローパス・フィルターとして機能する．結晶による分光では高調波が無視できない場合があるが，ミラーと組み合わせれば，それを除去できる．

ミラーの反射特性はつぎのようなミラーの加工の精度に依存する．

(表面粗さ)

ミラーのマイクロな表面粗さを表わす指標には、**rms 粗さ** (roughness) σ が用いられる。これは表面粗さの曲線を $f(x)$ とすれば

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{l} \int_0^l f(x)^2 dx} \quad (l: \text{基準長}) \quad (10.1)$$

から求まる。放射光用ミラーでは、 σ は 0.3 nm 以下が望ましい。

表面粗さによりミラーの反射率は、結晶の回折の場合と類似のデバイ・ワーラー型因子によって、つぎのように理想的な反射率 R_0 から減少する

$$R = R_0 e^{-K^2 \sigma^2} \quad (10.2)$$

ここで、 K は散乱ベクトルの大きさである ($K = (4\pi/\lambda) \sin(\Theta/2)$, Θ : 散乱角)。

表面粗さを表わす指標として、表面粗さの曲線 $f(x)$ の最大値 (ピーク) と最小値 (谷) の差である **P-V 値** も用いられる。表面粗さの曲線を正弦関数とすれば、 σ と P-V 値は、 $\sigma = 0.354 \times (\text{P-V 値})$ の関係にある。

光学系の結像には**レイリーの 1/4 波長則** (Rayleigh's quarter wavelength rule) を満たす必要がある。これは物点から光学素子を経て像点に至るすべての光線の光学距離が波長の 1/4 以内で一致していることである。これを表面粗さのあるミラーの場合に適用してみる。加工面が理想面から h だけずれている場合、それによる光路差は臨界角 θ_c での入射のとき $2h \sin \theta_c \approx 2h\theta_c$ であるから、レイリーの 1/4 波長則はつぎのように表わされる。

$$2h\theta_c < \lambda/4, \quad \text{あるいは} \quad h < \lambda/(8\theta_c) \quad (10.3)$$

$\lambda = 0.1 \text{ nm}$, $\theta_c = 10 \text{ mrad}$ のとき、P-V 値が 1 nm 程度以下であることを要する。

(スロープエラー)

実際のミラー形状の理想からのずれを示す形状精度は主としてスロープエラーによっている。スロープエラーは平面鏡では平行光が入射したときの反射光の角度広がりになる。光学系に入射するビームの平行度よりもスロープエラーが小さいことが望ましい。実際に実現できるスロープエラーは平面鏡、球面鏡でふつう 0.1 秒位まで、非球面鏡では 1 秒位までである。

(全反射ミラーの超精密加工)

ミラーの精密加工はふつうラッピングやポリシングによって行なわれるが、最近超精密加工が可能になっている。⁶⁾ 1 nm レベルの形状精度と原子レベルの平坦さをもち、10 mm から数 100 mm の大きさの表面が **EEM** (Elastic Emission Machining) によって得られる。この加工法の過程は、はじめに加工物表面との反応性をもったサブミクロン以下の SiO_2 や ZrO_2 などの微粒子を超純水の流れによって加工物の表面に供給し、互いの表面間に化学結合を生じさせる。そのあと超純水の流れによって微粒子を除去する際に、微粒子が加工物表面の個々の原子を分離して持ち去る。このように化学的な加工法であるので、結晶学的な欠陥は生じない。実際には数値制御 EEM 加工機が用いられる。これにより加工物の各点で、前加工形状と目的形状との偏差分を除去する加工が行なわれる。

EEM は加工速度が小さいので、前もって目的形状に近い前加工面を**プラズマ CVM** (Chemical Vaporization Machining) によって作製する。この加工法では、1 気圧という高圧力雰囲気中で空間に局在したプラズマを発生させ、そこで生成した反応性の高い中性ラジカル分子を加工物表面原子に作用させて揮発性の物質に変えることで除去を行なう。

コヒーレント X 線の場合、ミラー面のごく微小な粗さからスペックルが生ずるが、EEM 技術によりこの問題を克服できることが、SPring-8 で実証されており、X 線自由電子レーザーの光学素子として用いる

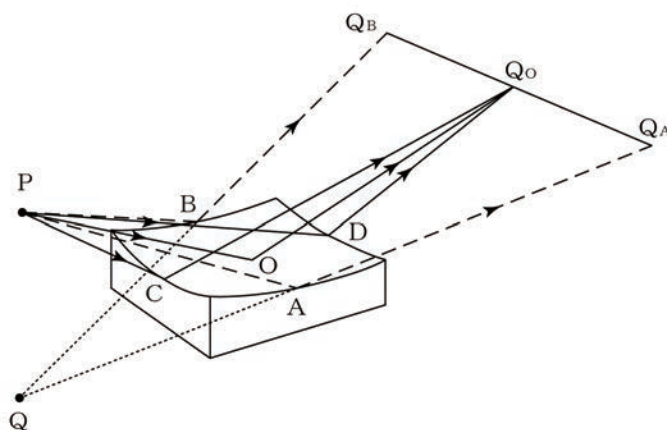


図 10.1 凹面鏡の光学系

ことができる。

長尺のミラー表面の長軸に沿ったスロープエラーや曲率半径は光学的に LTP (long trace profiler) によって精密に測られる。

10.1.2 凹面鏡

凹面鏡には利用目的に応じてつぎのような多くのタイプがある。

(1) 球面ミラー

凹面の**球面ミラー** (spherical mirror) の一部を反射面として図 10.1 のように X 線が入射したとき、ビームは弧 COD を含む**メリジナル面** (meridional plane) あるいは子午面 (タンジェンシャル面) 内では、物点 P は点 Q_0 に結像し、焦点距離 f_m は

$$f_m = R \sin \theta / 2 \quad (10.4)$$

で与えられる。ここで R は曲率半径、 θ は視斜角である。光源からミラーまでの距離を p 、ミラーから収束点までの距離を q とすれば

$$\frac{1}{p} + \frac{1}{q} = \frac{1}{f_m} \quad (10.5)$$

である。

一方、メリジナル面に垂直な弧 AOB を含む**サジタル面** (sagittal plane) あるいは球欠面内では、物点 P は点 Q_A と Q_B を結ぶ線上に広がり、焦点距離 f_s は

$$f_s = R / (2 \sin \theta) \quad (10.6)$$

で与えられる。いまの場合は

$$\frac{1}{p} + \frac{1}{q} = \frac{1}{f_s} \quad (10.7)$$

となる。(10.4) と (10.6) から分かるように、X 線領域では球面ミラーで 2 次元的な結像は厳密にはできない。球面ミラーは加工が容易で、形状精度が高く、面粗さも小さいが、上述のように非点収差が大きい。

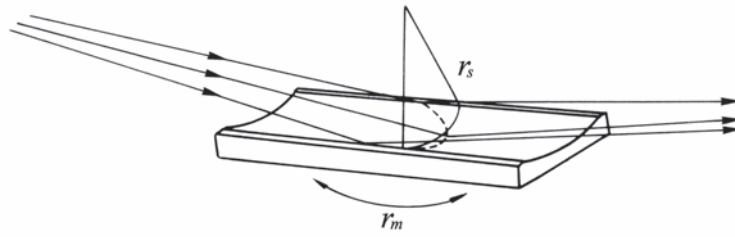


図 10.2 機械的に曲げた円筒面ミラーによる放射光X線の収束

(2) 2次元収束ミラー

メリジオナル面内とサジタル面内の2方向で2次的に収束させる非球面のミラーとして、まず**トロイダルミラー** (toroidal mirror) が挙げられる。この形状はドーナツの外周面の一部と同じであって、メリジオナル面とサジタル面の曲率半径をそれぞれ r_m と r_s とすれば、ドーナツの外周円の半径が r_m 、断面の円の半径が r_s である。(10.4) と (10.6) を参照して両面の焦点距離が等しいとすれば、それを f とおいて

$$f = r_m \sin \theta / 2 = r_s / (2 \sin \theta) \quad (10.8)$$

である。したがって r_m と r_s には

$$r_s = r_m \sin^2 \theta \quad (10.9)$$

の関係があり、この条件のとき両面で点に結像して非点収差はなくなる。しかし、ほかの収差はある。またトロイダルミラーの形状の正確な研磨は難しい。

回転楕円面ミラー (ellipsoidal mirror of revolution) あるいは簡単に**楕円面ミラー**では、一方の焦点にある点光源からの光は楕円面で反射してもう一方の焦点に集光し、非点収差や球面収差はない。しかし、光源が大きさをもてば、収差のためのボケが生ずる。大型のものを高精度で製作するのは難しい。

回転放物面ミラー (rotating paraboloidal mirror) は点光源からの光を平行にする、また平行光を点に集光させる働きをする。

(3) 1次元収束ミラーとその2次元収束への利用

(1次元収束ミラー)

形状が円筒の一部になっている**円筒面ミラー** (cylindrical mirror) は一方向に1次的に収束できるミラーであって、作製はしやすい。

形状が楕円状のものが**楕円筒面ミラー** (ellipsoidal mirror) であり、放物線状のものが**放物筒面ミラー** (paraboloidal mirror) である。

(1次元収束ミラーの曲げによる2次元収束)

放射光 X 線の収束のためには寸法の大きなトロイダルミラーが必要であるが、高精密な加工をするのは難しい。そのような場合、トロイダルミラーの代わりに、図 10.2 のように長い円筒面ミラーを長手方向の円筒主軸に沿って機械的に曲げたもので近似することができる。円筒の半径 r_s と曲げの半径 r_m は

$$r_s = \frac{2pq}{p+q} \sin \theta, \quad r_m = \frac{r_s}{\sin^2 \theta} \quad (10.10)$$

によって与えられる。ここで p は光源からミラーまでの距離、 q はミラーから収束点までの距離、 θ は X 線のミラーへの視斜角である。

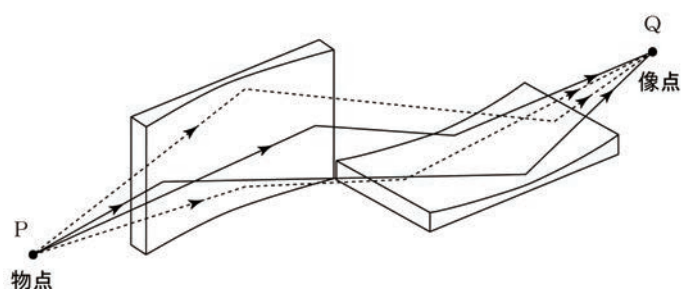


図 10.3 K-B 配置

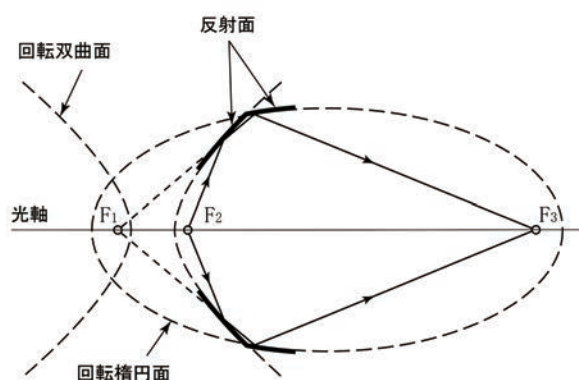


図 10.4 ウォルター型ミラーの光学系

(1 次元収束ミラー 2 個の K-B 配置 による 2 次元収束)

正確な形状の 2 次元収束ミラーを作製するのは難しいので、2 枚のミラーを直交させたカークパトリック - ベッツ (Kirkpatrick-Baez) 配置あるいは **K-B 配置**とよばれる光学系が効果的な場合もある。図 10.3 のように、2 枚の円筒面ミラーで縦・横独立に集光を行えば、非点収差を避け、点収束させることができる。球面収差は残るが、2 個の楕円筒ミラーを用いれば、それも除かれる。K-B 配置での光線の軌跡を図に示す。実線の光は 1 枚目のミラーのメリジナル面で強く収束し、2 枚目のミラーのサジタル面で弱く収束する。点線の光ではそれらが逆になる。

K-B 配置用の 2 枚の楕円ミラーが EEM とプラズマ CVM の超精密加工法により作製されている。一例を挙げれば、長手方向 100 mm の大きさで、水平方向と垂直方向の集光用はそれぞれ焦点距離が 300 mm と 150 mm、曲面の最大深さが約 $3\ \mu\text{m}$ と約 $6\ \mu\text{m}$ である。2 枚とも形状誤差は 3 nm (P-V 値) 以下であり、K-B 配置で集光されたビームプロファイルは半値幅が水平と垂直方向でそれぞれ 180 nm と 90 nm である。また、ミラーに傾斜多層膜を施すことにより、集光効率を高めるとともに、大きい視斜角をもつのでビームサイズを小さくできる。さらに超精密な領域では、ユニークな手法が開発されている (10.8 参照)。

(4) ウォルター型ミラー

有限の大きさの物体 (光源) に対して収差の少ないミラーとして、回転双曲面と回転楕円面の 2 種類の回転 2 次曲面を 1 つの焦点を共有する形で組み合わせて単体にした**ウォルター型ミラー** (Wolter mirror) がある。開口数が大きいので、空間分解能が高い。図 10.4 で共有焦点を F_1 とすると、双曲面の物点 F_2 を出た X 線ははじめに双曲面で反射し、つぎに F_1 を虚物点として楕円面に入射し像点 F_3 に収束する。

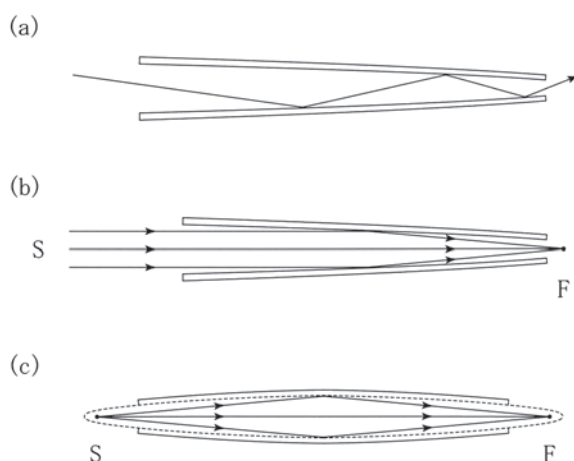


図 10.5 キャピラリー (a) 円錐型 (b) 回転放物面型 (c) 回転楕円面型

10.2 キャピラリー

各種の形状のガラス製中空細管を用い、その内壁で入射X線を1回あるいは複数回全反射（臨界角は10 keV X線で約3 mrad (0.2°)) させると、点光源からの発散X線を集束したり、平行化したりすることができる。これは**キャピラリー**（capillary）あるいはX線導管（X-ray guide tube）とよばれる。⁷⁾

（1）モノキャピラリー⁸⁾

テーパがついて管径が細くなっていく円錐型（図10.5(a)）あるいはそれに近い形状の場合、点状光源からの発散X線束を取り込み、多重回の全反射で集束させて、スポットサイズを絞ることができる。それとともに、単位面積あたりのフラックスが、条件によるが、数10倍に増加する。なお、反射の回数が少ない方が得られるX線強度は大きい。出射X線は臨界角程度の発散角で広がるので、出射口のごく近くに試料などを置く必要がある。実際に、ラボX線利用の走査型蛍光X線顕微鏡にX線導管が組み込まれ、試料上の照射領域を10 $\mu\text{m}\phi$ ぐらいに絞って解析されている。

一方、図のような形状のものを精密に作れば、1回の全反射でビームの集束、平行化を高精度でできる。回転放物面型（図10.5(b)）では、平行なX線は点集束する。回転楕円面型（図10.5(c)）では点光源からの発散X線が点集束する。いずれの場合も、作業距離（working distance）はごく短い。放射光用にはサブ $\mu\text{m}\phi$ スポットサイズの集束が実現している。

（キャピラリーのフレネル・ゾーンプレートとの組み合わせ）

放射光をあらかじめフレネル・ゾーンプレートによって絞り、その焦点に回転楕円面型キャピラリーの第1焦点を置く。キャピラリーでの1回の全反射により第2焦点に集束する。その際、キャピラリーをわずかに傾けて、キャピラリーの側面の一部だけで反射するようにすると、さらに小さく絞れる。この2段階の集束系で15 keV X線が250 nmのスポットサイズまで絞られている。⁹⁾

（2）ポリキャピラリー

多数の細管（内径 $\sim 5 \mu\text{m}$ ）を蜂の巣状に束ねて、図10.6(a)のように成形したポリキャピラリーは、点状光源からの発散光を取り込み、細管中で多数回の全反射の後、点状に集束させることができる。モノキャピラリーに比べてX線を取り込む立体角が大きく、得られるスポットサイズは50 $\sim$ 100 $\mu\text{m}\phi$ と少し大

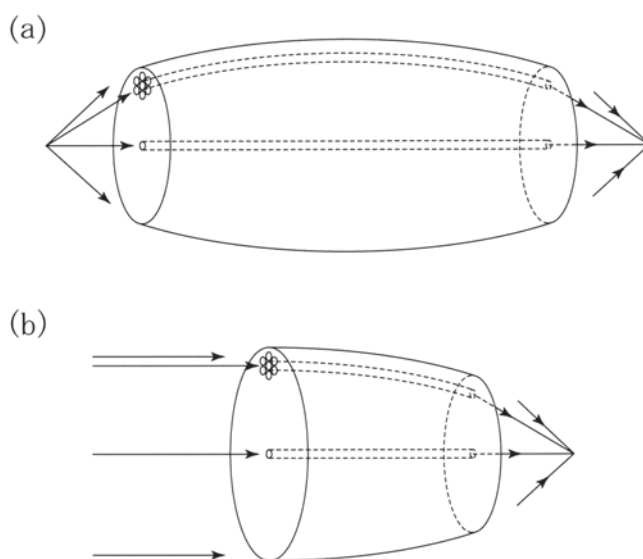


図 10.6 ポリキャピラリー (a) 発散光の集束 (b) 平行光の集束

きいが，その単位面積あたりの強度は 100 倍ぐらいに増大する．ポリキャピラリーの外側の細管は大きく曲げられるので，臨界角の小さい高エネルギー成分は全反射できない．そこでエネルギー成分によってスポットサイズが変わることに注意する必要がある．ポリキャピラリーは実際に，微小焦点の X 線源 (10 ～ 30 keV) と組み合わせて，走査型の微小部蛍光 X 線分析装置などに使われている．¹⁰⁾

このポリキャピラリーを半分にしたものは，図 10.6(b) に示すように，平行光を集束させたり，逆向きにすれば，点光源からの発散光を平行光にすることができる．

10.3 X線導波路

厚さ ～ 100 nm の低密度媒質からなるコア層を高密度媒質からなるクラッド層ではさんだサンドイッチ構造では，X 線が両境界で全反射を繰り返しながら，コア層中を伝播する．¹¹⁾ これは光導波路と類似しており，**X 線導波路** (X-ray waveguide) とよばれる．導波路内に生ずる電場は，マクスウェル方程式から得られるヘルムホルツ方程式

$$\nabla^2 \mathbf{E} + k^2 \mathbf{E} = 0 \quad (10.11)$$

を境界条件のもとで解くことで得られる．ここで k は導波路内の X 線の波数である．この素子の作業距離は短いので，広範な利用には適さない．

入射 X 線を導波路へ導入させるカップリングの仕方のひとつが**共鳴カップリング** (resonant coupling) **方式**である．上部のクラッド層を薄くして上面から X 線を全反射条件で入射させる (図 10.7(a))．そうするとエバネッセント波がコア層に導入され，その上下面での全反射波が干渉して光軸に垂直方向に定在波が生じ，光軸方向には進行波になる．1 次の定在波は上下面で節，コア層の中央で腹になる．入射波の視斜角を大きくしていくと，定在波は 2 次，3 次などと順に高次のモードが形成される．2 次，3 次の定在波は上下の界面で節，コア層中にそれぞれ 2 個と 3 個の腹をもっている．このように導波路内の X 線波動場は，光軸に垂直方向に定在波ができ，光軸に沿って進行波になる．実際に C のコア層 (厚さ 130 nm)，Cr のクラッド層 (上面のカップリング部の厚さ 5 nm) をもつ導波路 (長さ 2 mm) で，13 keV X 線に対して $0.14 \mu\text{m}$ 幅の線状ビームが得られている．¹²⁾

もうひとつのカップリングの仕方が**フロント・カップリング** (front coupling) **方式**である^{13, 14)}．この

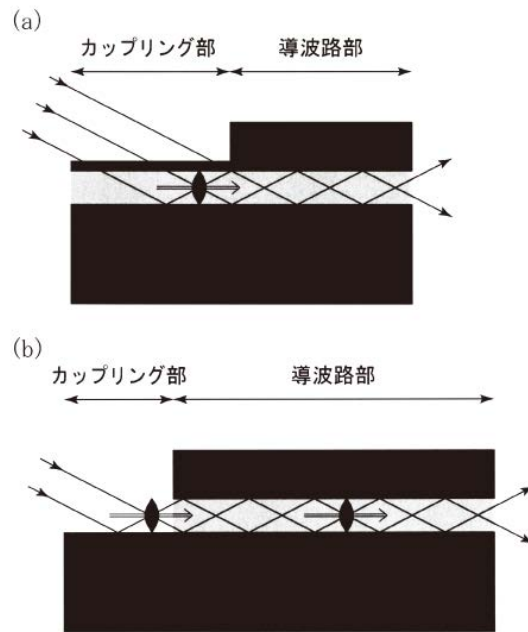


図 10.7 導波路 (a) 共鳴カップリング方式 (b) フロント・カップリング方式

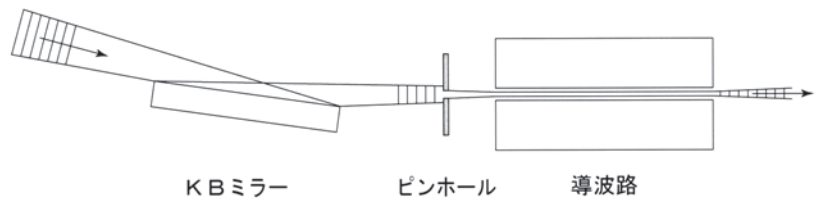


図 10.8 K-B ミラーと導波路の組み合わせ

場合、定在波を形成するのに、入射波を導波路の前面から導入する (図 10.7(b)). 導波路前面に下面のクラッド層だけのカップリング部を設けると、そのクラッド層に向かう入射波とそこからの全反射波が干渉して定在波が形成される．それが導波路内に導かれる．この方式の導波路の上流に 1 次元フレネル・ゾーンプレートを置いて、集束ビームを入射させることにより、導波路から得られるフラックスが 54 倍増強されている.¹⁵⁾

上述の導波路は 1 次元であるが、コア層が光軸に沿って四角形になった 2 次元の導波路が作られている．図 10.8 のように、K-B ミラーによって集束されたビームが導波路の前面から入射し、直接単一モードの波動場にカップリングする．得られたビームサイズは $25 \times 47 \text{ nm}^2$ で、この光学系でのフラックス密度のゲインは約 4000 であった．

10.4 屈折レンズ

(1) 複合屈折レンズ

X 線に対する物質の屈折率は 1 にごく近く、屈折レンズの集束効果はごく小さいが、放射光の集光に役立つことが指摘され、¹⁶⁻¹⁸⁾ 実際凹レンズを光軸上に多数並べたものが実用に供されている．これは**複合屈折レンズ** (compound refractive lenses, CRLs) とよばれる．図 10.9(a) のように回転放物面状の凹レンズでは、曲率半径を R とすれば、焦点距離 f' は近似的に

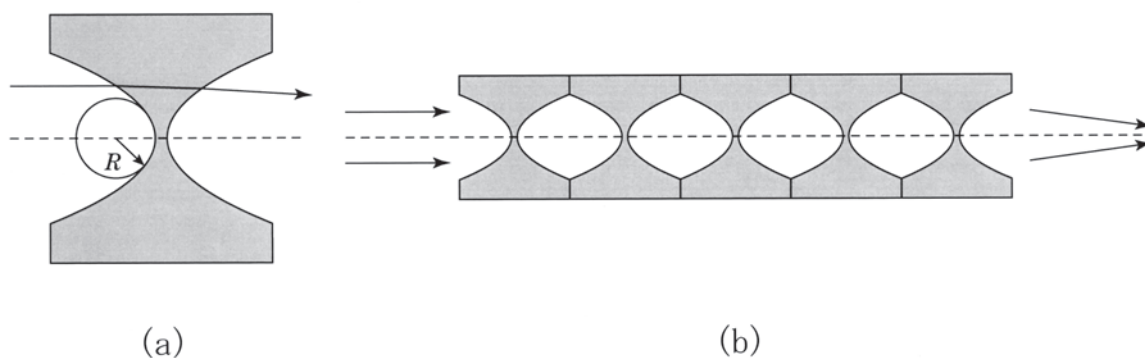


図 10.9 (a) 屈折レンズ (b) 複合屈折レンズ

$$f' = \frac{R}{2(1-n)} = \frac{R}{2\delta} \quad (10.12)$$

で与えられる．同じ形の凹レンズが N 個並ぶと， $1/f = 1/f' + 1/f' + \cdots + 1/f' = N/f'$ であるから

$$f = \frac{R}{2N\delta} \quad (10.13)$$

となる (図 10.9(b))．このレンズを顕微鏡に用いた場合について触れる．放射光に照射された試料から距離 L_1 にレンズを置くと，そのうしろの $L_2 = L_1 f / (L_1 - f)$ の位置に拡大率 $m = L_2 / L_1 = f / (L_1 - f)$ の像が得られる．**開口数** (numerical aperture) は有効な開口を D_{eff} として $N.A. = D_{eff} / 2L_1$ であり，空間分解能は $\Delta r = 0.75\lambda / (2N.A.)$ ，**焦点深度** (depth of focus) は $D.F. = 0.64\lambda / (N.A.)^2$ で与えられる．ここで D_{eff} の大きさは吸収によって制限されるので，レンズの素材には吸収の少ないものがよく，Li, Be, B, C, Al などが用いられ，高エネルギー X 線の方が有利である．また D_{eff} には加工による表面粗さも影響する． ~ 20 keV X 線で Al の複合屈折レンズ ($f \sim$ 数 m, $N \sim 100$, $R \sim 0.2$ mm) を用い， $L_1 \sim 1$ m, $L_2 \sim 20$ m, $m \sim 20$ の場合， $\Delta r \sim$ 数 100 nm, D.F. $\sim$ 数 mm となる．簡便には，回転放物面の代わりに球面状の凹レンズの配列も用いられる．平板に円筒状の穴を数珠繋ぎにあけたもので初期の試行実験が行われた (14 keV X 線に対して Al の場合， $\delta = 2.8 \times 10^{-6}$ であるので，1 個のレンズ ($R = 0.3$ mm) では $f' = 54$ m であるが， $N = 30$ とすれば， $f = 1.8$ m となる)．

(ナノ集束屈折レンズ (1 次元))

焦点距離の短いレンズをつくるには， R を小さくする必要がある．それにはレンズを高精度の加工が可能な 1 次元とし，2 個を光軸上で直角に交差させて配列する．電子線リソグラフィと高アスペクト比用反応性イオンエッチングを利用して Si 基板上に 1 次元の放物線状レンズを作製することにより，焦点サイズが数 10 nm の集束ができるので，特に**ナノ集束レンズ** (nanofocusing lenses, NFLs) とよばれる．21 keV X 線で，水平方向に対して $R = 2.0 \mu\text{m}$ の要素レンズを 100 個配列した $f = 10.7$ mm のレンズによって 47 nm に集束させたビームが得られている (垂直方向に対しては 55 nm に集束)．¹⁹⁾

(アディアバティック集束屈折レンズ (1 次元))

多数の要素レンズの配列において各要素レンズで X 線ビームは少しずつ集束していくので，前段のレンズからの収束光にマッチするようにつぎのレンズの開口を少しずつ小さくしていく形のレンズが考案され，**アディアバティック** (adiabatic, 徐々に微小な形状変化を施す) **集束屈折レンズ** とよばれる²⁰⁾．微細加工技術の進展により，ナノ集束屈折レンズの分解能を超えて，10 nm を切ることも見込まれている．

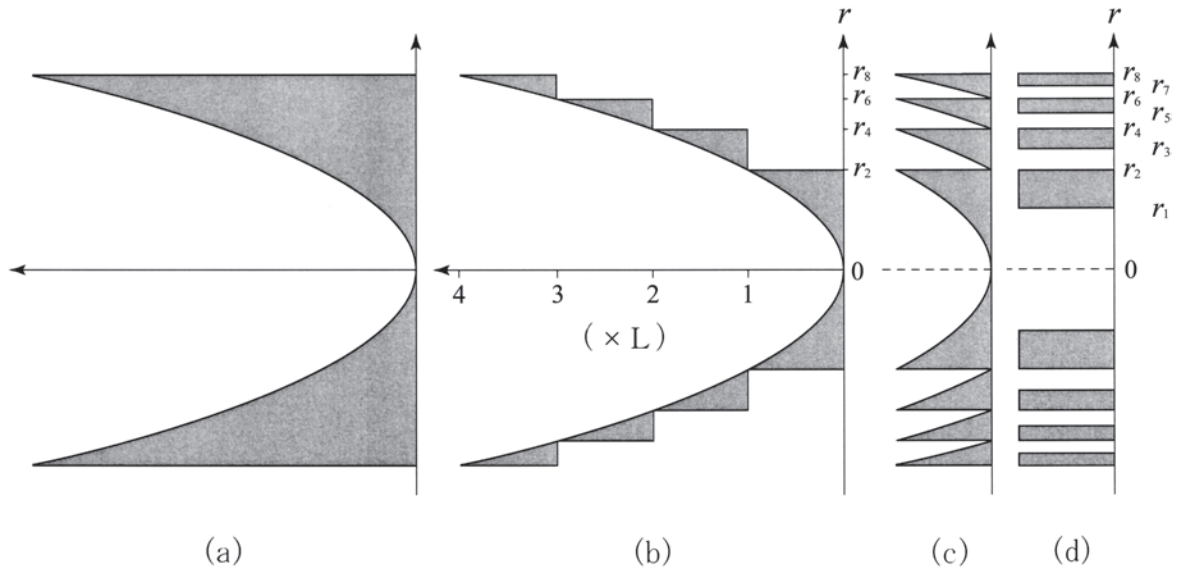


図 10.10 屈折レンズ、キノフォルムレンズとフレネル・ゾーンプレート (a) 屈折レンズ (b) キノフォルムレンズ (c) キノフォルムレンズ (フレネルレンズ) (d) フレネル・ゾーンプレート

(2) キノフォルムレンズ (1次元)

図 10.10(a) の平凹形の屈折レンズでは光軸から離れるにしたがい、レンズ媒質中をX線が透過する距離が長くなり、吸収が問題であるが、図 10.10(b) のように 2π の整数倍の位相シフトを生ずる余分な部分を取り除いたのがキノフォルム (kinoform) レンズである²¹⁾。このような微細構造も微細加工技術の発展により作製が可能になった。大気中と媒質中 (屈折率 $\tilde{n} = 1 - \delta + i\beta$) で位相差が 2π になる媒質の長さ L は、

$$\Delta\phi = 2\pi \frac{1 - \text{Re}(\tilde{n})}{\lambda} L = 2\pi \quad (10.14)$$

から $L = \lambda/\delta$ となる。キノフォルムの各切片は3角形に近い形をしており、X線の光路は平均的に $L/2$ の長さであるから、X線の透過率は

$$T = \exp\left(-\mu \frac{L}{2}\right) = \exp\left(-\frac{2\pi}{\lambda} \text{Im}(\tilde{n}) L\right) = \exp\left(-2\pi \frac{\beta}{\delta}\right) \quad (10.15)$$

となり、吸収はレンズの開口の大きさを制限しない。X線の吸収を軽減できるので、光軸上での曲率半径を小さくして、焦点距離の短いレンズをつくることができる。

(1要素レンズの場合)

複合屈折レンズのように多数の要素レンズを使わずに、1つの要素レンズだけで済むことになる²²⁾。1要素の屈折レンズの正確な形状はつぎに示すように楕円形である。図 10.11 のように、平凹レンズに入射した平面波が、焦点 $F(f, 0)$ に集束するとする。曲面上の点 $P(x, y)$ を通る光路 s の光路長 $\text{Re}(\tilde{n})x + \sqrt{(f-x)^2 + y^2}$ と光軸上の光路 t の光路長 f が等しいことから

$$y^2 + (2\delta - \delta^2)x^2 - 2\delta fx = 0 \quad (10.16)$$

が成り立つ。これは楕円を表わし、長軸と短軸の $1/2$ の長さがそれぞれ $a = f/(2-\delta)$ と $b = f\sqrt{\delta/(2-\delta)}$ である。点 (a, b) を点 $(f, 0)$ から見込む角 θ は、 $\theta \ll 1$, $\delta \ll 1$ では

$$\theta = \frac{b}{f-a} \approx \sqrt{2\delta} \quad (10.17)$$

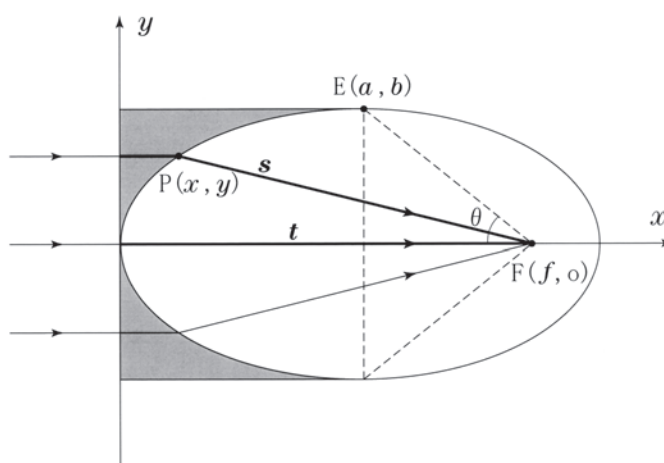


図 10.11 平凹形のキノフォルムレンズにおける平行光の集束

となり，臨界角 θ_c に等しい ($\text{N.A.} \propto \theta_c$)．

(複数個の要素レンズの場合)

レイリーの規準による回折限界分解能は，1つの要素レンズの場合，開口が $2b$ と大きくとれるので，数係数を除いて $f\lambda/2b \approx \lambda/\theta \approx \lambda/\sqrt{2\delta}$ であり，Si では $\sim 40 \text{ nm}$ である．さらに，要素レンズを複数個 (m 個) 配列し，各要素レンズはその前段のレンズから収束する光をマッチするように受ける形にすれば，開口数は $\text{N.A.} \propto m\theta_c$ と大きくなり，1つの要素レンズの場合の限界を超えることができる． $m = 4$ で上述の分解能は $\sim 10 \text{ nm}$ に向上する²³⁾．

図 10.10(b) のキノフォルムレンズでレンズ作用をもつ3角片を移動してコンパクトにまとめたキノフォルムが図 10.10(c) であり，同心円形をなし，鋸歯状の断面をもつ．これは光学でフレネルレンズとよばれ，もともと燈台の大型照明レンズを軽量化するために考案されたものである．この鋸歯状の厚さを2値化して表示したのが図 10.10(d) であり，後述のフレネル・ゾーンプレートになる．さらに図 10.10(c) で3角片を交互にひっくり返したキノフォルムでは，図 10.10(c) より微細加工がしやすい．

実際に，1次元の Si 製のキノフォルムレンズで放射光 (19 keV) を $\sim 50 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ の線状に集光し，多層膜の構造の場所的な変化を反射率法により調べている²⁴⁾．

(3) 小プリズム配列のレンズ

(鋸歯状屈折レンズ)

図 10.12 のように，2つの鋸歯状構造 (1次元) を光軸から対称的に傾けたレンズは光軸方向から見た厚さが実効的に放物線状をなしており，屈折が効いて高エネルギー X 線の集束に役立つ²⁵⁾．Si 単結晶でつくられた長さ $6 \sim 9 \text{ cm}$ ，歯の高さ $0.1 \sim 0.2 \text{ mm}$ のレンズを用いて，81 keV X 線に対して幅 $2 \sim 25 \mu\text{m}$ の線状焦点が得られている．

(クレシドラ状キノフォルムレンズ)

図 10.13 に示すように，左側の鋸歯状屈折レンズで，位相差が 2π の整数倍になる長さの媒質 (⊗ の部分) を除去したのが右側のレンズである．これは小さな3角形プリズムが多数集まって，対向する2つの大きな3角形プリズムを形成している (1次元)．全体の形が砂時計に似ているので，クレシドラ (clessidra) 状レンズとよばれる．光軸近くを通る X 線は数個の小プリズムで屈折を受けるが，光軸から離れるほど X 線は多くの小プリズムで屈折を受け，全体として集束する．このレンズでは，小さなプリズムが周期的に

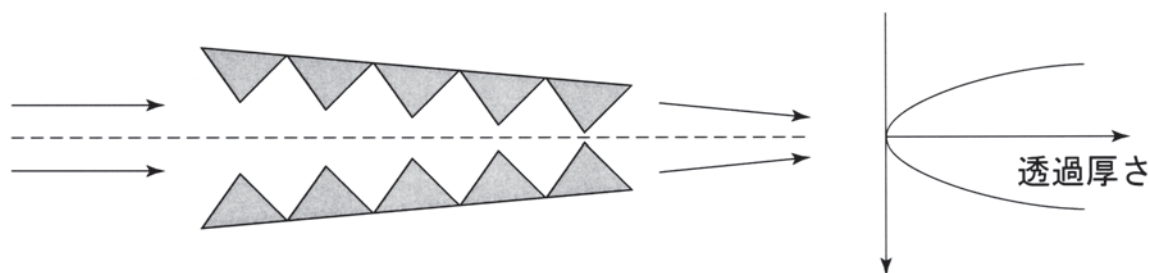


図 10.12 鋸歯状屈折レンズ

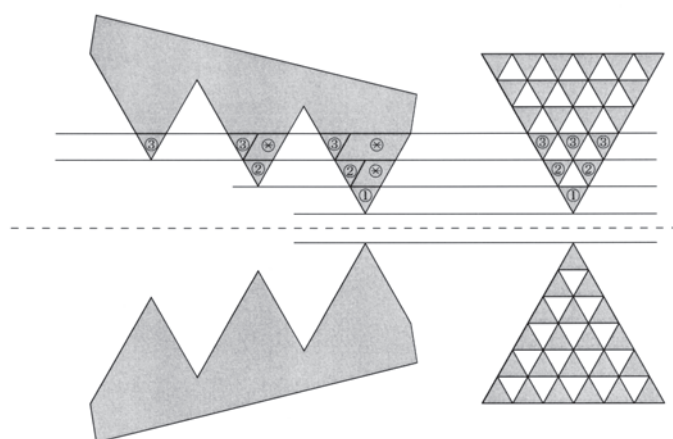


図 10.13 鋸歯状屈折レンズからクレシドラ状レンズへの移行

配列しているので、屈折とともに回折の効果も働く．その際、大きな開口を照射する X 線のコヒーレンスの度合いが関係する²⁶⁾．

10.5 多層膜

(1) 多層膜の特性

結晶によるよりも粗い分光やコリメーションをするには**多層膜**が適している．また結晶を用いることのできない長波長の軟 X 線に対して多層膜が役立つ．X 線や軟 X 線の分光素子としては、原子番号の大きい物質 (W, Pt, Au, AuPd, ReW など) と小さい物質 (C, B₄C, Si など) とからなる多層膜で、例えば Pt/C, W/C, W/Si などがある．各層の厚さが数 nm から数 10 nm, 周期が 100 ~ 200 のものが用いられる．基板上への多層膜の作製は電子ビーム蒸着法、マグネトロンスパッタリング法、イオンビームスパッタリング法、分子線エピタキシー法などの方法により行なわれる．

異なる屈折率をもつ 2 種の物質 A, B を膜厚 d_A と d_B で交互に積層した多層膜に波長 λ の X 線を入射すると、各層の界面において反射と透過をくり返して干渉しあい、 n 次反射に対して

$$2d \sin \theta_B = n\lambda \quad (10.18)$$

の回折条件を満たし、回折線を生ずる．ここで θ_B はブラッグ角、 $d = d_A + d_B$ は周期長である．

屈折を考慮すると (3.64) のように、ブラッグ角は上式の θ_B より大きくなり、それを θ'_B とすれば

$$2d \sin \theta'_B \left(1 - \frac{\delta}{\sin^2 \theta'_B} \right) = n\lambda \quad (10.19)$$

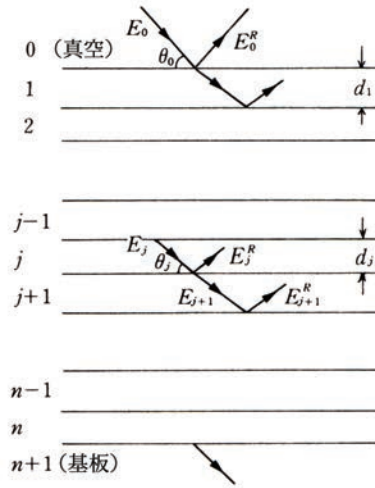


図 10.14 多層膜におけるX線の反射

で与えられる。ここで δ は多層膜の平均の屈折率の 1 からのずれで、

$$\delta = \frac{\lambda^2}{2\pi} r_e \sum_j \bar{N}_j Z_j \quad (10.20)$$

$\bar{N}_j$ は膜全体で平均された単位体積中の j 種原子の数である。

多層膜の構造は、X 線の反射率のプロファイルから評価される。反射特性を求めるには、多層膜中の各層での多重散乱を扱う必要があり、結晶の動力学的回折理論によれば、ピークでの反射率は

$$R = \tanh^2 D \quad (10.21)$$

によって与えられる。ここで D は特に $d_A = d_B = d/2$ のときであって、界面が急峻な場合には、 n 次反射 (n : 奇数) に対して

$$D = \frac{2Nd^2P}{\pi n^2} (\phi_A - \phi_B) \quad (10.22)$$

である。 N は周期数である。 ϕ_A と ϕ_B は 2 つの物質の散乱振幅の密度で、例えばそれぞれの物質が単元素からなり、吸収を無視すると $\phi_i = N_i Z_i r_e$ である ($i = A, B$, N_i は単位体積中の i 種原子の数)。 $D \gg 1$ のとき、(10.21) は $R = 1$ の全反射を示す。その角度幅は

$$\omega = \frac{2}{\pi} \frac{D \tan \theta_B}{nN} \quad (10.23)$$

で与えられる。それに対応するエネルギー幅を ΔE として、ブラッグの式の微分形を用いてその大きさを見積ると

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{\omega}{\tan \theta_B} = \frac{2D}{\pi nN} \quad (10.24)$$

となり、 $\Delta E/E = 10^{-2} \sim 10^{-3}$ のワイド・バンドパスである。なお $D \ll 1$ のとき、(10.21) は $R = D^2$ となり、この近似は運動学的回折理論によるものに対応する。

(多層膜からの X 線の反射率)

多層膜の反射率をもう少し一般的な条件で求めるには、光学でのフレネルの式に基づくコンピューター計算と同じ方法が役立つ²⁷⁾。図 10.14 に示すように、真空 (大気) が媒質 0, 多層膜が媒質 1 から n まで、

基板が媒質 $n+1$ で表わされるとする．ここでは σ 偏光の場合を扱うが，散乱角が小さいので π 偏光でも同じである．多層膜において j 層の厚さを d_j ，屈折率を $n_j (= 1 - \delta_j + i\beta_j)$ とする．いま多層膜に視射角 θ_0 で X 線が入射するとき， j 層と $j+1$ 層との界面へ入射する波の視斜角を θ_j とすると，スネルの法則により $K \cos \theta_0 = k_j \cos \theta_j$ (K は真空中の波数) であるから， $k_j = Kn_j$ を用いて

$$\cos \theta_0 = n_j \cos \theta_j \quad (10.25)$$

が得られる． j 層中での波の位相変化は深さ方向に注目して

$$\delta_j = k_j d_j \sin \theta_j = K g_j d_j \quad (10.26)$$

となる．ここで g_j はつぎのようにおき，さらに (10.25) を用いて変形される．

$$g_j = n_j \sin \theta_j = (n_j^2 - \cos^2 \theta_0)^{\frac{1}{2}} \approx (\theta_0^2 - 2\delta_j + 2i\beta_j)^{\frac{1}{2}} \quad (10.27)$$

$j-1$ 層と j 層との界面を通して j 層に入射する波の電場ベクトルの振幅を E_j ， j 層と $j+1$ 層との界面で反射される波の振幅を E_j^R とする． j 層と $j+1$ 層との界面で $\mathbf{E}$ と $\mathbf{H}$ の界面に平行な成分 $\mathbf{E}_t$ と $\mathbf{H}_t$ がそれぞれ等しいという境界条件を用いる (基礎編 2.2.1 参照)． σ 偏光の場合， $\mathbf{E}_t$ に関しては

$$E_j e^{i\delta_j} + E_j^R = E_{j+1} + E_{j+1}^R e^{-i\delta_{j+1}} \quad (10.28)$$

のようになる．ここで位相に関しては， j 層と $j+1$ 層の界面を基準線にとっており， E_j は基準線まで進むので $e^{i\delta_j}$ がつき， E_{j+1}^R は基準線まで戻るので $e^{-i\delta_{j+1}}$ がついている． $\mathbf{H}_t$ に関しては，(基礎編 (5.18)) から $(\mathbf{K} \times \mathbf{E})_t$ の形で考えればよい．例えば j 層側に対しては $k_j(E_j e^{i\delta_j} - E_j^R) \sin \theta_j$ であるから，(10.27) を用いて $K g_j(E_j e^{i\delta_j} - E_j^R)$ になる．したがって

$$g_j(E_j e^{i\delta_j} - E_j^R) = g_{j+1}(E_{j+1} - E_{j+1}^R e^{-i\delta_{j+1}}) \quad (10.29)$$

反射に対するフレネル係数 (振幅反射率) は

$$F_{j,j+1}^\sigma = \left(\frac{E_j^R}{E_j} \right)^\sigma = \frac{g_j - g_{j+1}}{g_j + g_{j+1}} \quad (10.30)$$

で与えられ，また

$$R_{j,j+1} = \frac{E_j^R}{E_j e^{i\delta_j}} \quad (10.31)$$

を定義すると，(10.28) と (10.29) からつぎのような $R_{j,j+1}$ に関する漸化式

$$R_{j,j+1} = \frac{R_{j+1,j+2} + F_{j,j+1}}{R_{j+1,j+2} F_{j,j+1} + 1} \quad (10.32)$$

が得られる．なお π 偏光の場合，フレネル係数は (10.30) のかわりに

$$F_{j,j+1}^\pi = \left(\frac{E_j^R}{E_j} \right)^\pi = \frac{g_j/n_j^2 - g_{j+1}/n_{j+1}^2}{g_j/n_j^2 + g_{j+1}/n_{j+1}^2} \quad (10.33)$$

で与えられる．これを用いて，(10.32) が同様に成り立つ．

漸化式を用いた計算は基板 (基板の番号を $j = n+1$ とする) のところから始める．基板は十分に厚いとする，基板の底面からの反射はない，すなわち $R_{n+1,n+2} = 0$ となる．(10.32) を用いて多層膜の深い方から計算を進め，表面の 1 層まで来る．さらにその外の真空 ($j = 0$ とする) では $e^{i\delta_0} = 1$ とすることができるので， $R_{0,1} = E_0^R/E_0$ が求まる．これは多層膜からの反射強度 $I(\theta)$ と

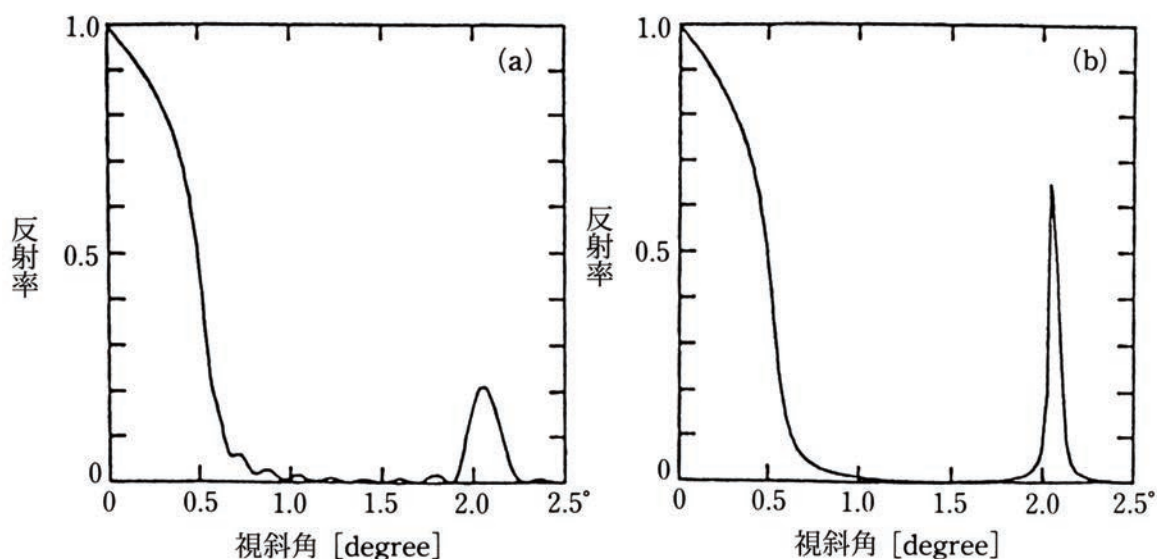


図 10.15 W / C 多層膜 ($d_W = 1.24 \text{ nm}$, $d_C = 2.00 \text{ nm}$) による $\lambda = 0.22631 \text{ nm}$ の X 線の反射率の計算 (a) 10 周期 (b) 100 周期

$$\frac{I(\theta)}{I_0} = |R_{0,1}|^2 \quad (10.34)$$

の関係がある。

W/C 多層膜での視斜角 θ に対する反射率 $I(\theta)/I_0$ の変化を計算したものを図 10.15 に示す。このように条件によるが、ピークの反射率は数十%に達し、半値幅は数分前後である。実際に作製される膜は、界面が理想的に急峻ではなく、相互拡散を生じ、粗さもある。また積層している膜の厚さにばらつきがあるので、多少、反射率は低下し、半値幅は広がる。

なお、基板上に薄膜が 1 層だけあるもっとも単純な場合にも、この手法は適用できる。薄膜の表面からと、基板との界面からの反射波が干渉して振動構造が生じ、振動の周期から膜厚が求まる。

(放射光収束用多層膜)

放射光の収束にも多層膜が用いられる。例えば、熔融石英ガラス基板 (450 mm 長・50 mm 幅・10 mm 厚) 上に 50 周期の W (13 Å) / Si (39.5 Å) を積層させた多層膜では 14.4 keV X 線に対して視射角 8.6 mrad で反射率は 75 % を越えている。これを機械的に楕円状に湾曲させて放射光の水平方向の広がりや距離 600 mm のところで収束 (サジタル集光) させている。

(2) 傾斜多層膜

(放物線状傾斜多層膜)

多層膜の格子面の形状が放物線になっていて、格子面間隔の値に傾斜をもたせた**放物線状傾斜多層膜** (graded d-spacing parabolic multilayer) では、点光源からの発散ビームを単色の平行ビームにすることができる²⁸⁾。実際には線状焦点、ソーラースリットと組み合わせて用いられる。図 10.16 のように、放物線は焦点を $(p, 0)$ とすれば $y^2 = 4px$ のように表わされる。多層膜の表面はこの放物線に沿った形になるように形成する。また、多層膜上の各点に入射するビームの視斜角 θ は光源に近い方で大きいので、それに対応して多層膜のブラッグ条件を満たす格子面間隔 d は、光源に近い方で小さくなるように作製する。この多層膜の仕様の 1 つ²⁹⁾ は、W/B₄C からなり、CuK α 線用で光源から 90 mm の距離に置かれる。 $p = 0.0439 \text{ mm}$ の放物線形状をもち、長さ 40 mm、中央で $d = 3.5 \text{ nm}$ 、 $\theta = 1.26^\circ$ である。焦点サイズ 0.05 mm から

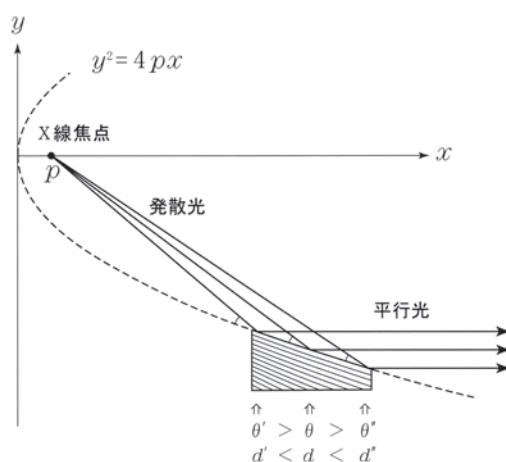


図 10.16 放物線状多層膜による発散ビームの平行ビーム化

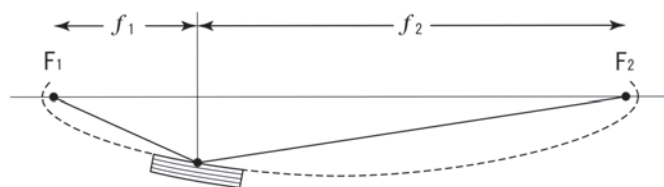


図 10.17 楕円状多層膜による集光



図 10.18 L 字形に配置された2つの楕円状多層膜による2次元集光

の X 線が発散角約 0.5° で多層膜に取り込まれ、発散角約 0.045° の平行ビームになる。多層膜上の各点での反射率は 70 % ぐらいであるので、単にスリットを用いて得た平行ビームに比べて強度が約 8 倍大きい。

(楕円状傾斜多層膜)

図 10.17 のように、楕円の焦点 F_1 にある X 線源から出た X 線は、楕円形状の多層膜で反射されて、もう 1 つの焦点 F_2 に収束する。X 線源の焦点サイズは収束点で f_2/f_1 倍になる。この楕円状傾斜多層膜 (graded d-spacing elliptic multilayer) でも膜上に各点で異なった回折角に対応するように格子面間隔の値を傾斜させている。

(L 型配置による 2 次元化)

放物線状や楕円状の傾斜多層膜は 1 次元で機能するが、それらを 2 枚直角に L 字形に配置し、例えば図 10.18 のように、焦点位置を一致させて 2 次元で収束させることができる。ここで、点光源からのビームは L 字形の側面と底面で順に反射される一方、逆の順でも反射される。実際、楕円状傾斜多層膜では長さ 8 cm の多層膜で、その中心から X 線源と収束点までの距離がそれぞれ 10 cm と 40 cm の仕様のものがあり、収束点でのサイズは光源サイズの 4 倍になる²⁹⁾。

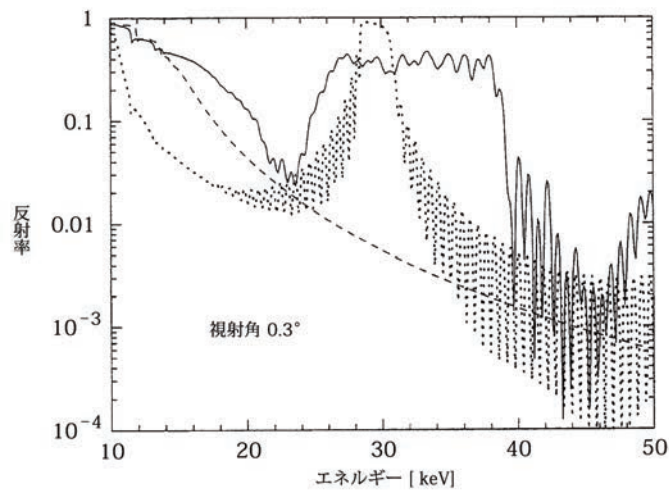


図 10.19 3 種の X 線ミラーに対する視斜角 0.3° で計算された反射率³⁰⁾ 破線：白金単層ミラー、点線：Pt / C 多層膜 (周期 44, 周期長 4 nm), 実線：Pt / C スーパーミラー (周期 44, 変化する周期長; 最上層に 7.5 nm 厚の白金膜)

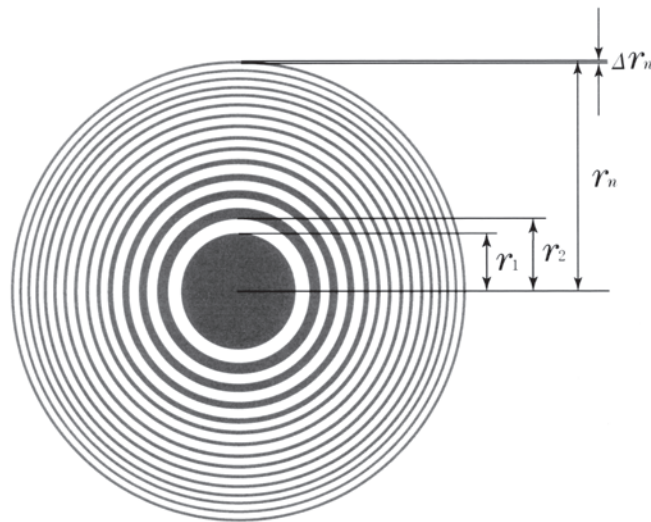


図 10.20 フレネル・ゾーンプレート

(3) 多層膜スーパーミラー

多層膜の周期長を反射面の深さ方向に変化させて、異なるエネルギーの X 線が反射できるようにして、広いエネルギー範囲で高い反射率をもたせたのが**多層膜スーパーミラー** (supermirror) である。図 10.19 は数値計算例で³⁰⁾、視斜角 0.3° に対して白金単層ミラーでは反射率は 15 keV 付近で急激に減少する。Pt/C 多層膜では 30 keV でピークをもち、バンド幅は 2 keV と狭い。一方、多層膜スーパーミラーは膜の周期長が深さ方向に小さくなるので、25 keV から 40 keV までのバンド幅で約 40 % の反射率をもつ。また最上層の白金膜で低エネルギー領域の X 線が全反射する。このような多層膜スーパーミラーは X 線望遠鏡に用いられ、X 線観測衛星に搭載される。

10.6 フレネル・ゾーンプレート

(1) フレネル・ゾーンプレートの特性³¹⁾

フレネル・ゾーンプレート (Fresnel zone plate, FZP) は図 10.20 のようにX線 (軟X線) に対して透明と不透明の同心円状の帯 (ゾーン) が交互に繰り返されている, 回折効果に基づくレンズ作用をもつ薄板である. X線のエネルギーが高い場合は, ゾーンプレートに厚さが必要で, **アスペクト比** (aspect ratio, 厚さと幅の比) を大きくしなければならない. いま, ゾーンプレートに平行光が入射したとき, あるゾーン内とその隣のゾーン内に焦点までの距離が $\lambda/2$ だけ異なる点があれば, それらの波は互いに弱めあうように干渉する. したがって, 透明のゾーンを通る波が同位相で集まることになる. なお, 図のゾーンプレートは中心円の部分が不透明であるが, そこが透明で全体が逆の場合でも同じ機能をもつ. いま, 焦点距離を f として, ゾーンプレートの半径 r_n の円上の点に注目すると

$$f^2 + r_n^2 = \left(f + \frac{n\lambda}{2}\right)^2 \quad (10.35)$$

から, $f \gg n\lambda/2$ では

$$r_n = \left(n\lambda f + \frac{n^2\lambda^2}{4}\right)^{\frac{1}{2}} \approx \sqrt{n\lambda f} \quad n = 1, 2, \dots, N \quad (10.36)$$

となる. したがって,

$$f = \frac{r_n^2}{n\lambda} = \frac{r_1^2}{\lambda} = \frac{r_N^2}{N\lambda} \quad , \quad r_n = \sqrt{n}r_1 \quad (10.37)$$

と表わされる. n 番目のゾーンの幅はつぎのようになる.

$$\Delta r_n = r_n - r_{n-1} \cong \frac{r_n}{2n} = \frac{f\lambda}{2r_n} \quad (10.38)$$

Δr_n を用いると, (10.37) から

$$f = \frac{4N(\Delta r_N)^2}{\lambda} \quad , \quad r_N = 2N\Delta r_N \quad (10.39)$$

の関係が得られる.

一般に, 光学系で2つの点物体により生ずる2つの点像が, 2点として分解されるための**レイリーの規準** (Rayleigh criterion) によれば, 回折限界空間分解能 (diffraction-limited resolution) は

$$\Delta r_R = \frac{K\lambda}{\text{N.A.}} \quad (10.40)$$

で与えられる. ここで K は開口の形状に関わる1程度の大きさの定数である. N.A. は開口数 (numerical aperture) で, $\text{N.A.} = \sin \theta_{\max} \approx \theta_{\max}$ と表わされる. $\theta_{\max}$ は, 開口 (半径 a) を f だけ離れた位置で光軸方向から見込む角 $\theta_{\max} = a/f$ である.

ゾーンプレート (半径 $a = r_N$) の場合, 無限遠点から光が入射すると, 焦点面上には点像強度分布の**エアリー像** (Airy pattern) が生ずる. その半径方向の強度分布は, ピンホール (半径 a) によるフラウンホーファー回折の場合と同様に, $|2J_1(2\pi a\theta/\lambda)/(2\pi a\theta/\lambda)|^2$ に比例したものになる (J_1 は第1種の1次ベッセル関数).

レイリーの規準は具体的には, 第1点像の主極大の位置に第2点像の第1暗環がくるところまで接近しても両者を判別できるということで, $(2\pi/\lambda)r_N\Delta r_R/f = 3.83$ から

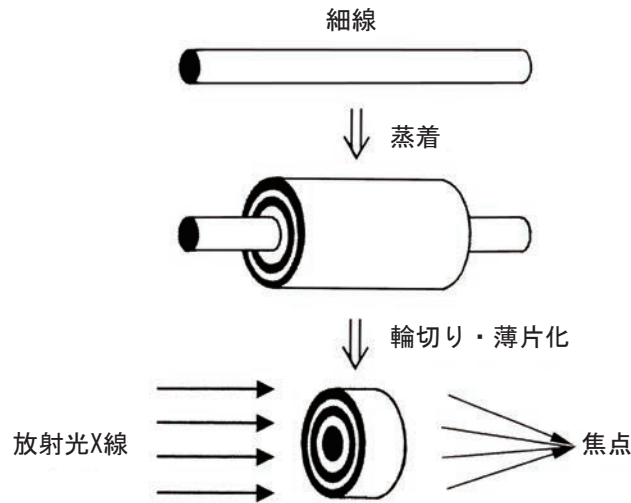


図 10.21 積層法により作製されたポリウム・フレネル・ゾーンプレート³¹⁾

$$\Delta r_R = 0.61 \frac{f\lambda}{r_N} = 0.61 \frac{\lambda}{\text{N.A.}} \quad (10.41)$$

が得られる．ここで $\text{N.A.} = r_N/f = \lambda/(2\Delta r_N)$ である．また (10.40) で $K = 0.61$ の場合に対応する．(10.41) は (10.38) を用いて

$$\Delta r_R = 1.22 \Delta r_N \quad (10.42)$$

となり，空間分解能はもっとも外側のゾーンの幅にほぼ等しい．焦点深度については，焦点を中心に

$$\text{D.F.} = \frac{\lambda}{(\text{N.A.})^2} = \frac{4(\Delta r_N)^2}{\lambda} \quad (10.43)$$

の幅で表わされる．また，(10.42) の空間分解能を得るには，入射線に

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} \leq \frac{1}{N} \quad (10.44)$$

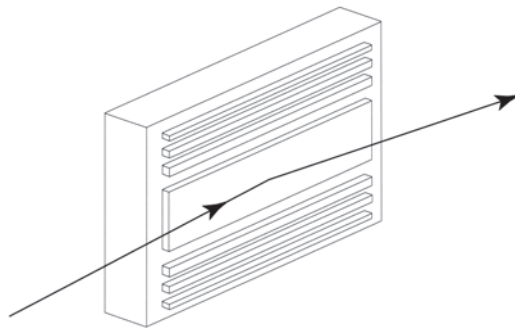
の単色性が必要である．

なお，ここで述べた 1 次回折のほかに，3 次，5 次などの高次回折（焦点距離は $f/3$, $f/5$ など）が生ずる．しかも，正とともに負の焦点距離をもつ．1 次回折光だけを取り出すためにはその焦点の前に **OSA** (order sorting aperture) とよばれる微小な円形開口板が置かれる．

ゾーンプレートは微細加工のリソグラフィの手法で作製され，10 keV X 線で空間分解能は 30 nm ぐらいに達する．なお，ゾーンプレートは，Si 基板のマドに形成した SiN のメンブレン（薄膜）上に保持される．放射線耐性と力学的剛性の高い SiC も用いられる．

(2) 各種のフレネル・ゾーンプレート

上述のゾーンプレートは，X 線に対して透明帯と不透明帯が交互に並んだ構造の**振幅型**であって，焦点面上での結像効率は約 10 % と低い．この効率はつぎのような方式により向上させることができる．不透明帯の部分 transparent 帯と位相が π だけ異なるような透明物質に置き換えた**位相型**では，4 倍の約 40 % の効率になる．さらに位相が完全にそうように各ゾーン内で動径方向の屈折率に傾斜をもたせた**屈折率傾斜型**あるいは外形を鋸歯状にした**キノフォルム型**（あるいはブレース型）(図 10.10(c)) で効率が 100 % になる．これは X 線の吸収がない場合であって，実際にはそれを考慮すれば，効率は低下する．実際に作製するには屈折率傾斜型では，2 種類の屈折率の異なる物質を用い，各ゾーン内を多層にして位相変化に分布をも

図 10.22 1次元ブラッグ-フレネルレンズ³³⁾

たせる。キノフォルム型では、外形を多重の階段構造にして近似する³²⁾。

(ポリウム・フレネル・ゾーンプレート)

ゾーンプレートを硬 X 線で使用するには、膜厚を厚くする必要がある。その作製法を図 10.21 に示す。直径 $50\ \mu\text{m}$ ぐらいの Au 細線を回転させながら、その表面にスパッタリング法により同心円形の Cu/Al 多層膜を形成する。それを輪切りにし、研磨・薄片化 (厚さ $10 \sim 200\ \mu\text{m}$) することにより、膜厚の多層膜ゾーンプレートが得られる (sputtered-sliced FZP)³¹⁾。100 keV X 線で $0.5\ \mu\text{m}$, 200 keV で $5\ \mu\text{m}$ のスポットサイズが得られている。さらに屈折率傾斜型にして効率を高めている。実際、Cu と Al を用いて、4 段階の混合比で作製され、50 keV X 線で 50 % に達している。

(1次元フレネル・ゾーンプレート)

フレネル・ゾーンプレートを 1次元化すると、直線状の配列になる。これを作製するには、スパッター法により基板上に X 線に対する透過層と半透過層を交互に積層してから、基板の垂直方向で薄膜を切り出す。この素子へ X 線を視射角を変えて入射すると、集光する X 線の波長を連続的に変えることができる。これは 2次元の場合には一定の波長になるのに比べると、自由度が大きい。また 2 個の素子を直交配置にして 2次元集光もできる。

(3) ブラッグ - フレネルレンズ

ブラッグ - フレネルレンズ (Bragg-Fresnel lens, BFL) は、結晶あるいは多層膜 (軟 X 線用) でのブラッグ反射による分光とフレネル・ゾーンプレートでのフレネル回折による集束を 1つの光学素子で行なえるようにしたものである³³⁾。フレネル・ゾーンプレートが透過型であるのに対して、ブラッグ - フレネルレンズは反射型である。基板の結晶あるいは多層膜の表面上に形成したゾーンプレートパターン (高さ h) 中をブラッグ角 θ_B で透過した X 線が、その底面でブラッグ反射し、表面に戻ってくるまでの光路長は $2h/\sin\theta_B$ であるから、屈折率を $n = 1 - \delta$ とすれば、パターンのないところと比べて位相差は $4\pi h\delta/\lambda \sin\theta_B$ となる。これが π に等しくなる必要がある。垂直入射に近い場合は、円形のゾーンプレートで機能するが、一般には楕円形になる。もっと簡便な素子が、結晶表面に 1次元のゾーンプレートを形成した 1次元 BFL である (図 10.22)。線状に集束するので、これを 2 個直交する 2 方向に配置すれば、点状に集束させることができる。

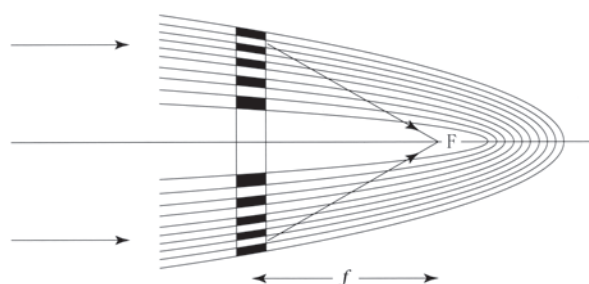


図 10.23 回転放物面群により形成される多層膜ラウエレンズ³⁴⁾

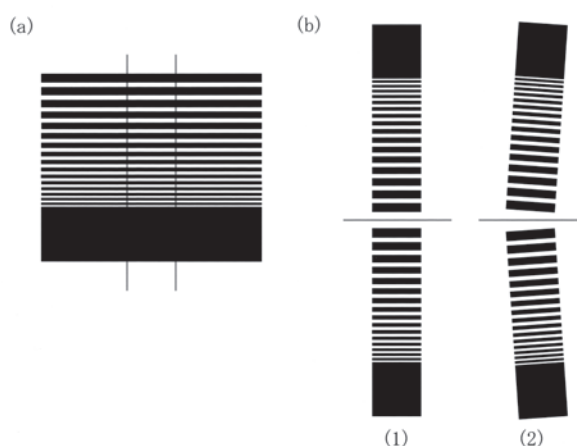


図 10.24 多層膜ラウエレンズ³⁵⁾ (a) 多層膜の蒸着、切断・研磨 (b) 平板型 (flat) (1) と傾斜型 (tilted) (2) のレンズの作製

10.7 多層膜ラウエレンズ

フレネル・ゾーンプレートのような平面的構造の光学素子では、空間分解能は 10 nm 程度が限界であるが、立体構造をもつ光学素子はそれを超えることが可能である。多層膜ラウエレンズ (multilayer Laue lens, MLL) はフレネル・ゾーンプレートの特別な形といえるもの (1 次元の場合が扱われている) で、厚みをつけて硬 X 線の集光に利用できるようにするとともに、厚み方向に構造をもたせてゾーンプレートの空間分解能を越す、高回折効率の光学素子である。

2 つの点光源を考えると、それらからの球面波が干渉して生ずる干渉図形は、2 つの点光源を結ぶ線を光軸とした回転楕円面になるが、点光源の一方を無限遠にもっていくと、平面波と球面波の干渉になり、図 10.23 のような回転放物面の干渉図形が形成される。いま、光軸に直角に平面スクリーン s を置くと、回転放物面群との切口からフレネルゾーンプレートが得られる。この平板スクリーンに厚みをもたせたのが多層膜ラウエレンズである。

ふつうの薄いゾーンプレートは電子ビームリソグラフィによって作製されるが、このレンズはつぎのようにして作られる。DC マグネトロン・スパッタリングによって、図 10.24(a) のように平らな基板上に多層膜を 2 層構造で積層する。その際、幅が最も薄いゾーンの方から蒸着を始める。これは蒸着膜生成の初期段階で粗さの少ない良質の膜が得られるからである。この基板上に生成された多層膜を垂直方向にダイス状に切断 (ダイシング) し、研磨・整形して、厚さ 5 ~ 20 μm の薄板に加工する。これが MLL 構造の半分に相当する。リソグラフィではアスペクト比 (加工物の深さ/幅の比) の高いものは得られない (≤ 20)



図 10.25 多層膜ラウエレンズの高分解能化³⁷⁾ (1) 楔型 (wedged) (2) 曲線型 (curved)

が，いまの場合，光軸に沿っての深さに制約はないので，最も外側のゾーンに対するアスペクト比は 3000 位にできる．この薄板 2 個を厚い層の側が向き合うようにして一体化したのが図 10.24(b)(1) の平板型である．これはフレネル・ゾーンプレートに厚みをもたせたものであるが，集光効率を向上させるために薄板 2 個を傾けて組み合わせたものが図 10.24(b)(2) の傾斜型である．レンズの中心部分は遮蔽片で覆って使用される³⁶⁾． WSi_2 と Si の層を交互に積み，最小層厚が 5 nm の傾斜型 MLL が作製され，19.5 keV X 線で集光サイズ 16 nm が観測されている³⁴⁾．

多層膜ラウエレンズの理想的な形状は，図 10.23 から得られる図 10.25(2) の曲線型である．これは素子の奥行き方向で膜の厚さが変わり，形も曲線状になるので，製作は難しい．そこで，傾斜型 (図 10.24(b)(2)) からさらに高分解能化を図った楔型 (図 10.25(1)) が作られている．これは図 10.24(a) で基板の表面に沿って膜の厚さに勾配をもたせて蒸着して作製される³⁷⁾．

(多重散乱の考慮)

焦点から半径 r_n の円へ向かう X 線の光軸からの開き角は r_n/f であるから，円環の幅 Δr_n で，厚さ d のところを通り抜けるには $d \cdot r_n/f < \Delta r_n$ ，すなわち $d < 2(\Delta r_n)^2/\lambda$ でなければならない．しかし，いまのように 3 次元構造体になれば，それは満たされず，多重散乱を考慮する必要がある．高木-トーパン流の動力学的回折を適用した厳密な取り扱いによるシミュレーションが行なわれている³⁷⁾．

10.8 集光 X 線のビームサイズの超微小化をめざして

放射光の高輝度化に応じて新しい X 線光学素子が提案されるとともに，超微細加工技術の発展によって，高性能の光学素子が前述のようにつぎつぎに出現してきた．いくつかの特性の中で，ここでは集光 X 線のビームサイズの超微小化あるいは分解能の向上の見通しについて触れる．ビームサイズは X 線では 50 nm 位 (軟 X 線では 20 nm 位) が実用化しつつあり，マイクロビームからナノビームの利用へと発展している．現在は，集光 X 線のビームサイズに対して 10 nm をひとつの目標として，近い将来には 1 nm に迫るべく技術開発が進められている．

K-B ミラーでは 1 次元集光において 20 keV X 線で 7 nm のサイズに到達している³⁸⁾．これには図 10.26 のように集光ミラーの前に形状可変ミラーが置かれる．これは 0.1 nm の精度で形状を制御できる補正用のミラーである．集光ミラーは多層膜をコーティングした楕円ミラーで，平面状の形状可変ミラーか

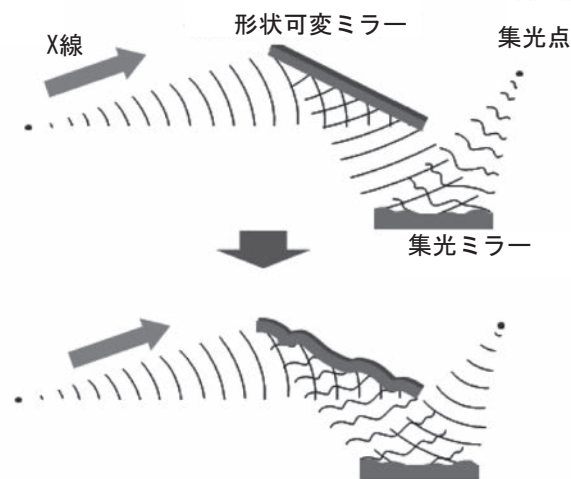


図 10.26 形状可変ミラーを用いて 10 nm より小さい集光ビームを得る過程³⁸⁾

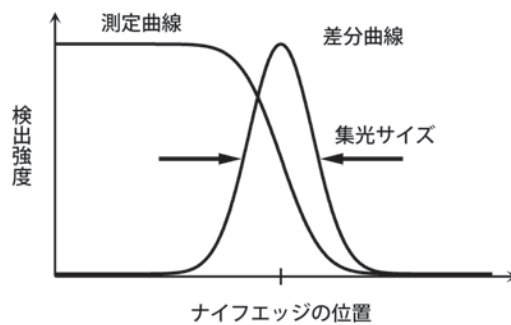


図 10.27 ナイフエッジ走査法

らの X 線の波形が揃っていても、集光ミラーがもつ微小な表面粗さやスロープエラーのために集光ミラーから反射する X 線の波形が乱れ、ビームサイズが広がる。そこでその波面の場所的な歪みを正確に測定したうえで、形状可変ミラーで波面を補正し、理想に近い集光を実現している。

楔型の多層膜ラウエレンズでは、シミュレーションにおいて多層膜の界面粗さを考慮した場合が扱われているが、1次元集光 X 線のサイズは 1 nm に達している³⁹⁾。微細加工技術の進展によりこの楔型のものが高精度で実現できれば、10 nm を超えて 1 nm に迫ることが期待される。きわめて有望な素子の候補である。

複数個の要素レンズからなるキノフォルムレンズやアディアバティック集束屈折レンズも高性能化が待たれる。

さらに、導波路やキャピラリーをテーパー状にして出口を絞ると、かなり小さいビームサイズが得られるという提案もある³⁹⁾。

利用にあたっては、ごく微小な焦点にどのぐらいの X 線強度を集中できるかが肝心であり、高輝度 X 線源とのマッチングが前提になる。

(ナイフエッジ走査法)

微小なビームサイズの測定には、ビームをナイフエッジで遮っていきながら X 線の強度変化を測定するナイフエッジ走査法 (knife-edge scanning method) が用いられる。図 10.27 のように各測定点での強度の差分をとった (微分) 曲線のピーク幅からビームサイズが求められる。ビームサイズがサブ μm 以下の

場合には、Si 基板上に蒸着した Au などのグレーティングを用いたり、照射により放射される蛍光X線の強度の走査による変化が利用される場合もある。

参考文献

- 1) 石川哲也 (分担執筆): 「シンクロトロン放射光の基礎」 大柳宏之編, 丸善 (1996) p.275.
- 2) 青木貞雄 (分担執筆): 「シンクロトロン放射光の基礎」 大柳宏之編, 丸善 (1996) p.359.
- 3) A. I. Erko, V. V. Aristov and B. Vidal: “Diffraction X-Ray Optics” Institute of Physics Publishing, Bristol (1996).
- 4) 波岡 武, 山下広順編: 「X線結像光学」 培風館 (1999) .
- 5) 大橋治彦, 平野馨一編: 「放射光ビームライン光学技術入門」 日本放射光学会 (2008) .
- 6) COE シンポジウム「完全表面の創成」文部省 COE「大阪大学・超精密加工研究拠点」 2001 年 3 月.
- 7) 金沢康夫, 中沢弘基: 地質ニュース No.378 (1986) 6.
- 8) N. Yamamoto: Rev. Sci. Instrum. **67** (1996) 3051.
- 9) A. Snigirev, A. Bjeoumikhov, A. Erko *et al.*: J. Synchrotron Rad. **14** (2007) 326.
- 10) 大堀謙一, 細川好則, 松永大輔: 応用物理 **74** (2005) 472.
- 11) E. Spiller and A. Segmüller: Appl. Phys. Lett. **24** (1974) 60.
- 12) W. Jark, S. Di Fonzo, S. Lagomarsino *et al.*: J. Appl. Phys. **80** (1996) 4831.
- 13) C. Fuhse, A. Jarre, C. Ollinger *et al.*: Appl. Phys. Lett. **85** (2004) 1907.
- 14) A. Jarre, C. Fuhse, C. Ollinger *et al.*: Phys. Rev. Lett. **94** (2005) 074801.
- 15) J. H. H. Bongaerts, C. Davis, M. Drakopoulos *et al.*: J. Synchrotron Rad. **9** (2002) 383.
- 16) S. Suehiro, H. Miyaji and H. Hayashi: Nature **352** (1991) 385.
- 17) A. Snigirev, V. Kohn, I. Snigireva and B. Lengeler: Nature **384** (1996) 49.
- 18) B. Lengeler, C.G. Schroer, B. Benner *et al.*: J. Synchrotron Rad. **9** (2002) 119.
- 19) C.G. Schroer, O. Kurapova, J. Patommel *et al.*: Appl. Phys. Lett. **87** (2005) 124103.
- 20) C.G. Schroer, B. Lengeler: Phys. Rev. Lett. **94** (2005) 054802.
- 21) V. Aristov, M. Grigoriev, S. Kuznetsov *et al.*: Appl. Phys. Lett. **77** (2000) 4058.
- 22) K. Evans-Lutterodt, J.M. Ablett, A. Stein *et al.*: Opt. Express **21** (2003) 919.
- 23) K. Evans-Lutterodt, A. Stein, J.M. Ablett *et al.*: Phys. Rev. Lett. **99** (2007) 134801.
- 24) M. K. Tiwari, L. Alianelli *et al.*: J. Synchrotron Rad. **17** (2010) 237.
- 25) S. D. Shastri, J. Almer, C. Ribbing and B. Cederström: J. Synchrotron Rad. **14** (2007) 204.
- 26) L. De Caro, W. Jark *et al.*: J. Synchrotron Rad. **15** (2008) 606.
- 27) J. H. Underwood and T. W. Barbee: in.
- 28) 表 和彦, 藤縄 剛: X線分析の進歩 30 (1999) 165.
- 29) Osmic Inc. 現在は Rigaku Innovative Technologies Inc.
- 30) K. Yamashita, P. J. Serlemitsos, J. Tueller *et al.*: Appl. Optics **37** (1998) 8067.
- 31) 田村繁治, 安本正人, 上條長生他: SPring-8 利用者情報 **6** (2001) 31.
- 32) S. Tamura, M. Yasumoto, N. Kamijo *et al.*: Proc.8th Int. Conf. X-ray Microscopy, IPAP Conf. Series **7** (2006) 107.

- 33) V. V. Aristov, Yu. A. Basov *et al.*: Nucl. Instrum. and Meth. A **261** (1987) 72.
- 34) H. C. Kang, H. Yan, R. P. Winarski *et al.*: Appl. Phys. Lett. **92** (2008) 221114.
- 35) H. Yan, J. Maser, A. Macrander *et al.*: Phys. Rev. B **76** (2007) 115438.
- 36) C. Liu, R. Conley, A. T. Macrander *et al.*: J. Appl. Phys. **98** (2005) 113519.
- 37) 三村秀和, 松山智至: 放射光 **23** (2010) 176.
- 38) H. Yan, J. Maser, A. Macrander *et al.*: Phys. Rev. B **76** (2007) 115438.
- 39) C. Bergemann, H. Keymeulen and J. F. van der Veen: Phys. Rev. Lett. **91** (2003) 204801.

第 11 章

結晶光学素子と光学系

実験に適したエネルギー幅をもつ X 線ビームを得たり，コリメーション（平行化）や発散・収束（集束）などのように X 線ビームの角度広がりを変えたりするためには，第 10 章で述べたミラーや多層膜などの X 線光学素子とともに，実験条件に応じて結晶（モザイク結晶あるいは完全結晶）からなる結晶光学素子がよく用いられる．この X 線の単色化・分光と発散角の縮小・拡大は，ブラッグ条件を通じて密接に関係している．つまり，これらの素子はモノクロメーターとしての機能をもつとともに，コリメーターとしての役目ももつ．ふつう単色性を高めると，平行性も高まる．完全結晶の回折幅は数秒～10 数秒ときわめて狭いので，完全結晶の X 線分光素子を複数個配置すると，X 線ビームの単色性と平行性を格段によくすることができる．なお，偏光素子については第 16 章で述べる．

11.1 モザイク結晶光学素子

11.1.1 モザイク結晶の特性

分光結晶としての特性はその回折強度曲線（ロッキングカーブ）のプロファイルから得られる．すなわち，その積分値である積分反射強度，ピーク強度の入射強度に対する比であるピーク反射率および半値幅によって表わされる．1 回散乱の運動学的回折理論が成り立つモザイク結晶では，積分反射強度は $|F_g|^2$ に比例する．代表的な分光用のモザイク結晶はパイログラファイト（熱分解グラファイト，pyrolytic graphite, PG）である．炭化水素ガスの熱分解により基板上に気相成長されるが，結晶化するのに圧力をかけて高温でアニールする．また LiF 結晶も用いられる．その積分反射強度をさらに大きくするために，結晶表面をエメリー粉などで磨いて，理想的なモザイク結晶に近づける場合もある．

モザイク片どうしの格子面の傾き角の分布の広がりを表わす**モザイク度**（mosaic spread）はよいもので 20 分程度である．回折強度曲線のプロファイルの測定例を図 11.1 に示す．モザイク結晶は一般に反射率が低く（数 10 % 以下），半値幅が広い（数 10 分以上）．分光結晶として積分反射強度が大きいことを主眼とすれば，モザイク結晶が有利であり，X 線回折装置の分光素子として広く使われている．モザイク結晶とスリットとの組み合わせで得られる X 線のエネルギー幅は $\Delta E/E \approx 10^{-3}$ 程度である．

PET, EDDT, ADP, TAP, RAP などは格子定数が大きく，軽元素の蛍光 X 線分析用の分光結晶として用いられるが，これらの結晶の質はモザイク結晶と完全結晶の間にある．ものによっては完全結晶に近いものもある．これらは湿気に弱く潮解性がある．

11.1.2 ヨハン型とヨハンソン型湾曲結晶

上述の平板結晶による分光，コリメーションのほかに，湾曲させた結晶を用いて X 線の収束効率の向上が図られる．ヨハン型（Johann type）**湾曲結晶**は図 11.2 (a) に示すように，表面が回折面に平行な板状

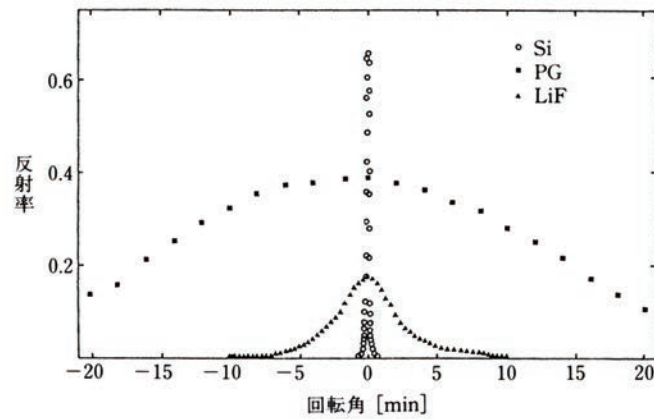


図 11.1 各種の分光結晶のロッキングカーブ¹⁾ 2 結晶法 (+, -) 配置の Si(111)–Si(111), Si(111)–PG(0002) と LiF(200)–LiF(200) で CuK α X線を用いて測定された。

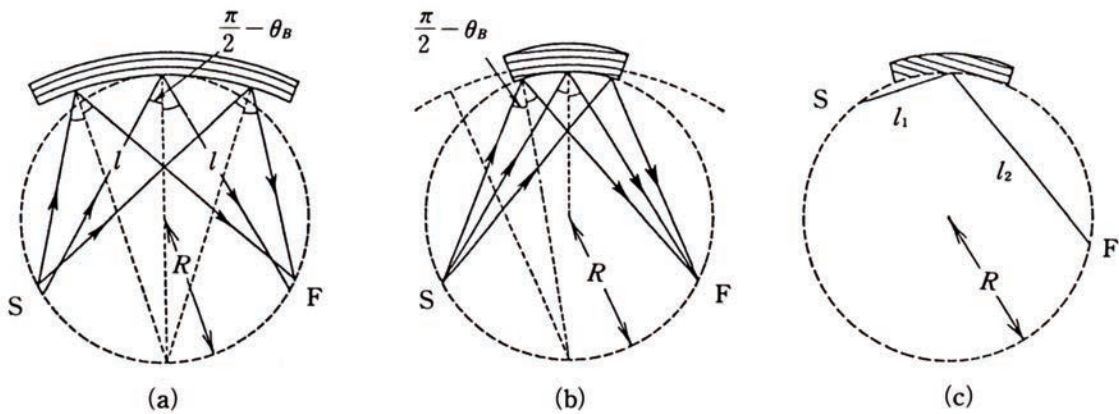


図 11.2 湾曲結晶 (S: X線源, F: 焦点) (a) ヨハン型 (b) ヨハンソン型 (対称反射) (c) 非対称ヨハンソン型

結晶を曲率半径 $2R$ の円柱状に曲げ、半径 R のローランド円に接する配置をとる。ここでローランド円 (Rowland circle) はX線源、試料中心と焦点の3点が通る円である。円周上の光源から出たX線のうち、面間隔 d の格子面で回折条件を満たしたX線が円周上の対称な位置にある焦点に収束する。しかし完全には1点に収束せず、非点収差がある。光源と結晶の中心の距離を l とすれば、つぎの関係がある。

$$l = 2R \cos\left(\frac{\pi}{2} - \theta_B\right) = \frac{R\lambda}{d} \quad (11.1)$$

(11.1)

ヨハンソン型 (Johansson type) 湾曲結晶は図 11.2 (b) のように結晶板の表面を半径 $2R$ の円柱曲面に曲げたのち、さらに半径 R で削って、半径 R のローランド円周上に置く。この場合は点光源から出たX線は点状焦点に収束する。やはり (11.1) の関係が成り立つ。

入射線と反射線の光路長を変えたい場合には、図 11.2 (c) のように非対称反射にする。回折面が結晶表面に対して角 α だけ傾いた結晶板をヨハン型あるいはヨハンソン型に用いる。光源と結晶中心の距離 l_1 と、結晶中心と焦点の距離 l_2 はつぎのようになる。

$$l_1 = 2R \sin(\theta_B - \alpha) \quad , \quad l_2 = 2R \sin(\theta_B + \alpha) \quad (11.2)$$

これらの1次元的な湾曲では点状光源から出たX線は焦点で散乱面に垂直な線状になる。焦点を点状にするにはもう1つの湾曲結晶や全反射鏡と組み合わせる。また1つの結晶を縦と横方向に湾曲させる2重

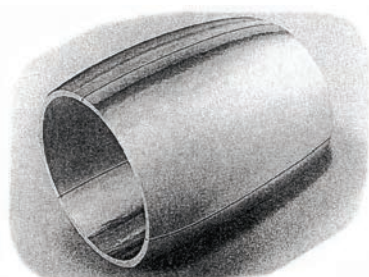


図 11.3 CuK α 線のトロイダル・グラファイト集光素子²⁾

湾曲結晶も用いられる。

結晶板には LiF, PG などのモザイク結晶が用いられるが、強度を多少犠牲にしてもエネルギー分解能を高めるには、完全性の高い水晶, Ge, InSb, Si などが用いられる。湾曲させるには弾性変形あるいは塑性変形が利用される。

11.1.3 トロイダル・グラファイト集光素子

湾曲した PG は望む形状の鋳型に入れてプレスして作られるが、さらに高品質のものが、つぎのようにして得られる。高分子フィルムを熱分解させ、加圧、高温処理をすると、配向性の高いグラファイトが得られる。高分子ポリイミドフィルムは加熱すると N や O が放出され、グラファイト結晶が生成する。この過程で、プレスにより加圧しながら成形し、熱処理する。図 11.3 の集光素子はトロイダル形状を 3 等分して製作して組み合わせたもので、X 線管からの大きい立体角で放射される X 線が回折、集光される。この素子の中央切断面での円形の半径は 30 mm で、発光点から集光点までの距離は 257 mm である。

11.2 完全結晶光学素子

多重散乱を考慮した動力学的回折理論が成り立つ完全結晶では、積分反射強度は $|F_g|$ に比例する。代表的な分光用の完全結晶は Si で、無転位、高純度の大きな結晶ブロックが入手できる。図 11.1 に示すように反射率は 100 % に近く、反射幅は数秒 ~ 10 数秒で狭いので、放射光 X 線のように指向性の高いビームを複数の結晶からなる光学系に通して利用する場合に適している。完全結晶の反射率や反射幅（X 線の角度広がり）に相当する）などは、モザイク結晶の場合とちがって、正確に計算でき、光学系の精密な設計ができる。分光用の完全結晶としては Si のほかに Ge, InSb, 水晶, ダイヤモンド, サファイアなどがある。軟 X 線用には、ベリル（緑柱石）、水晶, InSb, YB₆₆ などがある。

11.2.1 対称反射の利用

ブラッグケースの対称反射（図 11.4(a)）では、入射線と回折線が回折面となす角をそれぞれ θ_0 と θ_g とすると、(5.82) の関係は入射側の $\theta_0 - \theta_B$ とともに出射側の $\theta_g - \theta_B$ に対しても成り立つ（吸収を無視して $\chi_g \chi_{\bar{g}} = |\chi_g|^2$, また $P = 1$ としている）。すなわち

$$\theta_0 - \theta_B = \frac{\omega_s}{2} W + \bar{\theta} \quad , \quad \theta_g - \theta_B = \frac{\omega_s}{2} W + \bar{\theta} \quad (11.3)$$

ここで

$$\omega_s = \frac{2|P||\chi_g|}{\sin 2\theta_B} \quad , \quad \bar{\theta} = \frac{|\chi_0|}{\sin 2\theta_B} \quad (11.4)$$

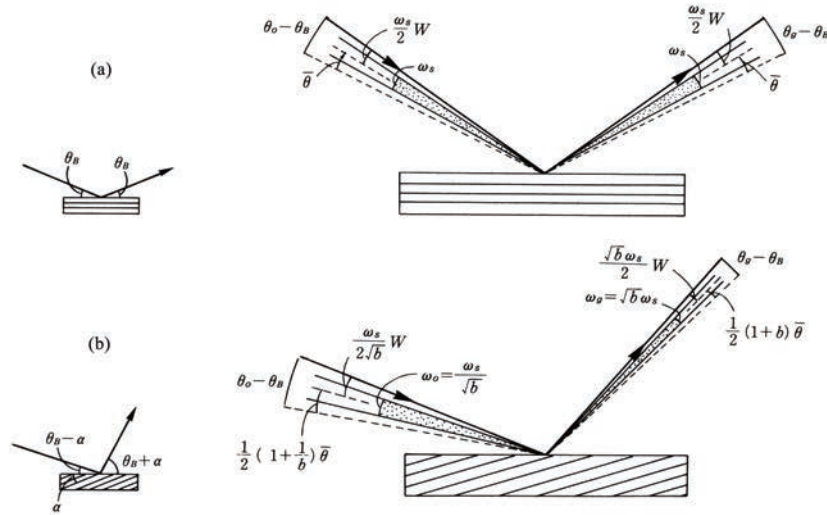


図 11.4 ブラッグケースの対称反射 (a) と非対称反射 (b) における X 線ビームの角度に関する幾何学的関係 点状の角度領域が全反射に関わっている。

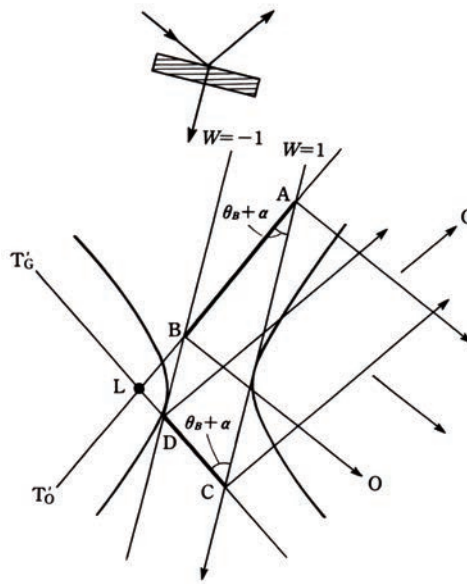


図 11.5 ブラッグケースの非対称反射の分散面

全反射の角度幅 ω_s は入射側と出射側で等しく、数秒 ~ 10 数秒である。(11.3) の関係は図 11.4(a) に示されている。

角度幅 ω_s に対応するエネルギー幅 ΔE は

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{\omega_s}{\tan \theta_B} = \frac{4}{\pi} \frac{d^2}{v_c} r_e |F_g| \quad (11.5)$$

となる。スリットと組み合わせて用いると、スリットによる角度幅が効いて $\Delta E/E \sim 10^{-4}$ になる (図 11.15 参照)。

11.2.2 非対称反射の利用

ブラッグケースの非対称反射では，反射の角度幅を対称反射の場合よりも 1 桁ぐらい狭くできる．図 11.4(b) のように回折面が結晶表面と角 α をなすときの**非対称因子** (asymmetry factor) は

$$b = \frac{\sin(\theta_B - \alpha)}{\sin(\theta_B + \alpha)} \quad (11.6)$$

である．(5.59) の b の定義によるとブラッグケースでは $b < 0$ であるが，ここではマイナスの符号を省いている．対称反射のときは $b = 1$ である．この非対称反射に対応する逆格子空間内の分散面を 図 11.5 に示す (図 5.11 参照)．全反射が起きるのは，境界条件により結晶表面の垂線が双曲線の各ブランチに接する $W = 1$ と $W = -1$ の間にあるときである．すなわち，真空中の X 線の波数 K を半径とし，逆格子点 O と G を中心とする分散球をそれぞれ $T_{O'}$ と $T_{G'}$ とすると，入射波の波数ベクトルの始点が $T_{O'}$ 上の $\overline{AB}$ にあるとき，回折波の波数ベクトルの始点は $T_{G'}$ 上の $\overline{CD}$ にくる．全反射に関わる入射線と回折線の角度幅を ω_0 と ω_g とすれば， $\omega_0 = \overline{AB}/K$ ， $\omega_g = \overline{CD}/K$ であるから，図 11.5 から明らかなようにつぎの関係がある．

$$\frac{\omega_g}{\omega_0} = \frac{\overline{CD}}{\overline{AB}} = \frac{\sin(\theta_B - \alpha)}{\sin(\theta_B + \alpha)} = b \quad (11.7)$$

非対称反射の場合，(11.3) に対応する関係は，

$$\theta_0 - \theta_B = \frac{\omega_s}{2\sqrt{b}}W + \frac{1}{2}\left(1 + \frac{1}{b}\right)\bar{\theta}, \quad \theta_g - \theta_B = \frac{\sqrt{b}\omega_s}{2}W + \frac{1}{2}(1+b)\bar{\theta} \quad (11.8)$$

のようになる．これは入射側については (5.61) と (5.63) から得られ，出射側については入射側の式で b を $1/b$ に置き換えればよい．(11.8) から

$$\omega_0 = \frac{\omega_s}{\sqrt{b}}, \quad \omega_g = \sqrt{b}\omega_s \quad (11.9)$$

したがって，(11.7) と同じく

$$\omega_g = b\omega_0 \quad (11.10)$$

が得られる．(11.8) の関係は図 11.4(b) に示されている．したがって，非対称因子 b を適当に選ぶことにより全反射の角度幅を縮小あるいは拡大することができる³⁾．散乱面内での空間的な広がりも変わり，入射線と回折線の横幅を l_0 と l_g とすれば，

$$l_g = \frac{l_0}{b} \quad (11.11)$$

となる (図 11.6)． $b < 1$ のとき， $\omega_g < \omega_s < \omega_0$ ， $l_g > l_0$ である．

11.2.3 多重回の対称反射の利用 — 裾を引かない角分布のビーム

図 11.7 のように，平行に配置された 2 枚の結晶板の間で，表面に平行な格子面に対称反射を数回くり返して行なわせる．1 回反射のときの回折強度の角分布を R とすれば， n 回の反射で R^n となる． $|W| < 1$ の領域では回折強度は少し減るだけで，半値幅も 1 回反射のときの ω_s とほとんど同じである．しかし $|W| > 1$ の領域で回折強度はゼロに近くなり，裾を引かない (tailless) 角分布の X 線束が得られる．実際には結晶ブロックに溝を切り (チャンネルカット)，その平行な両側の壁を反射に用いる．なお 2 回反射は回折線を入射線と同じ方向に向かせるのにも利用される．

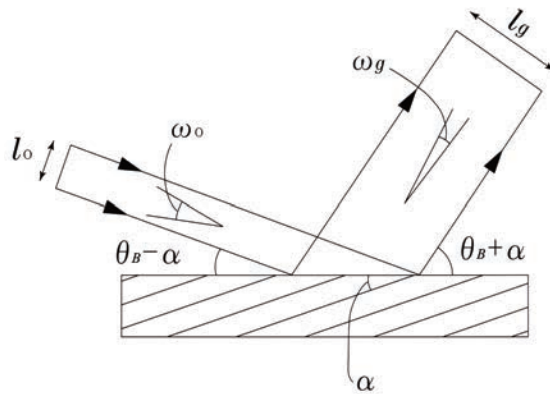


図 11.6 ブラッグケースの非対称反射の働き 反射の前後においてX線ビームの角度広がりと空間的な広がりが変化する. この図の場合, $b < 1$ である.

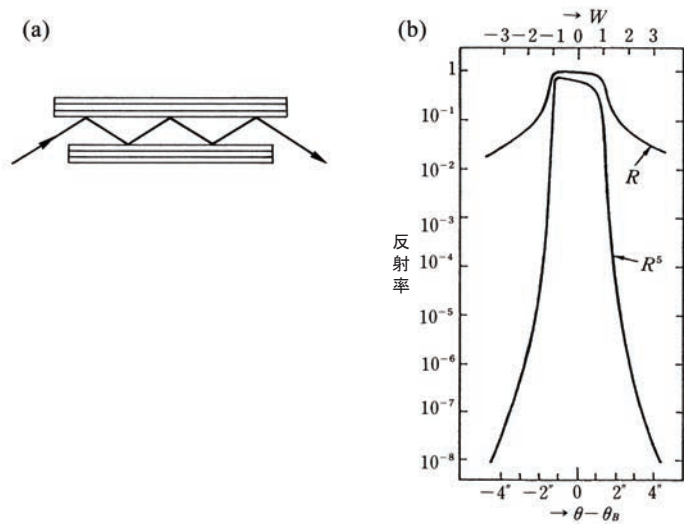


図 11.7 多重回・対称反射の (a) 5 回反射と (b) 回折強度曲線の裾の除去⁴⁾. 1 回反射の回折強度曲線 R と 5 回反射のそれ R^5 を比較している (CuK α 線の Si 220 反射).

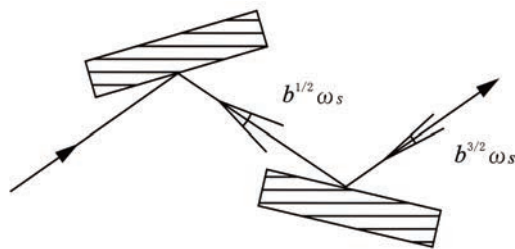


図 11.8 多重回・非対称反射 (2 回反射) 繰り返しの非対称反射により角度幅が一層縮小する.

11.2.4 多重回の非対称反射の利用 — 高平行度のビーム (高空間コヒーレントビーム)

11.2.3 と同様に互いに平行な格子面で反射をくり返させるが, 各反射を非対称反射にする (図 11.8). 各結晶板での非対称因子を b_1, b_2, b_3 などとすると, 第 1, 第 2, 第 3 結晶からの回折線の角度幅は, (11.9) からそれぞれ $\sqrt{b_1}\omega_s$, $\sqrt{b_1}b_2\omega_s$, $\sqrt{b_1}b_2b_3\omega_s$ となる. 視斜角の小さな非対称反射 ($b_1, b_2, b_3 < 1$) をく

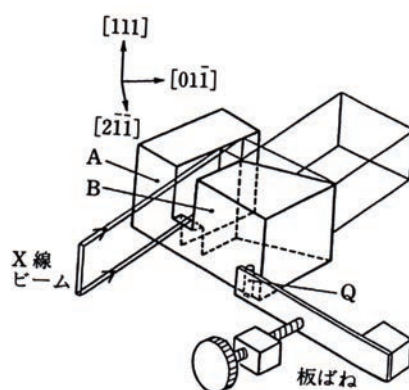


図 11.9 2 回の非対称反射が逐次的にできるように結晶ブロックから一体で切り出された光学系 第 1 結晶 A に対して点 Q を押すことにより弾性変形で第 2 結晶を微小回転する。(CuK α 線の Si422 反射, $b = 0.1$)⁷⁾

り返すと、角度幅は十分に小さくなる^{5, 6)}。このようにして高平行度の擬似平面波が得られる。各結晶板が同じ非対称因子 b をもつとき、順に $b^{1/2}\omega_s$, $b^{3/2}\omega_s$, $b^{5/2}\omega_s$ となる。例えば CuK α 線の Si 422 反射 ($\theta_B = 44.06^\circ$) では $\omega_s = 2.96''$ であるが、 $b = 0.1$ ($\alpha = 38^\circ$) の非対称反射が 2 回で $0.1''$, 3 回で $0.01''$ (5×10^{-8} rad) になる (東京から約 100 km の距離にある富士山に 5 mm の高さの棒を立てたときに、それを見込む角が $0.01''$ である)。

非対称反射では、図 11.8 に示されているように屈折効果によって全反射領域の中心 ($W = 0$) のブラッグ角からのずれが入射側と出射側で異なるため、2 回反射をモノリシックに (一体で) 作成した場合には、各結晶ブロックをつないでいる溝の一部を薄くし、弾性変形によりわずかに回転させて、回折条件をマッチングさせる必要がある (図 11.9)⁷⁾。

11.2.5 放射光収束用湾曲結晶

放射光 X 線の水平方向の角度広がりにはヨハン型湾曲結晶を用いて収束させることができる。この場合、光源から結晶までの距離が数 10 m あることから、焦点円の半径 R も数 10 m になり、結晶板は数分ぐらい曲げればよいことになる。結晶としては完全に近い Si, Ge, 水晶などが用いられる。その曲げ機構の例を図 11.10 に示す。結晶板を 4 本の円柱ではさむ方式では (図 11.10(a)), 外側の 2 本の円柱に力を加えて結晶板を弾性変形させ、曲率半径を焦点円の半径 R に近づける。なお内側の 2 本の円柱の中央部は X 線の光路の邪魔にならないように空けてある。また細長い正 3 角形状の結晶板を用いる方式は (図 11.10(b)), 3 角形の底辺を固定し、3 角形の先端に力を加えて長手方向に沿って一様な曲率で曲げる。

2 結晶法の配置で放射光の水平方向の角度広がりを収束させるには図 11.11 のような **サジタル集光** (sagittal focussing) が行なわれる⁸⁾。広い発散角の場合は結晶を比較的大きく湾曲させる必要があるので、3 角形結晶方式で回折面における格子歪みを少なくするために結晶の裏面に平行な溝が多数入れている。

11.3 多重完全結晶光学系

2 つの結晶で順に反射させる 2 結晶光学系には、2 回反射でビームが逆向きに折れ曲がる

(+, -) 配置 (図 11.12(a)) と同じ向きに折れ曲がる (+, +) 配置 (図 11.13(a)) がある。なお, $(+m, -n)$ のように指数 m, n を入れることもある。

(+, -) 配置は (+, +) 配置に比べて波長の分散が比較的少ない。特に図 11.12(b) のように両結晶の種類と格子面が同じ場合は (+, -) 平行配置とよばれ、図 11.14(a) に示すように各波長の X 線が一緒に回折す

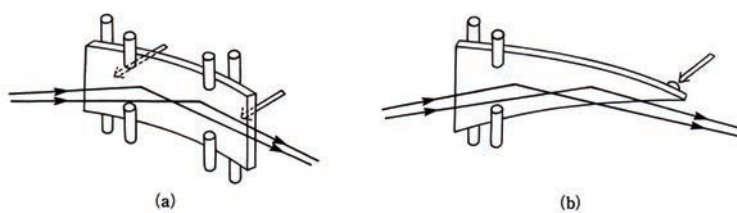


図 11.10 放射光用湾曲結晶 (a) 4 円柱方式 (b) 3 角形結晶方式

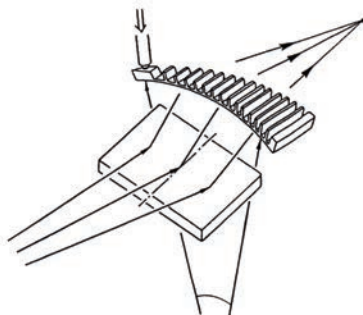


図 11.11 放射光の水平方向のサジタル集光⁸⁾

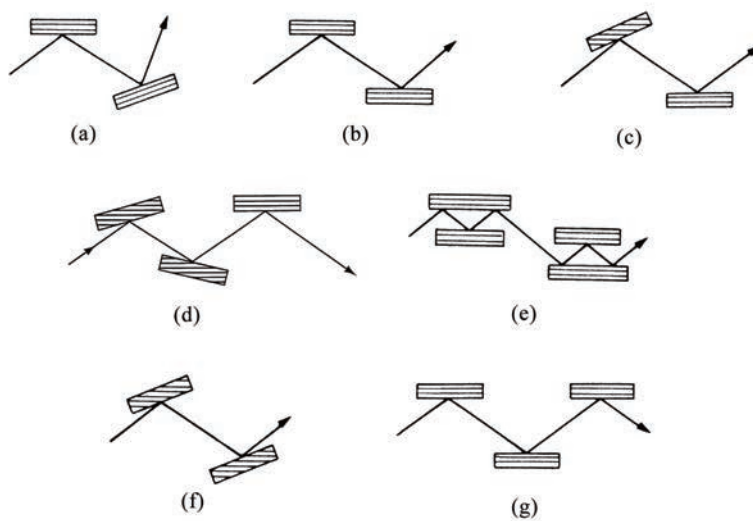


図 11.12 $(+, -)$ 配置の完全結晶光学系 (a) $(+, -)$ 非平行配置 (b) $(+, -)$ 平行配置 (c) 第 1 結晶に非対称反射を用いた $(+, -)$ 平行配置 (d) 第 1 結晶, 第 2 結晶に非対称反射を用いた $(+, -, +)$ 平行配置 (e) チャンネルカット結晶を用いた $(+, -)$ 平行配置 (f) 高角度分解能をもつ $(+, -)$ 平行配置 (g) $(+, -, +)$ 平行配置

るので, 非分散になる. $(+, +)$ 配置では図 11.14(b) から明らかなように波長の分散が大きいので, この配置から得られる X 線は, 高い平行性ととも高い単色性をもつ.

さらに, 3 つ以上の結晶が並んだ場合の配置の符号のつけ方は, 前の結晶の符号に, ビームが同じ向きに折れ曲がれば $+$, 逆向きに折れ曲がれば $-$ を乗ずるとする.

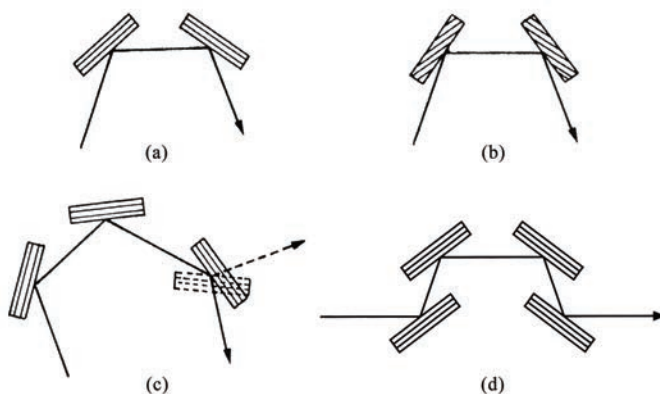


図 11.13 (+, +) 配置の完全結晶光学系 (a)(+, +) 配置 (b) 非対称反射を用いた (+, +) 配置 (ごく狭いエネルギー幅をもつ X 線ビームが得られる) (c)(+, +, +) 配置 (第 3 結晶は実線) と (+, +, -) 配置 (第 3 結晶は破線) (d) 4 結晶 (+, -, -, +) 配置

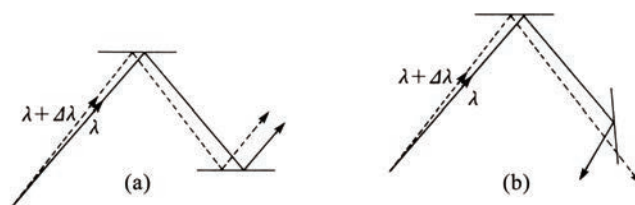


図 11.14 2 結晶光学系における波長の分散 (a)(+, -) 平行配置 (b)(+, +) 配置

11.3.1 (+, -) 平行配置の光学系

非分散の (+, -) 平行配置は回折強度曲線を測定するのに適している. 第 2 結晶の固有な (intrinsic) 回折強度曲線を得ようとするときは, 第 1 結晶に非対称反射 ($b < 1$) を用いて, 第 1 結晶からの X 線の発散角を狭くする (図 11.12(c)). この場合, 第 2 結晶の固有なロッキングカーブの精密測定ができる. また, X 線ビームの断面積が広がるので, 第 2 結晶のトポグラフの撮影などに都合がよく, 平面波 X 線トポグラフィのひとつの配置である. さらに, 非対称反射を 2 回くり返して平行度を一層高める場合もある (図 11.12(d)). 極小角散乱には, $10^{-6} \sim 10^{-7}$ rad の高い角度分解能をもつ 図 11.12(b) の (+, -) 平行配置が利用される. その際, 2 つの結晶の間の光路に試料が置かれる. チャンネルカットの結晶を用いれば裾を引かない (tailless) 角分布が得られるので, 極小角散乱の角分布の細かい構造が分解できる (図 11.12(e)). 非対称反射の組みによって一層分解能を上げることもある (図 11.12(f)). 他方, 試料結晶の逆格子点近傍での散乱は (+, -, +) 平行配置 (図 11.12(g)) で試料を第 2 結晶として解析される. 逆空間マップ測定の 1 つの配置である.

11.3.2 (+, +) 配置の光学系

(+, +) 配置 (図 11.13(a)) から得られる X 線のエネルギー幅は, 対称反射の場合, 第 1 結晶と第 2 結晶の反射幅を ω_{s1} , ω_{s2} とすれば, 後述のデュモン図を用いた解析から

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{\omega_{s1} + \omega_{s2}}{\tan \theta_{B1} + \tan \theta_{B2}} \quad (11.12)$$

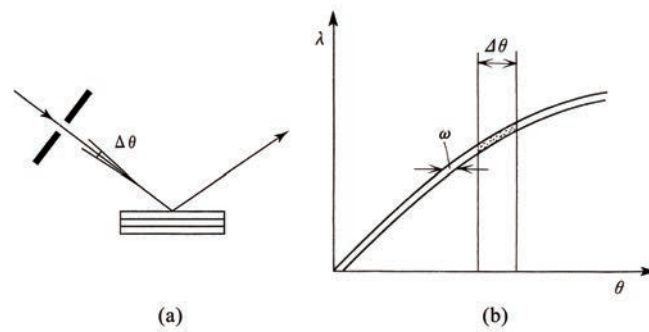


図 11.15 結晶とスリットの組み合わせ (a) のデュモン図による表示 (b) 点状領域がビーム特性の窓を示す (反射幅などを誇張して描いてある)。

で与えられる。 $\Delta E/E = 10^{-5} \sim 10^{-6}$ にすることができ、特性線の自然幅の 1/10 以下のエネルギー幅になる。第 2 結晶を回転すると、入射線のスペクトル分析ができる。精密な蛍光 X 線分析では、このような方法でスペクトルの化学シフトが測られる。

図 11.13(b) のように (+, +) 配置に非対称反射を用いると、得られるビームの特性を変えることができる。第 1 結晶と第 2 結晶の非対称因子をそれぞれ b_1, b_2 とすると、エネルギー幅はデュモン図から

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{\omega_{s1}\sqrt{b_1} + \omega_{s2}/\sqrt{b_2}}{\tan \theta_{B1} + \tan \theta_{B2}} \quad (11.13)$$

で与えられる。 $b_1 \ll 1, b_2 \gg 1$ とすれば、 $\Delta E/E = 10^{-6} \sim 10^{-7}$ の高分解能が得られる。2 結晶とも同じ結晶の同じ格子面を使い、 $b_1 = b, b_2 = 1/b$ とすれば

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{\omega_s \sqrt{b}}{\tan \theta_B} \quad (11.14)$$

となる。

((+, +, ±) 配置の 3 結晶回折計・分光計)

3 結晶回折計・分光計では、(+, +) 配置の第 1, 第 2 結晶が単色性・平行性ともに高いビームが得られるモノクロメーター・コリメーター (モノクロ・コリメーター) として働き、図 11.13(c) のように、この 2 結晶配置のあとに第 3 結晶の試料結晶が (+, +, +) 配置あるいは (+, +, -) 配置をとる。

この配置の 3 結晶法は、試料へ単色性と平行性の高いビームを入射させる必要のある回折・散乱の実験に使われる。

((+, -, -, +) 配置のモノクロメーター・コリメーター)

図 11.13(d) のように (+, +) 配置の 2 結晶の前後に平行配置の形で結晶をつけ加えて (+, -, -, +) 配置とすれば、モノクロメーター・コリメーターの入射と出射の方向が同じになり、使い勝手がよい。実際には 2 つのチャンネルカットの結晶を (+, +) 配置にして、Ge(220), (440) などが用いられている。このあとに置いた結晶のロッキングカーブが測定される。例えばエピタキシャル層と基板からのロッキングカーブのピーク角度のずれから、それらの格子定数の差が求められている。

11.4 デュモン図による光学系の特性評価

X 線光学系における X 線ビームの波長幅と発散角を調べるのにデュモン図 (DuMond diagram) が用いられる⁹⁾。図 11.15 のように、縦軸に波長 λ を、横軸に角度 θ をとり、結晶による回折条件 $\lambda = 2d \sin \theta$

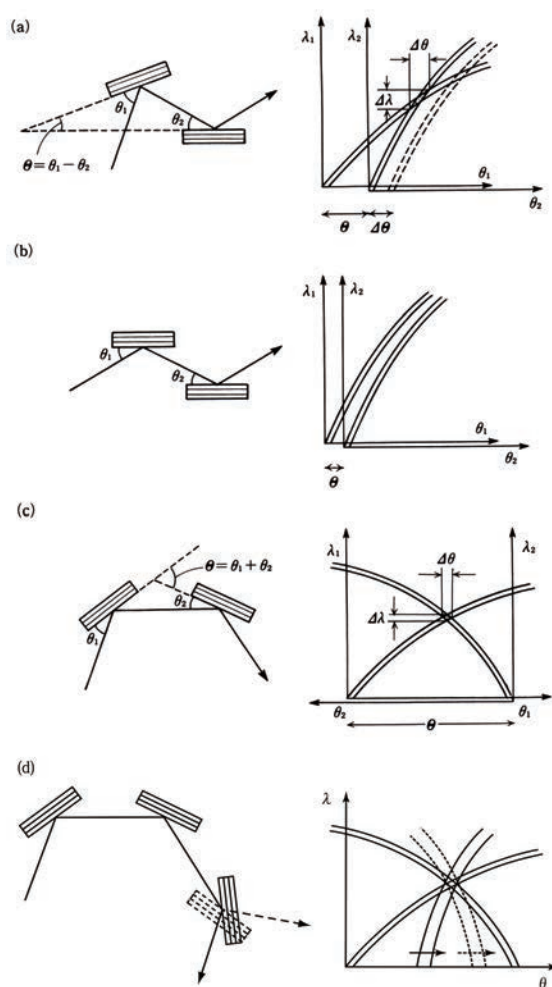


図 11.16 2 結晶光学系のデュモン図による表示 点状領域がビーム特性窓を示す（反射幅などを誇張して描いてある）. (a) (+, -) 非平行配置（点線は第 2 結晶が $\Delta\theta$ だけ回転したときに対応） (b) (+, -) 平行配置 (c) (+, +) 配置 (d) (+, +, +) 配置（第 3 結晶は実線）と (+, +, -) 配置（第 3 結晶は破線） 第 3 結晶を回転する.

を描く．この正弦曲線には結晶に固有な反射幅 ω （完全結晶の場合は全反射幅，モザイク結晶の場合はモザイク度による角度広がり）だけ横幅をもたせる．いま結晶にスリットを通して発散角 $\Delta\theta$ の連続 X 線が入射したとする．デュモン図上ではスリットの効果は幅 $\Delta\theta$ をもつ縦のバンドで表わされる．両者の重なった部分が結晶からの回折線の角度-波長分布になる．その部分がビームの特性を示すので，**ビーム特性窓**とよぶことにする．特に，単色化に関心がある場合には，スペクトル窓 (spectral window) ともいう．

11.4.1 (+, -) 配置の光学系

第 1 結晶と第 2 結晶への X 線の視斜角を θ_1 と θ_2 ，2 つの結晶の回折面のなす角を Θ として， Θ を一定に保てば，つぎの関係が成り立つ．

$$|\theta_1 - \theta_2| = \Theta, \quad d\theta_1 = d\theta_2 \quad (11.15)$$

ここで， $d\theta_1$ と $d\theta_2$ は，それぞれ視斜角の変化である．デュモン図は 図 11.16(a) のように，まず第 1 結晶に関する曲線を描く．第 2 結晶に関する曲線は，横軸 θ_2 の原点を横軸 θ_1 の原点から Θ だけずらして描く（いまの場合 $\theta_1 > \theta_2$ としているので，右へずらす）．着目する部分を拡大すると， $\Delta\lambda/\Delta\theta = \lambda/\tan\theta$ の勾配をもつ直線状のバンドになる．両曲線の重なった部分であるビーム特性窓の縦幅と横幅が，それぞれこ

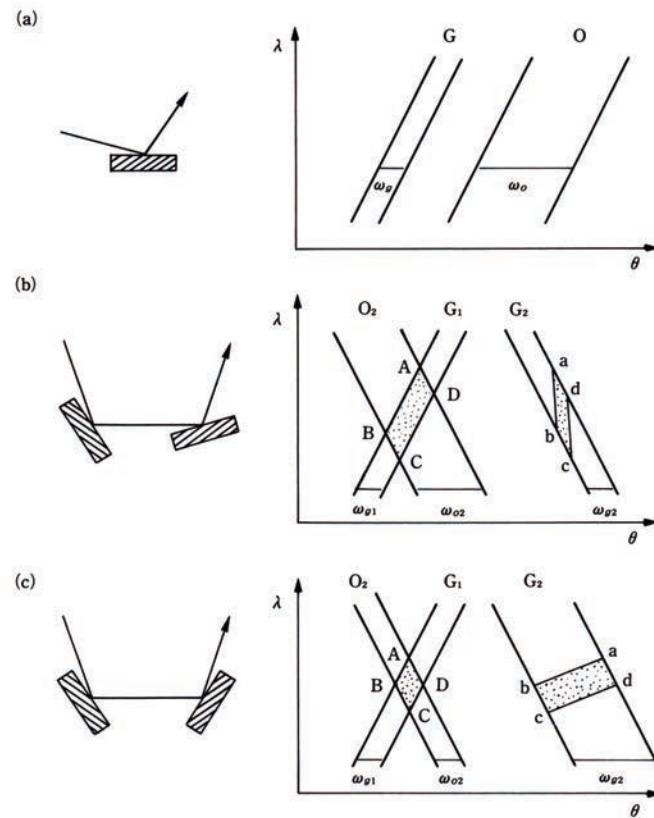


図 11.17 非対称反射を含む (+, +) 配置の光学系のデモン図による表示 (ビーム特性窓の付近だけを描いてある)¹⁰⁾ (a) $b < 1$ の非対称反射 (b) $b_1 < 1, b_2 < 1$ の (+, +) 配置 (c) $b_1 < 1, b_2 > 1$ の (+, +) 配置

の配置で得られるビームの波長幅 $\Delta\lambda$ (あるいはエネルギー幅 ΔE) と発散角 $\Delta\theta$ を与える. またその面積が X 線強度に比例する. 第 2 結晶を回転させると θ に $\Delta\theta$ が加わり, デモン図上で横軸 θ_2 の原点を $\Delta\theta$ だけずらすことになる. つまり第 2 結晶の曲線を横軸に沿って移動させることに対応する.

特に第 1 と第 2 結晶の種類が同じで, しかも用いる格子面も等しい (+, -) 平行配置 (図 11.16(b)) では 2 つの結晶の曲線は全体で重なり合い, 広い範囲の波長の X 線が回折にあずかる. この細長いビーム特性窓は, 特性線のスペクトル幅や, 光源の大きさ, スリット幅などで決まる発散角によって制限される. 第 2 結晶を回転すると, ごく狭い反射幅の範囲だけで回折する.

11.4.2 (+, +) 配置の光学系

11.4.1 の場合と同様に, 2 つの結晶の回折面の間の角 θ を一定に保てば, つぎの関係が成り立つ.

$$\theta_1 + \theta_2 = \Theta, \quad d\theta_1 = -d\theta_2 \quad (11.16)$$

デモン図は図 11.16(c) のように, 第 2 結晶に関する曲線は, 横軸 θ_2 の原点を横軸 θ_1 の原点から θ だけずらしたうえ, 折り返して描く. このときのビーム特性窓から幾何学的に (11.12) が求められる. この狭い $\Delta\lambda$ と $\Delta\theta$ をもつビーム特性窓は実効的にスリットなしで得られている. 第 2 結晶を回転させると, 11.4.1 と同様に第 2 結晶の曲線を横軸に沿って平行移動させることになる.

((+, +, ±) 配置の光学系)

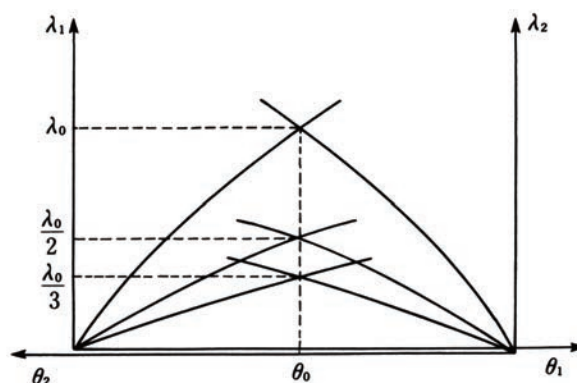


図 11.18 同一格子面を用いる (+, +) 配置の 2 結晶分光系では高調波を除去できないことを示すデモン図

3 結晶法の (+, +, +) 配置や (+, +, -) 配置では, 図 11.16(d) のように第 3 結晶に関する曲線をデモン図にさらに加える. 第 3 結晶を回転するのはやはり, その曲線を横方向に移動させることであり, 第 1, 第 2 結晶の曲線の重なったビーム特性窓を横切るときに第 3 結晶による回折が生ずる.

11.4.3 非対称反射を含む 2 結晶光学系

11.4.1, 11.4.2 では対称反射の場合を扱ったが, 非対称反射を用いるとビーム特性窓の形を変えることができる. 非対称反射では, (11.8) に示すように入射側と出射側で全反射幅と屈折効果が異なる. そこでデモン図上の曲線は入射側 (O) と出射側 (G) を別々に描く必要がある. $b < 1$ のとき, 入射側の方が全反射幅と屈折効果による角度ずれが大きいので図 11.17(a) のようになる.

$b_1 < 1, b_2 = 1$ の (+, -) 平行配置の場合 (図 11.12(c)), 図 11.16(b) のデモン図を借りれば, 第 1 結晶のバンドに幅の狭い G_1 のバンドが入り, それと第 2 結晶のバンドが第 2 結晶の回転によって重なり合うので, 第 2 結晶の固有な回折強度曲線が得られることが分かる.

$b_1 < 1, b_2 < 1$ の (+, +) 配置の場合 (図 11.17(b)), 第 1 結晶で O_1 のバンドに入った X 線が G_1 のバンドにくる. それと第 2 結晶の O_2 のバンドが ABCD の重なった領域をつくる. 第 2 結晶で O_2 のバンドから G_2 のバンドにくるとき, 角度広がり b_2 の因子だけ減るので, ABCD の領域は G_2 のバンド内で abcd の領域に変わる. これがビーム特性窓であって, $\Delta\theta$ は小さくなる. ΔE は (11.13) のように得られる.

$b_1 < 1, b_2 > 1$ の (+, +) 配置の場合 (図 11.17(c)), G_1 のバンドと O_2 のバンドの重なった領域 ABCD はごく小さくなる. これは G_2 のバンド内で横に広がって領域 abcd になる. このビーム特性窓の ΔE はやはり (11.13) で与えられる. この場合, ΔE は小さくなる.

なお, デモン図は角度 - 波長分布を扱うが, ビームの空間的な広がり, つまり位置の情報が含まれていない. 一方, 電子光学などで用いられる位相空間光学では, 空間座標と運動量座標からなる位相空間を考える. これは, 光軸に沿った運動量 p_z に対してそれに垂直な向きの小さな運動量を p_x とすれば, 光線と光軸のなす角は p_x/p_z で表わすことができるので, 位置 - 角度分布を扱っているともいえる. この両者を合わせてもっと一般的に位置 - 角度 - 波長分布を 3 次的に扱う方法があり, それからビーム幅, 発散角と波長幅が求められる¹¹⁾.

11.5 高調波除去の光学系

連続スペクトルをもつ放射光などから分光結晶により波長 λ の X 線を得るとき, その中に $\lambda/2$, $\lambda/3$ などの高調波も一緒に含まれる. Si や Ge の 111 反射や 311 反射を用いると, それぞれ 222 反射, 622 反射

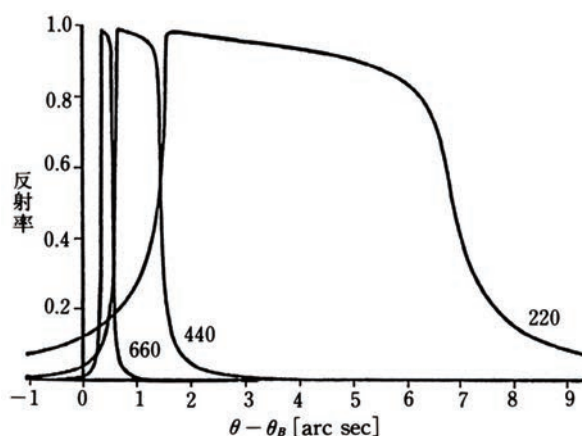


図 11.19 Si 220 基本反射 ($\lambda = 0.154 \text{ nm}$) および高次の 440 反射 ($\lambda = 0.077 \text{ nm}$) と 660 反射 ($\lambda = 0.0358 \text{ nm}$) に対する回折強度曲線のプロファイル (σ 偏光を仮定している)¹²⁾

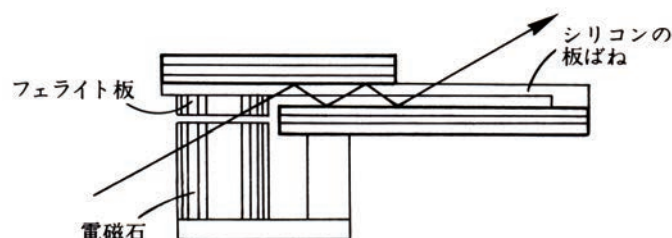


図 11.20 高調波除去用の 2 結晶光学系 電磁力により平行配置から微小角だけずらす¹²⁾。

が禁制なので、 $\lambda/2$ の高調波が含まれず都合がよい。(+, +) 配置にしても高調波は除去できないのはデューモン図からすぐ分かる (図 11.18)。

高次反射を除去するには、結晶と、全反射ミラーあるいはフィルターを組み合わせるのが有効である。また 2 つの完全結晶板を (+, -) 平行配置から微小角ずらす方法がある。図 11.19 の基本波と高調波に対する回折強度曲線のプロファイルにみられるように、高次反射ほど全反射幅と屈折によるずれが小さい。そこで 2 つの結晶を平行配置から微小角ずらして、基本反射のプロファイルは部分的に重なるが高次反射は重ならないようにすれば、高次反射は除去される。実際に図 11.20 のようにシリコンブロックからモノリシックにつくられている例を示す。2 結晶板のつながりの部分が板ばねの役目をし、第 1 結晶と第 2 結晶のなす角が電磁石によって微小に変えられる。多重回の回折も利用すると回折強度曲線のプロファイルの裾がなくなるので、高調波成分はさらに減る。

11.6 X線単色化の光学系

実験に必要な単色化の程度に応じて各種の X 線分光素子が用いられる。それにより得られる X 線のエネルギー分解能、エネルギーバンド幅と可干渉距離を表 11.1 に示す。エネルギー幅 $\Delta E/E (= \Delta\lambda/\lambda)$ の X 線ビームの可干渉距離は $\lambda^2/\Delta\lambda$, 可干渉時間は $(\lambda^2/\Delta\lambda)/c$ で与えられる (2.2.7 参照, 係数は無視)。可干渉距離は特性 X 線の場合 $0.2 \sim 0.5 \mu\text{m}$ であるが、例えば $\Delta E/E = 10^{-6}$ まで単色化すると、 $100 \mu\text{m}$ ぐらいに長くなる。

最も粗い単色化には多層膜が用いられる。大きな積分強度も必要な単色化には、運動学的回折効果が働くパイログラファイトや LiF のようなモザイク結晶が用いられる。これらでは、スリットにより発散角を

表 11.1 X線の単色化 各種のX線分光素子で得られるエネルギー分解能 ($E = 10 \text{ keV}$ とする) とともに, 可干渉時間 $\tau_c = h/(2\Delta E)$ と可干渉距離 $l_c = c\tau_c$ を示す.

X線分光素子	エネルギー分解能 $\Delta E / E$	バンド幅 ΔE (eV)	可干渉時間 (sec)	可干渉距離 (mm)	
(トムソン散乱分光素子)					
多層膜		10^{-2}	10^2	2×10^{-17}	6×10^{-6}
モザイク結晶		10^{-3}	10	2×10^{-16}	6×10^{-5}
		10^{-4}	1	2×10^{-15}	6×10^{-4}
		10^{-5}	10^{-1}	2×10^{-14}	6×10^{-3}
完全結晶		10^{-6}	10^{-2}	2×10^{-13}	6×10^{-2}
		10^{-7}	10^{-3}	2×10^{-12}	6×10^{-1}
		10^{-8}	10^{-4}	2×10^{-11}	6
(核共鳴散乱分光素子)					
GIAR膜		10^{-9}	10^{-5}	2×10^{-10}	6×10
多層膜		10^{-10}	10^{-6}	2×10^{-9}	6×10^2
完全結晶		10^{-11}	10^{-7}	2×10^{-8}	6×10^3
		10^{-12}	10^{-8}	2×10^{-7}	6×10^4

制限したうえで, 多層膜や結晶で単色化される. 指向性の高い放射光に対しては, 動力学的回折効果が働くシリコンのような完全結晶が用いられる¹²⁾. 完全結晶による単色化は, 2結晶の(+, -)配置のモノクロメーターで行なわれる. この場合は, 発散角も狭くなるので, スリットは効かない. ごく狭いバンド幅の高単色性X線を得るには, 極端な非対称反射や擬似垂直入反射が利用される. 極端にエネルギー幅を狭めた超高単色性X線を得るには, これらのトムソン散乱に基づく分光素子の代わりに核共鳴散乱によるものが用いられる.

11.6.1 極端な非対称反射の利用

非対称反射の場合の基本は, (+, +) 配置で, $b_1 < 1, b_2 > 1$ の組み合わせである (図 11.13(b)). すれすれの入射/反射にすれば, バンド幅はより狭くなる. また, 使い勝手をよくするには, 入射方向と出射方向を一致させる. このような光学系を図 11.21 に示す.

図 11.21(a) は, (+, +, -, -) 配置で非対称反射と対称反射を $b_1 < 1, b_2 = b_3 = 1, b_4 > 1$ のように組み合わせる. このような形のものは nested (入れ子の) monochromator とよばれる. SPring-8 では, 2つのチャンネルカット Si 511 と Si 975 のブロックを入れ子にしたモノクロメーター ($E = 14.41 \text{ keV}$, $\Delta E = 2.5 \text{ meV}$) が ^{57}Fe 核共鳴散乱の実験に用いられている¹³⁾.

一方, 図 11.21(b) は, (+, -, -, +) 配置で非対称反射を $b_1 < 1, b_2 < 1, b_3 > 1, b_4 > 1$ のように組み合わせる. これのデモン図を図 11.22 に示す. 実際, $E = 14.41 \text{ keV}$ で, 4個の結晶とも Si 11 5 3 反射の場合 ($\theta_B = 80.4^\circ, \omega_s = 1.8 \mu\text{rad}$), $b_1 = b_2 = 1/b_3 = 1/b_4 = 1/10.4$ ($\alpha = 78.4^\circ$) とすれば, σ 偏光に対して計算値は $\Delta E = 0.10 \text{ meV}$ である.

Si 単結晶の育成には, 引上げ法 (CZ 法, Czochralski (チョクラルスキー) 法) と浮遊溶融帯域法 (FZ 法, floating zone 法) がある. 引上げ法では石英のつぼが使われ, 不純物による成長縞が含まれるので, 高

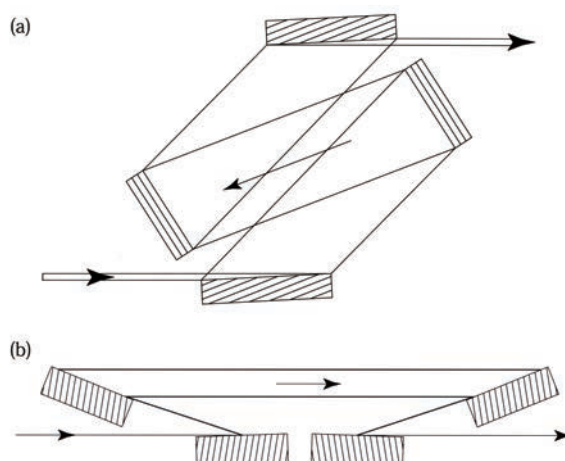


図 11.21 高単色化の X 線光学系 (a) (+, +, -, -) 配置¹³⁾ (b) (+, -, -, +) 配置¹⁴⁾

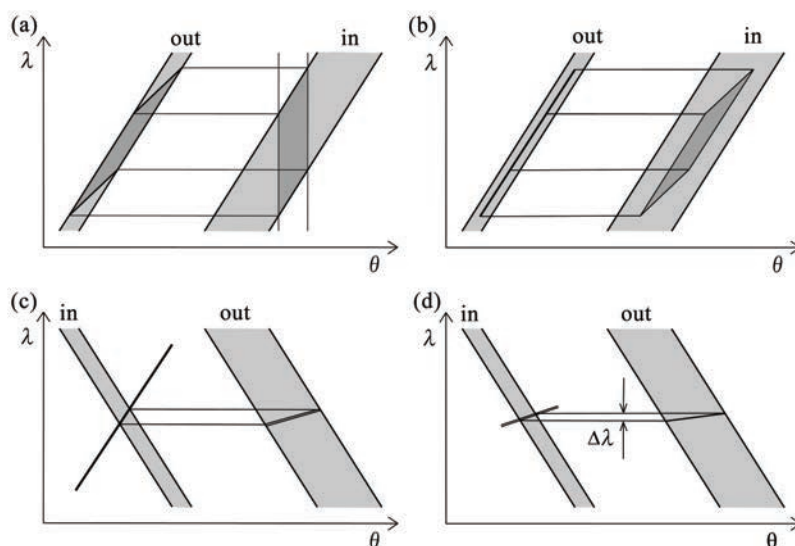


図 11.22 高単色化モノクロメーターである図 11.21(b) のデモン図 (a), (b), (c) と (d) はそれぞれ第 1, 第 2, 第 3 と第 4 結晶に関するものである。各結晶の入射側を in, 出射側を out と表示している。灰色の帯状の部分は各結晶において回折に関わることのできる領域, 黒色の部分はモノクロメーターで X 線が占める領域を示す。

分解能の分光には FZ 法の Si 結晶が用いられる。しかし、それでも $\Delta d/d \sim 10^{-7}$ の格子歪みがあるので、その影響が現われる。いまの場合、入射スリットのサイズが $100 \times 23 \mu\text{m}^2$ としたとき $\Delta E = 0.12 \text{ meV}$ であるが、スリットサイズを 20 倍に広げたとき $\Delta E = 0.14 \text{ meV}$ にバンド幅が広がった。これは局所的に $\Delta d/d = 5 \times 10^{-9}$ の格子歪みがあることであって、Si 表面の X 線照射面積を狭くする必要がある¹⁴⁾。

(屈折レンズによる集束作用の利用)

上流に放物線状の屈折レンズを置き発散光を平行光にしたあとに、対称反射とすれすれ出射の非対称反射を平行配置で行なわせ、最後に光源サイズと同じ位の幅のスリットで限ると、条件によっては 0.1 meV まで到達可能であることが示されている¹⁵⁾。

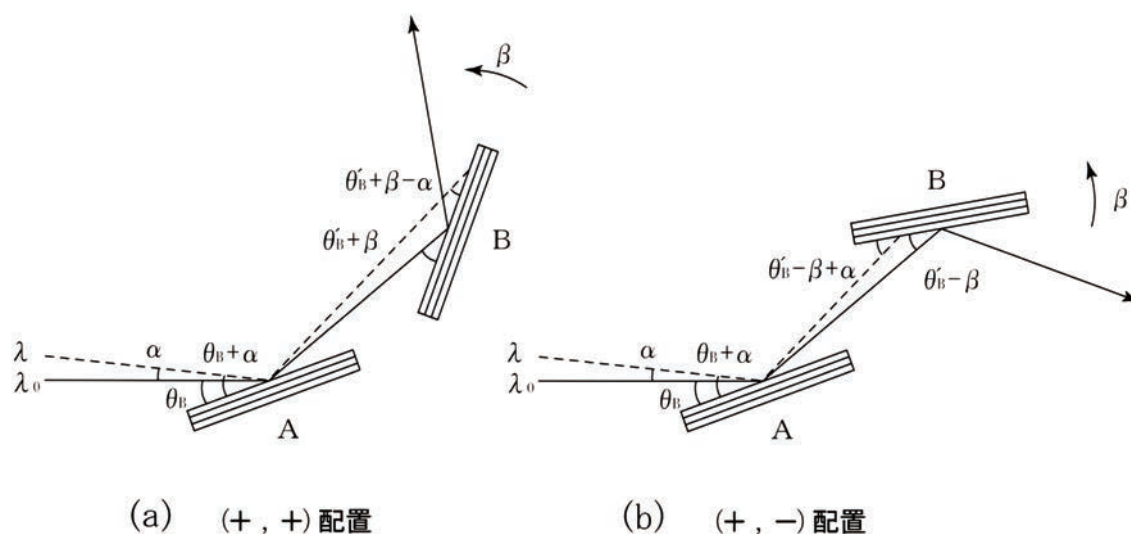


図 11.23 2 結晶配置におけるビームの経路 (a) (+, +) 配置 (b) (+, -) 配置

11.6.2 擬似垂直入射の利用

擬似垂直入射 (12.1.2 参照) を利用すれば, Si の 999 反射, 11 11 11 反射と 13 13 13 反射で, それぞれ分解能が $\Delta E = 2.4 \text{ meV}$ ($\Delta E = 17.8 \text{ keV}$), 1.2 meV (21.7 keV) と 0.6 meV (25.7 keV) が得られ, それが SPring-8 の大型で, 高分解能の X 線非弾性散乱分光装置で用いられている。

高い対称性をもつ立方晶系のシリコンとちがって, 低い対称性をもつ菱面体晶系の水晶や六方晶系のサファイアではブラッグ角が 90° に近い格子面をかなり自由に選択可能である。シリコンほど完全性は高くないが, 5 mm 角ぐらいの領域は利用できる。また, サファイアは水晶よりもデバイーワラー因子が大きいので, 高エネルギー X 線の単色化に適している。

11.6.3 核共鳴散乱の利用

トムソン散乱に基づく分光素子で得られる極限的なバンド幅は数 meV である。核共鳴散乱 (応用編 II) を利用すると単色性をさらに桁違いに向上させることができる。

共鳴準位幅に応じた μeV から neV レベルのバンド幅をもつ散乱線が得られる。核モノクロメーターとしては共鳴核を含む GIAR (grazing incidence anti-reflection) 膜, 多層膜と完全結晶がある。

11.7 多重結晶回折計・分光計の特性

2 結晶あるいは 3 結晶からなる多重結晶回折計・分光計 (multi-crystal diffractometer・spectrometer) では, それぞれ 1 個あるいは 2 個の完全に近い結晶がモノクロメーターやコリメーターの役目をする。ここでは, 2 結晶回折計・分光計の場合を扱う¹⁶⁾。X 線は 2 つの結晶で順に反射する。第 1 結晶 A は固定され, 第 2 結晶 B は回転される。2 回反射でビームが逆向きに折れ曲がる (+, -) 配置 (図 11.23(a)) と同じ向きに折れ曲がる (+, +) 配置 (図 11.23(b)) がある。まず, (+, +) 配置について扱う。水平面を散乱面とし, 入射光の水平方向の発散を考慮し, 垂直方向の発散は無視する。第 1 結晶へ入射する波長 λ_0 の中心光線は, ブラッグ角に等しい視射角 θ_B をもつ。それから角 α だけずれた波長 λ の注目する光線は, 視射角 $\theta_B + \alpha$ をもつ。ブラッグ角は $\theta_B + \Delta\theta_B$ で, $\Delta\theta_B = (\lambda - \lambda_0)d\theta_B/d\lambda = [(\lambda - \lambda_0)/\lambda_0] \tan \theta_B$ と

なる．角度のずれ $\Delta\theta$ の関数である反射能 $R(\Delta\theta)$ は $\Delta\theta = 0$ でピークをもち， $\Delta\theta$ は視射角からブラッグ角を差し引いて

$$\Delta\theta = (\theta_B + \alpha) - (\theta_B + \Delta\theta_B) = \alpha - \Delta\theta_B \quad (11.17)$$

となる．第 2 結晶に対しては記号にダッシュをつけて表わすと， λ_0 でのブラッグ角は θ'_B ， λ でのブラッグ角は $\theta'_B + \Delta\theta'_B$ であり，ここで $\Delta\theta'_B = [(\lambda - \lambda_0)/\lambda_0] \tan \theta'_B$ である．反射能は $R'(\Delta\theta')$ である．第 2 結晶を図の向きに角 β だけ回転すると，

$$\Delta\theta' = (\theta'_B + \beta - \alpha) - (\theta'_B + \Delta\theta'_B) = \beta - \alpha - \Delta\theta'_B \quad (11.18)$$

一方， $(+, -)$ 配置については，

$$\Delta\theta' = (\theta'_B - \beta + \alpha) - (\theta'_B + \Delta\theta'_B) = -\beta + \alpha - \Delta\theta'_B \quad (11.19)$$

と表わされる．

結局，各配置に対して第 2 結晶からの反射強度は

$$P(\beta) = \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} \int_{-\alpha_m}^{\alpha_m} G(\alpha) J(\lambda - \lambda_0) R(\alpha - [(\lambda - \lambda_0)/\lambda_0] \tan \theta_B) \times R'(\pm\beta \mp \alpha - [(\lambda - \lambda_0)/\lambda_0] \tan \theta'_B) d\alpha d\lambda \quad (11.20)$$

と表わされる．ここで上の符号は $(+, +)$ 配置，下の符号は $(+, -)$ 配置に対応する． $G(\alpha)$ と $J(\lambda - \lambda_0)$ はそれぞれ入射線の発散角と波長の強度分布である．なお，垂直方向の発散を考慮すれば，発散角を φ として，(11.17) の $\Delta\theta$ と (11.18), (11.19) の $\Delta\theta'$ にそれぞれ $-(\varphi^2/2) \tan \theta_B$ と $-(\varphi^2/2) \tan \theta'_B$ の項が加わる．

R と R' の回折幅は極めて狭いとして $\Delta\theta = 0$, $\Delta\theta' = 0$ とおき，2 式から α を消去すると，

$$\beta - [(\lambda - \lambda_0)/\lambda_0] (\tan \theta_B \pm \tan \theta'_B) = 0 \quad (11.21)$$

となるので，2 結晶回折計（分光計）の分散 (dispersion) D を $d\beta/d\lambda$ で定義すると，

$$D = (\tan \theta_B \pm \tan \theta'_B) / \lambda_0 \quad (11.22)$$

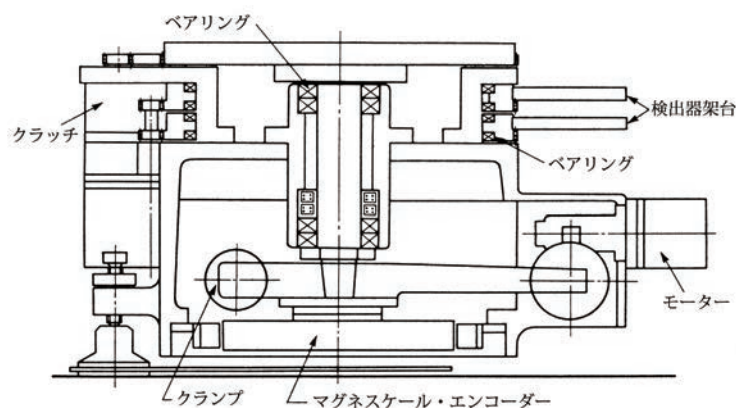
が得られる． $(+, +)$ 配置では D は 1 つの結晶の場合の 2 倍になる． $(+, -)$ 配置は $(+, +)$ 配置にくらべて波長の分散が比較的少ないが，2 つの結晶の種類が同じで，反射面も同じ場合 ($\theta_B = \theta'_B$)， $(+, -)$ 配置では $D = 0$ ，すなわち非分散になる．

((+, -) 平行配置の場合)

この非分散は，別の見方をすれば，前述のように各波長の X 線と一緒に回折することで，この特別の配置が $(+, -)$ 平行配置である．反射能 R は R' と等しく， $\Delta\theta = 0$ に近いごく狭い範囲で値をもつので，その範囲では G と J は一定であるとし，積分の範囲を $\pm\infty$ とすると，(11.20) から

$$P(\beta) = K \int_{-\infty}^{\infty} R(x) R(x - \beta) dx \quad (11.23)$$

の形に表わされる．この特別の配置では， $P(\beta)$ は波長の広がりに関係しないが，垂直方向の発散にも無関係である．(11.23) で， $P(\beta) = P(-\beta)$ が成り立ち， $\beta = 0$ のまわりに対称になる． R は吸収があるときには非対称な形になるが，その場合でも $P(\beta)$ は対称な形になる． R のプロファイルがガウス型でその半値幅が ω_s の場合， $P(\beta)$ の半値幅は $\sqrt{2}\omega_s$ となる．

図 11.24 精密ゴニオメーターの正面図¹⁶⁾

いままでは R として結晶表面と回折面が平行な対称反射の場合を扱ってきたが、それが平行でない非対称反射では回折幅が変わるので、その場合を考慮して第1結晶と第2結晶の反射能をそれぞれ R_1 と R_2 とおく。そのとき (11.23) は

$$P(\beta) = K \int_{-\infty}^{\infty} R_1(x) R_2(x - \beta) dx \quad (11.24)$$

と表わされる。いま、第1結晶に非対称反射 ($b < 1$) を用いて、第1結晶からの X 線の発散角を狭くすると、第2結晶の固有な (intrinsic) 回折強度曲線の精密測定ができる。また、この場合、X 線ビームの断面積が広がるので、第2結晶のトポグラフィの撮影に都合がよく、平面波 X 線トポグラフィのひとつの配置である。

((+, +) 配置の場合)

(+, +) 配置から得られる X 線のエネルギー幅は、前述のデモン図を用いた解析から分かるように、エネルギー幅は $\Delta E/E = 10^{-5} \sim 10^{-6}$ とすることができ、特性線の自然幅の 1/10 以下のエネルギー幅になる。したがって、第2結晶を回転することにより、入射線のスペクトル分析ができる。精密な蛍光 X 線分析では、このような方法でスペクトルの化学シフトが測られる。なお、分光にはふつう 1つの結晶とスリットの組み合わせが用いられるが、この2結晶分光法ではスリットは実効的に効かず、強度は減るが、高分解能が得られるのが特徴である。

11.8 X線光学系の精密回転・駆動機構

入射線に対して結晶を回転させる回転台のゴニオメーター (goniometer) には使用目的に応じて各種のタイプがある。なお便宜のために、角度の換算を記すと、 $1^\circ = 1.745 \times 10^{-2} \text{ rad}$, $1' = 2.909 \times 10^{-4} \text{ rad} \approx 3 \times 10^{-4} \text{ rad}$, $1'' = 4.848 \times 10^{-6} \text{ rad} \approx 5 \times 10^{-6} \text{ rad}$ であり、 $1'$ と $1''$ に対する換算率の概数は、数字が順に並んでいるので覚えやすい。

(精密ゴニオメーター)

多重結晶回折計などに用いられる高精度のゴニオメーターの例を示す。完全に近い結晶からの反射強度曲線の半価幅が数秒程度であるので、 $0.1''$ 以下の回転精度が必要である。ふつうに使われている回転機構は、図 11.24 のように回転軸につけたタンジェントバーの先端を垂直方向に押す方法である。このゴニオメーターは広角回転ののち、電磁クラッチによる切り替えで微小回転ができる。回転軸から 20 cm (正

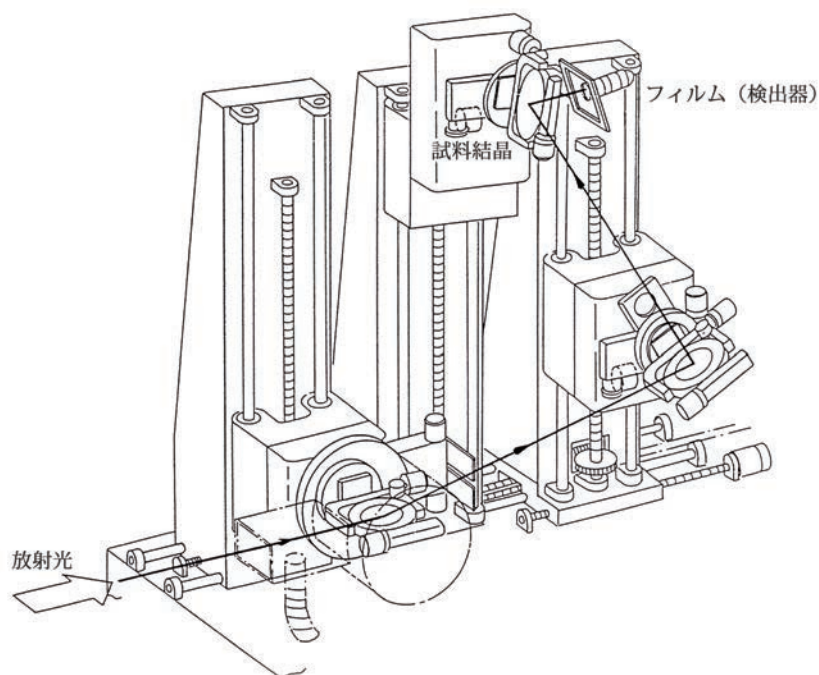


図 11.25 放射光用精密ゴニオメーター 3台のゴニオメーターを用いる $(+m, +n, -n)$ 配置の平面波トポグラフィの場合¹⁷⁾

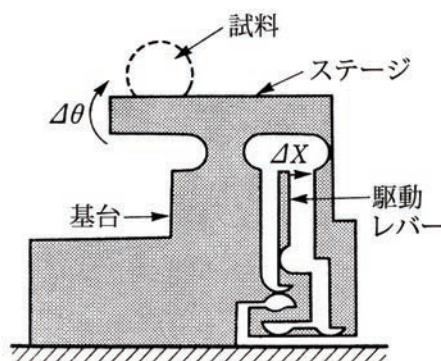
確には 20.63 cm) のところをバーに垂直に $1\ \mu\text{m}$ 押せば $1''$ だけ回転する。回転軸には、超精密級のアンギュラー・ベアリングを2個、場合によってはタンデム式に2個1組を2組使用する。軸の振れ、ガタを抑えるために、ベアリングの可動側に対してスプリングによって軸方向に力を加える(予圧を与える)。レバーをマイクロメーターで押す。マイクロメーターは $\pm 0.1\ \mu\text{m}$ の高精度のものがある。軸が回転しない直進式のものも用いられる。マイクロメーターには、ウォームとウォームホイールからなるウォーム・ギアの減速機構を組み合わせて、パルスモーターやシンクロナスモーターで駆動させる。また、マイクロメーターの代わりに piezo 効果を用いた圧電素子も利用される。圧電素子は、回折強度などをモニターすることにより、素子に印加する電圧を変えて結晶の回転角を制御するのに用いられる。

PF では、空気軸受けを用いた精密回転テーブルを開発した。回転の芯ぶれを 10 nm 程度に抑えている。全周にわたって 0.1 秒程度の位置制御ができる。

ラボX線用のゴニオメーターは主回転軸が鉛直なふつうの縦型であるが、放射光利用の場合は放射光の電場ベクトルが水平面内にあるので、散乱面は鉛直面内にとられ、ゴニオメーターは主回転軸が水平面内にある横型になる。図 11.25 は放射光用の高精度3結晶ディフラクトメーターの例である¹⁷⁾。ゴニオメーターの重量は板ばねで引張られて、鉛直方向に移動できる。これを複数台入射方向に沿って直線状に並べて、精密X線光学、核共鳴散乱、平面波X線トポグラフィ、微小角入射X線回折などの実験の多結晶配置が設定される。

(弾性変形の利用)

微小駆動機構としては、弾性変形を利用するのが効果的であり、材料から一体でつくと、高精度が得られる。微小回転角は弾性力学に基づく計算によく一致する。ステンレス円筒のねじり変形による微小回転を利用したゴニオメーターがある^{18, 19)}。円筒の両端を固定し、中央部に溶接したレバーの先端をコイルバネを介してマイクロメーターで押す。ねじりを大きくするために円筒にスリットを入れてある。 $10^{-3}\ \text{rad}$ の角度範囲を $10^{-7}\ \text{rad}$ の分解能で回転できる。

図 11.26 円弧切り欠きばね利用の微小回転機構²⁰⁾

一方、図 11.26 は円弧切り欠きばねを組み合わせて、てこを利用したゴニオメーターである^{20, 21)}。しんちゅうのブロックからワイヤーカット放電加工機でモノリシックに切り出されている。 $\Delta x = 1 \mu\text{m}$ の変位が $\Delta\theta = 2.9 \times 10^{-8} \text{ rad}$ の回転を生ずる。 10^{-4} rad の角度範囲を 10^{-9} rad の分解能で回転できる。この切り欠きばねは梁に深い切り欠きが入っている。その薄肉の部分の部分が支点となる。梁のまげ弾性は厚さの 3 乗に逆比例するので、厚さを十分にとれば、変形は支点の近傍に集中する。

なお、結晶ブロック自身に薄い部分をつくり、弾性変形により微小回転や微小平行移動に利用されている。

(微小回転角の読みとり)

微小な回転角の読みの校正は、回転台に平面度のよい鏡をのせ、 $0.1'' \sim 0.01''$ 読みのオートコリメーターを用いて行なう。光学干渉計も用いられる。電気マイクロメーターのヘッドをレバーの先端に接し、微小変位を電氣的に読むこともある。差動変圧型電気マイクロメーターは差動変圧器を使っている。2 組の 2 次コイル中を鉄心が移動するときに各コイルに誘起される起電力の差を利用し、指示誤差が $\pm 0.02 \mu\text{m}$ という高感度のものもある。

広角の角度位置の検出には、ゴニオメーターの回転軸に組み込まれた、高精度の読みのロータリー・エンコーダーが使われる。その電磁誘導型スケールは、固定した円盤と回転する円盤の円周上にジグザグ形状の導体薄板をプリントしたものの隙間をあけて重ね合わせたもので、一方に交流電流を流し、他方で電磁誘導により生ずる電圧を読みとる。マグネスケールでは回転円盤の端面に磁気素子をつけて、接近しておかれた検出ヘッドにより読みとる。モアレスケールでは同心円上に 2 組の光学素子を配置し、一方を回転したときに生ずるモアレ縞の変化を光電的に読みとる。

(恒温、防振)

精密測定を行なうには、恒温と防振の対策を講ずる必要がある。回折計の素材の線膨張係数は $10^{-5} \sim 10^{-6} \text{ deg}^{-1}$ であるから、 10^{-6} rad 以上の精度の測定を行なうためには、室温の変化を少なくとも $\pm 0.1^\circ$ 以内に抑えなければならない。したがって装置はよく制御された恒温室に設置する。さらに装置の周囲を 2 重張りのビニールや発砲スチロールなどの囲いで覆ったり、一定温度の水を循環させた恒温槽の中におくと効果的である。熱源はできるだけ恒温室の外へ出し、無人状態で遠隔操作により測定するのが望ましい。装置全体を定盤の上に配置して、マグネットベースなどで固定する。定盤の架台の下には防振ゴムを置くか、空気ばねの防振機構が使われる。架台の各支柱に空気ばねとリザーブタンクが組み込まれており、空気圧縮機と自動電圧調整弁によってレベルが調整される。空気ばねに内蔵されているオリフィスが振動

を減衰させる働きをする。

参考文献

- 1) 原田仁平, 大嶋建一, 坂部知平: 日本結晶学会誌 **24** (1982) 256.
- 2) 西木直巳, 川島 勉, 中 裕之, 牧野正志, 松原英一郎: まてりあ **38** (1999) 43.
- 3) K. Kohra: J. Phys. Soc. Japan **17** (1962) 589.
- 4) U. Bonse and M. Hart: Appl. Phys. Letters **7** (1965) 238.
- 5) S. Kikuta and K. Kohra: J. Phys. Soc. Japan **29** (1970) 1322.
- 6) S. Kikuta: Phys. Soc. Japan **30** (1971) 222.
- 7) T. Matsushita, S. Kikuta and K. Kohra: J. Phys. Soc. Japan **30** (1971) 1136.
- 8) A. Koyama, M. Nomura, H. Kawata *et al.*: Rev. Sci. Instrum. **63** (1992) 916.
- 9) J. W. M. DuMond: Phys. Rev. **52** (1937) 872.
- 10) K. Nakayama, H. Hashizume, A. Miyoshi *et al.*: Z. Naturforsch. **28a** (1973) 632.
- 11) T. Matsushita and U. Kaminaga: J. Appl. Cryst. **13** (1980) 465, 472.
- 12) T. Ishikawa, Y. Yoda, K. Izumi *et al.*: Rev. Sci. Instrum. **63** (1992) 1015.
- 13) 依田芳卓: SPring-8 利用者情報 **4**, No. 5 (1999) 25.
- 14) M. Yabashi, K. Tamsaku, S. Kikuta and T. Ishikawa: Rev. Sci. Instrum. **72** (2001) 4080.
- 15) V. G. Kohn, A. I. Chumakov and R. Rüffer: J. Synchrotron Rad. **16** (2009) 635.
- 16) K. Nakayama, M. Tanaka, S. Annaka *et al.*: “X-Ray Instrumentation for the Photon Factory ”
ed. S. Hosoya *et al.* (KTK Scientific Publishers, Tokyo, 1986).
- 17) T. Ishikawa, J. Matsui and T. Kitano: Nucl. Instrum. Methods A **246** (1986) 613.
- 18) S. Kikuta, T. Takahashi, Y. Tuji *et al.*: Rev. Sci. Instrum. **48** (1977) 1576.
- 19) 菊田惺志, 高橋敏男, 寺田啓子: 日本結晶学会誌 **21** (1979) 143.
- 20) 田中 充, 中山 貫: 応用物理 **50** (1981) 212.
- 21) M. Tanaka and K. Nakayama: Japan. J. Appl. Phys. **21** (1982) L399.

第 12 章

動力学的回折法の展開

動力学的回折理論の基礎的な事柄は、基礎編第 5 章においてエwald - ラウエ流に基づいて説明した。それに続いて、ここではエwald - ラウエ流で各種の回折現象を紹介する。さらに高木 - トーパン流とダーウィン流の動力学的回折理論について説明する。最近、これらに基づく数値計算がコンピュータの高速化に伴い容易になり、回折現象の詳細な解析に役立っている。

なお、X線定在波法の応用は 13.5.2 で、ロッキング・カーブ法の応用は 14.4.1 など、記述している。

(フォトニック結晶)

最近、可視光領域では波長と同程度の周期の屈折率分布をもつナノ構造が実現し、**フォトニック結晶** (photonic crystal) とよばれる。X線の動力学的回折理論で示されているバンド構造 (基礎編 5.1.3 参照) と同じものが形成されるが、相互作用が強く、X線が 2 波で扱われるのに対して、可視光では極めて多くの波が関わる。フォトニック結晶は新しい方式の光の制御に利用されている。

12.1 特殊な回折条件での回折現象

12.1.1 極端な非対称反射

極端な非対称反射の条件のもとで、全反射の臨界角に近い微小な視射角をもつ X 線が入射する場合は、鏡面反射が無視できない。基本方程式として、近似した 2 次式ではなく、鏡面反射波を取り入れ、入射波と反射波に屈折の効果を正確に考慮するために、つぎのようにもとの 4 次式 (5.37) を用いる。その際、ここでは σ 偏光 ($|P| = 1$) を扱う。

$$(k_0^2 - k^2)(k_g^2 - k^2) = K^4 P^2 \chi_g \chi_{\bar{g}} \quad (12.1)$$

図 12.1 のように回折面が結晶表面と角 α をなすとして、入射波 (波数ベクトル $\mathbf{K}_0$, 電場 E_0) が微小な視射角 $\theta_0 \equiv \theta_B - \alpha$ で入射し、回折波 ($\mathbf{K}_g, E_g$) が出射角 $\theta_0 + 2\alpha \equiv \theta_B + \alpha$ で出射し、鏡面反射波 ($\mathbf{K}_m, E_m$) が角 θ_0 で出射する場合を考える¹⁾。これらの波が表面で満たすべき波数ベクトルの連続性は、結晶表面に垂直な方向 (z) と平行な方向 (t) の成分で表わせば

$$K_{0t} = K \cos \theta_0, K_{gt} = K \cos(\theta_0 + 2\alpha), K_{mt} = K_{0t}, K_{mz} = -K_{0z} \quad (12.2)$$

と表わせる。ここで、 $|\mathbf{K}_0| = |\mathbf{K}_g| = |\mathbf{K}_m| = K$ である。結晶中で屈折率を考慮したときの入射方向と回折方向の波の波数ベクトルを $\boldsymbol{\kappa}_0, \boldsymbol{\kappa}_g$ ($|\boldsymbol{\kappa}_0| = |\boldsymbol{\kappa}_g| = \kappa$) とし、分散点 A_i に対応した入射方向と回折方向の波の波数ベクトルを $\mathbf{k}_0^{(i)}, \mathbf{k}_g^{(i)}$ とすれば、境界面での波の位相の連続性から、波数ベクトルの結晶表面に平行な成分は等しく、

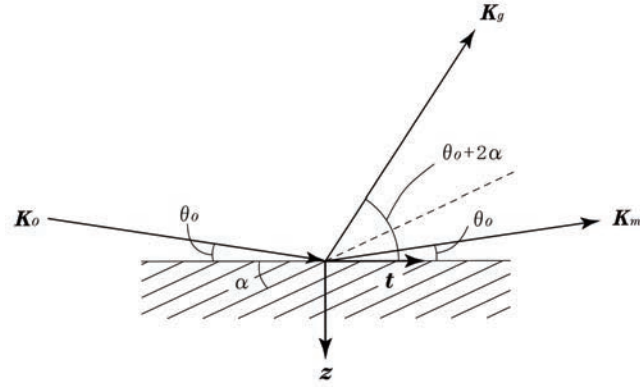
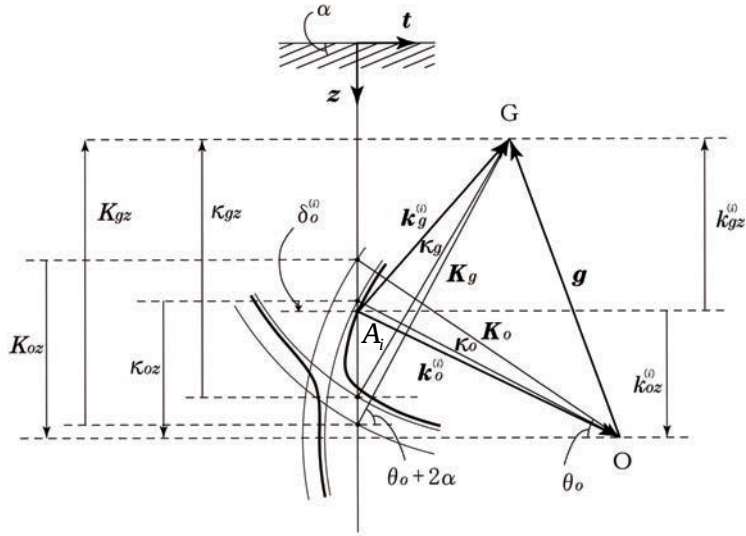


図 12.1 X 線の微小角入射で生ずる非対称反射と鏡面反射

図 12.2 微小角入射の場合の分散面¹⁾

$$K_{0t} = \kappa_{0t} = k_{0t}^{(i)}, K_{gt} = \kappa_{gt} = k_{gt}^{(i)} \quad (12.3)$$

となる．したがって (12.1) は

$$(k_{0z}^{(i)2} - \kappa_{0z}^2)(k_{gz}^{(i)2} - \kappa_{gz}^2) = K^4 \chi_g \chi_{\bar{g}} \quad (12.4)$$

のように結晶表面に垂直な成分を用いて表わされる．この分散面を図 12.2 に示す．分散点 A_i に関連する波の波数ベクトル $\mathbf{k}_0^{(i)}, \mathbf{k}_g^{(i)}$ の結晶表面に垂直な成分は図から分かるように

$$k_{0z}^{(i)} = \kappa_{0z} - \delta_0^{(i)}, k_{gz}^{(i)} = g \cos \alpha - k_{0z}^{(i)} \quad (12.5)$$

となる．ここで $\delta_0^{(i)}$ は共鳴不足度の一種である．分散面上には図 12.3 のように、4 つの分散点があるが、X 線エネルギーの流れの方向は分散面に垂直であるので、分散点 A_1 と A_4 ではエネルギーの流れは結晶の下側に向かい、分散点 A_2 と A_3 では上側に向かう．結晶が十分に厚い場合には分散点 A_1 と A_4 の波だけを考えればよい．

結晶内外での波の振幅はつぎの 2 つの境界条件を満たす必要がある．これは未知数が増えたのに応じて境界条件の数も増やさなければならないからである．ひとつは、2 波近似でふつうな電場の振幅の連続性についてで

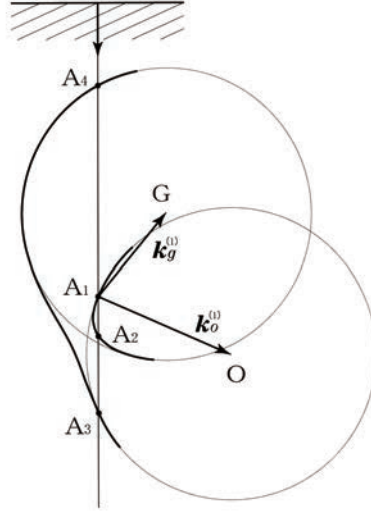


図 12.3 微小角入射の場合の分散面上での分散点

$$E_0 + E_m = E_{01} + E_{04}$$

(12.6)

$$E_g = E_{g1} + E_{g4}$$

であり、もうひとつは、磁場の振幅の連続性、すなわち電場の振幅の表面に垂直方向での微分の連続性についてで

$$(E_0 - E_m)K_{0z} = E_{01}k_{0z}^{(1)} + E_{04}k_{0z}^{(4)}$$

(12.7)

$$E_gK_{gz} = E_{g1}k_{gz}^{(1)} + E_{g4}k_{gz}^{(4)}$$

である。これらから鏡面反射波と回折波の強度曲線、 $|E_m/E_0|^2$ と $(|\mathbf{K}_g \cdot \mathbf{z}|/|\mathbf{K}_0 \cdot \mathbf{z}|)|E_g/E_0|^2$ が得られる。実際に、Si (555) 非対称反射 ($\alpha = 54.74^\circ$) で $\lambda = 1.02431\text{\AA}$, $\theta_0 = 9'43.2''$ ($\theta_c = 8'56.3''$) の場合、Si (555) 対称反射との平行配置 2 結晶法により測定すると、鏡面反射波のロッキングカーブは半値幅 $7.4''$ 、ピーク反射率 0.14 となる²⁾。

なお、この実験配置では表面に敏感な測定が可能なので、半導体表面層の微小な格子歪みについての定量的な情報が得られる。³⁾

12.1.2 垂直入反射

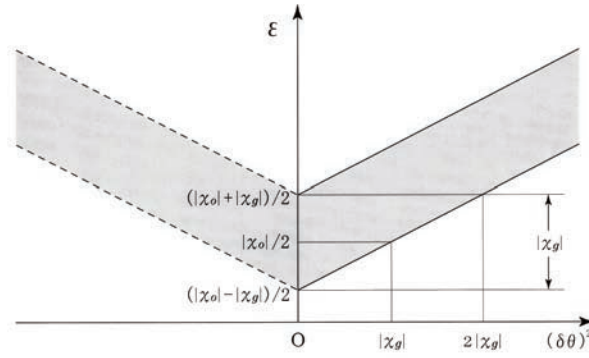
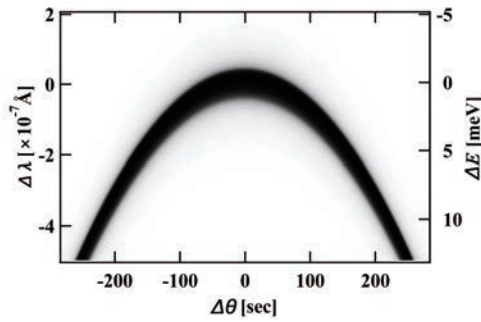
対称ブラッグケース ($b = -1$) でブラッグ角が $\pi/2$ 近傍のほぼ垂直入反射の場合には、回折にあずかる X 線の角度広がり、ふつうの回折条件の場合での数秒に比べて、数百倍に大きくなる一方、エネルギー幅はかなり狭くなるという特長がある^{4, 5)}。いま吸収を無視した無限の厚さの結晶を考える⁶⁾。垂直入反射の幾何学的ブラッグ条件 ($\theta_B = \pi/2$, $g = 2K_B = 4\pi E_B/hc$) から入射波のエネルギーと視射角がそれぞれ

$$E = E_B(1 + \varepsilon) \quad (\varepsilon \ll 1) \quad (12.8)$$

$$\theta = \frac{\pi}{2} - \delta\theta \quad (\delta\theta \ll 1) \quad (12.9)$$

のようにわずかにずれているとき、(5.62) のブラッグ条件からのずれを表わすパラメーター α は

$$\alpha = (\delta\theta)^2 - 2\varepsilon \quad (12.10)$$

図 12.4 垂直入射条件を満たす $\varepsilon - (\delta\theta)^2$ の領域⁶⁾図 12.5 Si(0016) 面での垂直入射条件近傍における角度と波長に関する全反射領域 $(\Delta\theta, \Delta\lambda)$ ⁷⁾

のようになる．なお，ふつうの条件では α は (5.63) のように表わされるが，ここでは，その近似を高めている．したがって (5.61) は

$$W = \frac{\{(\delta\theta)^2 - 2\varepsilon + \chi_0\}}{|\chi_g|} \quad (12.11)$$

となる．これから $W = \pm 1$ のときの ε と $\delta\theta$ の関係式

$$\varepsilon = \frac{(\delta\theta)^2}{2} + \frac{(|\chi_0| \pm |\chi_g|)}{2} \quad (12.12)$$

が得られる．図 12.4 のように縦軸に ε ，横軸に $(\delta\theta)^2$ をとって描いた 2 本の線の間の領域で回折が生ずる．厳密に垂直入射条件を満たす $\delta\theta = 0$ のときの縦軸上でみれば，エネルギー E_B は屈折効果で $E_B(1 + |\chi_0|/2)$ にくる．そこを中心とするエネルギー幅を ΔE とおけば， $\Delta E/E = |\chi_g|$ である．また角度広がり $\varepsilon = |\chi_0|/2$ のとき $|\chi_g|^{1/2}$ であり， $\varepsilon = (|\chi_0| + |\chi_g|)/2$ のときには $2|\chi_g|^{1/2}$ まで広がる． $\Delta E =$ 数 meV ときわめて小さいので，垂直入射型の高分解能モノクロメーターとして利用される．なお，厳密に垂直入射条件を満たす角度位置は多波回折が生ずる特異点である．

表面が (001) 面に平行な Si 結晶板で，(0016) 面の垂直入射を起こさせたときの全反射領域を図 12.5 に示す． $\theta = \theta_B + \Delta\theta$ ($\theta_B = 90^\circ$)， $\lambda = \lambda_0 + \Delta\lambda$ ($\lambda_0 = 0.678881 \text{ \AA}$) として， $\Delta\theta$ と $\Delta\lambda$ (ΔE) によって表わしている．Si の格子定数は $5.43105587 \text{ \AA}$ としている．この図から垂直入射条件 ($\Delta E = 0$) のとき $\Delta\theta$ は広い角度幅をもつが，そこから ΔE を数 meV ずらすと，狭い角度幅の 2 つのピークに分かれる．この様子を正確に表わしたのが，図 12.6 のロッキングカーブである．ここでの計算には，後述のダーウィンの動力的回折理論が用いられている．

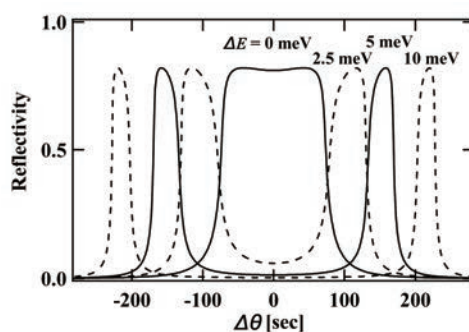


図 12.6 入射 X 線のエネルギーを $\theta_B = 90^\circ$ のときの値からずらしていった場合のロッピングカーブのプロファイルの変化⁷⁾ (図 12.5 に対応)

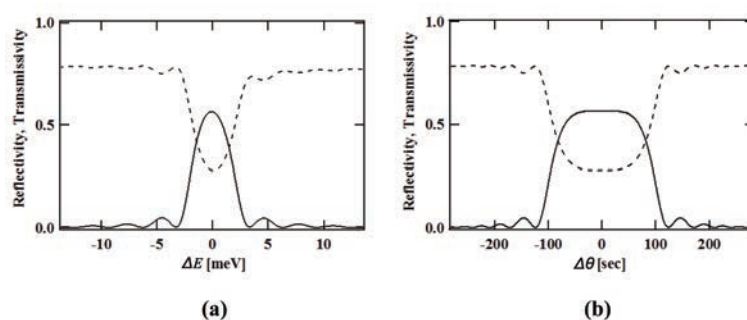


図 12.7 垂直入射条件における薄い結晶からの回折強度曲線（実線）と透過強度曲線（破線）(a) エネルギー走査 (b) 角度走査^{7, 8)}

(薄い結晶の場合)

結晶が薄いと、反射波とともに透過波が生ずる。この場合の強度曲線を後述のダーウィンの動学的回折理論により計算した結果を図 12.7 に示す。Si の 00 16 反射で、結晶の厚さは $200 \mu\text{m}$ であって、垂直入射条件の近傍でエネルギー走査と角度走査をした場合の反射波と透過波の強度変化を示す。

ダーウィン流の動学的回折理論では、回折条件はエワルト球と結晶トランケーションロッド (13.4.1) との交点として表されるので、ロッピングカーブの半値幅が角度走査では広がることやピークが 2 つに分かれることが直感的に理解できる。⁹⁾

12.1.3 多波回折

X 線回折はふつう、入射波につながる 1 つの透過波と 1 つの回折波の合わせて 2 波で生じているが、幾何学的条件によっては、回折波が 2 つ、3 つなどになり、3 波、4 波などの多波回折が生ずることがある。

3 波回折では、図 12.8 に示すように、 g 格子面による回折とともに h 格子面による回折が同時に起きる。波数ベクトルの間には

$$k_g = k_0 + g, \quad k_h = k_0 + h \quad (12.13)$$

が成り立つ。これらから得られる

$$k_g = k_h + g - h \quad (12.14)$$

の関係は、結晶中で h 回折波がいわば入射波となり、 $g - h$ 格子面による回折を介して g 回折方向の波も生ずることを表わしている。これがもとの g 回折波と干渉して 2 波回折のときとちがった回折強度が生ずる。もとの h 回折波と g 回折波が同じぐらいの強さであるとき、干渉により g 回折波の強度が減少する

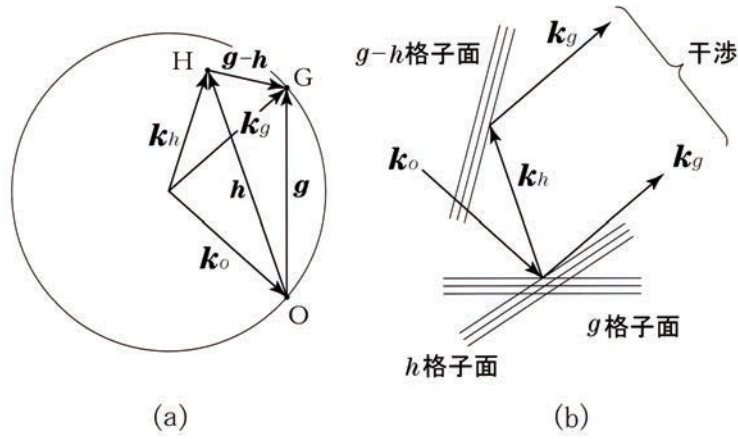


図 12.8 3波回折 (a) エワルドの作図 (b) 1回反射と2回反射の波の干渉

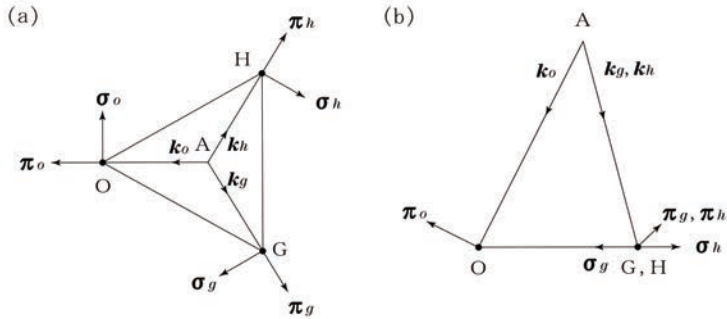


図 12.9 3波回折における偏光単位ベクトル π_i と σ_i の向きのとり方 (a) 平面図 (b) 正面図¹⁰⁾

'Aufhellung' (抜けあがり) の現象や、もとの g 回折波が禁制反射あるいは弱い反射のとき、干渉により g 回折波の強度が増加する 'Umweganregung' (遠回り反射) が観測される。

多波回折の厳密な解析は動力的回折理論に基づいて行なわれる。基本方程式 (5.23) は (5.38) を用いて

$$\frac{2\xi_g}{K} E_g = \sum_h' \chi_{g-h} E_h \quad (12.15)$$

と表わされる。ここで和のダッシュは $h \neq g$ を示す。いま $k_g/|k_g|$ と直交系をつくる単位ベクトル π_g, σ_g を導入し、 E_g の π_g, σ_g に平行な成分をそれぞれ $E_{g\pi}, E_{g\sigma}$ とすると、(12.15) は

$$\begin{aligned} \frac{2\xi_g}{K} E_{g\pi} &= \sum_h' \chi_{g-h} \{ (\pi_g \cdot \pi_h) E_{h\pi} + (\pi_g \cdot \sigma_h) E_{h\sigma} \} \\ \frac{2\xi_g}{K} E_{g\sigma} &= \sum_h' \chi_{g-h} \{ (\sigma_g \cdot \pi_h) E_{h\pi} + (\sigma_g \cdot \sigma_h) E_{h\sigma} \} \end{aligned} \quad (12.16)$$

となる。各 π_i, σ_i の向きの選び方は自由である。3波回折の場合には基本方程式は6個の式になる。図12.9では、すべての σ_i が逆格子点 O, G, H を含む面に平行になるように選ばれている。2波回折の場合には、 σ_o と σ_g は散乱面に垂直に選ばれるので、4個の式はふつう σ 成分の2式と π 成分の2式に分けられ、 σ 偏光と π 偏光を独立に扱えるが、多波回折では σ 偏光と π 偏光がからみ合い複雑になる。

(スーパーボールマン効果)

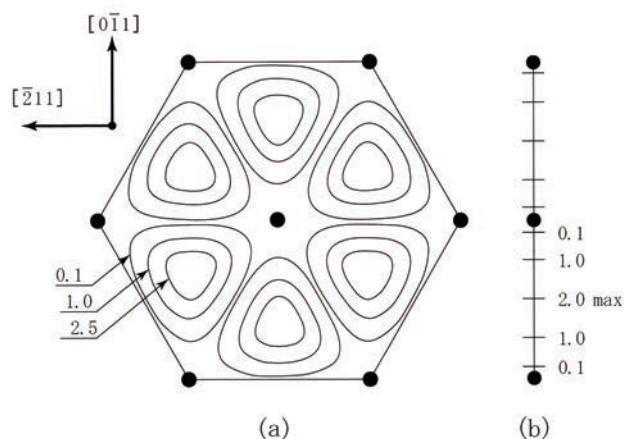


図 12.10 Ge の (000) , $(0\bar{4}4)$, $(2\bar{2}0)$, $(\bar{2}02)$, $(2\bar{4}2)$ と $(\bar{2}\bar{2}4)$ の 6 波回折における，動力学的吸收係数のもっとも小さいモードの定在波の等強度分布（表面 $\parallel (111)$ ，AgK α ， $T = 300$ K）比較のために (000) と (220) の 2 波回折の場合も示す¹¹⁾。

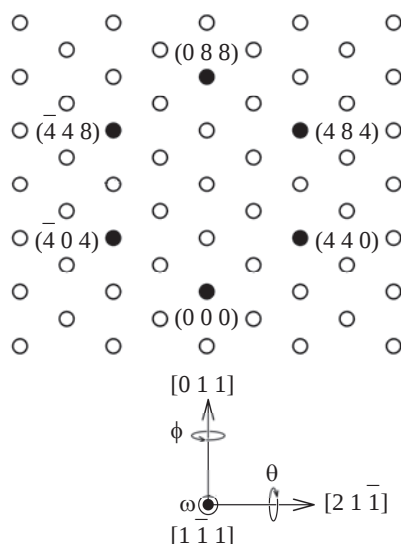


図 12.11 6 波回折のピンホール・トポグラフの方位関係 $[1\bar{1}1]$ 方向に垂直な面での逆格子点の配列で，黒丸は 6 波に関係する¹²⁾。

2 波回折のラウエケースで厳密に回折条件を満たしたときの動力学的吸收係数は，単なる吸収係数に比べて 1 桁ぐらい小さくなり，X 線が格段に透過しやすくなる現象がボルマン効果である．多波回折では，少数のモードに限られるが，動力学的吸收係数はさらに 2 桁ぐらい小さくなり，スーパーボルマン効果ともよばれる．

図 12.10 は表面が (111) 面に平行な Ge 結晶で，前方回折波と，表面に垂直に入っている $(0\bar{4}4)$, $(2\bar{2}0)$, $(\bar{2}02)$, $(2\bar{4}2)$, $(\bar{2}\bar{2}4)$ 面による 5 つの同時反射波からなる 6 波ケースにおいて生ずる定在波の強度分布を $[111]$ 方向から見た実格子空間内にプロットしたものである．正六角形の辺が $\langle 220 \rangle$ 方向に平行になっており，12 個のモードのうち動力学的吸收係数のもっとも小さいモードの定在波に注目している．等強度分布は原子から離れたところで最大になっている．熱振動による原子変位の 2 乗平均根 (r.m.s.) の値が黒丸の大きさで示されているが，2 波回折の場合の定在波と比べると，原子から一層離れて，熱振動の影響を受けにくくなっているのが分かる．

(多波回折でのピンホール・トポグラフ)

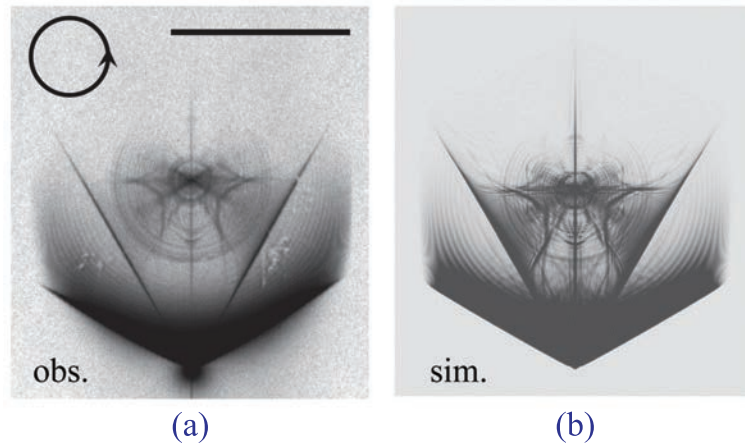


図 12.12 6波回折のピンホール・トポグラフの前方回折像 (a) 実験 バーの長さは 10 mm. (b) 計算^{13, 14)}

ピンホールで絞ったビームを結晶に入射して、多波回折を起こさせると、複数の回折強度パターンからなるピンホール・トポグラフが得られる。図 12.11 に 6 波ケースを起こさせるように選んだ逆格子点の 1 例を示す。表面が $(1\bar{1}1)$ 面に平行な Si 結晶板 (9.911 mm 厚) で、表面に垂直に入っている 5 つの格子面 (440) , (484) , (088) , $(\bar{4}48)$, $(\bar{4}04)$ による同時反射を起こさせ、6 波回折条件を満たすようにし、結晶板の裏面に平行に置かれたイメージングプレート (ピクセルサイズ $50\ \mu\text{m}$) 上に回折強度パターンが六角形状に配列して観測された¹²⁾。放射光 (18.5 keV) をピンホール ($25\ \mu\text{m} \times 25\ \mu\text{m}$) を通し、さらに透過型移相子 (第 16 章参照) により生成した円偏光を用いている。図 12.12(a) は撮影された (000) の前方回折波のピンホール・トポグラフであり、中心付近が 6 波回折による像で複雑な回折過程を反映した微細構造が見られる。同心円はコーン状のエネルギー流の存在を示唆している。その強度分布は円偏光入射なので偏っていない。真下の黒点は透過線によるハレーションである。周囲の直線状の像は 440 , $\bar{4}84$ 反射などの 2 波回折で生じている。高木 - トーパン方程式が、偏光因子の定義に工夫を施すことにより多波回折に適用できるように拡張され¹⁴⁾、このトポグラフの計算機シミュレーションに用いられている。図 12.12(b) は、球面波の入射条件のもとで、結晶を表面に平行な 2000 層に分け、各層は小さな六角錐の要素に分割して数値計算された。観測された回折像の強度分布とよく一致している。

(3 波回折による結晶構造因子の位相の決定)

多波回折では、回折強度曲線のプロファイルに結晶構造因子の位相の情報が含まれる。ここでは 3 波回折の場合について触れる。3 波回折はつぎのようにして生じさせる (図 12.13(a))。はじめに g 反射を起こす配置にして、結晶を g ベクトルのまわりに回転する。この方位角 ψ を変える ψ 走査では、 g 反射条件が保たれたまま、もうひとつの逆格子点 H がエwald 球を横切るときに、 h 反射が同時に生ずる。このとき 2 波回折の場合の 2 枚の双曲面状の分散面が変形するとともに、それらの分散面の間に 3 番目の分散面のシートが入るが、その配置が 2 枚の分散面のどちら側に寄っているかに、3 重積 $\chi_g\chi_{-h}\chi_{h-g}$ あるいは $F_gF_{-h}F_{h-g}$ が関係するが、その位相 $\alpha_g - \alpha_h + \alpha_{h-g}$ は 3 位相構造不変量といい、原点の取り方に依存しない¹⁶⁾。ここでは簡単のために対称中心をもつ結晶を考えるので、3 重積の位相は 0 あるいは π である。この場合、3 重積は実数で、3 波回折に関わる 3 つの構造因子の符号の積 $S \equiv S_gS_{-h}S_{h-g}$ が $S > 0$ あるいは $S < 0$ である。一方、分散面の第 3 番目のシートの配置は、実験的には g 反射方向の回折強度のプロファイルに非対称性をもたらす。図 12.13(b) のように、プロファイルが ψ 走査において低角側で強く、高角側で弱くなる場合の非対称性を符号 S_L を用いて $S_L < 0$ と表わし、逆の場合を $S_L > 0$ とする。さらに逆格子点 H がエwald 球に入ってくる場合 (in) は符号 S_R を用いて $S_R > 0$ と表わし、出ていく場合

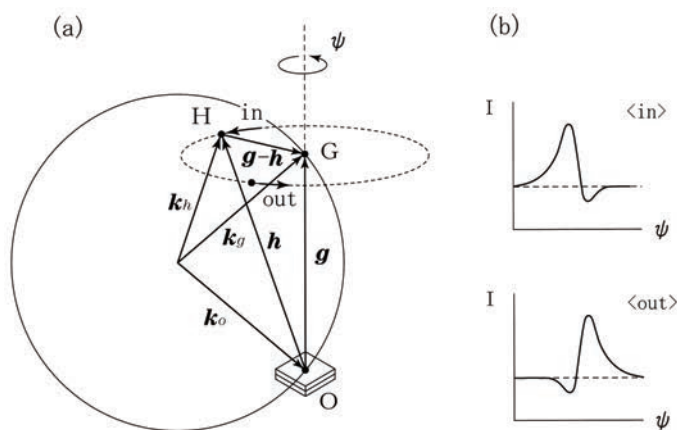


図 12.13 3波回折でロッギングカーブのプロファイルに含まれる位相情報 (a) ψ 走査 (b) プロファイルの観測 $S_L < 0$, $S_R > 0$ の場合と $S_L > 0$, $S_R < 0$ の場合¹⁵⁾

(out) は $S_R < 0$ とする. このように決めると, $S_L \times S_R$ が S に等しいことが示されている¹⁵⁾. 実際に例えば, Ge で $G = 222, H = 113$ ($G - H = 11\bar{1}$) の Umweg 反射の場合, $S = S_{222}S_{\bar{1}\bar{1}3}S_{\bar{1}\bar{1}1} < 0$ であり, プロファイルは in のとき $S_L < 0$, out のとき $S_L > 0$ となるのが観測される. なお, 対称中心のない結晶でも, 測定した回折強度曲線のプロファイルを計算曲線とフィッティングさせて位相情報を得ることができる¹⁷⁾. この手法によりリゾチーム, ヘモグロビンのように巨大分子で位相決定が実証されている.

12.1.4 共鳴条件下での回折

エネルギー選択性のある放射光を利用すれば, 共鳴条件の関わる動力的回折現象を観察することができる. ロッキンカーブのプロファイル, X 線定在波の状態などに通常の動力的回折の場合とは異なった特徴を示す¹⁸⁾.

共鳴条件下では, 2 波近似の基本方程式から

$$(k_o - k)(k_g - k) = \frac{P^2 k'^2}{4} \chi_g \chi_{\bar{g}} \quad (12.17)$$

が成り立つ. ここで, k_o と k_g はそれぞれ結晶中の O 波と G 波の波数 (複素数) で, $k = k' + ik''$ ($k' = K(1 + \chi'_0/2)$, $k'' = K\chi''_0/2$) は結晶中の平均の波数である. 共鳴不足度 ξ_o と ξ_g を $\xi_o = k_o - k$, $\xi_g = k_g - k$ とすれば, (12.17) は

$$\xi_o \xi_g = \frac{P^2 k'^2}{4} \chi_g \chi_{\bar{g}} \quad (12.18)$$

となる. ξ_o と ξ_g は複素数であるから, (12.18) は複素分散面を表わす. 実数部の分散面は通常の分散面と同様に扱われるのに対して, 虚数部の分散面は入射条件による異常透過・吸収の変化を与える.

(12.18) の右辺の $\chi_g \chi_{\bar{g}}$ はふつう吸収を無視して, $\chi_g \chi_{\bar{g}} = |\chi_g|^2$ のように近似されるが, ここではつぎのように表わす (5.2.2 参照).

$$\chi_g \chi_{\bar{g}} = \bar{\chi}_g^2 (u + iv) \quad (12.19)$$

ここで

$$\bar{\chi}_g^2 = |\chi'_g|^2 + |\chi''_g|^2 \quad (12.20)$$

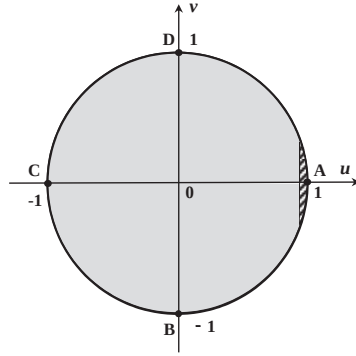


図 12.14 $u + iv$ の単位円 斜線の部分は $\kappa \leq 0.1$ の領域を示す. 点 A, B, C と D で典型的な共鳴条件をもつ.

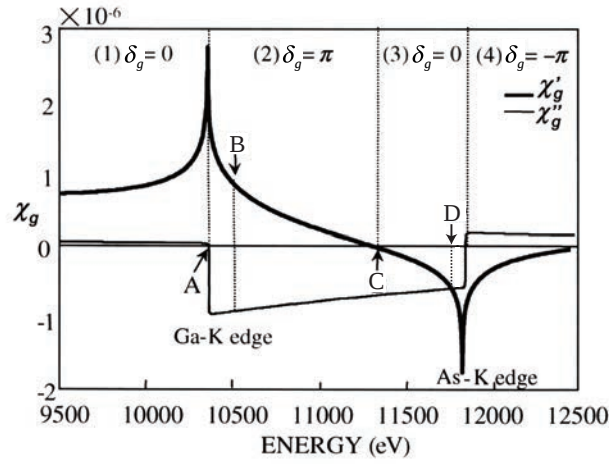


図 12.15 GaAs 200 反射での Ga と As の K 吸収端近傍における χ_g' と χ_g'' 4 つのエネルギー領域で δ が変化する. 点 A(10.3645 keV), B(10.5020 keV), C(11.3430 keV) と D(11.8050 keV) は図 12.14 に示された点に対応する¹⁹⁾.

$$u = (|\chi_g'|^2 - |\chi_g''|^2) / \bar{\chi}_g^2, \quad v = (1 - u^2)^{\frac{1}{2}} \cos \delta_g \quad (12.21)$$

$$\delta_g = \alpha_g'' - \alpha_g', \quad \alpha_g'' = \arg(\chi_g''), \quad \alpha_g' = \arg(\chi_g') \quad (12.22)$$

$\chi_g' = 0$ または $\chi_g'' = 0$ とおくことで, u は 1 から -1 までの値をとるのが分かる. 図 12.14 に示すように, (12.21) の u, v が満たす $u + iv$ の複素面上での範囲は, $\delta_g = 0$ または π のときは単位円の周上の値をとり, それ以外のときは単位円の内側の値をとる. なお, 特性 X 線を用いる実験では選択できる波長が限られ, $\kappa \leq 0.1$ ($\kappa = |\chi_g''|/|\chi_g'|$) であるから, u は $0.98 \leq u \leq 1$ の範囲にある. これは単位円内の, $u \approx 1$ のごく限られた領域である.

いま, 単位円上の特別な 4 点に注目する. A: $(u, v) = (1, 0)$ では, $\chi_g'' = 0$ で, χ_g' だけが値をもち, C: $(-1, 0)$ では逆に $\chi_g' = 0$ で, χ_g'' だけが値をもつ. B: $(0, -1)$ では, $|\chi_g'| = |\chi_g''|$ で, $\delta_g = \pi$ すなわちそれらが異符号であり, D: $(0, 1)$ でも同じく $|\chi_g'| = |\chi_g''|$ であるが, $\delta_g = 0$ すなわちそれらが同符号である.

例として GaAs の 200 反射をあげると, その結晶構造因子は単位格子の原点に Ga 原子を置けば

$$F_g = 4 [(f_{\text{Ga}}^0 + f'_{\text{Ga}} + i f''_{\text{Ga}}) - (f_{\text{As}}^0 + f'_{\text{As}} + i f''_{\text{As}})] \quad (12.23)$$

であり, $Z_{\text{Ga}} = 31$ と $Z_{\text{As}} = 33$ が近い値をもつので, f_{Ga}^0 と f_{As}^0 の差は小さい. したがって吸収端近傍で共鳴散乱の効果は目立つ. Ga と As の K 吸収端近傍における 200 反射の χ_g' と χ_g'' を図 12.15 に示す.

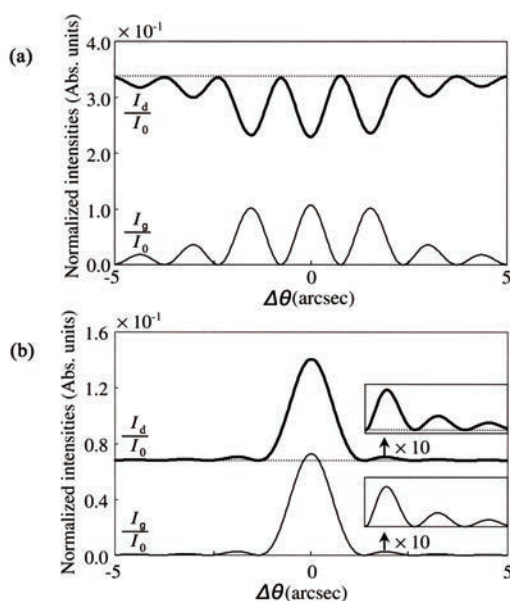


図 12.16 (a) と (b) はそれぞれ、点 A と点 C の X 線エネルギーでの GaAs 200 反射の計算された回折強度曲線 (I_g/I_0) と透過強度曲線 (I_d/I_0)

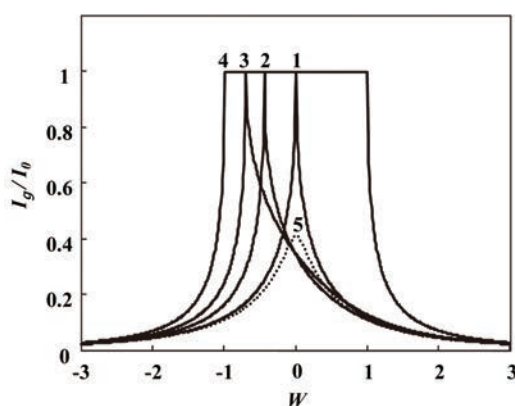


図 12.17 ブラックケース対称反射の回折強度曲線 曲線 1: $\chi'_g = 0$, χ''_g だけ ($g = -1$), 曲線 2: $|\chi'_g| = |\chi''_g|/2$ ($g = -0.8994$), 曲線 3: $|\chi'_g| = |\chi''_g|$ ($g = -0.7071$), 曲線 4: χ'_g だけ, $\chi''_g = 0$ ($g = 0$), 曲線 5: $\chi'_g = 0$, χ''_g だけ ($g = -1.1$)

GaAs は極性結晶であるが、200 反射では極性を示さず、 $|F_g| = |F_{\bar{g}}|$ が成り立ち、 δ_g は 0 あるいは π である。図のようにエネルギーの領域を 4 つに分けると、 χ'_g と χ''_g の符号の変化から、 δ_g は (1)~(4) の領域に対して $0, \pi, 0, \pi$ と変わる。点 A, B, C, D は図 12.14 の点に対応している。対称ラウエケースの GaAs 200 反射においてつぎの条件のもとで計算された回折と透過の強度曲線が図 12.16 である²⁰⁾。薄い結晶板 (厚さ $45 \mu\text{m}$) であって、ペンデル縞に対応する振動的で対称なプロファイルになっている。入射 X 線のエネルギーは共鳴条件近傍の図 12.14 の点 A と点 C に選ばれている。点 A では、非共鳴の場合と同様に、G 波どうしの干渉縞と O 波どうしの干渉縞が逆位相の関係にあって、回折と透過の強度曲線は振動の凹凸の角度位置が逆になっている。一方、 χ''_g だけが値をもつ点 C では、対照的に干渉縞が同位相の関係にあって、振動の凹凸の位置が一致している。また、点 A と点 C の透過強度曲線は平均吸収係数による値 (図に水平な点線で示す) と比べると、それぞれ下と上にある。これは、動力学的な異常透過・吸収の効果が、点 A では効いていないのに対して、点 C では、効いていることを意味している。これらは放射光を用いた実験で確かめられている。

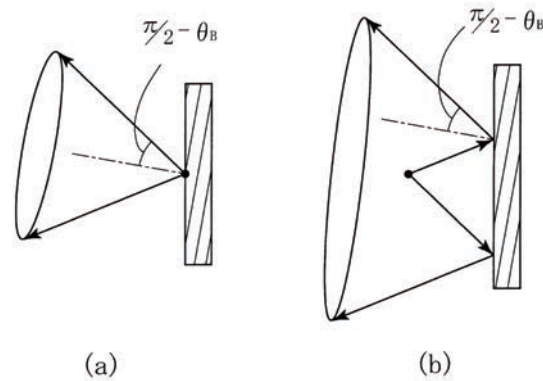


図 12.18 コッセル線 (a) と擬似コッセル線 (b) の形成

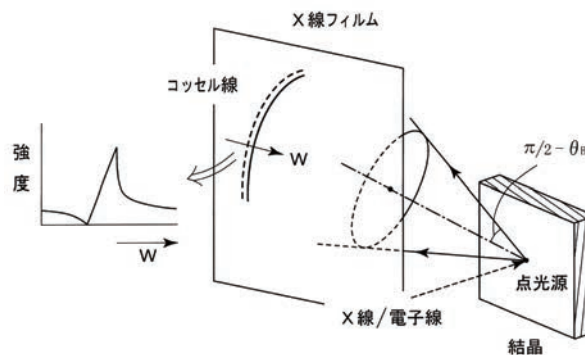


図 12.19 コッセル線の黒白構造

ブラッグケースでの対称反射の回折強度曲線についてみると、図 12.17 に示すように曲線 1 は $\chi'_g = 0$ で、 χ''_g だけが値をもつ場合で、しかも $|\chi'_0| = |\chi''_g|$ を仮定し $g = \chi''_0/|\chi_g| = -1$ としており、ピーク反射率 1 のきわめて鋭く対称なプロファイルである。これは分散面の相対する双曲線が $W = 0$ でギャップがなくなり、接するためである。曲線 2 と 3 は、それぞれ $|\chi'_g| = |\chi''_g|/2$ ($g = -0.8994$) と $|\chi'_g| = |\chi''_g|$ ($g = -0.7071$) の場合で、 $|g|$ が減るにしたがい、反射率 1 のピークの位置が順に $W = 0$ からずれ、幅が非対称に広がる。曲線 4 は χ'_g だけが値をもち、 $\chi''_g = 0$ ($g = 0$) の場合で、 $-1 \leq W \leq 1$ の範囲で反射率 1 のシルクハット型をしている。曲線 1 で $|\chi'_0| = |\chi''_g|$ ($g = -1$) としたが、温度効果を考慮して $|\chi'_0| = 1.1|\chi''_g|$ ($g = -1.1$) とすると、曲線 5 のようにピークがなまった形になる²¹⁾。このプロファイルは実際には核共鳴散乱で観測される (第 20 章参照)。

12.1.5 コッセル線・擬似コッセル線

単結晶に X 線または電子線をあてると、結晶中に生じる特性 X 線が入射線として働き、回折を起こす。回折線は結晶中の点状の X 線源を頂点とし、格子面の垂線を軸として $\pi/2 - \theta_B$ を半頂角とする円錐上にあり、コッセル線 (Kossel line) とよばれる²²⁾ (図 12.18(a))。フィルム上にはいくつかの格子面での回折に関係する円錐の切口として 2 次曲線群が得られ、これをコッセル図形 (Kossel pattern) という。これは電子線の菊池パターンに相当している。

コッセル線 (反射型) は写真フィルム上で黒線 (強度過剰) と白線 (強度不足) が並んで観察される (図 12.19)。コッセル線は X 線波動場の強度と相反定理 (reciprocity theorem) で関係づけられる。点光源と観測点を入れ替えても同じ現象が生ずるという光学の相反定理は、結晶による回折現象にも適用される。

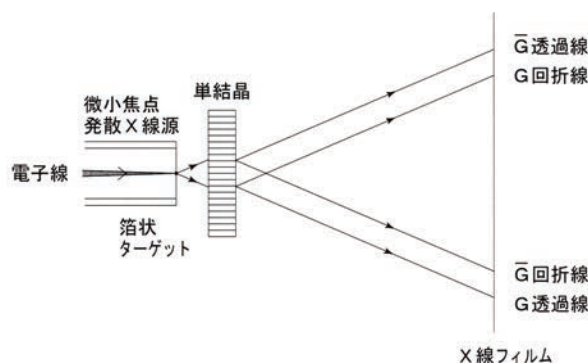


図 12.20 擬似コッセル図形撮影の配置 発散 X 線が板状結晶に入射し，G 格子面とその裏の $\bar{G}$ 格子面による回折と透過の図形を撮影する。

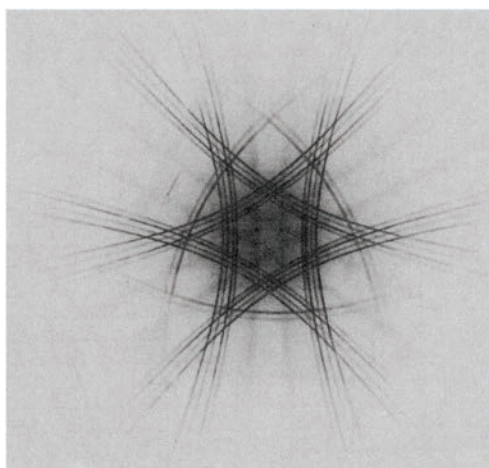


図 12.21 Ge 単結晶板 (表面 $\parallel (111)$) からの擬似コッセル図形

結晶内の点 A にある原子から放出された球面波状の X 線が動力的回折によって結晶外の遠方にある観測点 B に生ずる波の強度は，点 B から発する球面波状の X 線が結晶で動力的回折を受け点 A に生ずる波の強度に等しい²⁾。

点状の X 線源のごく近くに単結晶板を置くと，発散 X 線による回折が生じ，同様な回折線が得られ，**擬似コッセル線** (pseudo-Kossel line) とよばれる (図 12.18(b))。その 2 次曲線群が擬似コッセル図形であり，電子線のコッセル - メレンシュテット図形 (Kossel-Möllenstedt pattern) に相当する。擬似コッセル図形の撮影は微小焦点 X 線発生装置を用いて図 12.20 のような配置で行なわれる。Cu 薄膜ターゲットからの発散 X 線で撮影した Ge 単結晶 (表面 $\parallel (111)$) の擬似コッセル図形を図 12.21 に示す。 $2\bar{2}0$ などの表面に垂直な格子面から 6 回対称のコッセル線が形成される (外側の 2 本と内側の 2 本はそれぞれ $\text{CuK}\alpha$ 線と $\text{CuK}\beta$ 線による)。

なお，Ge 単結晶での $\text{GeK}\alpha$ 線によるコッセル線において異常透過した $\{220\}$ 線の交点で生ずる同時反射が調べられている²³⁾。

12.2 歪んだ結晶に対するビーム理論

歪んだ結晶に対する回折理論には，X 線ビームが結晶中を曲がりながら進むビーム軌道に着目する**ビーム理論**と結晶内の波動場の伝播を偏微分方程式で記述する**波動理論** (12.3 参照) がある¹⁰⁾。

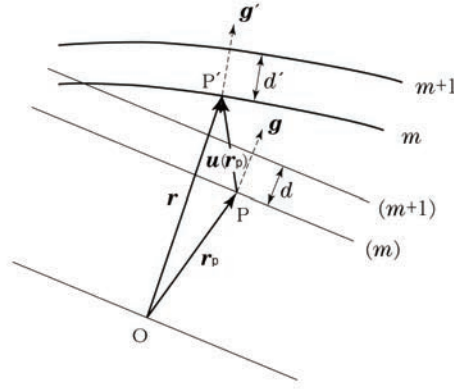


図 12.22 歪みによる格子面の変形 対応する逆格子ベクトルも書き込まれている。

12.2.1 局所的逆格子ベクトル

はじめに，歪みのある結晶における逆格子ベクトルを導入する．図 12.22 に示すように，完全結晶の格子面は原点から m 枚目に対して

$$G \equiv \mathbf{g} \cdot \mathbf{r}_p = 2\pi m \quad (m: \text{整数}) \quad (12.24)$$

のように表わされる．逆格子ベクトル $\mathbf{g}$ は

$$\mathbf{g} = \text{grad } G \quad (12.25)$$

で定義され， $|\mathbf{g}| = 2\pi/d$ (d : 格子面間隔) である．一方，歪んだ結晶では，完全結晶の格子面上の $\mathbf{r}_p$ にある点 P が変位ベクトル $\mathbf{u}(\mathbf{r}_p)$ だけずれて $\mathbf{r} \equiv \mathbf{r}_p + \mathbf{u}(\mathbf{r}_p)$ にある点 P' に移る．微小な歪みの場合， $\mathbf{u}(\mathbf{r}_p)$ はほぼ $\mathbf{u}(\mathbf{r})$ に等しいとする

$$\mathbf{r}_p = \mathbf{r} - \mathbf{u}(\mathbf{r}_p) \simeq \mathbf{r} - \mathbf{u}(\mathbf{r}) \quad (12.26)$$

の近似が成り立つので，(12.24) の $\mathbf{r}_p$ を変形後の $\mathbf{r}$ を含む表示に書き換えて

$$G'(\mathbf{r}) \equiv \mathbf{g} \cdot \{\mathbf{r} - \mathbf{u}(\mathbf{r})\} = 2\pi m \quad (12.27)$$

この曲面が歪んだ結晶の格子面を表わしている．隣りあう格子面の法線方向の距離を d' とすれば

$$|\text{grad } G'(\mathbf{r})| d' = 2\pi \quad (12.28)$$

と書くことができる． $\text{grad } G'(\mathbf{r})$ は歪んだ格子面に垂直で，その大きさは $2\pi/d'$ であるので，これを $\mathbf{g}'(\mathbf{r})$ とおき，局所的逆格子ベクトルとよぶ．これはつぎのように表わされる．

$$\mathbf{g}'(\mathbf{r}) = \text{grad } G'(\mathbf{r}) = \mathbf{g} - \text{grad}\{\mathbf{g} \cdot \mathbf{u}(\mathbf{r})\} \quad (12.29)$$

したがって，逆格子ベクトルの局所的变化 $\Delta\mathbf{g}$ はつぎのようになる．

$$\Delta\mathbf{g} = \mathbf{g}'(\mathbf{r}) - \mathbf{g} = -\text{grad}\{\mathbf{g} \cdot \mathbf{u}(\mathbf{r})\} \quad (12.30)$$

12.2.2 ビーム理論のペニング - ポルダーによる基礎固め

ペニング (P. Penning) とポルダー (D. Polder) によるビーム理論²⁴⁾ では，結晶内の歪みが十分に小さい場合を扱い，局所的には完全結晶とみなす．局所的波動場は局所的逆格子ベクトルと局所的波数ベクトル

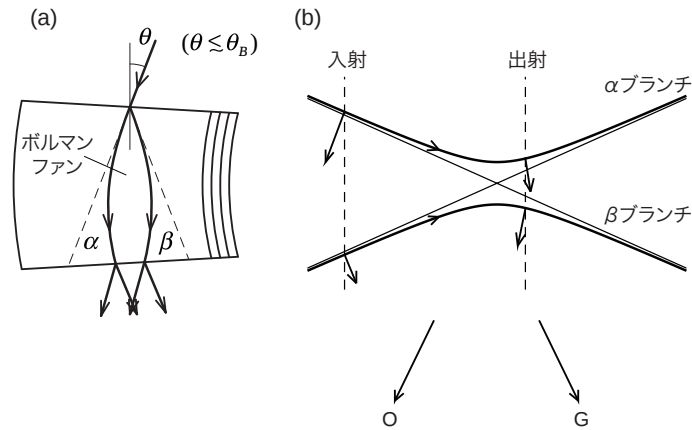


図 12.23 対称ラウエケースにおいて一様に歪んだ結晶中でのビームの軌道 (a) とそれに対応する分散面 (b)

ルを用いて完全結晶に対する動力学の理論により表わされる．わずかな歪みがあると回折条件は場所的に変わる．それにしたがって O 波と G 波との振幅比が変わり，両波からなるブロッホ波の光路は広がることなく曲がりながら進む．その事情は，歪みにより回折条件が変わるために分散点が分散面上を移動し，それに応じて X 線のエネルギー流の方向が変わるとして理解できる．つまり，実空間でのビームの軌道は，分散面を 90° 回転して得られる双曲線に相似になる．

対称ラウエケースについて見てみると，図 12.23(a) のように回折面が一様にごくわずかに歪んでいて，平面波の入射線の回折面となす角 θ が θ_B よりわずかに小さいとする．X 線が結晶中に伝播するとともに，分散面の形はほとんど変わらないが，分散点は移動していく．その際，点 O はそのまま，分散面の O 波の漸近線は共通であるが，点 G は動きそれに従い，G 波の漸近線は動く．これは図 12.23(b) のように分散面を固定して考えると，入射から出射まで分散面上の分散点が移動することになる．図 12.23(a) のビームの 2 本の軌跡は，図 12.23(b) の分散面の α ブランチと β ブランチの形を反映して，双曲線状をしている．

12.2.3 アイコナールの利用

さらにそれを発展させて，光学で屈折率が場所的にゆるやかに変わっている場合に曲がって進むビームの記述に用いられるアイコナールの概念が導入された．光学でのアイコナールは平面波あるいはその波束を扱うのに対してここではブロッホ波あるいはその波束が扱われる．その加藤の理論の概略をつぎに述べる (25, 26)．

歪み勾配がゆるやかな場合に動力学的回折理論の基本方程式 (5.23) の解を

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_O(\mathbf{r}) \exp\{iS_O(\mathbf{r})\} + \mathbf{E}_G(\mathbf{r}) \exp\{iS_G(\mathbf{r})\} \quad (12.31)$$

のように，(5.34) とはちがって，振幅と位相に変化をもたせた形に表わす．これは変形された (modified) ブロッホ波とよばれる．位相 $S_O(\mathbf{r})$ と $S_G(\mathbf{r})$ を光学からの類推でアイコナール (Eikonal) とよぶ．局所的波数ベクトルがアイコナールから

$$\mathbf{k}_O(\mathbf{r}) = \text{grad } S_O(\mathbf{r}) \quad , \quad \mathbf{k}_G(\mathbf{r}) = \text{grad } S_G(\mathbf{r}) \quad (12.32)$$

のように得られ，(5.9) に対応して局所的ブラッグ条件

$$\mathbf{k}_g(\mathbf{r}) = \mathbf{k}_O(\mathbf{r}) + \mathbf{g}'(\mathbf{r}) \quad (12.33)$$

を満たすとする．また (5.36) に対応した局所的分散面を仮定する．結晶内の点 P から点 Q まで波が進むとき，その軌道に沿って波数ベクトルを

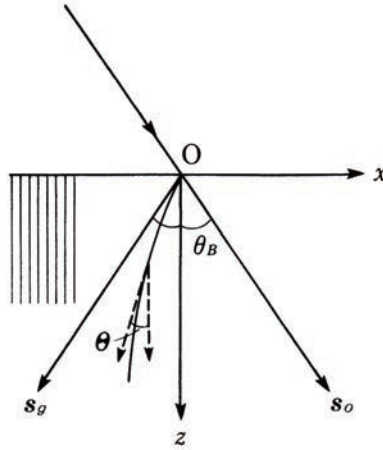


図 12.24 ビーム軌道を決めるための座標系 入射点を原点 O として結晶表面に垂直な内向き方向に z 軸, 表面に平行に x 軸をとる. s_0 と s_g はそれぞれ k_0 と k_g 方向を向き, 斜交座標軸をつくる.

$$S_0(Q) - S_0(P) = \int_P^Q \mathbf{k}_0(\mathbf{r}) \cdot d\mathbf{r}, \quad S_g(Q) - S_g(P) = \int_P^Q \mathbf{k}_g(\mathbf{r}) \cdot d\mathbf{r} \quad (12.34)$$

のように積分することにより, 変形されたブロッホ波の位相 (アイコナル) が求められる. フェルマーの原理に相当して, この位相積分が極値をもつときがビームの軌道であることが示されている. すなわち, ビームの軌道は変分原理により

$$\delta \int \mathbf{k}_0(\mathbf{r}) \cdot d\mathbf{r} \quad \text{あるいは} \quad \delta \int \mathbf{k}_g(\mathbf{r}) \cdot d\mathbf{r}$$

で与えられる.

ビーム理論では結晶内でビームの形を保つ必要があり, ペンデル縞の周期ぐらい離れた 2 点で歪みの大きさが格子面間隔に比べて十分に小さいような弱い歪みの場合に対して適用できる.

(対称ラウエケースでのビームの軌道)

この方法に従い, 対称ラウエケースにおけるビームの軌道は

$$\pm \frac{d}{dz} \left(\frac{p}{\sqrt{1-p^2}} \right) = \frac{\Lambda}{\cos^2 \theta_B} \frac{\partial^2}{\partial s_0 \partial s_g} \{ \mathbf{g} \cdot \mathbf{u}(\mathbf{r}) \} \quad (12.35)$$

のように求められる. ここで図 12.24 のように斜交座標系をとっており, $\partial/\partial s_0 = \mathbf{s}_0 \cdot \text{grad}$, $\partial/\partial s_g = \mathbf{s}_g \cdot \text{grad}$ であり, $\mathbf{s}_0$ と $\mathbf{s}_g$ はそれぞれ透過方向と回折方向の単位ベクトルである. $\pm$ の符号はそれぞれブロッホ波 α と β に対応する. また

$$p = \frac{\tan \Theta}{\tan \theta_B} = \frac{1}{\tan \theta_B} \frac{dx}{dz}, \quad \frac{p}{\sqrt{1-p^2}} = W \quad (12.36)$$

と置いている.

(12.35) は歪みの勾配が一定の場合には容易に解ける. (12.35) の右辺を一定値 U とおき, 入射点 $x = z = 0$ で $W = W_0$ として積分すると

$$\left(\frac{Ux}{\tan \theta_B} \pm \sqrt{1+W_0^2} \right)^2 - (Uz - W_0)^2 = 1 \quad (12.37)$$

が得られる. ビームの軌道はこの双曲線の一部になる. 各ブロッホ波は双曲線の U の符号に依存したブランチの 1 つに対応する. 図 12.25 は $U > 0$ および $U < 0$ の場合の例である²⁷⁾. ブロッホ波 α のビームの

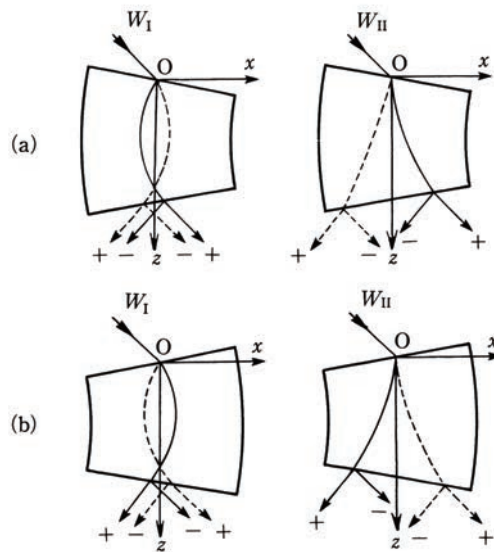


図 12.25 一様な歪み勾配をもつ結晶中でのビーム軌道（ブロッホ波 α ：実線，ブロッホ波 β ：破線）²⁷⁾ 歪み勾配：(a) $U > 0$, (b) $U < 0$ 入射条件： $W_I < W_{II}$ 出射強度：+ 増加，- 減少

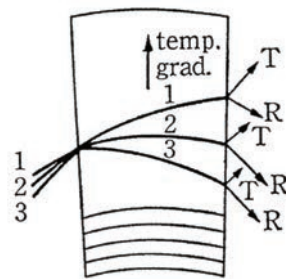


図 12.26 温度勾配で歪んでいる結晶中のビーム軌道の曲がり ブロッホ波 α だけを描いている。

軌跡は格子面の曲がりと同じ向きに曲がり，ブロッホ波 β は逆向きになる．また軌道の曲率半径は格子面のその 10^4 倍ぐらい大きい．これは X 線エネルギーの流れに対する角度拡大作用 (5.3.5 参照) によっている．出射面上での各ブロッホ波に対応する強度は，そこでのエネルギー流の方向が回折方向に近ければ回折波の方が増し，逆に透過方向に近ければ透過波の方が増す．これらの現象は図 12.26 のような，一定の温度勾配をつけた結晶で観測されている．

(対称ブラッグケースでのビームの軌道 — 螢気楼回折)

5.3.5 で述べたように，ラウエケースでは，ボルマンファンの中心付近 ($W \approx 0$) で数秒の角度発散の入射線が結晶中で数十度に広がり，線束の発散角の拡大率は 10^5 倍に及ぶ．これは $W \approx 0$ の近くで分散面が大きく曲がることによる．ブラッグケースでも $W \approx -1$ の近傍で同様な発散角の拡大作用を示し， $W \approx -1$ 付近で異常透過する (図 5.30 参照)．ここではその領域に注目する．

いま，歪み勾配が一定で，ごくわずかに歪んでいる結晶において対称ブラッグケースをみてみる．図 12.27 のようなカンチレバー（片持ち梁）により平行平板結晶の一端をクランプし，他端に力を加えると，結晶の上面は長手方向に伸び，表面に平行な格子面の間隔は表面から深さ方向に広がっていく²⁸⁾．結晶片の長手方向に垂直な面を散乱面とし，X 線が水平に入射するように，カンチレバーを傾ける．ビームの軌道はつぎのような双曲線の形をとる．

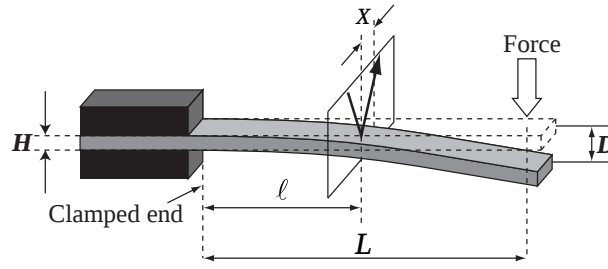


図 12.27 結晶板に一定の歪み勾配を与えるカンチレバーと入射・出射 X 線の配置

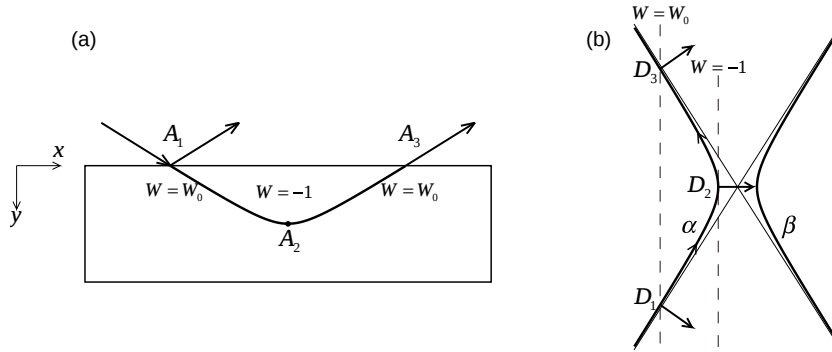


図 12.28 (a) 対称ブラッグケースにおいて一様に歪んだ結晶中でのビームの軌道 (蜃気楼回折) (b) それに対応する分散面

$$\left(\frac{Uy}{\tan \theta_B} + W_0 \right)^2 - \left\{ Ux \pm (W_0^2 - 1)^{\frac{1}{2}} \right\}^2 = 0 \quad (12.38)$$

ここで,

$$U = \frac{\Lambda}{\cos^2 \theta_B} \frac{\partial^2}{\partial s_0 \partial s_g} \{ \mathbf{g} \cdot \mathbf{u}(\mathbf{r}) \} \quad (12.39)$$

図 12.28(a) に示すように, 結晶片の断面の長い方向を x 軸, 短い方向を y 軸とし, 散乱面は $x-y$ 面に平行にとっている. 複号の $+$ は W_0 がプラス, $-$ は W_0 がマイナスに対応する. この式は, ブラッグケースの場合からしばらく経ってから報告されている²⁹⁾. なお, この軌道は高木 - トーパン方程式を用いても求められている.

図 12.28(a) の歪んだ結晶において点 A_1 に $W = W_0$ で入射したビームは, 図 12.28(b) の対応する分散面上では α ブランチに属する発散点 D_1 にあるとする. ビームが結晶中を伝播し, $W = -1$ の点 A_2 に来たとき, 分散面上では発散点 D_2 に移る. さらに $W = W_0$ で表面の点 A_3 に戻り, 分散面上では発散点 D_3 に至る. 分散面上の各点でポインティング・ベクトルが法線方向を向くので, 結晶中では弓なりの軌道になっている. このようにビームの軌道が結晶表面に戻ってくる現象は蜃気楼回折 (mirage diffraction) とよばれる. 蜃気楼は, 光が大気密度の大きい層の方へ進むことで生ずるが, いまの場合にも結晶表面に平行な格子面の間隔が表面に近いほど密になっており, 似た現象がみられるからである.

図 12.29 に示すように, 入射線の視斜角を小さくしていくと, はじめ図 12.28(a) と同様に, ビームの軌道 T_1 は弓なりの形をして点 A_3 に戻るが, つぎに 2 回の弓なりを経て, 点 A_3 に至る軌道 T_2 が生ずる. さらに視斜角が小さくなると, 弓なり 3 回の軌道なども生ずる. 入射波が球面波の場合には, 視斜角が異なるビームから生ずる蜃気楼回折や裏面からの反射などが重なりあい, 表面から出射するビームに干渉縞が観測される. また表面に直角な端面に到達し, 出射する波が干渉し, 強くなる場合があり, Si 結晶中を 10 mm ぐらいの距離を伝播するのが観測されている^{30, 31)}.

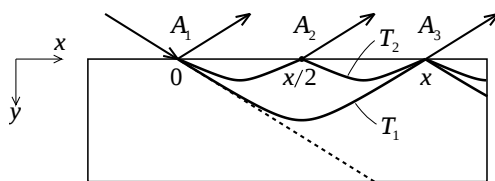


図 12.29 一様に歪んだ結晶において入射光の視斜角が θ_B よりごくわずかに小さい場合のビームの軌道を T_1 , 少しずつ大きくした場合の軌道を順に T_2, T_3 で示す。

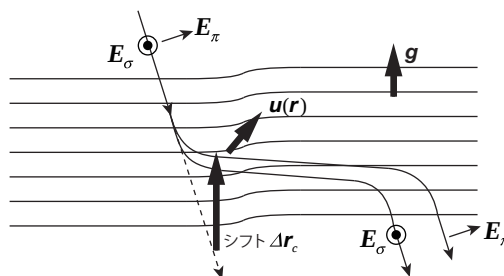


図 12.30 ベリー位相の利用により得られたビームの軌跡 σ 偏光と π 偏光で軌道に違いが生ずる。

12.2.4 ベリー位相の利用

量子力学系においてハミルトニアンに含まれる外場パラメーターが時間とともに断熱的に（非常にゆっくりと）変化する場合、波動関数はふつうの動力的位相 $\exp(-iEt/\hbar)$ に加えて余分な位相をもつ。これをベリー位相（Berry phase, 幾何学的位相）といい、パラメーターがもとに戻ってもゼロにならない場合がある。ベリー位相の概念を導入して、歪んだ結晶中での動力的回折理論に基づく X 線波束の伝播が扱われた^{32, 33)}。それによると、時刻 t における波束の重心の位置 $\mathbf{r}_c(t)$ はつぎのように与えられる。

$$\mathbf{r}_c(t) = \mathbf{v}_g t + \mathbf{g} \left\{ \frac{1}{2k^2} \mathbf{g} \cdot \mathbf{u}(\mathbf{r}_c(t)) \right\} \frac{k}{\Delta k} \quad (12.40)$$

ここで (12.40) の右辺で、第 1 項は完全結晶での群速度 $\mathbf{v}_g$ が関わる。第 2 項が歪みによる補正で、 $\mathbf{u}(\mathbf{r})$ は位置 $\mathbf{r}$ における歪み、 Δk は分散面におけるギャップを表わす。この第 2 項により結晶中でのビームの軌跡は図 12.30 のように、ブラッグ角から低角側にごくわずかに外れて入射した波束は、歪みのある領域で回折面に沿った方向に傾いていき、あたかも横にすべっているように見える。 $k/\Delta k \sim 10^6$ であるので、横すべりは巨大である。これは図 12.29 の T_1 の軌道に対応している。実際に、厚さ $100 \mu\text{m}$ の Si 結晶薄板をワックスで固定して歪みを与え、15 keV X 線、400 反射で結晶中の 5 mm ぐらいの距離を伝播させ、1.5 mm の横すべりを観測している^{34, 35)}。

12.3 高木 - トーパン流の動力的回折理論

12.3.1 歪んだ結晶の場合

エワルド - ラウエ流の動力的回折理論は波動場を逆空間で記述しているのに対して、高木 - トーパン流では実空間で記述されるのが大きな特徴で、入射波の状態、入射面・出射面の形状などの境界条件に容易に対応できるとともに、結晶中に含まれる各種の格子欠陥の回折像の計算機シミュレーションに適用されている³⁶⁻³⁹⁾。

ここでは波動場を電束密度 $\mathbf{D}(\mathbf{r})$ で表わすことにする。マクスウェル方程式から得られた、媒質中の波動場を表わす式 (2.32) から出発するが、歪みのある結晶での $\chi(\mathbf{r})$ と $\mathbf{D}(\mathbf{r})$ の展開の仕方がエワルド - ラ

ウェ流とは異なる．歪んだ結晶内の点 $\mathbf{r}$ における χ の値は，歪みのない場合にその点が位置していた点 $\mathbf{r}_p \equiv \mathbf{r} - \mathbf{u}(\mathbf{r})$ における完全結晶での χ の値 χ_p と同じであると考える．すなわち

$$\chi(\mathbf{r}) = \chi_p\{\mathbf{r} - \mathbf{u}(\mathbf{r})\} \quad (12.41)$$

完全結晶内で χ_p は

$$\chi_p(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{g}} \chi_{\mathbf{g}} \exp(i\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}) \quad (12.42)$$

のように歪みがないときの逆格子ベクトル $\mathbf{g}$ でフーリエ級数に展開されるので，(12.41) は

$$\chi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{g}} \chi_{\mathbf{g}} \exp[i\{\mathbf{g} \cdot \mathbf{r} - \mathbf{g} \cdot \mathbf{u}(\mathbf{r})\}] \quad (12.43)$$

と書かれる．

一方， $D(\mathbf{r})$ についてはつぎのように展開する．

$$D(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{g}} D_{\mathbf{g}}(\mathbf{r}) \exp[i\{\mathbf{k}_{\mathbf{g}} \cdot \mathbf{r} - \mathbf{g} \cdot \mathbf{u}(\mathbf{r})\}] \quad (12.44)$$

$\mathbf{k}_{\mathbf{g}}$ は $\mathbf{k}_{\mathbf{g}} = \mathbf{k}_0 + \mathbf{g}$ であり，(12.44) は多くの波の重ね合わせで表わされているが，完全結晶でのブロッホ波とつぎの点で異なる．各波が純粋な平面波ではなく，波数ベクトルが

$$\begin{aligned} \mathbf{k}'_{\mathbf{g}} &= \text{grad}\{\mathbf{k}_{\mathbf{g}} \cdot \mathbf{r} - \mathbf{g} \cdot \mathbf{u}(\mathbf{r})\} \\ &= \mathbf{k}_{\mathbf{g}} - \text{grad}\{\mathbf{g} \cdot \mathbf{u}(\mathbf{r})\} \\ &= \mathbf{k}_0 + \mathbf{g}' \end{aligned} \quad (12.45)$$

であるので，(12.44) は (12.29) の局所逆格子ベクトル $\mathbf{g}'$ に基づく展開であると考えられる．また，各波の振幅 $D_{\mathbf{g}}(\mathbf{r})$ は場所の関数であって，その変化は X 線の波長にくらべて十分にゆるやかであるとする．このように歪みがあると，ブロッホ波は，一種の散乱を受ける．

(12.43) と (12.44) を (2.32) に代入し， $D_{\mathbf{g}}(\mathbf{r})$ と $\mathbf{u}(\mathbf{r})$ がゆるやかに変わる関数として微小量を無視して得られた式において，指数関数の係数がゼロでなければならないという条件からつぎの式が得られる．

$$(\mathbf{s}_{\mathbf{g}} \cdot \text{grad}) D_{\mathbf{g}} = -iK\beta'_{\mathbf{g}} D_{\mathbf{g}} + \frac{1}{2}iK \sum_{h \neq \mathbf{g}} \chi_{\mathbf{g}-\mathbf{h}} D_{\mathbf{h}[\perp \mathbf{k}_{\mathbf{g}}]} \quad (12.46)$$

ここで $\mathbf{s}_{\mathbf{g}}$ は $\mathbf{k}_{\mathbf{g}}$ 方向の単位ベクトルで， $\mathbf{s}_{\mathbf{g}} \cdot \text{grad} \equiv \partial/\partial s_{\mathbf{g}}$ である． $D_{\mathbf{h}[\perp \mathbf{k}_{\mathbf{g}}]}$ は $D_{\mathbf{h}}$ の $\mathbf{k}_{\mathbf{g}}$ 方向に垂直な成分ベクトルである ((5.13) 参照)．また $\beta'_{\mathbf{g}}$ は

$$\beta'_{\mathbf{g}} = \frac{|\mathbf{k}'_{\mathbf{g}}|^2 - k^2}{2K^2} = \beta_{\mathbf{g}} - \frac{1}{K} \frac{\partial}{\partial s_{\mathbf{g}}} \{\mathbf{g} \cdot \mathbf{u}(\mathbf{r})\} \quad (12.47)$$

で定義される．ここで

$$\beta_{\mathbf{g}} = \frac{|\mathbf{k}_{\mathbf{g}}|^2 - k^2}{2K^2} \approx \frac{|\mathbf{k}_{\mathbf{g}}| - k}{K} \quad (12.48)$$

$\beta'_{\mathbf{g}}$ はブラッグ条件からのずれを表わす量で，完全結晶でのずれ $\beta_{\mathbf{g}}$ (対称反射の場合， $\beta_{\mathbf{g}} = -P|\chi'_{\mathbf{g}}|W$) に歪み場による寄与が加わる．

2 波近似の場合，(12.46) は偏光因子 P を用いると，各偏光成分に対して 2 組の方程式でつぎのように表わされる．

$$\begin{aligned}\frac{\partial D_0(\mathbf{r})}{\partial s_0} &= \frac{i}{2} K P \chi_{-g} D_g(\mathbf{r}) \\ \frac{\partial D_g(\mathbf{r})}{\partial s_g} &= \frac{i}{2} K P \chi_g D_0(\mathbf{r}) - i K \beta'_g D_g(\mathbf{r})\end{aligned}\tag{12.49}$$

この実空間における波動場 D_0 と D_g に関する連立偏微分方程式は、高木 - トーパン (Taupin) 方程式とよばれる。ここで斜交座標 (s_0, s_g) を用い、 $\partial/\partial s_0$ と $\partial/\partial s_g$ を扱っているが、これは電子回折の場合のコラム近似において θ_B が小さいので深さ方向 z に注目し、 $\partial/\partial z$ だけが問題にされるのと対照的である。

高木 - トーパン理論ではラウエ理論で用いられる分散面の概念はない。しかし、歪みがごく小さい場合には $D_0(\mathbf{r})$ と $D_g(\mathbf{r})$ はそれぞれ平面波に近い 2 つの波からなり、分散面のブランチ α と β に属するブロッホ波に対応させて考えることができる。

(境界条件)

境界条件は、 D が境界面で連続であることである。結晶表面は平面である必要はなく、曲面でもよい。また入射波は平面波である必要はなく、球面波でもよいなど、条件選択の自由度は大きい。

入射波は

$$D = D^a(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r})\tag{12.50}$$

で表わす。これが平面波に近い場合には、 $D^a(\mathbf{r})$ は $\mathbf{r}$ についてゆるやかに変わる。境界面上の位置ベクトルを $\mathbf{r}_e$ とすると、境界条件は

$$\begin{aligned}D^a(\mathbf{r}_e) \exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_e) &= D_0(\mathbf{r}_e) \exp(i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}_e) \\ &+ D_g(\mathbf{r}_e) \exp[i\{\mathbf{k}_g \cdot \mathbf{r}_e - \mathbf{g} \cdot \mathbf{u}(\mathbf{r}_e)\}]\end{aligned}\tag{12.51}$$

となる。いま

$$\mathcal{D}^a(\mathbf{r}) = D^a(\mathbf{r}) \exp\{i(\mathbf{K} - \mathbf{k}_0) \cdot \mathbf{r}\}\tag{12.52}$$

で定義される $\mathcal{D}$ を導入すると、(12.51) は

$$\{\mathcal{D}^a(\mathbf{r}_e) - D_0(\mathbf{r}_e)\} - D_g(\mathbf{r}_e) \exp[i\mathbf{g} \cdot \{\mathbf{r}_e - \mathbf{u}(\mathbf{r}_e)\}]\tag{12.53}$$

となり、これが表面上の任意の点で満たされるためには

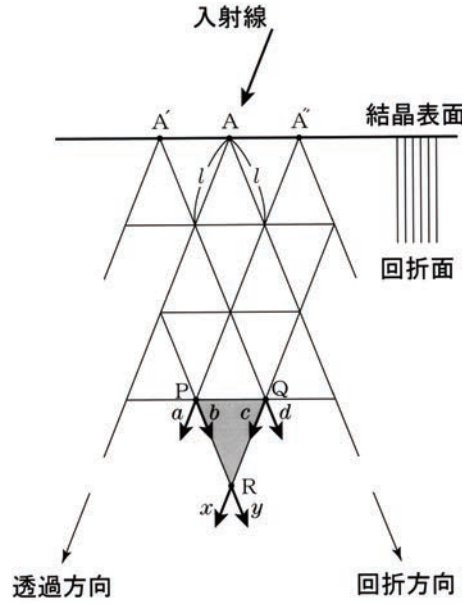
$$\begin{aligned}D_0(\mathbf{r}_e) &= \mathcal{D}^a(\mathbf{r}_e) \\ D_g(\mathbf{r}_e) &= 0\end{aligned}\tag{12.54}$$

である必要がある。

D_0 と D_g に一種のユニタリー変換を施せば、つぎのような D_0 と D_g に関して対称的な式も得られる。

$$\begin{aligned}\frac{\partial D_0(\mathbf{r})}{\partial s_0} &= \frac{i}{2} K P \chi_{-g} \exp\{i\mathbf{g} \cdot \mathbf{u}(\mathbf{r})\} D_g(\mathbf{r}) \\ \frac{\partial D_g(\mathbf{r})}{\partial s_g} &= \frac{i}{2} K P \chi_g \exp\{-i\mathbf{g} \cdot \mathbf{u}(\mathbf{r})\} D_0(\mathbf{r})\end{aligned}\tag{12.55}$$

なお、高木 - トーパン方程式はエワルド - ラウエ流の動力的回折理論に基づく式をフーリエ変換することにより導出できる⁴⁰⁾。

図 12.31 高木 - トーバン方程式の数値計算に用いるメッシュ構造^{41, 42)}

この波動理論は強く歪んだ領域にも適用でき、ビーム理論よりも適用範囲が広い。強く歪んだ領域で例えば、分散面の α ブランチ上の分散点に属する波が β ブランチ上の分散点も励起する現象 (interbranch scattering) が起こり、厚い結晶中でも両方のブランチの波動場が共存する状態がつくられる。このような現象も計算にとり込まれるが、波動理論では分散面の概念を用いていないので、それが生じていることは計算機シミュレーションの結果から読みとることになる。

高木 - トーバン方程式の数値計算のために、図 12.31 のように、結晶内の散乱面を 3 角形状のメッシュで区分する^{41, 42)}。メッシュの単位は、 $\triangle PQR$ で、 $\vec{QR}$ が透過方向、 $\vec{PR}$ が回折方向である。 $\vec{PR}$ と $\vec{QR}$ は同じ長さ l で、消衰距離よりも十分に小さいことが必要である。対称的な形をした高木 - トーバン方程式 (12.55) を

$$\frac{\partial D_0}{\partial s_0} = AD_g, \quad \frac{\partial D_g}{\partial s_g} = BD_0 \quad (12.56)$$

のように表わす。ここで A と B はつぎのようにおく。

$$A = \frac{i}{2} K P \chi_{-g} \exp(i\mathbf{g} \cdot \mathbf{u}), \quad B = \frac{i}{2} K P \chi_g \exp(-i\mathbf{g} \cdot \mathbf{u}) \quad (12.57)$$

$\triangle PQR$ の点 R での透過方向と回折方向の波の振幅 x と y は、点 P 、および点 Q それぞれでの透過方向と回折方向の波の振幅 a と b 、および c と d からつぎの差分方程式

$$\frac{x-c}{l} = A \frac{d+y}{2}, \quad \frac{y-b}{l} = B \frac{a+x}{2} \quad (12.58)$$

を解くことによって求められる。この式は QR の中点、および PR の中点で (12.56) を近似している。細く絞られた球面波が入射する場合には、点 A で値をもつが、その両側の点 A' 、点 A'' では値をもたない。この条件を入れた計算を結晶の内側に向かって順に繰り返すことにより透過波と回折波の強度分布が得られる。この際、(12.55) および (12.56) における $D_c(\mathbf{r})$ と $D_g(\mathbf{r})$ が、それぞれ $\exp(i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r})$ と $\exp(i\mathbf{k}_g \cdot \mathbf{r})$ を変調する振幅であることに注意する必要がある。結晶中での X 線の吸収を取り扱う際には $\mathbf{k}_0$ および $\mathbf{k}_g$ は、複素数ベクトルとなる。実際の振幅を計算するときには、 $\mathbf{k}_0$ と $\mathbf{k}_g$ の虚数成分による X 線の減衰効果を考慮しなければならない。

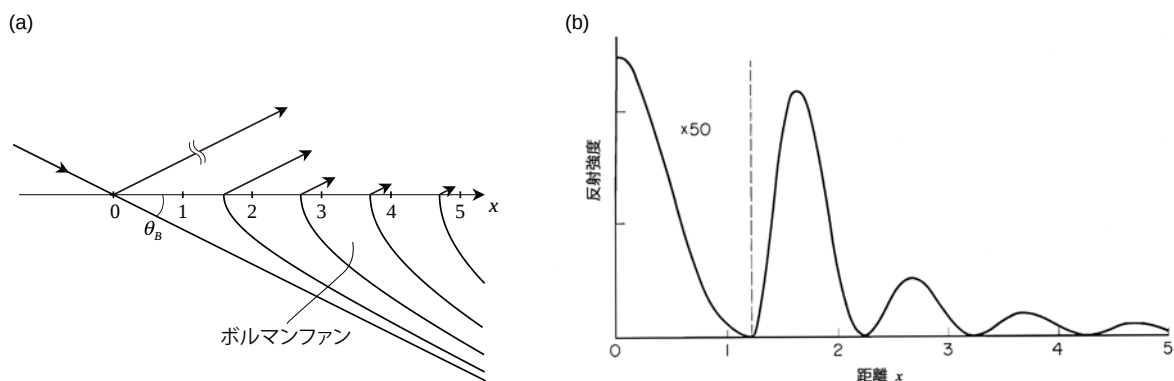


図 12.32 (a) 対称ブラッグケースで、球面波の入射の場合にボルマンファン内に生じるペンデル縞のピーク強度の位置図 5.41 のラウエケースに対応する． (b) 入射面から出射する回折波の強度分布 (計算)⁴³⁾ x : 結晶表面上の入射点からの距離 (ペンデル縞の周期を単位として)

このような手法により Si 単結晶中の転位や微小欠陥によって生ずる歪みのトポグラフ像が計算されている (応用編 II 参照)．

12.3.2 完全結晶の場合

歪みのある場合の高木 - トーパン方程式で $\beta' = 0$ とおけば、完全結晶での高木 - トーパン方程式が

$$\begin{aligned} \frac{\partial D_0}{\partial s_0} &= \frac{i}{2} K P \chi_{-g} D_g \\ \frac{\partial D_g}{\partial s_g} &= \frac{i}{2} K P \chi_g D_0 \end{aligned} \quad (12.59)$$

のように得られる．ここで実空間での波動場 D_0 と D_g は、入射波と回折波の波数ベクトルの方向の単位ベクトル s_0, s_g からなる斜交座標 (s_0, s_g) で表わされる．この連立偏微分方程式を結晶の入射、出射表面での波動場の境界条件のもとで解くことにより、エwald - ラウエ流で求められたと同じ回折強度曲線、ペンデル縞の強度分布などの式を得ることができる．

(球面波入射での対称ブラッグケースにおけるペンデル縞)

ペンデル縞の強度分布は、これまでラウエケースを専ら扱ったが、ここでは球面波入射での対称ブラッグケースに触れる (図 12.32(a))．対称ブラッグケースのペンデル縞の強度分布は、高木 - トーパン方程式を用いて得られる． δ 関数で近似される非常に狭い幅の波が入射するとして図 12.32(b) のように計算された⁴³⁾．これは球面波の入射の場合と同じ結果を与える．横軸は結晶表面上の入射点 $x = 0$ からの距離で、ペンデル縞の周期 Λ ((5.134) 参照) を単位にしている．反射強度は $x = 0$ で非常に強く、それに続いてごく弱いピークの列が見られる．これは実際に、Si 440 反射, Mo $K\alpha_1$ 線で、結晶の近くに $10 \mu\text{m}$ 幅のスリットを置き、回折線を撮影し、ペンデル縞の 4 本のピークを観察している．

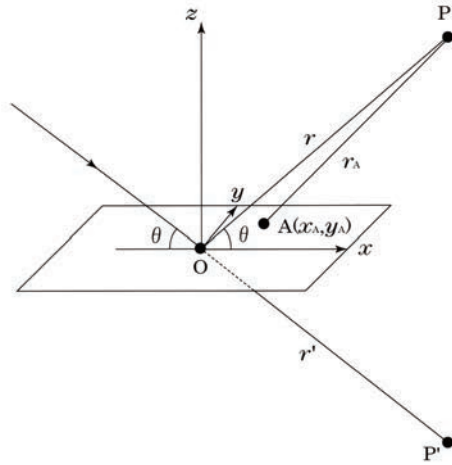


図 12.33 1 枚の原子面に平面波が入射したときに生ずる反射波と透過波

12.4 ダーウィン流の動力的回折理論

ダーウィン (Darwin, 1914)⁴⁴⁾ による動力的理論は、エwald - ラウエ流の動力的理論より歴史的に先行したが、エwald - ラウエ流の方がよく用いられてきた。ダーウィン流の理論では、結晶を表面に平行な原子層に分割して各層での X 線の反射率と透過率を求め、繰り返し反射の結果として結晶からの反射強度を得るもので、最近コンピュータの性能向上に伴い、その有用性が見直されるようになってきた¹⁷⁾。一般的にブラッグケースとラウエケースの対称反射・非対称反射が扱われるが、特に表面・界面の構造解析に適している。それは結晶表面近傍の原子面一層ごとに原子のずれを計算に取り込んで、シミュレーションを行なうことができるからである。さらに、微小角の入射条件や反射条件、垂直入射条件での回折現象の解析にも適用されている。ここでは、対称ブラッグケースについて述べる。

12.4.1 1 枚の原子面の場合

はじめに 1 種類の原子からなる 1 枚の原子面における X 線の透過波と鏡面反射波を求める。図 12.33 のように振幅 1 の平面波が入射したとき、点 P での反射波は光路が最短になる原子面上の点 O からくる。O を原点とし、原子面に直角に z 軸、z 軸と OP を含む散乱面内の原子面上に x 軸、それらに直角に y 軸をとる。入射線の視斜角を θ とすれば、原子面上の点 $A(x_A, y_A)$ にある原子による散乱波は、 σ 偏光だけに注目して

$$-\frac{r_e f(\sin \theta / \lambda)}{r_A} \exp[ik(x_A \cos \theta + r_A)] \quad (12.60)$$

と表わされる。ここで、 $\exp(ikx_A \cos \theta)$ は入射波の点 P での位相が原点 O での値と異なることによって生じている。また $\overline{AP} = r_A$,

$$\begin{aligned} r_A &= [(r \cos \theta - x_A)^2 + y_A^2 + r^2 \sin^2 \theta]^{\frac{1}{2}} \\ &= r \left(1 - \frac{2x_A \cos \theta}{r} + \frac{x_A^2 + y_A^2}{r^2} \right)^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (12.61)$$

であり、 x_A, y_A は r に比べてごく小さいので、2 次の項までとると、

$$r_A = r - x_A \cos \theta + \frac{x_A^2 \sin^2 \theta + y_A^2}{2r} \quad (12.62)$$

点 P での散乱波は原子面上の各原子からの散乱波の合成であるから、つぎのような積分で表される。ただし原子の面密度を N_s とし、(12.60) の分母の r_A を r としている。

$$E_P = -\frac{r_e N_s f(\sin \theta / \lambda)}{r} \exp(ikr) \int \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left[\frac{ik(x_A^2 \sin^2 \theta + y_A^2)}{2r}\right] dx_A dy_A \quad (12.63)$$

と表わされる。この積分はフレネル積分である。一般につぎの 2 つの積分

$$C(u) = \int_0^u \cos \frac{\pi}{2} v^2 dv, \quad S(u) = \int_0^u \sin \frac{\pi}{2} v^2 dv \quad (12.64)$$

はフレネル積分とよばれ、 $u \rightarrow \infty$ のとき $C(u) \rightarrow 1/2$, $S(u) \rightarrow 1/2$ となる。これらを用いれば、

$$\int_0^u \exp(i \frac{\pi}{2} v^2) dv = C(u) + iS(u) \quad (12.65)$$

のように表わされる。

(12.63) の積分は原子面上で $-\infty \sim \infty$ ととられるが、実際には原点 O を中心に第 1 フレネル帯の半径 $\sqrt{\lambda r}$ ぐらいの範囲が積分に寄与する。いま

$$s = \sqrt{\frac{k \sin^2 \theta}{\pi r}} x_A, \quad t = \sqrt{\frac{k}{\pi r}} y_A \quad (12.66)$$

とおけば、

$$\frac{\pi r}{k \sin \theta} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(i \frac{\pi}{2} s^2) ds \int_{-\infty}^{\infty} \exp(i \frac{\pi}{2} t^2) dt = \frac{\pi r}{k \sin \theta} (1+i)^2 = i \frac{\lambda r}{\sin \theta} \quad (12.67)$$

であるから (12.63) は

$$E_P = -i \frac{r_e N_s \lambda}{\sin \theta} f(\sin \theta / \lambda) \exp(ikr) \quad (12.68)$$

となる。これは原子面上の各原子からの球面波状の散乱波が合成されて、再び平面波が形成されることを示している。また散乱波の位相は、 $-i \equiv \exp(-i\pi/2)$ であるから、入射波に対して $\pi/2$ だけ変わっている。点 P' における前方散乱波では、 $f(\sin \theta / \lambda)$ を $f(0)$ に置き換えたものになる。点 P' での透過波は入射波と前方散乱波の重ね合わせで

$$E_{P'} = 1 - i \frac{r_e N_s \lambda}{\sin \theta} f(0) \exp(ikr) \quad (12.69)$$

となる。

非対称反射や skew 反射に相当する幾何学的配置についても、1 枚の原子面による透過波、反射波については、(12.68), (12.69) の θ をそれぞれ入射線および反射線が表面となす角度 θ_o, θ_g で置き換えればよいことが示されるので⁴⁵⁾ 後述の議論は容易に非対称反射や skew 反射に拡張することが可能である。

12.4.2 単位格子分の原子層の場合

つぎに、表面に平行な原子層の積み重ねの理想的な結晶があるとする。原子層はいくつかの原子面からなり、図 12.34 のように単位格子 (体積 v_c , 厚さ d) をとる。いまその原子層の 1 つだけを考える。j 番目の原子面の深さを Δd_j とし、j 番目の原子面上の k 番目の原子の散乱因子を f_{jk} とすると、原子構造因子はつぎのようになる。

$$F_g = \sum_{j,k} f_{jk}(\sin \theta / \lambda) \exp(2i\phi \Delta d_j / d) \quad (12.70)$$

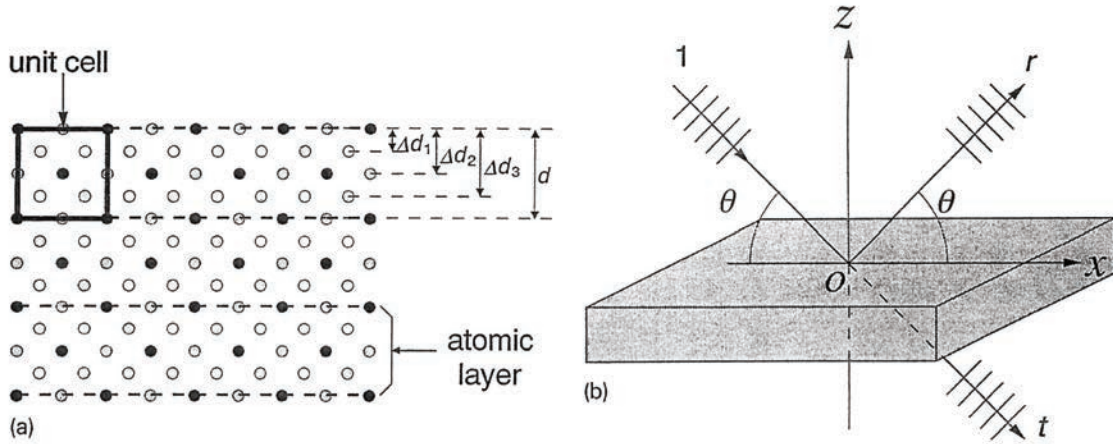


図 12.34 (a) 原子層の積み重ねからなる結晶厚さ d の原子層が 4 枚の原子面で構成されている場合を示している。(b) 1 原子層による X 線の反射と透過^{46, 47)}

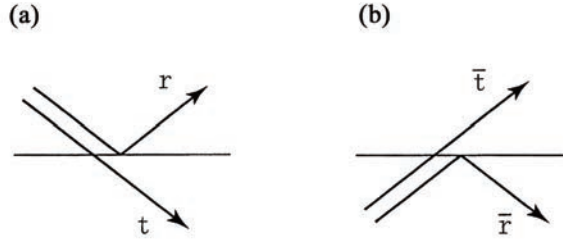


図 12.35 1 原子層による X 線の反射振幅と透過振幅 (a) おもての面から入射の場合 (図 12.34(b) と同じ) (b) 裏の面から入射の場合

$$F_0 = \sum_{j,k} f_{jk}(0) \quad (12.71)$$

ここで ϕ は層の厚さ d によって生ずる位相差である。

$$\phi = \frac{2\pi}{\lambda} d \sin \theta \quad (12.72)$$

図 12.35(a) に示すような原子層の反射振幅 r と透過振幅 t は (12.68) と (12.69) から、例えば (12.68) の $N_s f$ は $(d/v_c)F_g$ となることを考慮すれば、つぎのように表わされる。

$$r = -i \frac{r_e \lambda d}{v_c \sin \theta} P F_g, \quad t = 1 - i \frac{r_e \lambda d}{v_c \sin \theta} F_0 \quad (12.73)$$

ここで P は偏光因子である。原子層に裏から入射する場合の反射振幅 $\bar{r}$ と透過振幅 $\bar{t}$ はつぎのようになる (図 12.35(b))。

$$\bar{r} = -i \frac{r_e \lambda d}{v_c \sin \theta} P F_g, \quad \bar{t} = 1 - i \frac{r_e \lambda d}{v_c \sin \theta} F_0 \quad (12.74)$$

12.4.3 原子層の積み重ねの場合

X 線が図 12.36 のように各原子層 j で透過方向と反射方向に繰り返し散乱されるとき、各層のすぐ上での透過波と反射波の振幅を E_{0j} と E_{gj} のように表わすとする。隣接する 2 つの層間での振幅にはつぎのようなダーウィンの定差方程式 (difference equation) とよばれる関係が成り立つ。

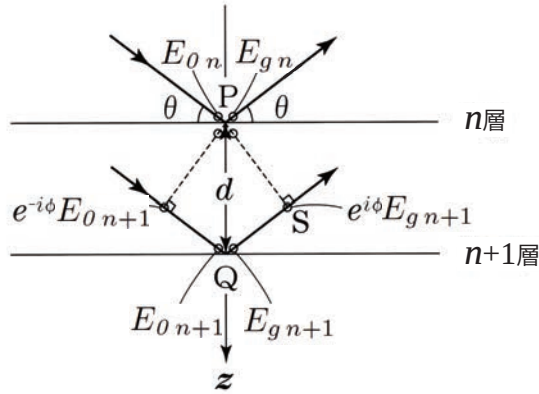


図 12.36 隣接する原子層間での透過波と反射波の振幅

$$E_{gn} = rE_{0n} + e^{i\phi}\bar{t}E_{gn+1} \quad (12.75)$$

$$e^{-i\phi}E_{0n+1} = tE_{0n} + e^{i\phi}\bar{r}E_{gn+1} \quad (12.76)$$

ここで、図において点 Q のすぐ上での反射波 E_{gn+1} は点 S まで平面波状に進むと、そこでの位相が点 P のすぐ下のところの位相と一致する。したがって、点 P のすぐ下での波には光路長 $\overline{QS} = d \sin \theta$ による位相因子 $e^{i\phi}$ ($\phi = 2\pi d \sin \theta / \lambda$) がつき、 $e^{i\phi}E_{gn+1}$ となる。その結果、(12.75) のように、 n 層のすぐ上では、反射波 E_{gn} は E_{0n} の反射 rE_{0n} に、この $e^{i\phi}E_{gn+1}$ の透過 $\bar{t}e^{i\phi}E_{gn+1}$ を加えたものになる。同様に n 層のすぐ下では、(12.76) が成り立つ。(12.75) と (12.76) を行列形式に書き換えると、

$$\begin{bmatrix} E_{0n} \\ E_{gn} \end{bmatrix} = \mathbf{A} \begin{bmatrix} E_{0n+1} \\ E_{gn+1} \end{bmatrix} \quad (12.77)$$

$$\mathbf{A} = \frac{1}{te^{i\phi}} \begin{bmatrix} 1 & -\bar{r}e^{i2\phi} \\ r & (t\bar{t} - r\bar{r})e^{i2\phi} \end{bmatrix} \quad (12.78)$$

結晶が N 枚の原子層からなる場合、結晶の上面での振幅と結晶の下面での振幅の関係は、結晶の下面では上向きの波はなく $E_{gN} = 0$ であることを考慮して

$$\begin{bmatrix} E_{00} \\ E_{g0} \end{bmatrix} = \mathbf{A}^N \begin{bmatrix} E_{0N} \\ 0 \end{bmatrix} \quad (12.79)$$

となる。 $\mathbf{A}^N$ は Carley-Hamilton の定理によりつぎのように表わすことができる。

$$\mathbf{A}^N = \frac{1}{\rho_+ - \rho_-} ((\rho_+^N - \rho_-^N)\mathbf{A} - \rho_+\rho_-(\rho_+^{N-1} - \rho_-^{N-1})\mathbf{E}) \quad (12.80)$$

ここで $\mathbf{E}$ は単位行列であり、 ρ_+ と ρ_- は $\mathbf{A}$ の固有値

$$\rho_{\pm} = \frac{1}{2t} \left\{ e^{-i\phi} + (t\bar{t} - r\bar{r})e^{i\phi} \pm \sqrt{(e^{-i\phi} + (t\bar{t} - r\bar{r})e^{i\phi})^2 - 4t\bar{t}} \right\} \quad (12.81)$$

である。(12.79)、(12.80) と (12.81) から結晶全体からの反射波の振幅は

$$\begin{aligned} R_N &= \frac{E_{g0}}{E_{00}} \\ &= \frac{(\rho_+^N - \rho_-^N)(e^{-i\phi}r/t)}{(\rho_+^N - \rho_-^N)(e^{-i\phi}/t) - \rho_+\rho_-(\rho_+^{N-1} - \rho_-^{N-1})} \end{aligned} \quad (12.82)$$

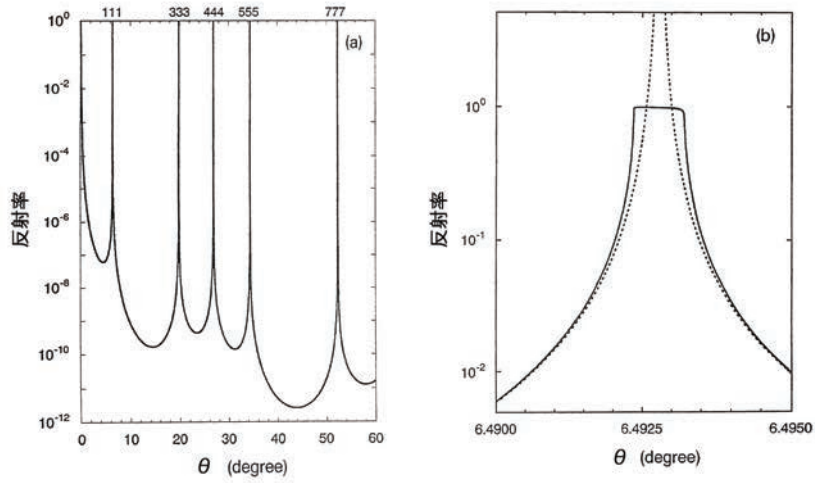


図 12.37 (a) 無限に厚い Si(111) 表面からの MoKα 線 (σ 偏光) の反射率 (b) 111 反射付近の拡大図 ⁴⁴⁾

ふつう結晶は十分に厚く、 $N = \infty$ と考えてよい。この場合、(12.82) は

$$R_{\infty} = \frac{e^{-i\phi} r/t}{e^{-i\phi}/t - \rho_{\pm}} \quad (12.83)$$

となる。新しいパラメーターとして

$$\eta = \frac{e^{-i2\phi} - (t\bar{t} - r\bar{r})}{2\bar{r}} \quad (12.84)$$

を用いると (12.83) は

$$R_{\infty} = \eta \pm \sqrt{\eta^2 - (r/\bar{r})e^{-i2\phi}} \quad (12.85)$$

と書き換えられる。± の符号は物理的条件から選ばれる。X 線の結晶表面からの反射率は $|R_{\infty}|^2$ として得られる。Si (111) 表面からの反射率の計算結果を図 12.37 に示す。ブラッグ条件が満たされるのは 2ϕ が 2π の倍数になるときである。図 12.37(b) に見られるようにブラッグ反射のところで動力的回折効果の特徴であるシルクハット型の回折強度曲線になる。これに対して運動学的回折では、反射波の振幅は結晶内の原子によって 1 回だけ散乱された波を位相を考慮し加え合わせて得られる。位相部分以外の因子はまとめて K とおくと、無限に厚い結晶に対して反射率は

$$|R_{kin\infty}|^2 = |K \sum_{n=0}^{\infty} e^{i2n\phi}|^2 = \left| \frac{K}{1 - e^{i2\phi}} \right|^2 \quad (12.86)$$

となる。これはブラッグ条件を満たすところで反射率が無限大に発散することを示しており、図 12.37(b) にも点線で描かれている。

一方、ここでのダーウィン流の動力的回折理論の取り扱いにおいて、視斜角がブラッグ角から大きくずれている場合を見ると、 $t\bar{t} \approx 1$ 、 $r\bar{r} \approx 0$ であるから (12.84) の η は

$$\eta = \frac{e^{-i2\phi} - 1}{2\bar{r}} \quad (12.87)$$

となり、(12.85) から

$$|R_{\infty}|^2 = \left| \frac{r}{1 - e^{i2\phi}} \right|^2 \quad (12.88)$$

と近似される．これを (12.86) と比較すると，運動学的理論に基づく式と同じ形をしている． $K = r$ とおけば，ブラッグ条件から大きくずれたときには，(12.86) を反射率の式として使うことができることになる．この結果はブラッグ条件からかなりずれたところで観測される CTR 散乱は運動学的理論により定量的に取り扱えることを示している．

ダーウィン流の動学的回折理論は，さらにブラッグケースとラウエケースの非対称反射，skew 反射，垂直入射多波回折，表面回折などへと展開されている^{45, 47)}．

参考文献

- 1) S. Kishino and K. Kohra: Jpn. J. Appl. Phys. **10** (1971) 551.
- 2) S. Kimura, J. Harada and T. Ishikawa: Acta Cryst. A **50** (1994) 337.
- 3) K. Akimoto and T. Emoto: J. Phys. Condens. Matter **22** (2010) 473001.
- 4) K. Kohra and T. Matsushita: Z. Naturforsch. A **27** (1972) 484.
- 5) A. Caticha and S. Caticha-Ellis: Phys. Rev. B **25** (1982) 971.
- 6) Yu. V. Shvyd'ko, E. Gerdau, J. Jäschke *et al.*: Phys. Rev. B **57** (1998) 4968.
- 7) 今井康彦 (高輝度光科学研究センター): 私信.
- 8) S. Kikuta, Y. Imai, T. Iizuka *et al.*: J. Synchrotron Rad. **5** (1998) 670.
- 9) T. Takahashi: J. Phys. Soc. Jpn. **65** (1996) Suppl. A271.
- 10) T. Joko and A. Fukuhara: J. Phys. Soc. Japan **22** (1967) 597.
- 11) A. M. Afanas'ev and V.G. Kohn: Acta Cryst. A **33** (1977) 178.
- 12) K. Okitsu, Y. Imai, Y. Ueji and Y. Yoda: Acta Cryst. A **59** (2003) 311.
- 13) K. Okitsu: SPring-8 Research Frontiers 2004, p.142.
- 14) K. Okitsu: Acta Cryst. A **59** (2003) 235.
- 15) S. L. Chang: Acta Cryst. A **38** (1982) 516.
- 16) K. Kambe: J. Phys. Soc. Japan **12** (1957) 13.
- 17) E. Weckert and K. Hümmer: Acta Cryst. A **53** (1997) 108.
- 18) 深町共栄, 根岸利一郎, 川村隆明: Rigaku-Dennki Journal **31**, No.1 (2000) 4.
- 19) R. Negishi, M. Yoshizawa, S. Zhou *et al.*: Jpn. J. Appl. Phys. **40** (2001) L884.
- 20) R. Negishi, T. Fukamachi, M. Yoshizawa *et al.*: J. Phys. Soc. Japan **77** (2008) 023709.
- 21) T. Fukamachi and T. Kawamura: Acta Cryst. A **49** (1993) 384.
- 22) W. Kossel, V. Loeck and H. Voges: Z. Phys. **94** (1935) 139.
- 23) M. Umeno: phys. stat. sol. (a) **11** (1972) 501.
- 24) P. Penning and D. Polder: Philips Res. Report **16** (1961) 419.
- 25) N. Kato: Acta Cryst. **13** (1960) 349.
- 26) N. Kato: Acta Cryst. A **25** (1969) 119.
- 27) C. Malgrange: "Textbook of International Summer School on X-Ray Dynamical Theory and Topography", August 1975, Limoges France.
- 28) H. Yan, O. Kalencil and I.C. Noyan: J. Appl. Cryst. **40** (2007) 322.
- 29) J. Gronkowski and C. Malgrange: Acta Cryst. A **40** (1984) 507.
- 30) 深町共栄, 川村隆明: 日本結晶学会誌 **54** (2012) 37.
- 31) T. Fukamachi, S. Jongsukswat, Y. Kanematsu *et al.*: J. Phys. Soc. Japan **80** (2011) 083002.
- 32) K. Sawada, S. Murakami and N. Nagaosa: Phys. Rev. Lett. **96** (2006) 154802.
- 33) 澤田 桂: 放射光 **20** (2007) 367.

- 34) Y. Kohmura, K. Sawada and T. Ishikawa: Phys. Rev. Lett. **104** (2010) 244801.
- 35) 香村芳樹, 澤田 桂, 石川哲也: 放射光 **24** (2011) 152.
- 36) S. Takagi: Acta Cryst. **15** (1962) 1311.
- 37) S. Takagi: J. Phys. Soc. Jpn. **26** (1969) 1239.
- 38) D. Taupin: Bull. Soc. Fr. Mineral. Crystallogr. **87** (1964) 469.
- 39) 高木佐知夫: 日本結晶学会誌 **13** (1971) 248.
- 40) 沖津康平: X線分析の進歩 **36** 集 (2005) 95.
- 41) 沖津康平: 物性研究 **53-4** (1990) 437.
- 42) K. Okitsu, S. Iida, Y. Sugita *et al.*: Jpn. J. Appl. Phys. **31** (1992) 3779.
- 43) T. Uragami: J. Phys. Soc. Japan **27** (1969) 147.
- 44) C. G. Darwin: Phil. Mag. **27** (1914) 315, 675.
- 45) W. Yashiro and T. Takahashi: Acta Cryst. A **56** (2000) 163.
- 46) S. Nakatani and T. Takahashi: Surf. Sci. **311** (1994) 433.
- 47) T. Takahashi and S. Nakatani: Surf. Sci. **326** (1995) 347.

第 13 章

X線回折・散乱法による構造解析

X線回折・散乱法での利用分野は物質科学から生命科学まで多岐にわたるが、構造解析は中心的な課題である¹⁻³⁾。構造解析は原子レベルの構造変化を解析するが、構造評価は原子レベルより広い領域の構造変化を解析するもので、第 14 章で述べる。

13.1 結晶構造解析

運動学的理論は 1 次のボルン近似理論に対応しており、物質中で入射波は 1 回だけ散乱されると仮定する。この場合、入射波が散乱のために弱まるということは考えない。物質全体からの散乱波の振幅は物質中の各部からの 1 回散乱された波を位相差を考慮して加え合わせたものになる。この理論は結晶が理想的に不完全で、いわゆるモザイク結晶の場合に成り立ち、現実の結晶で適用できるものが多い。結晶からの積分回折強度が $|F(\mathbf{g})|^2$ に比例するのが特徴であり、結晶構造解析の基礎を与える。

なお、構造解析は静的なものばかりでなく動的な構造変化の追跡も行なわれている。これに関しては、第 17 章で述べる。

13.1.1 結晶解析の手順

結晶構造解析は無機物質から分子量が数万の巨大な生体高分子の結晶に至るまで行なわれているが、ここでその手順について説明する。図 13.1 の結晶構造解析の流れに示すように、試料単結晶の準備から始まる。無機物質の場合は良質の単結晶を用意する。単結晶からの回折図形とその回折スポットの回折強度を観測する。

つぎの解析は 2 段階に分けられる。まず、結晶系を仮定して回折図形における各回折スポットの指数づけをする。それがうまくゆけば、それをもとにして結晶系から単位格子の形が分かり、回折線の位置と指数から単位格子の大きさ、格子定数を求める。試料の化学組成、密度なども参考にして、単位格子あたりの原子数を求める。さらに消滅則、対称性などのデータから空間群を決める。続いて、下記の各種の位相決定法により位相を決め、すべての回折斑点の回折強度からフーリエ合成によって電子密度分布 $\rho(r)$ を計算すれば、結晶構造（原子配置など）が求められる。

得られた近似構造を最小 2 乗法と差フーリエ合成を用いて精密化し、最終的な構造が得られる。

以下に回折装置、位相決定、フーリエ合成と結晶構造の精密化について述べる。なお、フーリエ合成については、基礎編 4.5.2 で解説しているので、その要点を記す。

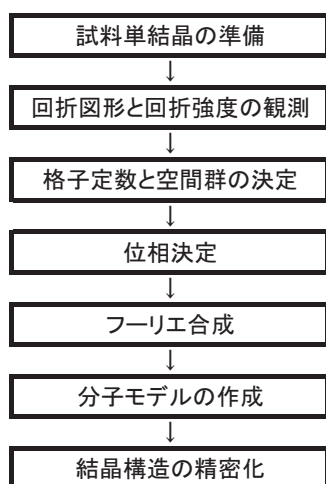


図 13.1 結晶解析の手順

13.1.2 回折装置

ラボX線あるいは放射光により、回折装置としてワイセンベルグ・カメラ、回転結晶カメラ、プリセクション・カメラや4軸型単結晶回折計などが用いられる（基礎編 6.1.2～6.1.5 参照）。カメラでは最近、写真フィルムの代わりに、湾曲したイメージングプレートが使われている。4軸型単結晶回折計では平板状のイメージングプレートが、例えば図 9.22 の読み取り機と組み合わせて利用されている。さらにCCD検出器や各種の2次元検出器も使われている。

高分子になると回折スポットの数が多くなるので、フィルム上で重ならないようにするため、結晶の振動の範囲を狭くする。この振動写真はスクリーンなしのワイセンベルグ・カメラや、図 6.10 のカメラを横に倒した形の回転結晶カメラで撮影される。いずれも水平の回転軸に特定の結晶軸を一致させ、マウントされた結晶試料に回転振動を与え、回折像を高次反射までとれる同心円筒フィルムに記録する。結晶からフィルムカセットまでの距離は大きくする。

単結晶のサイズはラボX線では、封入管の場合 0.4～0.5 mm ぐらい、回転陽極型の場合 0.2～0.3 mm ぐらいが用いられる。放射光では、ふつう 50～100 μm ぐらいが用いられるが、測定時間は大幅に短縮される。回折スポットの数は複雑な構造の結晶で数千個にもなり、タンパク質結晶では数万個から数百万個に及ぶ。

13.1.3 位相決定

回折強度は、例えば2次元検出器の計数値から求まるが、それにローレンツ因子、温度因子などによる補正をほどこせば $|F(\mathbf{g})|^2$ ，したがって $|F(\mathbf{g})|$ が得られる。しかし、位相 $\phi(\mathbf{g})$ は直接には求められないので、下記の方法で決めて、 $\rho(\mathbf{r})$ を計算する。 $F(\mathbf{g})$ の値は、高次の $\mathbf{g}$ で回折強度が弱くなるのに対応して小さくなるので、実際は有限個の $F(\mathbf{g})$ を用いることになる。

結晶構造解析における最大の課題は $F(\mathbf{g})$ の位相（角） $\phi(\mathbf{g})$ の決定であり、それにはつぎのような各種の手法がある²⁻⁴⁾。

(1) パターソン関数法

上述のように、散乱振幅 $F(\mathbf{K})$ が得られれば、そのフーリエ変換により散乱体の原子的構造 $\rho(\mathbf{r})$ が決められる。しかし実験的に直接観察されるのは強度に比例する $|F(\mathbf{K})|$ である。この $|F(\mathbf{K})|$ をフーリエ変換して得られるのがパターソン関数 (Patterson function)

$$P(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int |A(\mathbf{K})|^2 e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{K} \quad (13.1)$$

であり (基礎編 4.5.4 参照)、それは $\rho(\mathbf{r})$ の自己相関関数、すなわち

$$P(\mathbf{r}) = \int_{\text{unit cell}} \rho(\mathbf{r}') \rho(\mathbf{r} + \mathbf{r}') d\mathbf{r}' \quad (13.2)$$

としても表わされる。これからパターソン関数 $P(\mathbf{r})$ は、 $\mathbf{r}$ が i 原子と j 原子との原子間ベクトル $\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ に一致する位置で原子番号の積 $Z_i Z_j$ にほぼ比例するピークをもつことを示している。したがってパターソン関数は位相決定の有力な手がかりになる。特に少数の重原子が含まれる場合にはそれが関わるピークが際立ち、有効である。

パターソン関数 $P(\mathbf{r})$ は (13.1) で $\mathbf{K}$ に関する積分の形で表わされているが、 $F(\mathbf{K})$ のフーリエ合成の場合と同じように、逆格子点 $\mathbf{g}$ についての和の形のフーリエ級数でも表わされる。

$$P(\mathbf{r}) = \frac{1}{v_c} \sum_{\mathbf{g}=-\infty}^{\infty} |F(\mathbf{g})|^2 e^{i\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}} \quad (13.3)$$

なぜならば、(4.76) に (4.61) を代入し、(4.65) のデルタ関数の関係式を用いると

$$\begin{aligned} P(\mathbf{r}) &= \frac{1}{v_c^2} \int_{\text{unit cell}} \sum_{\mathbf{g}'} F(\mathbf{g}') e^{i\mathbf{g}' \cdot \mathbf{r}'} \sum_{\mathbf{g}} F(\mathbf{g}) e^{i\mathbf{g} \cdot (\mathbf{r}' + \mathbf{r})} d\mathbf{r}' \\ &= \frac{1}{v_c^2} \sum_{\mathbf{g}'} \sum_{\mathbf{g}} F(\mathbf{g}') F(\mathbf{g}) e^{i\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}} \int_{\text{unit cell}} e^{i(\mathbf{g}' + \mathbf{g}) \cdot \mathbf{r}'} d\mathbf{r}' \\ &= \frac{1}{v_c} \sum_{\mathbf{g}'} \sum_{\mathbf{g}} F(\mathbf{g}') F(\mathbf{g}) e^{i\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}} \delta(\mathbf{g}' + \mathbf{g}) \\ &= \frac{1}{v_c} \sum_{\mathbf{g}} F(\mathbf{g}) F(-\mathbf{g}) e^{i\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}} \end{aligned} \quad (13.4)$$

となり、吸収を無視した場合 $F(\mathbf{g})^* = F(-\mathbf{g})$ の関係から (13.3) が得られる。さらに

$$P(\mathbf{r}) = \frac{1}{v_c} \sum_{\mathbf{g}} |F(\mathbf{g})|^2 \cos(\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}) \quad (13.5)$$

とも表わされる。このようにパターソン関数は $|F(\mathbf{g})|^2$ を用いたフーリエ合成により得られる。

(2) 直接法 (direct method)

直接法は構造を仮定せずに数学的・統計的に位相を決定する方法で、いくつかの $F(\mathbf{g})$ の位相の関係式を利用する。それによりいくつかの位相既知の $F(\mathbf{g})$ の組から、位相未知の $F(\mathbf{g})$ の位相を推定する。

簡単のために単位格子中に1つの原子が含まれる結晶を考え、その原子の原子散乱因子を f とすると、逆格子点 $\mathbf{g}_1, \mathbf{g}_2$ と $\mathbf{g}_1 + \mathbf{g}_2$ の結晶構造因子は

$$F(\mathbf{g}_1) = f e^{i\mathbf{g}_1 \cdot \mathbf{r}} \quad , \quad F(\mathbf{g}_2) = f e^{i\mathbf{g}_2 \cdot \mathbf{r}} \quad , \quad F(\mathbf{g}_1 + \mathbf{g}_2) = f e^{i(\mathbf{g}_1 + \mathbf{g}_2) \cdot \mathbf{r}} \quad (13.6)$$

である。それぞれの位相は

$$\phi(\mathbf{g}_1) = \mathbf{g}_1 \cdot \mathbf{r} \quad , \quad \phi(\mathbf{g}_2) = \mathbf{g}_2 \cdot \mathbf{r} \quad , \quad \phi(\mathbf{g}_1 + \mathbf{g}_2) = (\mathbf{g}_1 + \mathbf{g}_2) \cdot \mathbf{r} = \phi(\mathbf{g}_1) + \phi(\mathbf{g}_2) \quad (13.7)$$

となり, $\mathbf{g}_1 + \mathbf{g}_2$ の回折の位相は $\mathbf{g}_1$ と $\mathbf{g}_2$ での位相の和である. 位相 $\phi(\mathbf{g})$ は単位格子の原点の選び方で変わるが, このように位相の間の関係が原点の選び方に関わらず決まる. このような関係は**構造不変** (structure invariant) **な関係**とよばれる.

(セイヤーの関係式)

上述の例をもっと一般化して単位格子中に J 個の原子があり, それらの原子はすべて同種であるとする. 結晶構造因子は

$$F(\mathbf{g}) = f(\mathbf{g}) \sum_j e^{-i\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}_j} \quad (13.8)$$

となる. 電子密度分布 $\rho(\mathbf{r})$ は各原子の位置 $\mathbf{r}_j$ を中心とした球対称分布からなるとする. いま, 結晶中のすべての位置で電子密度を2乗した $\rho^2(\mathbf{r})$ の電子密度分布をもつ構造を仮に考える. この場合も同じ位置に球対称分布の原子があるが, 分布の形は鋭くなっている. その原子散乱因子を g とすると, 結晶構造因子は

$$G(\mathbf{g}) = g(\mathbf{g}) \sum_j e^{-i\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}_j} = \frac{g(\mathbf{g})}{f(\mathbf{g})} F(\mathbf{g}) \quad (13.9)$$

と表わされる. g と f は正の実数であるから $G(\mathbf{g})$ と $F(\mathbf{g})$ は同じ位相をもつ.

一方,

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{v_c} \sum_{\mathbf{g}} F(\mathbf{g}) e^{i\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}} \quad (13.10)$$

から

$$\begin{aligned} \rho^2(\mathbf{r}) &= \frac{1}{v_c} \sum_{\mathbf{h}'} \left[\frac{1}{v_c} \sum_{\mathbf{h}} F(\mathbf{h}) F(\mathbf{h}') e^{i(\mathbf{h} + \mathbf{h}') \cdot \mathbf{r}} \right] \\ &= \frac{1}{v_c} \sum_{\mathbf{g}} \left[\frac{1}{v_c} \sum_{\mathbf{h}} F(\mathbf{h}) F(\mathbf{g} - \mathbf{h}) \right] e^{i\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}} \end{aligned} \quad (13.11)$$

である. ここで $\mathbf{h} + \mathbf{h}' = \mathbf{g}$ と置いている. したがって結晶構造因子 $G(\mathbf{g})$ は

$$G(\mathbf{g}) = \frac{1}{v_c} \sum_{\mathbf{h}} F(\mathbf{h}) F(\mathbf{g} - \mathbf{h}) \quad (13.12)$$

となる. (13.9) と (13.12) を比較すれば

$$F(\mathbf{g}) = \frac{f(\mathbf{g})}{g(\mathbf{g})v_c} \sum_{\mathbf{h}} F(\mathbf{h}) F(\mathbf{g} - \mathbf{h}) \quad (13.13)$$

が得られる. これが**セイヤーの関係式** (D. Sayer, 1952 年)⁵⁾ であり, 結晶構造因子の間に関連があることを示している. (13.13) の右辺の積のうち際立って大きい項があれば,

$$F(\mathbf{g}) = \frac{f(\mathbf{g})}{g(\mathbf{g})v_c} F(\mathbf{h}) F(\mathbf{g} - \mathbf{h}) \quad (13.14)$$

となり, 位相の間に

$$\phi(\mathbf{g}) \cong \phi(\mathbf{h}) + \phi(\mathbf{g} - \mathbf{h}) \quad (13.15)$$

の関係がある. これは $\mathbf{h} = \mathbf{g}_1$, $\mathbf{h} - \mathbf{h} = \mathbf{g}_2$ とすれば (13.7) と同じである. したがって逆格子ベクトル $\mathbf{g}_1$ と $\mathbf{g}_2$ の位置で $|F|$ の値が目立って大きい場合には, それらのベクトルの和 $\mathbf{g}_1 + \mathbf{g}_2$ の位置での位相がおおよそ決まることになる. 対称中心をもつ構造の場合には F は実数であるから, ϕ は 0 あるいは π である. そこで位相のかわりに符号 S を用いると

$$S(\mathbf{g}) \cong S(\mathbf{h}) \cdot S(\mathbf{g} - \mathbf{h}) \quad (13.16)$$

となる。

(tangent 関係式)

$|F(\mathbf{g})|$ は電子雲の広がりや熱振動によって散乱角とともに急激に減少するので、位相の関係を明瞭に表わすために電子雲のない点原子が静止している状態を仮定し、その規格化された構造因子 $E(\mathbf{g})$ が $F(\mathbf{g})$ の代りに用いられる。その位相は $F(\mathbf{g})$ のそれと同じである。これを用い、カールとハウプトマン (J. Karle and H. Hauptman, 1956 年)⁶⁾ はつぎのような **tangent 関係式** とよばれる式を導いた。

$$\tan \phi(\mathbf{g}) = \frac{\sum_{\mathbf{h}} |E(\mathbf{h})E(\mathbf{g} - \mathbf{h})| \sin \{\phi(\mathbf{h}) + \phi(\mathbf{g} - \mathbf{h})\}}{\sum_{\mathbf{h}} |E(\mathbf{h})E(\mathbf{g} - \mathbf{h})| \cos \{\phi(\mathbf{h}) + \phi(\mathbf{g} - \mathbf{h})\}} \quad (13.17)$$

このような関係式を用いて強い回折の位相から順次いもづる式に回折の位相が決められる。

直接法は原子数が 100 を超える分子に対しては適用できない。マルタン (MULTAN, Multiple Tangent Formula Method) とよばれるコンピューター・プログラムを発展させたプログラムが使われており、中程度に複雑な結晶では、これにより自動解析ができることが多い。単位格子中の原子数が非常に多く、高分解能のデータが得られにくい生体高分子結晶への適用は難しい。

(3) 単一同型置換法 (SIR 法)/多重同型置換法 (MIR 法)

タンパク質をはじめとする高分子の結晶に用いられる方法である。もとの結晶 (**ネイティブ結晶**, native crystal) の構造を変えずに特定の位置の重原子 (白金, 金, 水銀, セレンなど) を入れた同型の結晶 (重原子同型置換結晶, **重原子誘導体結晶** (derivative crystal)) を作成する。それには、タンパク質結晶を重原子試薬の溶液に浸漬して、重原子をタンパク質分子の特定部位に結合させる。もとの結晶と同型結晶の回折データを収集する。つぎに同型結晶中の重原子の座標をパターンソン法により決める。もとの結晶の結晶構造因子を $\mathbf{F}_P$ 、同型結晶の結晶構造因子を $\mathbf{F}_{PH}$ 、そのうち重原子の寄与を $\mathbf{F}_H$ とすると

$$\mathbf{F}_{PH} = \mathbf{F}_P + \mathbf{F}_H \quad (13.18)$$

すなわち

$$\mathbf{F}_P = \mathbf{F}_{PH} - \mathbf{F}_H \quad (13.19)$$

の関係がある。これをベクトルとして表わすと、図 13.2(a) の複素平面 (r, i) 上で表示できる。結晶構造因子の振幅 $|\mathbf{F}_P|$ と $|\mathbf{F}_{PH}|$ は測定から得られる。 $|\mathbf{F}_H|$ は重原子の位置座標が決まれば、その振幅と位相が計算により分かる。

図 13.2(b) に示すような複素平面上の作図により $\mathbf{F}_P$ の位相角 ϕ が求まる。つまり、まず原点を中心とする半径 $|\mathbf{F}_P|$ の円を描く。つぎに (13.19) の関係があるので、原点からベクトル $-\mathbf{F}_H$ を書き、その先端を中心として半径 $|\mathbf{F}_{PH}|$ の円を描くと、ベクトル $\mathbf{F}_P$ の先端はこの円周上のいずれかに位置していることになる。最初に描いた円と一般に 2 つの交点 A, B をもつ。この 2 つの交点のうち 1 つが求める位相角 ϕ を与える。1 つの同型結晶を用いてここまで位相角を絞り込む方法は**単一同型置換法** (single isomorphous replacement method, **SIR 法**) とよばれる。さらにもうひとつの同型結晶で同様の手続きをすれば 1 点に決まり、 $\mathbf{F}_P$ の位相角 ϕ が求まる。このように少なくとも 2 種類の同型結晶を用いて位相決定を行なう方法が**多重同型置換法** (multiple isomorphous replacement method, **MIR 法**) である。

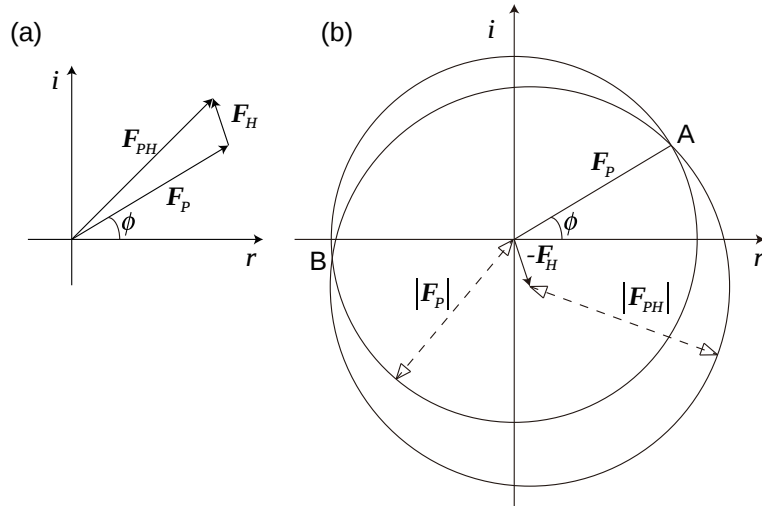


図 13.2 単一同型置換法 (SIR 法) の作図 重原子誘導体結晶をもう 1 つ用いれば, 多重同型置換法 (MIR 法) になる。

(4) 単一波長異常分散法 (SAD 法)

結晶中に異常分散効果を示す原子が含まれているとき, その結晶の構造因子 $F_P(g)$ は非異常分散原子からの寄与 $F_N(g)$ と異常分散原子からの寄与 $F_A(g)$ からなる。すなわち,

$$F_P(g) = F_N(g) + F_A(g) \quad (13.20)$$

ごく小さい異常分散効果を検出するために指数 g と $\bar{g}$ の反射の組であるパイフット対の反射が用いられる。その結晶構造因子に対しても (13.20) と同じような形に表わされる。

$$F_P(\bar{g}) = F_N(\bar{g}) + F_A(\bar{g}) \quad (13.21)$$

異常分散効果がないか, あるかに対応して, $F_N(g) = F_N^*(\bar{g})$, $F_A(g) \neq F_A^*(\bar{g})$ であるので, (13.20) と (13.21) から

$$F_P(g) - F_P^*(\bar{g}) = F_A(g) - F_A^*(\bar{g}) \quad (13.22)$$

が成り立つ。いま

$$F_A(g) - F_A^*(\bar{g}) = -\Delta \quad (13.23)$$

とおけば

$$F_P(g) = F_P^*(\bar{g}) - \Delta \quad (13.24)$$

となる。結晶構造因子 $F_P(g)$ の位相角は単一同型置換法と同じ手法で求めることができる。 $|F_P(g)|$ と $|F_P^*(\bar{g})| \equiv |F_P(\bar{g})|$ は測定から得られる。また異常分散原子の位置座標が分かれば, Δ が計算できる。そこで図 13.3 のように, 複素平面上で原点を中心とする半径 $|F_P(g)|$ の円を描く。つぎに原点からベクトル $-\Delta$ を書き, その先端を中心として半径 $|F_P(\bar{g})|$ の円を描く。これら 2 つの円の交点からベクトル F_P の向きが 2 つに絞られる。位相改良法との組み合わせにより正しい位相が得られる。

このように, 1 波長でパイフット対の回折強度を測定し, その強度差から位相を決定する方法を**単一波長異常分散法** (single wavelength anomalous dispersion method, **SAD 法**) とよぶ。MAD 法の利用が先行したが, MAD 法が 2 波長以上のデータで解析されるのに対して, SAD 法は 1 波長のデータでよいために利用が増している。

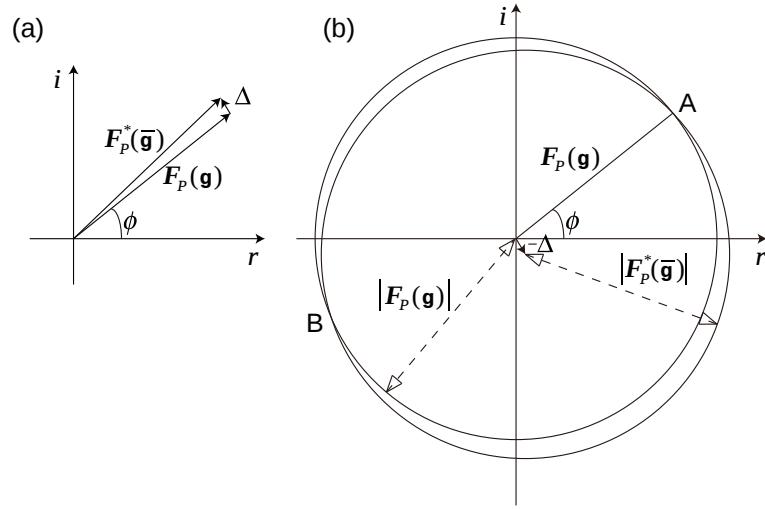


図 13.3 単一波長異常分散法 (SAD 法) の作図 ピーク、エッジ、リモートの 3 種の波長を選択すれば、多波長異常分散法 (MAD 法) になる。

(5) 多波長異常分散法 (MAD 法)

結晶中に重原子が含まれている場合に、その原子の異常分散効果が利用される。吸収端近傍の異なった波長のところで、重原子は異なった散乱能をもつ。したがって異常分散効果は重原子同型置換結晶と同等の働きをするので、重原子同型置換法 (MIR 法) と同じ原理で解析が行なわれる。放射光は連続スペクトルをもつので、波長の選択ができて効果的に利用されている。ただし重原子同型置換法における水銀、白金などの重原子は $f'' \sim 80$ であるのに比べて、異常分散は $\Delta f'' \sim 4$ (K 吸収端), ~ 10 (L 吸収端), $\Delta f' \sim 10$ と非常に小さいので、精密な光学系によって小さな強度差を高精度で測定する必要がある。

重原子同型置換法のように重原子同型置換結晶を作成せずに、1 個の結晶に対して、任意の波長を選択できる放射光を用いて特定原子の異常分散効果によって位相決定を行なう方法が多波長異常分散法 (multiple wavelength anomalous dispersion method, **MAD 法**) である。

実際に放射光を利用した測定では、少なくとも 3 つの波長を用いてそれぞれの点での回折強度の差から位相が決定される。3 つの波長は、異常分散原子の吸収端で f'' が最大になる付近 (peak), f' が負で最大になる部分 (edge) と吸収端から短波長側あるいは長波長側に十分に離れた点 (remote) が選ばれる。

(少数の同種原子だけが異常分散を起こす場合)

結晶中の大部分の原子 (N で示す) は異常分散を起こさず、少数の同種原子 (A で示す) だけが異常分散を起こす場合について考える。この結晶の結晶構造因子 $F_P(g)$ は、異常分散に関与しない原子からの結晶構造因子 $F_N(g)$ と異常分散原子からの結晶構造因子 $F_A(g)$ によって構成される。

$$F_P(g) = F_N(g) + F_A(g) \quad (13.25)$$

$F_A(g)$ は原子散乱因子 $f^o + f' + if''$ の正常項 f^o による $F_A^n(g)$ と分散項 $f' + if''$ による $F_A^a(g)$ からなる。それらをつぎのように表わす。

$$F_A(g) = F_A^n(g) + F_A^a(g) \quad (13.26)$$

$$F_A^n(g) = f^o \sum_j e^{ig \cdot r_j} = |F_A^n(g)| e^{i\phi_A} \quad (13.27)$$

$$F_A^a(g) = (f' + if'') \sum_j e^{ig \cdot r_j} = \frac{f' + if''}{f^o} F_A^n(g) \quad (13.28)$$

また (13.25) の $F_P(\mathbf{g})$ で波長に依存しない結晶構造因子をまとめて、つぎのように表わす.

$$\mathbf{F}_T(\mathbf{g}) = \mathbf{F}_N(\mathbf{g}) + \mathbf{F}_A^n(\mathbf{g}) = |\mathbf{F}_T(\mathbf{g})| e^{i\phi_T} \quad (13.29)$$

結局, (13.25) は

$$\mathbf{F}_P(\mathbf{g}) = \mathbf{F}_T(\mathbf{g}) + \mathbf{F}_A^a(\mathbf{g}) \quad (13.30)$$

となり, バイフット対の $|\mathbf{F}_P(\pm\mathbf{g})|^2$ は (13.28), (13.30) を用いて

$$|\mathbf{F}_P(\pm\mathbf{g})|^2 = |\mathbf{F}_T(\pm\mathbf{g}) + \mathbf{F}_A^a(\pm\mathbf{g})|^2 \quad (13.31)$$

$$\begin{aligned} &= |\mathbf{F}_T(\mathbf{g})|^2 + \frac{f'^2 + f''^2}{f_o^2} |\mathbf{F}_A^n(\mathbf{g})|^2 \\ &\quad + |\mathbf{F}_T(\mathbf{g})| |\mathbf{F}_A^n(\mathbf{g})| \left\{ \frac{2f'}{f_o} \cos(\phi_T - \phi_A) \pm \frac{2f''}{f_o} \sin(\phi_T - \phi_A) \right\} \end{aligned} \quad (13.32)$$

が得られる. この式で未知の量は $|\mathbf{F}_T(\mathbf{g})|, |\mathbf{F}_A^n(\mathbf{g})|$ と $\phi_T - \phi_A$ であるが, 2つの波長でバイフット対の測定をすれば, それらを求めることができる. つぎに $|\mathbf{F}_A^n(\mathbf{g})|$ を係数とするパターソン図から異常分散原子の位置が分かり, ϕ_A が求められる. したがって ϕ_T が求まり, $|\mathbf{F}_T(\mathbf{g})|$ といっしょに用いて構造が計算される.

13.1.4 フーリエ合成

結晶の単位格子内の電子密度分布 $\rho_{\text{cell}}(\mathbf{r})$ をフーリエ変換することにより結晶構造因子 $F(\mathbf{K})$ が

$$F(\mathbf{K}) = \int \rho_{\text{cell}}(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad (13.33)$$

のように得られる. この $F(\mathbf{K})$ をフーリエ逆変換することにより $\rho_{\text{cell}}(\mathbf{r})$ が

$$\rho_{\text{cell}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int F(\mathbf{K}) e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{K} \quad (13.34)$$

のように求まる. 結晶の電子密度分布 $\rho_{\text{crystal}}(\mathbf{r})$ が3次元の周期性をもつので, $\rho_{\text{crystal}}(\mathbf{r})$ は $\mathbf{K}$ に関する積分の形ではなく, つぎのような逆格子点 $\mathbf{g}$ についての和の形のフーリエ級数で表わされる.

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{v_c} \sum_{\mathbf{g}} F(\mathbf{g}) e^{i\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}} \quad (13.35)$$

(13.35) から $\rho_{\text{crystal}}(\mathbf{r})$ あるいは $\rho_{\text{cell}}(\mathbf{r})$ を求める手続きは**フーリエ合成** (Fourier synthesis) とよばれる. $F(\mathbf{g})$ は一般に複素数であるので, 複素空間での位相を $\phi(\mathbf{g})$ とすると

$$F(\mathbf{g}) = |F(\mathbf{g})| e^{i\phi(\mathbf{g})} \quad (13.36)$$

のように表わされる. 回折実験から $|F(\mathbf{g})|$ が得られるので, 各種の方法により $\phi(\mathbf{g})$ が求められれば, フーリエ合成の計算から電子密度分布の極大の位置と大きさが求まり, 単位格子内の原子の座標と原子番号が分かる.

13.1.5 結晶構造の精密化

近似構造が決まると, 最小2乗法と差分合成 (13.3.1 参照) により結晶構造の精密化を行なう⁷⁾. 最小2乗法は, 測定値と計算値との偏差平方和を最小にするように理論モデルのパラメーターを推定する方法

である。いまの場合、得られた近似構造の原子配置がどれくらい正確に決められているかは、 $F(g)$ の測定値と計算値をそれぞれ F_{obs} と F_{cal} とすると、 **R 因子** (reliability factor)

$$R_F = \frac{\sum_g ||F_{\text{obs}}| - |F_{\text{cal}}||}{\sum_g |F_{\text{obs}}|} \quad (13.37)$$

を用いて判定される。原子の座標に修正を加え、また、はじめに等方性温度因子を用いていたのを、異方性温度因子に変換して、 R 因子の値が小さくなるようにする。この過程を繰り返して正しい構造に近づける。

13.1.6 タンパク質結晶の解析

ヒトのゲノム（全遺伝情報）の解読が完了したあと、ポストゲノム研究ではタンパク質の立体構造と機能の解明が主要な役割を担っており、タンパク質結晶のX線構造解析が中心的な方法である。これにより生命現象の解明や医薬品の開発に役立つ。なお、タンパク質の構造解析には、NMR（核磁気共鳴法）や電子顕微鏡も用いられる。

タンパク質の構造はタンパク質構造データバンク (Protein Data Bank, PDB) に登録される。これはタンパク質と核酸の3次元構造の構造座標を蓄積している国際的なデータベースであって、大阪大学蛋白質研究所に支所がある。

（タンパク質の構造の階層性）

タンパク質分子は20種類のアミノ酸がペプチド結合によってつながった長い直鎖状の高分子である。この1本のポリペプチド鎖におけるアミノ酸の配列は遺伝子の情報に基づいて定まるもので、タンパク質の**1次構造**とよばれる。この1次構造は生理的環境条件下で特定の立体構造をもつことが多い。

主鎖のある領域がくり返し規則性をもつ α ヘリックス、 β シートなどの立体構造をつくる。これは**2次構造**とよばれる。 α ヘリックスは主鎖がらせん状になる構造で、 β シートは主鎖が平行に隣合う形でシート状になる構造である。

さらに2次構造は折りたたまれて**3次構造**が形成される。これはくり返し規則性をもたない。1本の主鎖が折りたたまれてできた立体構造が、そのタンパク質の固有な機能を発現する。ランダムにほどけている鎖が、生理的条件が満たされれば、生理活性をもつ立体構造へ移っていく**折りたたみ過程** (folding) の解明は重要である。

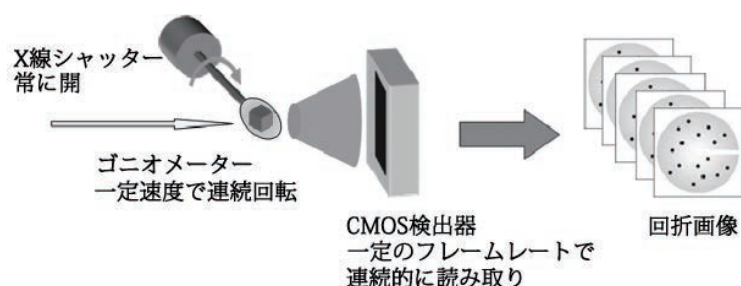
ある種のタンパク質では、3次構造をとった複数本の主鎖が集合して大きなタンパク質複合体を形成して高タンパク質結晶度な機能を発揮する。複合体を構成する各タンパク質はサブユニットという。このような構造は**4次構造**とよばれる。

図 13.1 の結晶構造解析の流れに沿って、タンパク質結晶の場合の特徴的なことを挙げる。

（1）試料結晶の調整

最初の試料結晶の調整については、タンパク質結晶の場合、タンパク質の大量生産と結晶化である。タンパク質の大量生産は、遺伝子工学の技術により大量発現系が確立し、目的とするタンパク質をつくる遺伝子を大腸菌などに組み込んでできるようになったが、結晶化は特に手間のかかる作業である。

タンパク質結晶は多量の溶媒を含んでいるので、空気中ではその溶媒が蒸発し、壊れてしまう。そこで結晶をキャピラリーに封管する。タンパク質結晶は長時間X線にさらされ、X線を吸収すると、ラジカル（反応性電子）やオージェ電子が生じ、放射線損傷を受ける。それを低減するために、結晶を液体窒素で急

図 13.4 CMOS 検出器を用いた連続回転法の模式図⁸⁾

速に凍結させ、窒素気流で 100 K 程度に保って測定する。

(2) 回折強度の測定

タンパク質結晶の回折データの取得には、以前は 4 軸 X 線回折計が利用されていたが、1 点 1 点測定するため時間が長くなるので、CCD 検出器などの 2 次元検出器を用いる振動法に変わっている。シャッターを開閉して、結晶からの回折強度分布を 1° 程度の角度幅で測定し、少しずつ角をずらす。これに対して図 13.4 のように、高速な CMOS 検出器を用いると、シャッターを開けたまま結晶を連続的に回転させ、一定の時間間隔で回折画像を読み取る。その際、結晶の回折幅より小さな角度で回折画像を測定する。

PF には、巨大分子用ワイセンベルグカメラがあり、これにイメージングプレートが組み合わさっている⁹⁾。

文科省委託事業として SPring-8 の高輝度特性と PF の低エネルギー利用という特徴を生かして、最高性能で相補的なタンパク質構造解析用の放射光ビームラインが 2010 年に完成した^{10, 11)}。高難度の膜タンパク質やタンパク質複合体などの解析が可能になり、生命現象や疾病に関わるタンパク質の構造解析に貢献している。

SPring-8 での構造解析では結晶の大きさは $50\ \mu\text{m}$ 程度が一般的であるが、BL32XU では、 $1\ \mu\text{m}$ サイズの超高輝度微小ビームにより $10\ \mu\text{m}$ サイズ以下のタンパク質超微小結晶の構造回折ができる。これにはスロープエラーや表面粗さを最小にする EME 加工による K-B ミラーをビームの集光に用いて、ビームサイズ $1 \times 1\ \mu\text{m}^2$ 、光子密度 $10^{10}\ \text{photons/sec}/\mu\text{m}^2$ 以上を実現した。PF の BL1A では、 $10\ \mu\text{m}$ 程度の微小結晶の構造解析が、重原子のラベルなしで、タンパク質に自然に含まれているイオウやリンなどの軽原子の異常分散効果を利用してできる、 $4\ \text{keV}$ ($3\ \text{\AA}$) 近傍の高輝度軟 X 線ビームが得られるビームラインを製作している。

(3) 位相決定法

タンパク質結晶の構造解析では、1980 年代半ばまでは**多重同型置換法 (MIR 法)**がよく用いられていた。白金、金、水銀などの重原子で置換した類似の結晶を作成し、重原子の大きい散乱因子 f^o を手がかりにして位相が決定される。

1980 年代終わりごろから放射光の波長選択性の利点を生かして、**多波長異常分散法 (MAD 法)**の利用が盛んになった¹²⁾。重原子はもちろんであるが、鉄や銅など中程度に重い原子が含まれる結晶でも放射光によるそれらの原子の吸収端近傍での異常分散を位相決定に効果的に利用できる。MAD 法では、ピーク、エッジ、リモートの 3 つの波長を迅速に切り換えられる分光器トリクロメーター (trichromator) が開発されている^{13, 14)}。

セレンメチオニン (Selenomethionine, Se-Met) を用いた MAD 法が威力を発揮している。タンパク質を構成するアミノ酸の 1 つであるメチオニンにはイオウが含まれているが、イオウをセレンに変えたのがセ

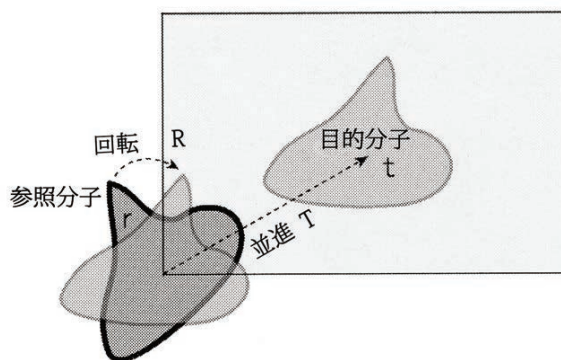


図 13.5 非対称単位内の参照分子 r と目的分子 t の関係¹⁷⁾

レノメチオンである。セレンの K 吸収端は 12.6540 keV であるので、セレンメチオン置換タンパク質は MAD 法による位相決定ができる。これにより重原子同型置換体をつくる時間と労力を減らすことができるのも利点である。

重原子誘導体を作成せずに、ネイティブ結晶から、単波長で異常分散を用いて位相を決定する**単一波長異常分散法 (SAD 法)**を軽元素のイオウに適用した S(Sulfur)-SAD 法が注目されている。タンパク質を構成するアミノ酸であるシステインやメチオニンに含まれているイオウ原子の微弱な異常分散効果を利用する。イオウの K 吸収端は 5.02 Å で、軟 X 線領域に入るうえに、異常散乱の強度も微弱であるので、難しい実験であるが、重原子を入れる必要がないのが大きな利点である¹⁵⁾。なお、イオウ原子以外の軽原子も含めて、低エネルギー SAD 法とよばれることもある。

ラボ X 線では、S-SAD 法に対して CrK α 線を利用する¹⁶⁾。分光効率のよい人工多層膜ミラーで微小焦点をつくり、前面をポリカーボネートフィルムで覆ったイメージングプレートを用いている。イオウ位置の決定は異常分散差を係数として直接法で決めている。精度の低い初期位相は溶媒の平滑化によって改良している。

分子置換法 (Molecular Replacement Method, MR 法)では、ネイティブ結晶の構造因子だけで構造を決定できるので、類似のタンパク質の立体構造がすでに知られている場合に¹⁷⁾。単位格子の中で対称操作により互いに移り変わることはできない領域は非対称単位 (asymmetric unit) とよばれる。図 13.5 に示すように、非対称単位内の参照分子 (既知の類似タンパク質) が回転 (R: 回転行列) と並進 (T: 並進ベクトル) の対称操作によって目的分子 (構造が未知の結晶の非対称単位内の分子) にうまくはめ込まれるかどうかから判断される。

結晶構造の精密化で、タンパク質結晶に特別なのは、**溶媒領域平滑化**である。タンパク質結晶中に含まれるタンパク質分子の体積は全体の 30~70 % で残りの部分は溶媒領域であって、その電子密度は一定になる。実際は、位相の誤差などのためにずれた電子密度が現われるので、その電子密度分布を平滑化することを繰り返して、真の電子密度に近づける。新しい電子密度をフーリエ変換して各反射の位相角を求める。

最終的に、得られた結晶構造の分解能が高いほど望ましいが、1.5 Å 程度の高分解能で水素が見えはじめる。ここしばらくの間にタンパク質結晶の構造回折の手法は格段に進展している^{18, 19)}。

(4) 解析例

はじめに、生体分子の構造解析についてノーベル賞受賞を例に振り返ってみる。1962 年の化学賞で J. C. Kendrew (ケンドルー) と M. F. Perutz (ペルツ) がミオグロビン (筋肉中で酸素を貯蔵するタンパク質) とヘモグロビン (赤血球中で酸素を運ぶタンパク質) のフーリエ解析に成功した。これが初めてのタンパ

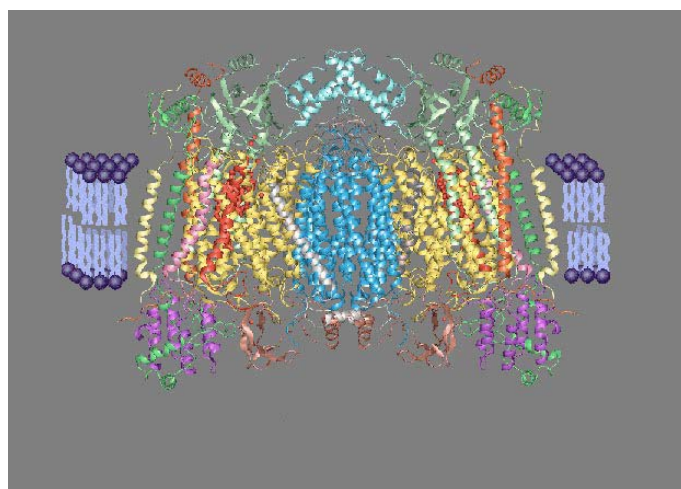


図 13.6 タンパク質結晶構造解析によるウシ心筋のチトクロム c 酸化酵素の立体構造 分子の折れたたみを分かりやすくするために、主鎖の構造だけをリボンで表示している。13 種のタンパク質のサブユニットを異なった色で描いている。

ク質の構造解析である。医学・生理学賞では M. H. F. Wilkins（ウィルキンス）が DNA 結晶の X 線回折写真の撮影に成功し、その写真から F. H. C. Crick（クリック）と J. D. Watson（ワトソン）が、らせん高分子の回折理論（14.2.1(4) 参照）を応用して、DNA の 2 重らせんモデルを提唱した。これに続いて、生理活性分子（ペニシリン）、タバコモザイクウィルス、光合成活性中心、ATP 合成酵素、チャネル、リボゾームなどの構造が決定された。

(a) ウシ心筋のチトクロム c 酸化酵素

この研究は発表された当時、高等動物の膜タンパク質に対する最初の成果であり、対象はもっとも巨大な生体超分子複合体であった^{20, 21)}。

チトクロム c 酸化酵素は、呼吸によって取り入れた酸素を、もともと食物に由来する水素によって水に還元する。それで得たエネルギーを使って、水素イオンをミトコンドリアの内膜の一方から他方に濃度勾配に逆らって能動輸送する（プロトンポンプ）。この酵素は 13 種の異なったタンパク質サブユニットからできており、さらに 2 量体を形成しているので、合計 26 のサブユニットになっている。立体構造を図 13.6 に示す。

PF の巨大分子用のワイセンベルグカメラを使用した。用いた波長は $1.0 \text{ \AA}$ で、振動幅 1.0° の振動法を採用した。その後、SPRING-8 の阪大蛋白研ビームラインも使用している。位相決定には、多重同型置換法で Hg 誘導体と Ir 誘導体を用いた。位相の精密化には溶媒領域の平滑化が有効であった。分子量は 41 万、格子定数は $a = 189 \text{ \AA}$, $b = 211 \text{ \AA}$, $c = 179 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ である。結晶構造は $2.8 \text{ \AA}$ の分解能で解析され、のちに $1.6 \text{ \AA}$ まで向上した。

(膜タンパク質)

膜タンパク質 (membrane protein) は細胞または細胞小器官などの生体膜に付着しているタンパク質分子である。高等な生物のタンパク質では約 30 % が膜タンパク質であり、その構造と機能を解明することが、生体を理解するのに重要である。膜タンパク質は水溶性タンパク質に比べて結晶化が難しい。

(b) G タンパク質共役受容体の 1 種：ロドプシンの立体構造

網膜の視覚センサー分子であるロドプシンの立体構造を決定した^{22, 23)}。MAD 法を用い、水銀で標識したタンパク質の 1 つの結晶で解析された。結晶構造の模式図を図 13.7 に示す。

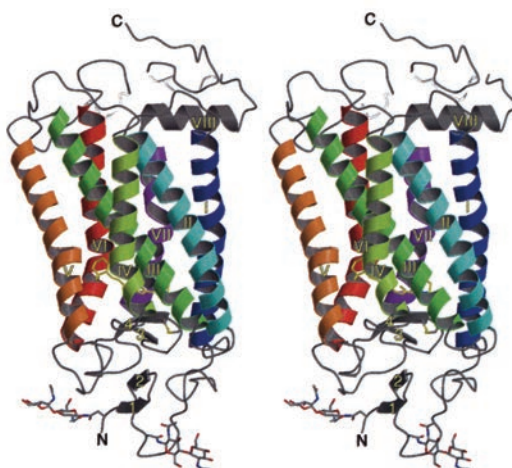


図 13.7 ウシ・ロドプシン結晶構造の模式図 ウシ・ロドプシンは7本の α ヘリックスが細胞膜の内外を貫通しており、もう1つの短い α ヘリックスが 90° 曲がって存在する。ロドプシンの視覚に関する構造と機能の関係を明らかにした。右目で右側の図を、左目で左側の図を見る。2枚の図が3枚に見えてきて、真ん中の図が融合して立体像に見える。

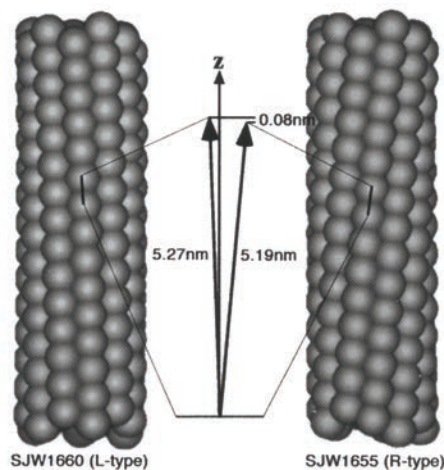


図 13.8 11本の素繊維からなるべん繊維の左巻き型と右巻き型²⁴⁾ 粒子状に描いているのがフラジェリン分子である。

ロドプシンは、Gタンパク質（情報の伝達・増幅因子として機能するタンパク質）共役受容体（物理的刺激を認識して、細胞に応答を誘起する構造体）の1種であり、数個の光子で活性化される極めて鋭敏な分子スイッチとして機能する。ここで得られた知見は医薬品開発の基盤となる。

<メモ：論文の引用回数（citation 数）>米国の科学雑誌「Science」に2000年に発表されたロドプシンの立体構造決定に関する論文が、他の論文で引用された回数は2007年に2000回を超えた。日本でトップレベルとされる研究機関の引用回数の平均が10~15回ということから見れば、図抜けた数字であることが分かる。

(c) べん毛のスイッチ機構

サルモネラ菌、大腸菌などの細菌は、数本のべん毛という器官をプロペラのように回転させて移動している。べん毛繊維は、素繊維とよばれる11本の細長い繊維が円筒状の束になっている。この素繊維はフラジェリンという分子量約5万のタンパク質分子から構成されている。図13.8に示すように、周期長が5.19

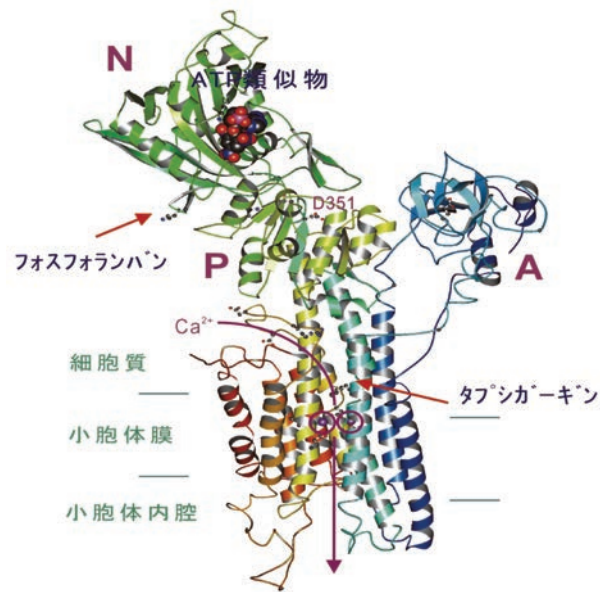


図 13.9 カルシウムポンプ・タンパク質の立体構造 このタンパク質は膜タンパク質で結晶化が難しく、得られた結晶は厚さが 20 μm 程度しかないが、高輝度放射光を用いて、カルシウムを結合した状態の立体構造を 2.6 Å の分解能で解明できた。

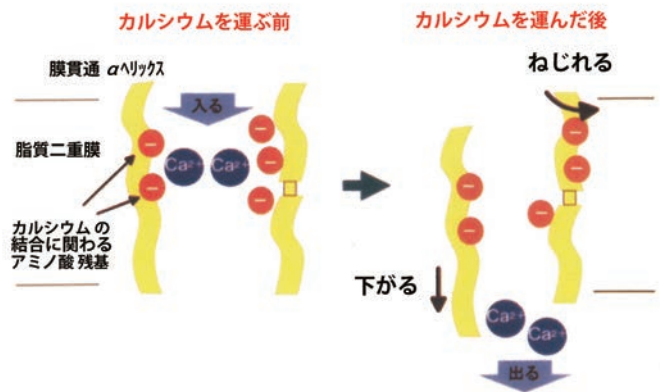


図 13.10 カルシウムポンプ・タンパク質におけるカルシウム結合部位の構造変化²⁶⁾

nm と 5.27 nm とわずかに異なる 2 種類の素繊維が、11 本の中である割合で存在するので、べん毛全体として緩やかにねじれた左巻きらせん構造を形成している。細菌の敏捷な方向転換として何本かの素繊維構造が切り替わると、らせんが左巻きから右巻きに変わる。これがタンパク分子内のスイッチ機構である^{24, 25)}。ナノスケール、サブナノスケールで動作するナノマシンであり、ナノテクノロジーへのお手本になる。

(d) カルシウムポンプタンパク質によるカルシウムイオンの運搬

筋肉の収縮は、筋小胞体とよばれる袋に貯えられたカルシウムイオンが筋細胞中に放出されることによって起きる。カルシウムポンプは筋肉を再び弛緩させるために ATP の化学エネルギーを使って、放出されたカルシウムを筋小胞体中に取り込むポンプである。ポンプタンパク質は生体膜を貫通する膜タンパク質である。図 13.9 は解明されたカルシウムポンプタンパク質の立体構造である。細胞質領域の 3 つのドメイン (A, N と P) と 10 本の膜貫通 α ヘリックスから成っている。図 13.10 のように 10 本のうちトンネル部分

を構成する 2 本が、カルシウムを運搬する前はカルシウムイオンを挟み込む形で結合し、保持している。運搬後は細胞膜の外に向かって動き、別の 1 本はねじれて、結合部分が 90° 横を向く。ポンプタンパク質が極微スケール（大きさ 14 nm）の手押しポンプのようにしてカルシウムイオンを運搬しているのが分かる^{26, 27)}。

13.2 粉末結晶の粉末回折法による結晶構造解析

粉末回折法は多結晶試料の評価法として、未知試料の同定、組成の定性・定量分析などに広く利用されている。結晶の構造解析は単結晶法により行なわれるのがふつうであるが、それに適した大きさの単結晶試料がなく、粉末状の試料や、薄膜、焼結体など多結晶状の試料しか得られないことも多い。そのような場合は粉末回折法が用いられる。単結晶 4 軸回折計などによる測定では 3 次元の逆格子空間が走査されるが、粉末回折法では 1 次元に縮重された回折図形（パターン）が測定される。そのため回折図形には多数の回折線の重なりが生じるので、この重なりを解く必要がある。

粉末回折法は当初、回折線の積分強度を用いていたが、回折図形のプロファイルに注目するようになって、実験と計算のプロファイルのフィッティングによって結晶の構造解析ができるようになった。実験で高精度のプロファイルが求まれば、単結晶の構造解析に劣らない結果が得られる²⁸⁾。

粉末回折法における回折図形の測定には、入射エネルギーを固定し散乱角を変える角度分散型と散乱角を固定してエネルギーを変えるエネルギー分散型がある。ここでは一般的に行なわれている角度分散型の場合について解析のあらましを述べる。

13.2.1 リートベルト法

1960 年代後半にリートベルト (H. M. Rietveld) が粉末回折図形の個々の回折線を分離せずに全体のプロファイルを計算によるプロファイルにフィッティングさせるリートベルト法 (Rietveld method) を考案した。当初、中性子回折で使われたが、1970 年代後半から X 線でも威力を発揮するようになった。材料科学に役立つ材料には多結晶が多く、酸化物高温超伝導体とそれに関連する化合物の構造はほとんどすべてがリートベルト法によって解析されている。リートベルト法は高圧、高・低温のような特殊条件下での構造変化の追跡などにも利用されている²⁸⁾。

この方法はすでに結晶の近似構造が得られている場合に構造を精密化するものである。各回折線の積分強度は構造モデルから計算される。そのプロファイルは実験に使われる光源、光学系と試料の影響を受けるので、その形を表わすプロファイル関数を用いて近似する。測定と計算の回折図形のプロファイル・フィッティングを最小 2 乗法により行ない、プロファイルの形に関するパラメーター、格子定数、および原子位置と温度因子の構造パラメーターを最適化する。

ふつう $\theta - 2\theta$ 走査法により各ステップごとに回折強度を測定し、回折図形が得られる。粉末回折図形の、観測されたプロファイルの強度 $y_{\text{obs}}(2\theta_i)$ に対応する、計算されたプロファイルの強度は、散乱角 2θ の関数としてつぎのように表わされる。

$$y_{\text{cal}}(2\theta_i) = sC(\theta_i) \sum_k m_k |F_k|^2 T_k P_k L_k P_k(2\theta_i - 2\theta_k) + B(2\theta_i) \quad (13.38)$$

ここで散乱角はステップ状にとられており、 $2\theta_i$ は i 番目のステップの角度位置である。 θ_k は k 番目の反射 hkl のブラッグ角である。第 1 項が回折プロファイル強度で、第 2 項はバックグラウンドの強度である。第 1 項の $\sum_k m_k |F_k|^2 T_k P_k L_k$ は、第 6 章に記してあるように回折強度に比例している。ここで T_k は温度因子、 P_k は偏光因子、 L_k はローレンツ因子であり、 m_k は多重度である。 $P_k(2\theta_i - 2\theta_k)$ は k 番目の回折線のプロファイルを近似するプロファイル関数であり、 $2\theta_k$ は k 番目の回折線のピーク位置である。 k につ

いての和は角度位置 $2\theta_i$ で回折図形のプロファイルの強度に寄与する近傍の回折線についてとる。 $C(\theta_i)$ は回折強度の補正因子で、吸収、選択配向、表面粗さ、一定照射幅が関係する。 s は尺度因子である。

(プロファイル関数)

回折線強度のプロファイルは光源、光学系と試料の影響を受ける。その形を表わすのがプロファイル関数である。 $\theta - 2\theta$ 走査の各ステップを $2\theta_i$ とすれば、 k 番目のブラッグ反射のプロファイル関数 $P(2\theta_i - 2\theta_k)$ は散乱角 $2\theta_k$ をピークとし、ピークからのずれの位置 $2\theta_i - 2\theta_k$ における強度を表わす。プロファイル関数はつぎに示すようにいずれも対称であり、積分値が1になるように規格化されている。プロファイル関数で基本的なものは、ガウス関数とローレンツ関数である。

ガウス関数 (Gaussian function) :

$$P(2\theta_i - 2\theta_k) = \frac{2\sqrt{\ln 2}}{\sqrt{\pi}W_k} \exp \left[-\frac{4 \ln 2}{W_k^2} (2\theta_i - 2\theta_k)^2 \right] \quad (13.39)$$

ローレンツ関数 (Lorentzian function) :

$$P(2\theta_i - 2\theta_k) = \frac{2}{\pi W_k} \left[1 + \frac{4}{W_k^2} (2\theta_i - 2\theta_k)^2 \right]^{-1} \quad (13.40)$$

ここで W_k は半値幅である。ガウス関数はプロファイルが急激に減衰し、ローレンツ関数は裾を長く引く特徴がある。実際に測定によくフィットするのは、ピアソン VII 関数と擬似ヴォイト関数である。

ピアソン VII 関数 (Pearson VII function) :

$$P(2\theta_i - 2\theta_k) = \frac{2\sqrt{2^{1/m} - 1}\Gamma(m)}{\sqrt{\pi}\Gamma(m - 0.5)W_k} \left[1 + \frac{4(2^{1/m} - 1)}{W_k^2} (2\theta_i - 2\theta_k)^2 \right]^{-m} \quad (13.41)$$

擬似ヴォイト関数 (pseudo - Voigt function) :

$$P(2\theta_i - 2\theta_k) = \eta \times (\text{ローレンツ関数}(2\theta_i - 2\theta_k)) + (1 - \eta) \times (\text{ガウス関数}(2\theta_i - 2\theta_k)) \quad (13.42)$$

ピアソン VII 関数はローレンツ関数の指数を変えたもので、 m はプロファイルの強度の減衰率を表わす。擬似ヴォイト関数は、ヴォイト関数 (Voigt function) がローレンツ関数とガウス関数のコンボリューションであるのに対して、両関数の和で近似したもので、 η はローレンツ関数とガウス関数の混合比を表わす。ピアソン VII 関数と擬似ヴォイト関数は、それぞれ $m = 1 \sim \infty$ と $\eta = 1 \sim \infty$ の範囲でローレンツ関数からガウス関数まで連続的に変えることができる。放射光利用の場合はガウス関数に近い。実際に用いるプロファイル関数は標準シリコン粉末試料などによって調べられる。

指数 hkl の回折線のピーク位置 $2\theta_j$ は、格子定数からブラッグの式を用いて計算される。

$$2\theta_j = 2 \sin^{-1} \frac{\lambda d^*}{2} \quad (13.43)$$

$$d^* = 1/d = \left(h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2klb^*c^* \cos \alpha^* + 2lhc^*a^* \cos \beta^* + 2hka^*b^* \cos \gamma^* \right)^{\frac{1}{2}} \quad (13.44)$$

ここで a^*, b^*, c^* と $\alpha^*, \beta^*, \gamma^*$ は、それぞれ逆格子における軸長と軸角である。

プロファイル関数に含まれる半値幅 W は θ_B に依存し、パラメーター u, v, w を用いて

$$W = (u \tan^2 \theta_B + v \tan \theta_B + w)^{1/2} \quad (13.45)$$

のように与えられる。

また、プロファイルは試料による吸収などのためにピークを中心に両側で非対称になるので、パラメーターを用いてプロファイルに非対称性を与える。さらに試料の配向性も考慮し、補正を加える。

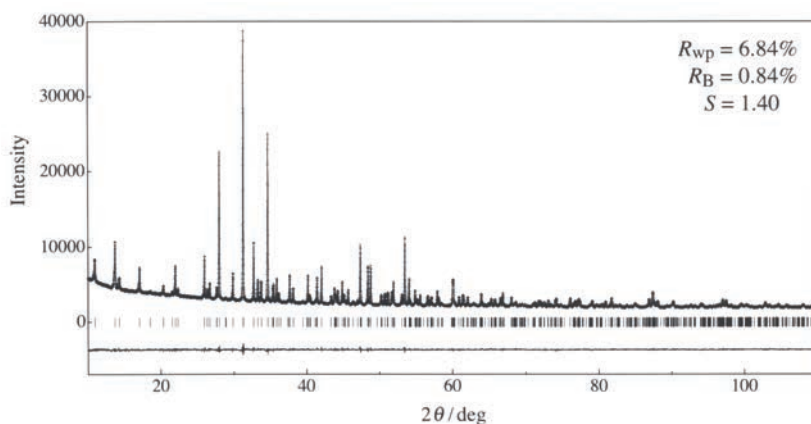


図 13.11 $\text{Ca}_9\text{CoM}(\text{PO}_4)_7$ の粉末回折データ ($\text{CuK}\alpha$) のリートベルト解析におけるパターンフィッティングの結果 上部にある + マークは測定強度 y_{obs} で、それに重ねた実線は計算強度 y_{cal} である。下部の曲線は $y_{\text{obs}} - y_{\text{cal}}$ である。短い縦棒はプラグ反射の位置を表わす²⁹⁾。

以上の準備に続いて、モデルの各種パラメーター（プロファイルの形に関するパラメーター、格子定数、および原子位置と温度因子の構造パラメーター）を最適化するには、つぎの重みつき残差 2 乗和 Δ の値を非線形最小 2 乗法を用いて最小にする。

$$\Delta = \sum_i^N w_i [y_{\text{obs}}(2\theta_i) - y_{\text{cal}}(2\theta_i)]^2 \quad (13.46)$$

ここで w_i は i 番目の観測値に対する統計的重みで、計数統計がポアソン分布では $w_i = 1/y_{\text{obs}}(2\theta_i)$ で与えられる。 N はステップの数である。精密化の目安として

$$R_p = \sum_i^N |y_{\text{obs}}(2\theta_i) - y_{\text{cal}}(2\theta_i)| / \sum_i^N y_{\text{obs}}(2\theta_i) \quad (13.47)$$

$$R_{\text{wp}} = \left[\sum_i^N w_i \{y_{\text{obs}}(2\theta_i) - y_{\text{cal}}(2\theta_i)\}^2 / \sum_i^N w_i y_{\text{obs}}^2(2\theta_i) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (13.48)$$

$$S = \sum_i^N w_i \{y_{\text{obs}}(2\theta_i) - y_{\text{cal}}(2\theta_i)\}^2 / (N - M) \quad (13.49)$$

などの **R 因子** (Reliability Factor, 信頼度因子) が用いられる。ここで R_p はプロファイル強度に対する R 因子で、 R_{wp} は重みをつけたものに対する R 因子である。 S は goodness-of-fit(適合度)、 M は精密化において変化させたパラメーターの数である。 R 因子が小さい値になるように、パターンフィッティングを行なう。このリートベルト解析用のソフト RIETAN-2000 などが開発されている。図 13.11 は $\text{Ca}_9\text{CoNa}(\text{PO}_4)_7$ の粉末回折データに関するリートベルト解析結果の例である²⁹⁾。

13.2.2 パターン分解法

粉末回折図形における重なった回折線を、リートベルト法とちがって構造モデルを用いずに、個々の回折線に分解する方法は**パターン分解法** (pattern decomposition method) とよばれる³⁰⁾。これには**個別プロファイル・フィッティング法** (individual profile-fitting method)、**全回折パターン・フィッティング法** (whole-powder-pattern decomposition method, WPPD 法) に二分される。後者には**ポーリー法** (Pawley method) と**ル・バイユ法** (Le Bail method) が属している。これらの特徴をリートベルト法と比較して、表

表 13.1 粉末回折法におけるパターン分解法とリートベルト法の比較²⁸⁾

	個別プロファイル・ フィッティング法	全回折パターン・フィッティング法 (ポーリー法/ル・バイユ法)	リートベルト法
解析の主な目的	回折パターンの分解	回折パターンの分解 格子定数の精密化	結晶構造の精密化 格子定数の精密化
回折パターン解析 の 2θ 範囲	一部	全域	全域
プロファイルの形 ピーク位置 面積 (積分強度)	2θ 依存性なし 独立パラメーター 独立パラメーター	2θ 依存性あり 格子定数の関数 独立パラメーター/精密化後に計算	2θ 依存性あり 格子定数の関数 構造パラメーターの関数

13.1 に示す。個別プロファイル・フィッティング法では、プロファイルの散乱角 2θ への依存が無視できるような狭い 2θ の範囲で、回折パターンの一部が分解される。全回折パターン・フィッティング法では、プロファイルの 2θ への依存性があり、回折パターンの全体が一度に分解され、あわせて格子定数が精密化される。

上述のプロファイル関数を使い、パラメーターとしてプロファイルの形に関するものと近似的な格子定数の値を用いてプロファイル強度を計算するが、その際、各回折線の積分回折強度は独立のパラメーターとして扱う。この計算と観測されたプロファイルとのフィッティングが行われる。最小 2 乗法により最適化されて、積分回折強度を得る。

13.2.3 *ab initio* 粉末構造解析

以前は粉末法による構造解析では初期構造モデルが必要であったが、*ab initio* 解析もできるようになっている。粉末回折図形から積分回折強度が得られるので、単結晶の構造解析の場合と同じ手順で未知構造を解析する *ab initio* (アブイニシヨ「最初から」) 粉末構造解析が原理的に可能である^{31, 32)}。

実空間において試験的に構造モデルを作成し、そのモデルから得られる計算パターンと、観測パターンを比較し、その一致度の評価から最適なモデルを探索するのが**実空間法**である。解の探索のひとつに**遺伝的アルゴリズム** (genetic algorithm) がある。これは生物の進化過程を模倣して最適化をはかるアルゴリズムである。ある解集団に対して、生物の進化を真似て、交叉、自然淘汰、突然変異などの操作を繰り返して施し、ある条件に最も適応度の高い解を探索する。この方法は低分子量の有機物質に効果的であり、実際、医薬品のコハク酸ブレドニゾロンの構造を数ミリグラムの粉末試料から決定できたので、医薬品開発研究の進展が期待される。

13.2.4 粉末回折実験装置

ラボX線用の粉末回折計 (6.2.3 参照) では、比較的簡単な構造の無機物の構造解析が行なわれる。集中法の条件を近似的に満たすブラッグ-ブレンタノ光学系や平行ビーム光学系が使われる。平行ビーム光学系には、出射側のアーム上の検出器の前に、長尺のソーラースリットあるいは単結晶アナライザーが配置される。

放射光用の粉末回折計では、角度分解のより高いデータが得られるので、複雑な構造の解析ができる。図

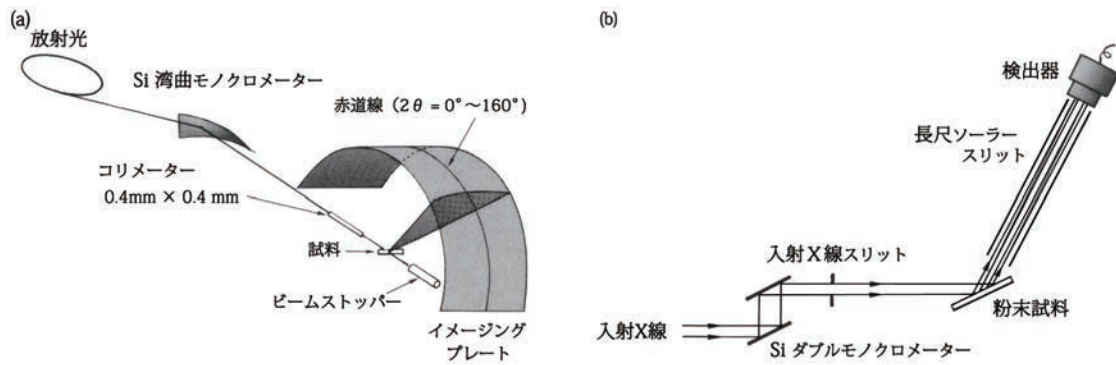


図 13.12 放射光粉末回折計の実験配置 (a) 大型デバイ-シェラーカメラ (透過法) (b) 長尺ソーラスリット利用 (反射法)³³⁾

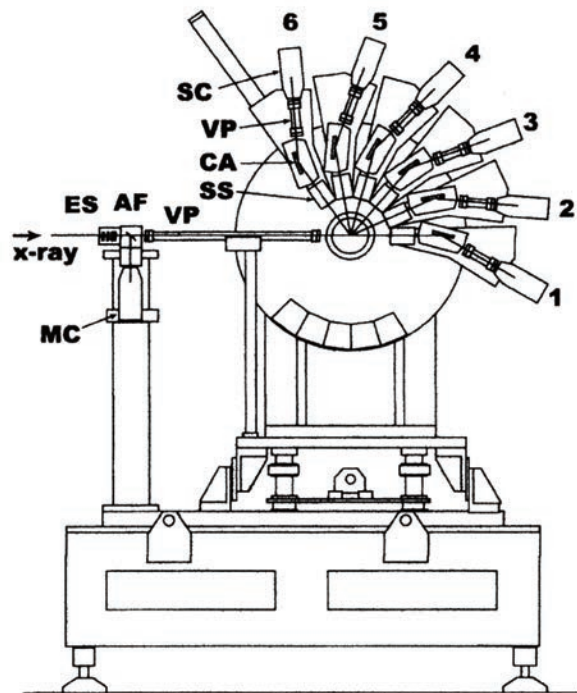


図 13.13 検出器を多連装化した粉末回折計³⁴⁾ ES: 入射ビーム制限スリット, AF: アルミニウム箔, MC: 入射ビーム強度モニター用シンチレーション検出器, VP: 真空パイプ, SS: ソーラスリット, CA: 平板単結晶アナライザー, SC: シンチレーション検出器

13.12(a) のような大型のデバイ-シェラーカメラ (半径 286 mm) が使われる。これには円筒状のイメージングプレートが付属している。試料はガラスキャピラリーに入れ、透過型で用いられる。カメラの半径がさらに大きく、572 mm のものも作られている。また、図 13.12(b) の場合は反射型で、平行ビームを平板粉末試料に入射し、反射 X 線を長尺ソーラスリットを通して検出する。一方、出射側に単結晶アナライザーを配置して回折線を角度分解する方式もある。この検出器のセットを図 13.13 のように多連装化したものが PF にはじめて設置された。6 本の検出器アームが 25° 間隔で放射状に並んでいる。各アームにはソーラスリット、単結晶アナライザーとシンチレーション検出器が載っている。これを 25° 回転することにより 150° 走査したことになり、効率的にデータが得られる^{34), 35)}。最近では、デバイ-シェラーカメラをベースにピクセル型半導体検出器を搭載した装置や、多連装をモジュール化した検出器を搭載した装置が欧米を中心とした放射光施設で主流となっており、日本でも SPring-8 などではこれらが導入されている。

13.3 精密構造解析 — 結合状態の図示

結晶構造解析は初期には原子の幾何学的配置を決定することが主であったが、解析の精密化が進み、核外電子の分布や原子の熱振動なども調べられるようになった。

13.3.1 差分合成

$F(\mathbf{g})$ の実測値と構造パラメーターを用いた計算値との差, $F_{\text{obs}}(\mathbf{g}) - F_{\text{cal}}(\mathbf{g})$ をフーリエ合成したもの, すなわち

$$\Delta\rho = \rho_{\text{obs}} - \rho_{\text{cal}} = \frac{1}{\nu_c} \sum_{\mathbf{g}} (F_{\text{obs}}(\mathbf{g}) - F_{\text{cal}}(\mathbf{g})) e^{i\mathbf{g}\cdot\mathbf{r}} \quad (13.50)$$

は**差分**（フーリエ）**合成** (difference (Fourier) synthesis) あるいは **D 合成** とよばれる。これによって、計算にとり込めなかった原子の座標などの構造パラメーターに基づく電子密度分布が現われるので、構造決定を精密化することができる。原子散乱因子はふつう球状の電子密度分布を仮定して計算され、原子座標が正確に決められる。それが済んだのち、より高精度の回折データが得られるようになると、 $\Delta\rho$ は化学結合によって電子分布が球対称からどのように変形したかを表わすものになる。これには電子分布の異方性とともに原子の非調和熱振動も含まれる。そのような観点から D 合成は**変形密度**とよばれることもある。結合電子の分布はつぎのようにして解析される。すなわち各原子の周辺の電子密度分布は内殻電子による球対称的な分布と外殻の結合電子による歪んだ分布に分けられる。歪んだ分布は多極子展開法あるいは原子軌道・分子軌道法によって精密化される。前者では歪んだ分布を球面調和関数で展開し、その係数をパラメーターとして最小2乗法によって決める。後者では原子の電子状態を仮定し、歪んだ分布を各種の軌道関数によって表わし、それらの寄与を調べる。これらの手法により近年、遷移金属化合物結晶などの電子密度分布が定量的に解析されるようになっている。

13.3.2 最大エントロピー法による電子密度分布の精密化

電子密度分布を得るにはフーリエ合成のための係数として無限個の回折指数の $F(\mathbf{g})$ が必要であるが、実際に実験で得られるフーリエ係数は有限個で、しかも誤差を含んでいる。したがってこの打ち切り効果を含むフーリエ合成から求めた電子密度分布は精度的に十分ではない。**最大エントロピー法** (Maximum Entropy Method, MEM) を用いれば、それを克服し、原子構造ばかりでなく、詳細な電子密度分布を知ることができる³⁶⁻³⁸⁾。

最大エントロピー法は情報理論で発展した推論の手法であって、**情報エントロピー**という情報の無秩序の度合い、あるいはあいまいさを示す量を用いる。電波・X線天文学の分野でその有効性が示されたが、光学的な画像処理に対して広く応用されている。例えば、ピンボケ画像からもとの像が再現される。

情報理論によると、情報エントロピー S は

$$S = - \sum_i \rho_i \ln \rho_i \quad (13.51)$$

のように与えられる。ここで ρ_i は事象 i が起こる確率である。情報量 P は

$$P = - \ln \rho_i \quad (13.52)$$

と表わされるので、情報エントロピーは情報量の期待値である。最も乱雑な情報では情報エントロピーが最大になる。

最大エントロピー法は、限られた情報をもとに恣意性をもたずに真に近い情報を得ようとするもので、得られている情報に対してその情報の誤差の範囲内であまいさのもっとも大きいものを推定し、得られていない情報に対しては先入観を入れずに推定する。いまの場合、得られている情報は測定された結晶構造因子 $F_{\text{obs}}(\mathbf{g})$ とその標準偏差 $\sigma(\mathbf{g})$ であり、得られていない情報は測定されていない高指数の結晶構造因子である。

電子密度分布の精密化はつぎのように行なわれる。結晶の単位格子を網目状に細分割し、各素片をピクセルとよぶことにする。位置 $\mathbf{r}$ にあるピクセルの電子密度を $\rho(\mathbf{r})$ とし、それをつぎのように規格化した電子密度を $\rho'(\mathbf{r})$ とする。

$$\rho'(\mathbf{r}) = \frac{\rho(\mathbf{r})}{\sum_{\mathbf{r}} \rho(\mathbf{r})} \quad (13.53)$$

$$\sum_{\mathbf{r}} \rho'(\mathbf{r}) = 1 \quad (13.54)$$

ここで $\mathbf{r}$ についての和は単位格子内のすべてのピクセルについてとられる。この方法では逐次的に近似を高める反復法 (iteration) が用いられるが、直前の反復の際の電子密度分布を $\tau(\mathbf{r})$ 、それを規格化したものを $\tau'(\mathbf{r})$ とする。

$$\tau'(\mathbf{r}) = \frac{\tau(\mathbf{r})}{\sum_{\mathbf{r}} \tau(\mathbf{r})} \quad (13.55)$$

$$\sum_{\mathbf{r}} \tau'(\mathbf{r}) = 1 \quad (13.56)$$

情報エントロピーとしては、 $\rho'(\mathbf{r})$ を用いた (13.53) の形の表式に直前の反復の際の $\tau'(\mathbf{r})$ も考慮したつぎのような条件つきエントロピーを用いる。ここでは Collins の表現に従っている³⁹⁾。

$$S = - \sum_{\mathbf{r}} \rho'(\mathbf{r}) \ln \frac{\rho'(\mathbf{r})}{\tau'(\mathbf{r})} \quad (13.57)$$

いま、何も情報がないときは $\rho(\mathbf{r})$ は一様な電子密度分布になる。このとき情報エントロピーがもっとも大きい。実際はいくつかの $F_{\text{obs}}(\mathbf{g})$ の値が得られているので、情報エントロピーは最も乱雑な情報の状態よりも減少する。得られた情報を束縛条件として満足させながら情報エントロピーが最大になるような解を求める。測定値 $F_{\text{obs}}(\mathbf{g})$ が計算値 $F_{\text{cal}}(\mathbf{g})$ とどの程度一致しているかをみるために束縛関数 C をつぎのように定義する。

$$C \equiv \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{g}} \frac{|F_{\text{cal}}(\mathbf{g}) - F_{\text{obs}}(\mathbf{g})|^2}{\sigma^2(\mathbf{g})} \quad (13.58)$$

ここで N は測定値 $F_{\text{obs}}(\mathbf{g})$ の数である。 $\sigma_{\mathbf{g}}$ は $F_{\text{obs}}(\mathbf{g})$ の標準偏差である。 $F_{\text{cal}}(\mathbf{g})$ はふつう単位格子内の電子密度分布のフーリエ変換として積分の形で表わされるが、いまの場合つぎのように単位格子内の各ピクセルからの寄与が和の形で積算される。

$$F_{\text{cal}}(\mathbf{g}) = v_c \sum_{\mathbf{r}} \rho(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}} \quad (13.59)$$

(13.53) を用いて

$$F_{\text{cal}}(\mathbf{g}) = v_c \left\{ \sum_{\mathbf{r}} \rho(\mathbf{r}) \right\} \sum_{\mathbf{r}} \rho'(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}} = F(0) \sum_{\mathbf{r}} \rho'(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}} \quad (13.60)$$

ここで $F(0)$ は散乱角 0° での結晶構造因子であり、また単位格子中の電子数で、 $F(0) = v_c \sum_{\mathbf{r}} \rho(\mathbf{r})$ である。

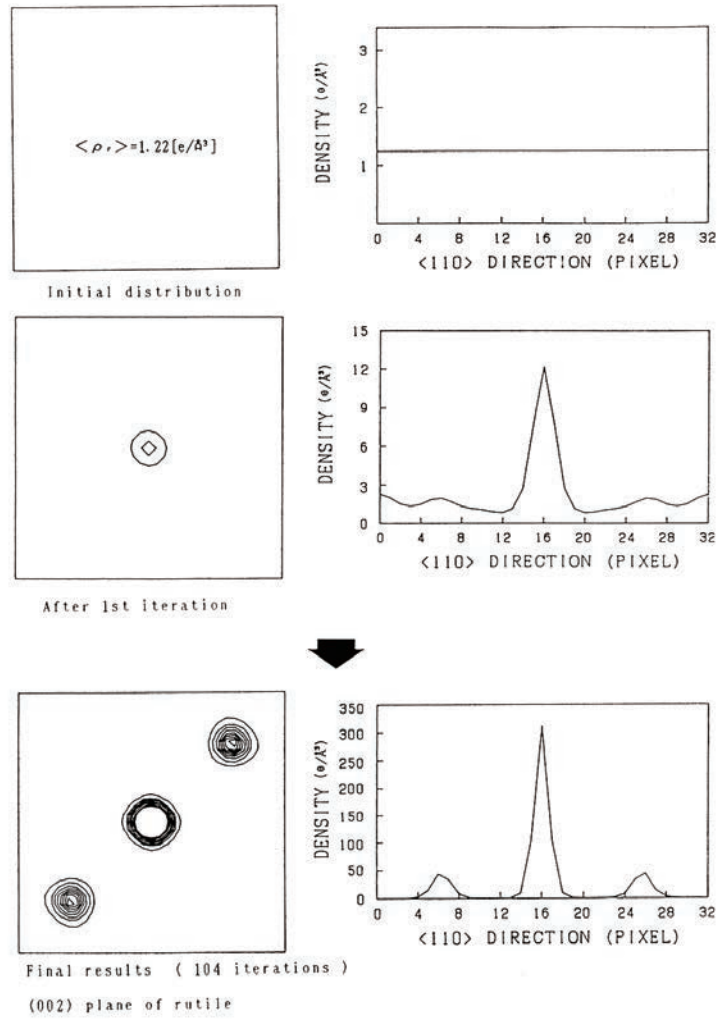


図 13.14 最大エントロピー法での反復過程 — ルチル (TiO_2) を例として³⁷⁾

誤差論により (13.58) の C の値は 1 程度になることが期待される. そこで (13.58) の $C = 1$ という束縛条件下で (13.57) のエントロピーが最大になるような電子密度分布 $\rho(\mathbf{r})$ を求める. そのためにラグランジュの未定乗数 λ を導入し, 束縛を受けたエントロピー $Q(\lambda)$ はつぎのように表わされる.

$$Q(\lambda) = - \sum_{\mathbf{r}} \rho'(\mathbf{r}) \ln \frac{\rho'(\mathbf{r})}{\tau'(\mathbf{r})} - \frac{\lambda}{2} (C - 1) \quad (13.61)$$

ここで右辺の最後の項についている $1/2$ は習慣的なものである. (13.61) を極大にする条件は

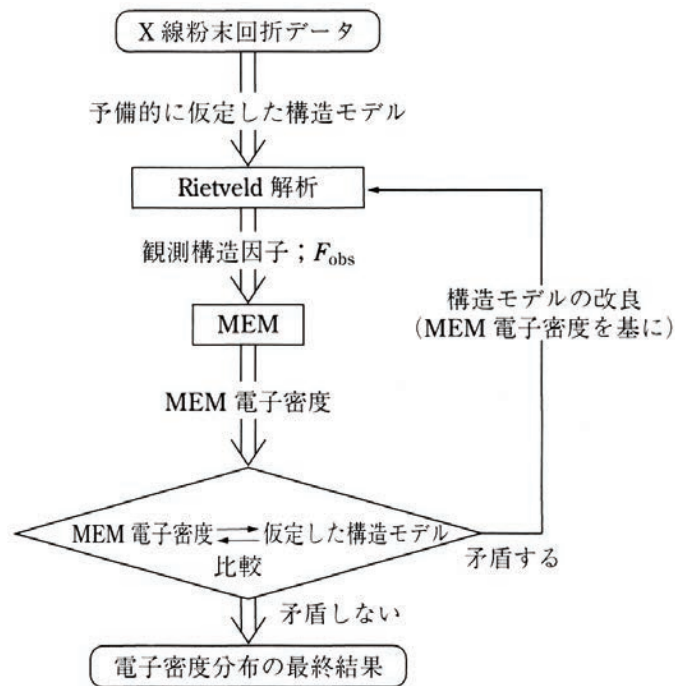
$$\frac{\partial Q(\lambda)}{\partial \rho'(\mathbf{r})} = 0 \quad (13.62)$$

であり, これから近似をしたうえで, 最終的に

$$\rho(\mathbf{r}) = \exp \left[\ln \tau(\mathbf{r}) + \frac{\lambda F(0)}{N} \sum_{\mathbf{g}} \frac{1}{\sigma^2(\mathbf{g})} (F_{\text{obs}}(\mathbf{g}) - F_{\text{cal}}(\mathbf{g})) e^{-i\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}} \right] \quad (13.63)$$

が得られる. (13.63) において右辺の $F_{\text{cal}}(\mathbf{g})$ は (13.57) により $\rho(\mathbf{r})$ に依存するので, このままでは解が得られない. そこでつぎの近似を用いる.

$$F_{\text{cal}}(\mathbf{g}) = v_c \sum_{\mathbf{r}} \tau(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}} \quad (13.64)$$

図 13.15 MEM/リートベルト法のフローチャート³³⁾

これによって (13.63) の右辺は $\tau(\mathbf{r})$ の関数で表わされるので解 $\rho(\mathbf{r})$ が求められる。 $\tau(\mathbf{r})$ の初期状態はエントロピーがもっとも大きい状態である均一な電子密度分布とされる。すなわち

$$\tau(\mathbf{r}) = Z/M \quad (13.65)$$

ここで Z と M はそれぞれ単位格子内の全電子数とピクセル数である。得られた $\rho(\mathbf{r})$ を新たな $\tau(\mathbf{r})$ として用い、 $\tau(\mathbf{r})$ を更新しながら束縛条件 $C \lesssim 1$ が満たされるまで (13.61) の計算を繰り返して最適な解を求める。その際、空間群から要請される対称性を満たすことと単位格子内の総電子数を保存することの制約をおく。

最大エントロピー法は真に近い $F(\mathbf{g})$ として、測定された $F(\mathbf{g})$ に対して誤差の範囲内で電子密度分布ができるだけ分散するような値が推定される。測定されなかった打ち切りの部分の $F(\mathbf{g})$ に対してはゼロでない値が推定され、これは従来の解析法と著しく異なる。

実際にルチル (TiO_2) (原子構造は基礎編図 1.31 参照) を解析したときの反復の状況の一部を図 13.14 に示す³⁷⁾。この図の左側は (002) 面の電子密度分布であり、右側の上段は初期状態、中段は 1 回目の反復の結果、下段は最終結果 (105 回目の反復) である。

最大エントロピー法はリートベルト法と組み合わせて、電子密度分布の精密化が図られる。この解析法は MEM/リートベルト法 (MEM/Rietvelt method) とよばれる^{?, 33, 40, 41)}。その手順は図 13.15 のフローチャートに示されている。まず、予備的に仮定した構造モデルを使って、リートベルト解析を行なう。プロファイル・フィッティングから各散乱角の測定強度を各反射に振り分けて、構造因子を求める。それをもとに MEM による電子密度分布を得る。これを参考にして最初の構造モデルを改良する。新しいモデルを使って、リートベルト解析を行なう。MEM 電子密度分布と構造モデルがほとんど一致するまでこのプロセスを繰り返す。

精密な電子密度分布として関心をもたれるのは、内殻電子よりは空間に広がっている外殻電子の結合電子や伝導電子であって、MEM/リートベルト法から得られる電子密度分布には、このごく僅かな変化も的

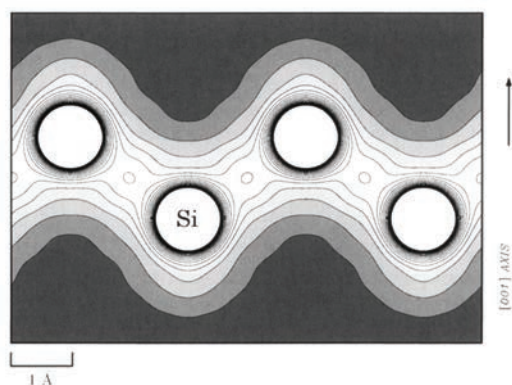


図 13.16 最大エントロピー法により計算された Si(110) 面の電子密度分布^{?)}

確に現われることがつぎの 2 例から分かる。はじめの例は、Si の結合電子についてである。Si のペンデル稿から測定した構造因子 30 個（これには禁制反射は含まれていない）を用いて⁴²⁾、Si(110) 面の MEM 電子密度分布を求めている^{?, 43)}。図 13.16 のように、高密度領域には Si の原子位置があり、低密度領域に共有結合による電子雲の広がりが見られる。同じデータで求めたフーリエ合成による電子密度分布には、結合電子は見られず、打ち切り効果の影響で電子密度に負の部分がある。つぎは、MgH₂ の水素原子についてである⁴⁴⁾。水素原子の観測は従来、もっぱら中性子散乱によっていたが、放射光 X 線を用いて条件次第では観測できるようになっている。いまの場合、MgH₂ 結晶はイオン結合とともに弱い共有結合をもっている。

この手法が実際に威力を発揮するのは、信頼性の高い測定値が得られる場合である。なお、中性子核散乱のデータを用いれば、核密度分布が求まる。

13.3.3 MEM 電子密度分布

(1) 金属内包フラーレン

フラーレン (fullerene) の C₆₀ は、炭素原子 60 個が 5 角形と 6 角形の骨格をもち、サッカーボール型の構造をしており、その存在は 1985 年に発見された。C₆₀ が最小のサイズで、C₇₀ をはじめ様々なボール状の炭素分子がある。フラーレンの内部に金属原子を取り込んだものが金属内包フラーレンとよばれる^{45, 46)}。例えば、La₂@C₈₀ (@は内包を意味する) の電子密度分布が応用編の表紙に掲載してある。2 個の La 原子が C₈₀ 分子の 6 角形の面に沿って高速運動をして、その運動の軌跡が正 12 面体の電子密度をもっている。

(2) ペロブスカイト型マンガン酸化物の軌道整列^{39,41,48)33, 45, 47)}

ペロブスカイト型マンガン酸化物 NdSr₂Mn₂O₇ は負の巨大な磁気抵抗効果をもつことで知られている。常磁性-反強磁性転移 ($T_N = 150$ K) がある。図 13.17 に示すように³³⁾、2 重の層状ペロブスカイト構造をもち、正方晶の c 軸方向に 2 層つながった MnO₆ 8 面体層がある。この Mn-O の結合の強弱が磁性に関係する。図 13.18 に示すように⁴⁵⁾、MEM によって得られた電子密度分布から、室温では Mn-O1, Mn-O2, Mn-O3 間の結合の強さはほぼ等しく、Mn-O 間の結合に異方性は見られなかった。これは Mn 原子上の遍歴的な e_g 電子が $d(3z^2-r^2)$ 軌道と $d(x^2-y^2)$ 軌道をほぼ等確率で占有している。一方、19 K では Mn-O1, Mn-O2 間の結合は弱く、Mn-O3 間の結合は強くなっており、 $d(x^2-y^2)$ 軌道が優先的に占有している。

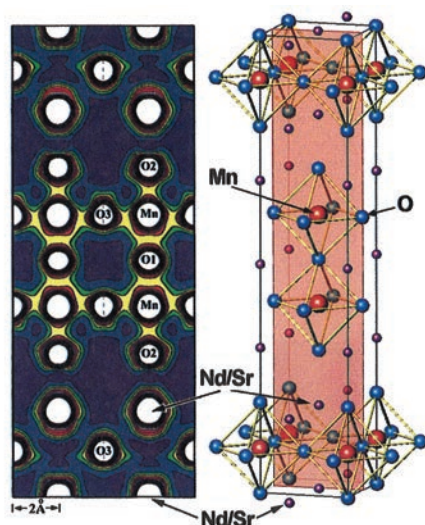


図 13.17 MEM/リットベルト法によるペロブスカイト型マンガン酸化物 $\text{NdSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ の室温での (100) 電子密度分布 等高線は $0.0 \sim 4.0(\times 10^3 \text{ e/nm}^3)$ の範囲を $0.2(\times 10^3 \text{ e/nm}^3)$ ステップで描いている。左図は結晶構造である。

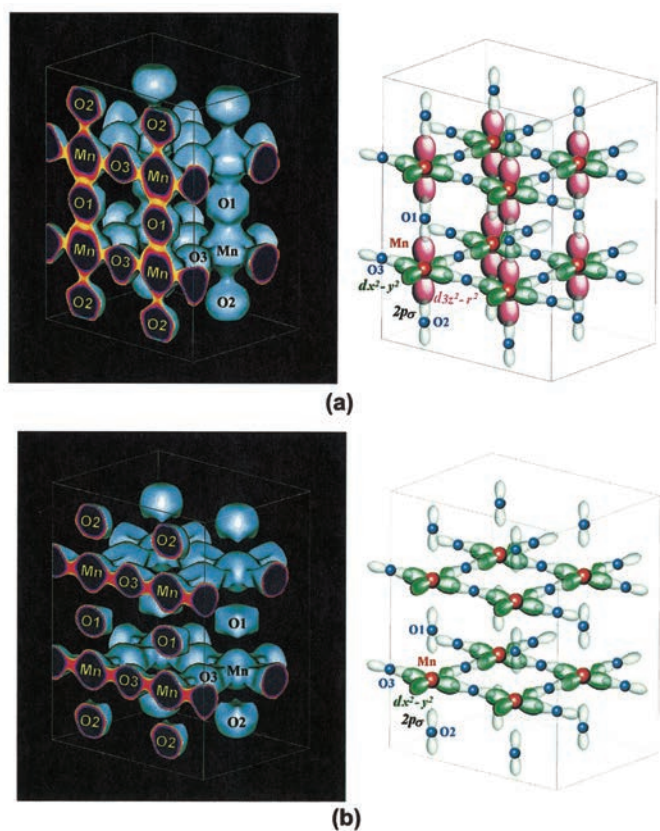


図 13.18 $\text{NdSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ の MnO_6 八面体部分の等電子密度面 ($0.4 \times 10^3 \text{ e/nm}^3$) と軌道モデル (a) 室温 (b) 19 K

13.3.4 結晶構造因子の精密測定

動力学的回折理論に基づく結晶構造因子 $|F'_g|$ の精密測定の方法にはつぎのようなものがある。

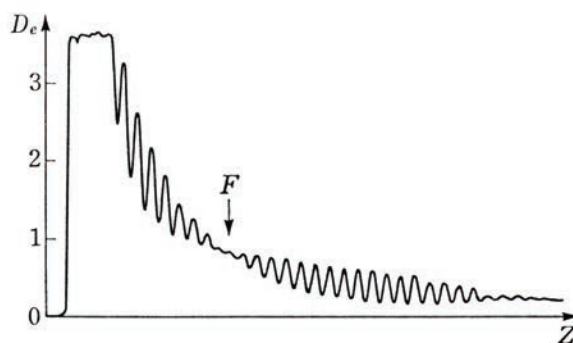


図 13.19 くさび形 Si 結晶のセクション・トポグラフの回折強度分布（デンシトメーター・トレース）⁴⁸⁾ くさびの頂角 12° ，220 反射， $\text{AgK}\alpha_1$ 線． σ 偏光と π 偏光でのペンデル縞周期の違いによるコントラストの低下 (fading) がみられる．

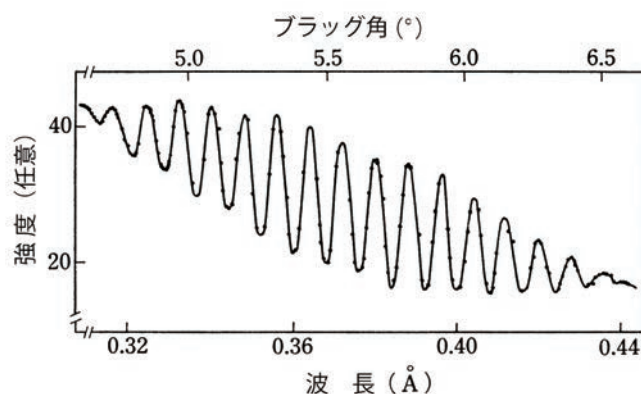


図 13.20 平板状 Si 結晶におけるボルマンファンの中央部の回折強度の波長による変化 結晶の厚さ 3.363 mm，220 反射．fading がみられる ⁴⁹⁾．

(1) ペンデル縞法

a) くさび形結晶におけるペンデル縞の厚さによる変化 ⁴⁸⁾

深さ方向のうなりの周期 Λ は基礎縞 (5.134)，すなわち

$$\Lambda = \frac{\lambda \cos \theta_B}{|P| |\chi_g|} \quad (13.66)$$

で与えられる．ここで χ_g は F_g に比例し，吸収を考慮する場合は F'_g とする．くさび形結晶では，基礎縞図 5.42(b) のように細いスリットで限った X 線束を入射すると，たけのこ状のペンデル縞が生ずる．たけのこ図形の中央線上での縞間隔は，はじめの数本を除いて等間隔になり，くさびの頂角，ブラッグ角を含む幾何学的因子を Λ に乗じたものである．Si, Ge, 水晶などの $|F'_g|$ の測定がある．図 13.19 は，くさび形 Si 結晶のセクション・トポグラフの強度分布である．なお，矢印のところには σ 偏光と π 偏光のペンデル縞の周期の違いによるコントラストの低下 (fading) がみられる．

b) 平板結晶におけるペンデル縞の波長による変化 ⁴⁹⁾

図 5.42(a) のように，平板状結晶に生ずるボルマンファンの中央部からの回折線だけを細いスリットによって取り出す．連続 X 線を用い，波長による変化を測定すれば，結晶構造因子 $|F'_g|$ が求められる．ボルマンファンが十分に広がるように，厚めの結晶に対して硬 X 線を用いる．図 13.20 は平板の Si 結晶におけるボルマンファンの中央部からの回折強度の波長による変化を測定したものである．

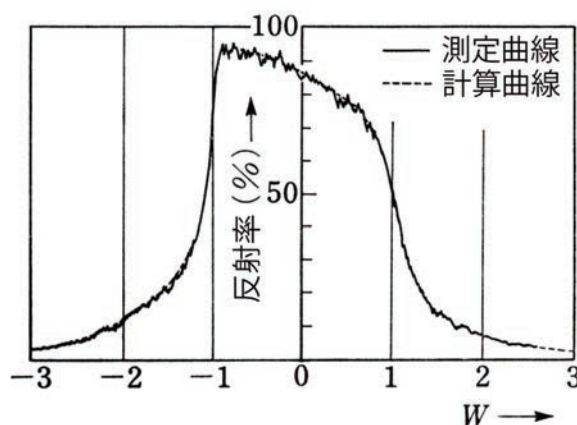


図 13.21 結晶法の (+, -) 平行配置で測定した Si からの回折強度曲線⁵¹⁾ 第 1 結晶は非対称 422 反射, 第 2 結晶は対称 422 反射, CuK α 線。

(2) 反射曲線法⁵⁰⁾

ブラッグケースの回折強度曲線の半価幅が $|F'_g|$ に比例していることを利用する。基礎編 (5.82) から分かるように, 対称ブラッグケースでは回折強度曲線の半価幅は θ スケールと W スケールでそれぞれ $\Delta\theta$ と ΔW とすれば,

$$\Delta\theta = \frac{|P||\chi_g|}{\sin 2\theta_B} \Delta W \quad (13.67)$$

の関係があるので, $|F'_g|$ が求められる。

(+, -) 平行配置で第 1 結晶に非対称反射を用いた 2 結晶法, あるいは (+, +, $\pm$) 配置で第 1 結晶と第 2 結晶により平行性, 単色性をよくした 3 結晶法を用いて, 試料結晶の固有な回折強度曲線に近い曲線を観測する。図 13.21 は Si 結晶で測定された回折強度曲線と計算曲線をフィッティングさせたものである。Si のほか, Ge, GaAs などの結晶で測定されている。

(3) 積分反射強度法

回折強度曲線の積分強度と入射 X 線の強度の比が積分反射能であって, これが $|F'_g|$ に比例することを利用する。(1) は長さ, (2) は角度から $|F'_g|$ が得られるのに対して, (3) は入射強度が関係するので, 精度が少し落ちる。

上記の手法は精度が 0.1 ~ 0.5 % 程度で高いが, 完全結晶が必要であるので, 適用が限られる。これに対して, 粉末試料を用いる手法では利用範囲が広い。粉末試料でも運動学的回折理論に基づく積分反射強度から結晶構造因子が求められる。これにはリートベルト法が用いられる。結晶構造因子の測定には, 消衰効果と吸収の補正に不確定さが残るが, 精度は数 % である。精密な測定では 1 % 程度である。

13.4 結晶表面・界面構造のX線表面回折法による解析

以前には, 表面の構造解析には, 電子回折法がもっとも広く利用されてきた。X 線回折法は X 線の物質との相互作用が電子のそれに比べて桁違いに弱く, 解析可能な散乱強度を得るにはかなりの数の原子が必要なので, バルクの結晶が主な対象であった。現在は, 高出力の回転陽極型 X 線発生装置からのラボ X 線や, 高輝度の放射光を利用することにより, X 線回折法によって表面の構造解析が行なわれるようになっている。X 線による方法は他のプローブを用いる方法に比べて解析される原子位置の精度が 0.01 nm ぐら

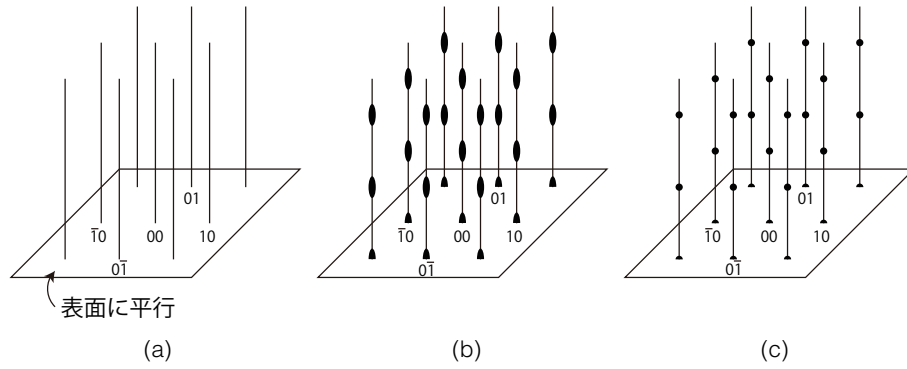


図 13.22 結晶トランケーションロッドの強度変化 (a) 1 枚の原子面：一様な強度 (b) 数枚の原子面：ラウエ関数に応じた強度変化 (c) 半無限枚の原子面：逆格子点のごく近傍で大きな値、逆格子点の中間で 1 原子面程度の寄与

いと高いのが特徴の 1 つである。X 線による評価法としては、ここで述べる X 線表面回折法と 13.5 の X 線定在波法、および 15 章の表面 EXAFS が主として用いられ、結晶表面層の再配列構造、吸着原子構造や界面構造などが解析される^{50, 52-54)}。

13.4.1 表面からの X 線散乱のあらまし

表面の 1 原子層による X 線の反射率は 10^{-8} 程度と非常に小さいが、その難点が強力な X 線源の実現により克服されると、相互作用の弱さのために解析が表面層において 1 回散乱の運動学的回折理論で扱うことができ簡単であるという利点になっている。低速電子回折では、電子の物質との相互作用が大きいため、回折図形の解析には、多重散乱を考慮した動力学的回折理論に基づく多量の計算が必要なのと対照的である⁵⁰⁾。

結晶の表面はそこで周期性が切断 (truncate) されているので、逆格子空間では回折強度式に含まれるラウエ関数が、結晶表面の垂直方向に逆格子点を結んでロッド状に並ぶ。これは**結晶トランケーションロッド** (crystal truncation rod, CTR) とよばれる。ロッド上の回折強度は逆格子点付近で大きな値をもつが、逆格子点の中間あたりでも 1 原子層分程度の寄与がある (図 13.22)⁵²⁾。

(1) 1 枚あるいは数枚の原子面による散乱

まず、1 枚の原子面による回折を考える。原子面を構成する 2 次元格子は基本ベクトル $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$ をもつ。それぞれの方向での単位格子のくり返し数を N_a , N_b とする。散乱ベクトル $\mathbf{K}$ (K_x, K_y, K_z) の関数としての構造振幅は (4.12), (4.14) で $N_c = 1$ の場合に対応しており、つぎのようになる。

$$A(\mathbf{K}) = F(\mathbf{K}) \sum_{p=0}^{N_a-1} \exp(-ipK_x a) \sum_{q=0}^{N_b-1} \exp(-iqK_y b) \quad (13.68)$$

ここで $F(\mathbf{K})$ は 2 次元単位格子の結晶構造因子である。回折強度は

$$I(\mathbf{K}) = I_e |F(\mathbf{K})|^2 \frac{\sin^2 [(N_a/2)K_x a]}{\sin^2 [(1/2)K_x a]} \frac{\sin^2 [(N_b/2)K_y b]}{\sin^2 [(1/2)K_y b]} \quad (13.69)$$

散乱ベクトル $\mathbf{K}$ の格子面に平行な成分ベクトル $\mathbf{K}_{\parallel}$ が

$$\mathbf{K}_{\parallel} \cdot \mathbf{a} \equiv K_x a = 2\pi h, \quad \mathbf{K}_{\parallel} \cdot \mathbf{b} \equiv K_y b = 2\pi k \quad (h, k : 0 \text{ または正負の整数}) \quad (13.70)$$

を満たせば、回折が生ずる。散乱ベクトルの格子面に垂直な成分 K_z にはラウエ条件はなく、どんな値でも回折が生ずる。

逆格子の基本ベクトル $\mathbf{a}^*$, $\mathbf{b}^*$ を用いれば, (13.70) のラウエ条件は

$$\mathbf{K}_{\parallel} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* \quad (13.71)$$

と表わされる. したがって逆空間では, 回折は原子面に垂直なロッドとエwald球の交点で満たされることになる. h, k の組の逆格子ロッドは (h, k) ロッドとよばれる. ロッド上の位置は連続な値をもつ l で表わされる. そのとき回折強度は

$$I(hk) = I_e |F_{hk}|^2 N_a^2 N_b^2 \quad (13.72)$$

いま, 原子面が数枚になると, (13.68) に $\sum_{r=0}^{N_c-1} \exp(-irK_z c)$ が乗ぜられ, (13.69) に含まれるラウエ関数に $\sin^2[(N_c/2)K_z c] / \sin^2[(1/2)K_z c]$ が乗ぜられる. したがってラウエ関数は K_z に対して振動的に変化し, ラウエ条件

$$K_z c = 2\pi l \quad (l: 0 \text{ または正負の整数}) \quad (13.73)$$

を満たすところで

$$I(hkl) = I_e |F_{hkl}|^2 N_a^2 N_b^2 N_c^2 \quad (13.74)$$

となり, 結晶の場合と同じ表式になる.

(2) 理想的に切断された結晶表面からの散乱 — CTR 散乱

一方, 理想的に平らな面で周期性が切断されている結晶で, K_x, K_y が (13.70) のラウエ条件を満たし, K_z が (13.73) のラウエ条件からはずれている場合に注目する. この場合, K_z のラウエ関数は逆格子点近傍でだけ大きな値をもつが, 下述のようにラウエ条件からはずれた逆格子点間でもごく弱い有限の値をもつ. 結晶の表面に垂直方向の周期性が表面で切断されている. これによって生ずる散乱は **CTR** (crystal truncation rod) 散乱とよばれる. 表面で切断されている結晶は, 表面に垂直方向では表面で周期性が失われるので, 厳密に言えば垂直方向では単位格子の概念はなくなり, 3次元周期性をもつときの単位格子を垂直方向に半無限個加え合わせたものが, 2次元周期性をもつときの単位格子とみなされる (単位柱というべきもの). したがって構造振幅は

$$A(\mathbf{K}) = \sum_{p=0}^{N_a-1} \sum_{q=0}^{N_b-1} \sum_{r=-\infty}^0 F(\mathbf{K}) e^{-i\mathbf{K} \cdot (p\mathbf{a} + q\mathbf{b} + r\mathbf{c})} \quad (13.75)$$

となる. r についての和は

$$\sum_{r=-\infty}^0 e^{-irK_z c} = \frac{1}{1 - e^{iK_z c}} = \frac{i \exp(-\frac{1}{2}iK_z c)}{2 \sin(\frac{1}{2}K_z c)} \quad (13.76)$$

であるので, 回折強度は

$$I(\mathbf{K}) = I_e |F(\mathbf{K})|^2 \frac{\sin^2[(N_a/2)K_x a]}{\sin^2[(1/2)K_x a]} \frac{\sin^2[(N_b/2)K_y b]}{\sin^2[(1/2)K_y b]} \frac{1}{4 \sin^2[(1/2)K_z c]} \quad (13.77)$$

である. したがって, $K_x a = 2\pi h$, $K_y b = 2\pi k$ で, しかも $K_z c = 2\pi l$ (h, k, l は 0 または正負の整数) のときラウエ条件が満たされ, 逆格子点で回折強度は発散するが, 着目するのは l がそれ以外の値をとる逆格子点からはずれたところである. その場合, CTR 散乱強度は $1/\sin^2(\pi l)$ に比例する. 逆格子点付近では逆格子点からの l 成分のずれを ΔK_z とすれば, CTR 散乱強度は $1/(\Delta K_z)^2$ に比例して弱くなる. 逆格子点と逆格子点の中間の $K_z c = 2\pi(l + \frac{1}{2})$ のところでは CTR 散乱強度は (13.77) から分かるように 1 原子層からの散乱強度の $1/4$ というごく小さい有限の値をもつ. さらに (13.76) から逆格子点の前後で散乱波の位相が π だけ飛ぶのが分かる.

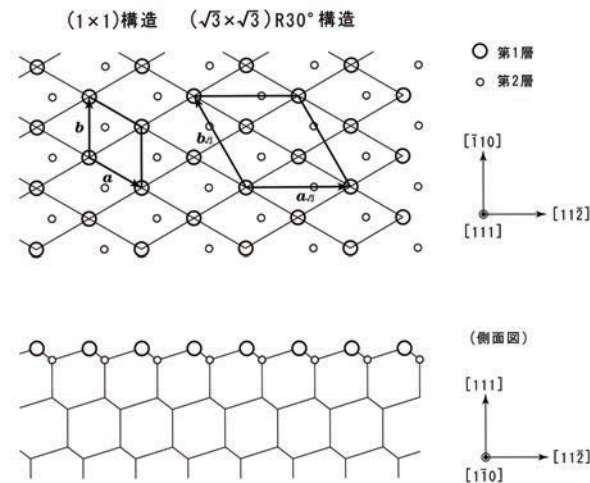


図 13.23 ダイヤモンド型結晶の再構成のない (111) 表面における単位格子 (1×1) 構造 (左) と吸着がある場合の $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ 構造 (右) 第 1 層の原子：大きい白丸，第 2 層の原子：小さい白丸 側面図を下に示す。

なお，結晶のトランケーションに基づく散乱は，結晶表面の原子スケールでの粗さ（凹凸）や再配列構造ドメインの分布など表面形態の乱れに非常に敏感である．そこでブラッグ点のまわりの散漫散乱のプロファイルから表面の乱れを調べることができる。

(3) 再構成構造や長周期構造をもつ結晶表面からの散乱

清浄表面における表面原子が再構成構造をもつ場合や表面に吸着した異種原子が長周期構造をもつ場合などでは，一般にその周期性はバルクとは異なる．再構成表面や長周期構造表面では，表面単位格子はバルクの単位格子よりも大きい．したがって逆空間で回折はバルクでは許されないところにもごく弱いが生ずる．再構成表面や長周期構造表面からの反射の指数を決めるには，ふつうバルクからの反射の指数を基準にする． (hk) ロッドは，バルク反射では整数次ロッドであるのに対して，表面の反射では整数次とともに分数次ロッドが含まれる．このような結晶表面からの散乱の構造因子は表面構造による F^{surf} とバルク構造による F^{bulk} からなっている。

(表面吸着構造の例)

Si (111) 面に Al, Ga, In や Ag, Bi など 1 原子層位吸着させると， $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造が生ずる．図 13.23 は Si(111) の再構成していない表面において，表面構造の周期性を表わす単位格子である 1×1 構造と吸着層に現われる単位格子の $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造の配置を描いている。 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造は 1×1 構造の平行 4 辺形を基準にして，1 辺の長さが $\sqrt{3}$ 倍で， 30° の回転をしている（正確には， $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$ 構造と表示する）。 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造をとる吸着原子の原子配列には，対称性から図 13.24 のような 3 つモデルが考えられ，順にシンプル構造，ハニカム構造とトライマー構造とよばれる．それぞれ単位格子中に吸着原子が 1, 2 と 3 個含まれ，被覆率でいえば $1/3$, $2/3$ と 1 である。

(表面格子とその逆格子の表記例)

Si, Ge のようなダイヤモンド型構造の結晶の (111) 表面についてみる⁵⁶⁾．図 13.25 はダイヤモンド型構造の単位格子で，(111) 面とその面内での 2 次元単位格子を示す．表面原子が再配列していない場合，(111) 表面の単位格子ベクトル $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$ は結晶のバルクでの単位格子の基本ベクトルをもとに表わすと，

$$\mathbf{a} = \frac{1}{2} [1 \ 0 \ \bar{1}] \quad , \quad \mathbf{b} = \frac{1}{2} [\bar{1} \ 1 \ 0] \quad (13.78)$$

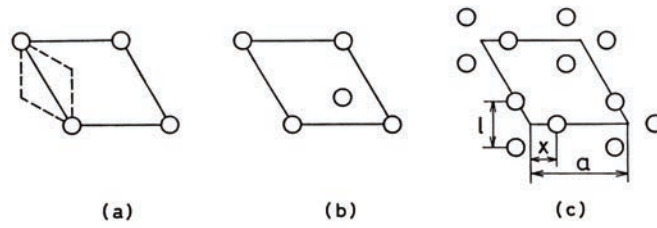


図 13.24 Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 吸着構造における吸着原子の配列モデル (a) シンプル構造 破線は 1×1 単位格子を表す.
(b) ハニカム構造 (c) トライマー構造⁵⁵⁾

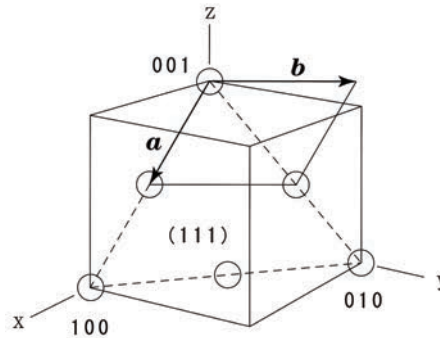


図 13.25 ダイヤモンド型構造の結晶の単位格子と (111) 面 a, b は (111) 面上の 2 次元単位格子の基本ベクトルである.

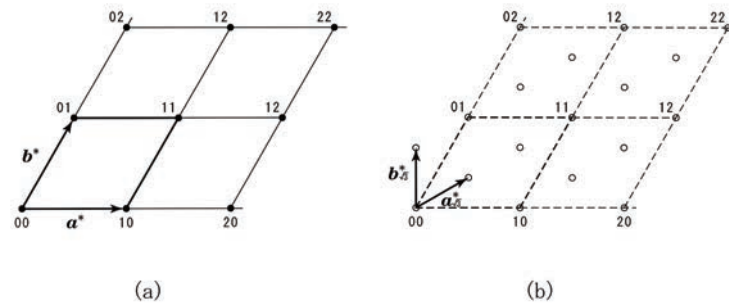


図 13.26 (a) (1×1) 構造の逆格子 (b) $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ 構造の逆格子 図 13.23 に対応する.

である．表面に垂直に第 3 のベクトルを

$$\mathbf{c} = [1 \ 1 \ 1] \quad (13.79)$$

ととる．その逆格子の基本ベクトルは (4.23) を用いて

$$\mathbf{a}^* = \frac{2\pi}{3} [2 \ 2 \ \bar{4}] \quad , \quad \mathbf{b}^* = \frac{2\pi}{3} [\bar{2} \ 4 \ \bar{2}] \quad , \quad \mathbf{c}^* = \frac{2\pi}{3} [1 \ 1 \ 1] \quad (13.80)$$

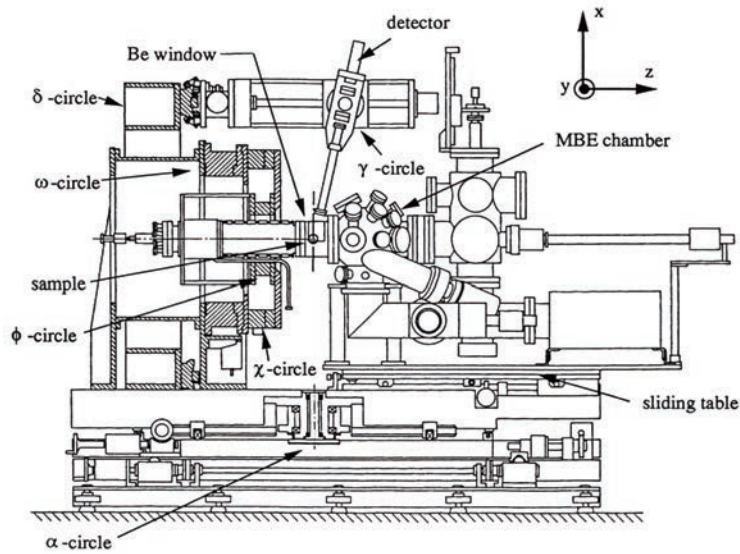
となる．このダイヤモンド構造の結晶の (111) 表面での (1×1) 構造の格子と逆格子をそれぞれ図 13.23 左と図 13.26(a) に示す．Si(111) 表面の (1×1) 構造のミラー指数 HKL とバルクでのミラー指数 hkl との関係は (13.80) を用いて

$$\frac{H}{3} [2 \ 2 \ \bar{4}] + \frac{K}{3} [\bar{2} \ 4 \ \bar{2}] + \frac{L}{3} [1 \ 1 \ 1] = [h \ k \ l] \quad (13.81)$$

から、つぎのように表わされる．

$$h = (2H - 2K + L)/3, \quad k = (2H + 4K + L)/3, \quad l = (-4H - 2K + L)/3 \quad (13.82)$$

この (111) 表面上に $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$ の吸着構造がある場合 (図 13.23 右), その単位格子ベクトルは

図 13.27 表面構造解析用 6 軸 X 線回折計の全体図⁵⁷⁾

$$\mathbf{a}_{\sqrt{3}} = \frac{1}{2} [1 \ 1 \ \bar{2}] \quad , \quad \mathbf{b}_{\sqrt{3}} = \frac{1}{2} [\bar{2} \ 1 \ 1] \quad , \quad \mathbf{c}_{\sqrt{3}} = [1 \ 1 \ 1] \quad (13.83)$$

と表われ、その逆格子の基本ベクトル (図 13.26(b)) はつぎのようになる。

$$\mathbf{a}_{\sqrt{3}}^* = \frac{2\pi}{3} [0 \ 2 \ \bar{2}] \quad , \quad \mathbf{b}_{\sqrt{3}}^* = \frac{2\pi}{3} [\bar{2} \ 2 \ 0] \quad , \quad \mathbf{c}_{\sqrt{3}}^* = \frac{2\pi}{3} [1 \ 1 \ 1] \quad (13.84)$$

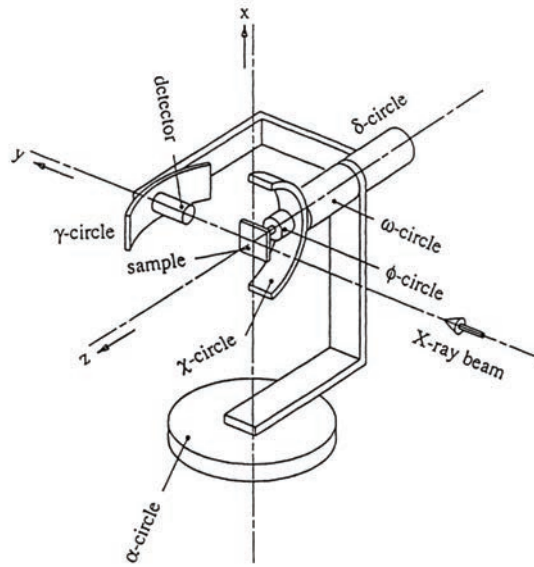
(実験装置)

実験では、超高真空内で試料結晶を高精度で回転する必要がある。そのため超高真空槽を大型の X 線回折計に載せて真空槽ごと回転させる方法や、超高真空槽に X 線回折計からの回転導入機構を組み込み、結晶を回転させる方法がある。X 線はベリリウム製の大きな円筒状の窓を通して真空槽内に入り、回折されて再び外に出て、多数の指数 ($h k$) の回折強度が測定される。真空槽には結晶の表面の処理、評価のための機器、MBE 装置などが組込まれる。

PF-AR に設置された **6 軸 X 線表面回折計** の全体図は図 13.27 のように高精度の回折計 (左側) と試料作成用の超高真空槽 (右側) が合わさっている。水平面内に偏光面がある直線偏光の放射光が回折計に水平方向から入射する。回折計の回転軸は、回折計全体を回転させる α 軸、試料を回転させる ω 軸 (主軸)、 χ 軸 (チルト) と ϕ 軸 (面内回転)、検出器を回転させる δ 軸 (ω 軸のまわりに回転)、 γ 軸 (ω 軸に直交する面からずらす) の 6 軸である (図 13.28)。試料の ω 、 χ 、 ϕ 軸はふつうの 4 軸回折計の ω 、 χ 、 ϕ 軸に対応し、検出器の δ 軸は 2θ 軸に対応する。5 軸 X 線表面回折計に平行移動機構に乗った γ 軸が付け加わったもので、散乱角の大きい回折 X 線が観察しやすい。超高真空槽中で分子線エピタキシー法による試料の作成と RHEED による評価をする位置と、ベリリウム窓のところの X 線回折の測定をする位置へ、試料がペローズの伸縮により移動できるようになっている。これをさらに改良した多軸表面回折計が SPring-8 に設置されている。

13.4.2 微小角入射 (・微小角反射) 回折法による 2 次元層原子配列の解析

X 線表面回折法における幾何学的配置は、結晶表面への X 線入射の仕方によって 2 種類に分けられる。ひとつは微小角入射回折法で、X 線を表面へすれすれの視斜角で入射させる。もうひとつは 13.4.3 で述

図 13.28 6軸X線回折計の回転軸⁵⁸⁾

べるロッドプロフィール法で、ふつうの回折法と同じく広角で入射させる。微小角入射回折法 (grazing incidence X-ray diffraction 法, GIXD 法) ではX線の視斜角を臨界角近傍の微小角 (実際には、臨界角程度かそれよりやや大きい視斜角が用いられる) とし、しかも表面に対し微小角での出射線を観測するので、散乱ベクトルがほぼ結晶表面に含まれる, **in-plane (面内) diffraction** ともよばれる⁵⁴⁾。

X線が表面に対して臨界角よりも小さい視斜角で入射すると全反射を起こす (2.2.4 参照)。臨界角はふつう 10 ~ 30 分くらいである。全反射条件のとき、入射波に対して鏡面反射波とともに結晶内に伝わる波ができる。この波は振幅が表面から深さ方向に指数関数的に減衰するので、エバネッセント波 (減衰波) とよばれる。そのX線強度が深さ方向に $1/e$ になる侵入深さは数 nm にすぎない。X線がごく浅くしか内部に入り込まないので、バックグラウンドを生ずる原子の数はわずかになり、表面層からの回折強度の S/N 比は格段によい。

微小角入射条件では回折X線も表面すれすれ方向になるので、散乱ベクトルは表面にほぼ平行になり、表面構造を表面に平行な面に投影した2次元的な構造が得られる。2次元の周期性をもつので解析にはフーリエ合成の手法が利用でき、解析が容易である。この方法は界面構造の解析にも有力で、金属/半導体界面や半導体/半導体界面の超構造の解析に応用されている。

比較のために、ふつうの3次元格子もつ結晶における回折をみる。結晶表面に平行に平行に並んだ格子面に注目すると、図 13.29(a) のようになる。入射波と回折線の波数ベクトルをそれぞれ $\mathbf{k}_0$ と $\mathbf{k}$ 、逆格子ベクトルを $\mathbf{g}_{hkl}$ とすれば、散乱ベクトル $\mathbf{k} - \mathbf{k}_0 \equiv \mathbf{K}$ は表面の垂線に平行で、回折条件

$$\mathbf{k} - \mathbf{k}_0 = \mathbf{g}_{hkl} \quad (13.85)$$

を満たす。回折条件を変えるには、 $\mathbf{k}_0$ と $\mathbf{k}$ によって張られる散乱面に垂直な軸のまわりに θ 回転させる。これに対して、再構成構造や長周期構造のような2次元長周期構造をもつ表面にX線が全反射条件を満たして入射したときの幾何学的な関係は、図 13.29(b) のように面内の互いに平行な原子列による回折を生ずる。回折に関わる逆格子ベクトルを $\mathbf{g}_{hk}$ とすると、回折条件は

$$\mathbf{k}_{\parallel} - \mathbf{k}_{0\parallel} = \mathbf{g}_{hk} \quad (13.86)$$

となる。ここで $\mathbf{k}_{0\parallel}$ と $\mathbf{k}_{\parallel}$ は、 $\mathbf{k}_0$ と $\mathbf{k}$ の結晶表面に平行な成分ベクトルで、 $\mathbf{k}_{\parallel} - \mathbf{k}_{0\parallel} = \mathbf{K}_{hk}$ となる。この条件は、表面に投影した入射線方向と原子列が θ_B の角をなし、表面に投影した回折線と入射線は $2\theta_B$

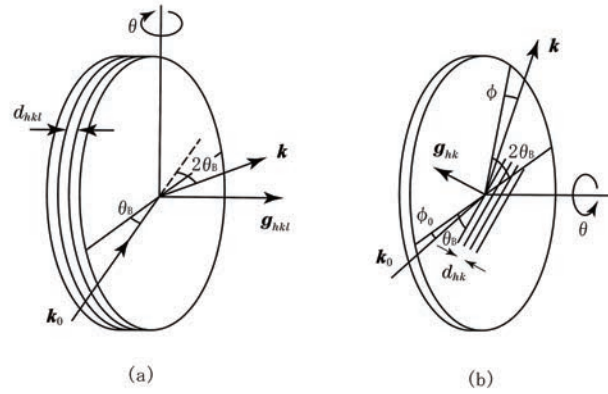


図 13.29 回折の幾何学的関係 (a) 3次元格子の場合 (b) 2次元格子の場合

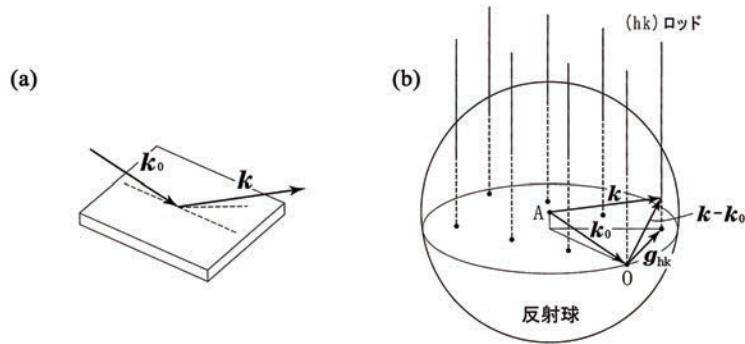


図 13.30 (a) 微小角入射X線回折法の配置 (b) エワルドの作図

の角をなすことである。回折条件を変えるには、表面に垂直な軸のまわりに θ 回転させる。この配置を簡単に表わすと図 13.30(a) のようになる。この回折条件を逆格子空間でエワルドの作図法によって示したのが、図 13.30(b) である。2次元格子の面に垂直な、 (hk) で指定されるトランケーション・ロッドが形成され、反射球（エワルド球）に交わる逆格子ロッドの根元付近 ($K_z \approx 0$) の回折強度が測られる。

微小角入射の場合、散乱ベクトルは結晶表面にほぼ平行になるので、回折データは主として表面の原子配置を表面に平行な面に2次元投影したものが情報として含まれる。解析の際、分数次の反射だけを用いれば、それには再配列表面が関わり基板結晶は無関係なので、再配列表面内での2次元的な原子配列が決定される。なお整数次の反射には基板結晶と表面の両方からの散乱波が干渉しあっている。

ここでは表面の2次元格子について述べたが、表面に垂直に入っている格子面に対しても、全反射条件下では同様な解析ができる。回折強度が2次元格子の場合より大きいので、最初に観測された⁵⁹⁾。特に薄膜の場合に効果的で、表面に垂直な回折面での格子定数の測定や結晶性の評価に役立つ。

(1) 実際に使われるいくつかの手法

多数の指数 (hk) の回折強度から2次元格子に対する構造因子

$$F_{hk} = |F_{hk}| \exp(i\alpha_{hk}) \quad (13.87)$$

の大きさ $|F_{hk}|$ が求まる．ここで α_{hk} は位相を表わしている．この F_{hk} を用いて，2次元格子に対するフーリエ合成（(13.4) 参照）によって結晶表面の電子密度分布

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{S_c} \sum_{hk} F_{hk} e^{i\mathbf{g}_{hk} \cdot \mathbf{r}} \quad (13.88)$$

あるいは

$$\rho(x, y) = \frac{1}{S_c} \sum_{hk} F_{hk} \exp \{2\pi i (hx + ky)\} \quad (13.89)$$

$$= \frac{1}{S_c} \sum_{hk} |F_{hk}| \cos(hx + ky + \alpha_{hk}) \quad (13.90)$$

が求まり，原子の位置が決定される．ここで S_c は表面の2次元単位格子の面積である．(13.90) は吸収を無視したときに得られる．結晶構造解析で行われる位相決定の手法は，2次元格子の場合にも適用でき，パターン関数，異常分散などが用いられる．

実験から直接得られる $|F_{hk}|^2$ を用いてフーリエ合成すれば，2次元のパターン関数（(13.3) 参照）

$$P(r) = \frac{1}{S_c} \sum_{hk} |F_{hk}|^2 e^{i\mathbf{g}_{hk} \cdot \mathbf{r}} \quad (13.91)$$

$$P(u, v) = \frac{1}{S_c} \sum_{hk} |F_{hk}|^2 \exp \{2\pi i (hx + ky)\} = \frac{1}{S_c} \sum_{hk} |F_{hk}|^2 \cos(hx + ky) \quad (13.92)$$

が得られる．これはの自己相関関数として書き表わすこともできる．すなわち

$$P(u, v) = \int_{\text{unit cell}} \rho(x, y) \rho(u + x, v + y) dx dy \quad (13.93)$$

この式は (u, v) が2次元層内の i 原子と j 原子の原子間ベクトルにあたる $(x_i - x_j, y_i - y_j)$ の位置にそれらの原子数の積にほぼ比例するピークをもつことを示している．パターン図において，原点とピーク的位置を結ぶベクトルが，2次元層内の原子間ベクトルを与えるので，原子配列決定の有力な手がかりを与える．

さらに，差分合成 (13.3.1 参照) も用いられる． $|F_{hk}|$ の実測値と計算値を $|F_{hk}^{\text{obs}}|$ と $|F_{hk}^{\text{cal}}|$ とすると， $|F_{hk}^{\text{obs}}| - |F_{hk}^{\text{cal}}|$ をフーリエ合成したもの，すなわち

$$\Delta\rho(x, y) = \frac{1}{S_c} \sum_{hk} (|F_{hk}^{\text{obs}}| - |F_{hk}^{\text{cal}}|) \exp(i\alpha_{hk}^{\text{cal}}) \exp \{2\pi i (hx + ky)\} \quad (13.94)$$

は2次元の差分合成とよばれる．ここで， $(i\alpha_{hk}^{\text{cal}})$ は F_{hk}^{cal} は， F_{hk}^{cal} の位相である．これによって原子の座標などの構造パラメーターで計算にとり込めなかったものに関する電子密度分布が現われるので，構造決定を精密化することができる．その際， R 因子が小さくなるように構造モデルのパラメーターを修正する．

(2) 解析例

a) InSb(111)-2 × 2 再構成構造

清浄化された InSb (111) の表面に放射光X線 ($\lambda = 0.1119$ nm) を臨界角 (0.236°) で入射し，結晶を表面に垂直な軸のまわりに回転して，反射の積分強度が測定された．38 個の半整数次の回折強度が測られ，対称性から 16 個の (hk) の組にまとめられた．それらの $|F_{hk}|^2$ からフーリエ合成により2次元のパターン関数のマップが図 13.31 のように得られ，それをもとに原子間ベクトルとの対応から 2×2 構造が決められた．図 13.32 に示すように，(111) 面へ投影したバルクの原子配列は，ハニカム状の正六角形をしてい

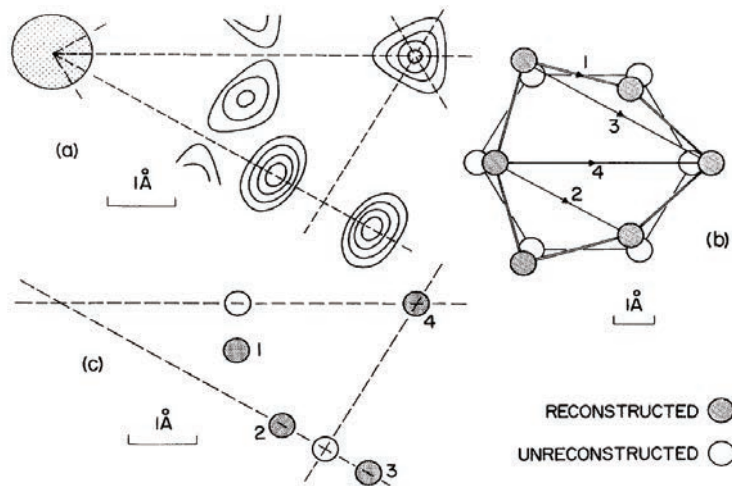


図 13.31 InSb(111)- 2×2 構造 (a) パターソン図 (正のピークだけを図示. 左端にある円の中心が原点) (b) 再構成表面 (歪んだ蜂の巣状の原子配置) と再構成していない表面 (c) (a) のパターソン図のピーク 1 ~ 4 が, (b) の原子間ベクトル 1 ~ 4 に対応⁶⁰⁾

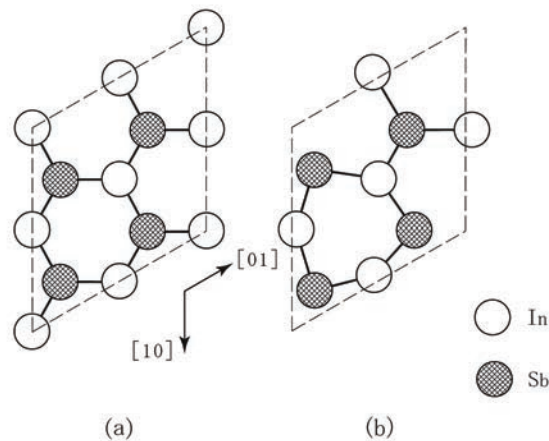


図 13.32 InSb(111) 表面の $[111]$ 方向に投影された原子配置 (a) 再構成していない構造 (b) 再構成した 2×2 構造⁶⁰⁾

るが、再構成された表面原子は、歪んだ六角形になっていることが分かる。そのため単位格子がバルクの (2×2) 倍になっている。表面の In 原子の結合角は増し、Sb 原子のそれは減っている。また単位格子は、In 原子が 1 個なくなり、7 個の原子からなっている。

b) Si(111)- 7×7 再構成構造

Si 表面の再構成構造として (111) 清浄表面にできる 7×7 構造は、透過高速電子回折法により初めて解析されたが⁶²⁾、X線表面回折法でも確認された⁶¹⁾。SSRL の SR X線を利用して、全反射条件下で 73 個の分数次反射の積分回折強度が測定された。最強の反射強度は 300 cps、バックグラウンドレベルは約 10 cps であった。解析には積層欠陥モデルが用いられた。このモデルは、表面超格子の単位格子を短い対角線を境として二分する。その一方で 21 個の原子が位置 A を占め、これはバルクの面心立方の積層から ABCA のように続く。他方で局所的に ABCB のように六方の積層になっている。このモデルによる計算が観測値からずれるのを明らかにするために差分合成が行なわれた。これは図 13.33 に示すように 12 個の大きなピークがみられる。これらのピークは走査型トンネル顕微鏡で観測されている表面形状における 12 個の山

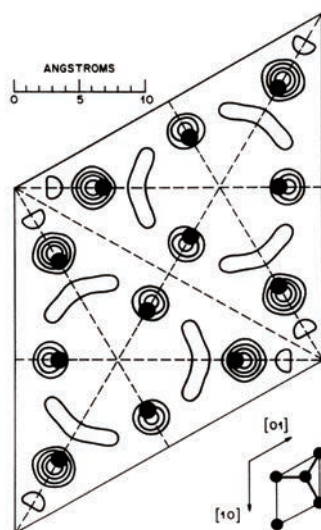


図 13.33 Si(111)-7×7 再構成構造における差分合成⁶¹⁾

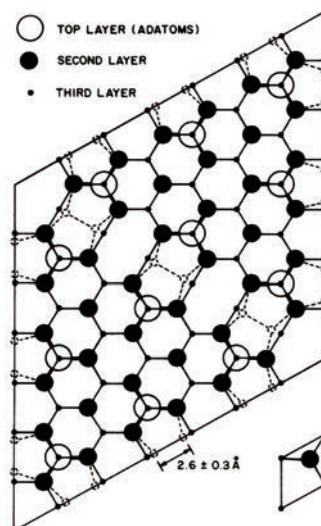


図 13.34 Si(111)-7×7 再構成構造の原子配置⁶¹⁾

に対応している．これらの原子を第 1 層として付け加え，また表面周期構造の隅の原子を抜いて計算すると，観測値とよく一致した．このようにして決められた原子配置を図 13.34 に示す．ここではさらに，この図の第 3 層の点線で示されたところでダイマーが形成されているとしている．結局，7×7 再構成表面は，内側から原子対 (Dimer) 層，積層欠陥 (Stacking fault) 層と吸着原子 (Adatom) 層の構造からなる，いわゆる DAS モデルの形をもつことが確認された．

c) 半導体界面の再配列構造

B 原子を約 $1/3$ 原子層だけ Si(111) 表面に吸着させると， $B\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$ 構造が形成される．その上にアモルファス Si を 10 nm だけ MBE(Molecular Beam Epitaxy) 法によって堆積してキャップした．この試料から図 13.35 のように， $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造が観測され，B 層が長周期を保存していることが分かった．構造モデルが示すように，B 原子は表面第 2 層の Si の位置に置換して入っている．B 原子のイオン半径が Si 原子のそれより小さいので，B 原子のまわりの第 1 層の Si が B 原子に向かって引き寄せられている

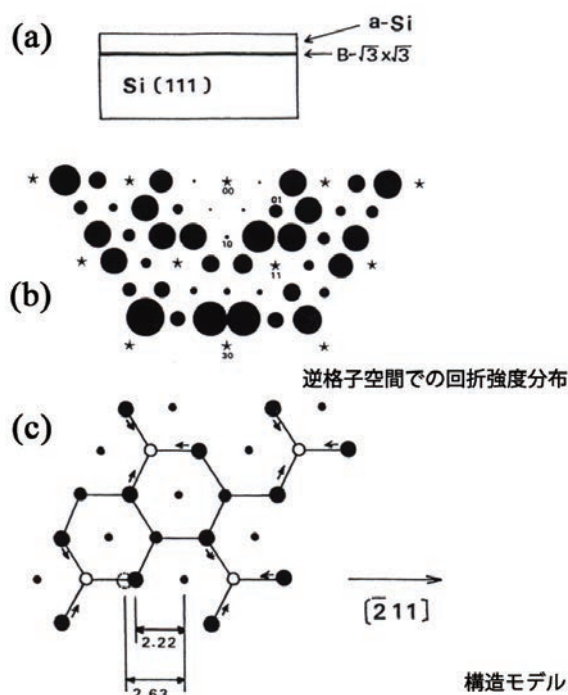


図 13.35 (a) Si 基板上に $B-(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ 構造を形成し、それにアモルファス Si をキャップした試料 (b) 逆格子空間での結晶構造因子の大きさの分布 (c) 界面における $B-(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ 構造モデル (topview と sideview⁶⁴⁾).

63, 64).

13.4.3 ロッドプロファイル法 (広角入射・広角反射) による 3 次元構造の解析

広角入射ではトランケーション・ロッドに沿って強度分布が測定されるので、表面構造を深さ方向も含めて 3 次元的に決めることができる。その配置の図 13.36(a) とエワルドの作図の図 13.36(b) は、図 13.30 の微小角入射 X 線回折法に対応するものである。この場合、散乱ベクトルが結晶表面に含まれないふつうの配置であって、out-of-plane diffraction とよばれる。表面層では表面に垂直な方向に対して周期性をもたないため、解析にフーリエ合成は使えず、いくつかの構造モデルを仮定して回折強度分布を計算し、プロファイルのフィッティングから構造パラメーターを得る。

基板結晶から散乱された、膨大なバックグラウンドとなる膨大な X 線を抑えるのに、前述の全反射を利用する方法のほかに、ここでは下地結晶の厚さを、例えば $5 \mu\text{m}$ ぐらいに薄くする方法がとられる。この場合は、X 線を大きな視斜角で入射させることができ、バルクの結晶に対するふつうの X 線回折法と同じ実験配置をとれる。この場合、散乱ベクトルの結晶表面に垂直方向の成分が大きいため、逆格子ロッドに沿っての回折強度分布を測定するのに適している。なお、よく用いられる Si(111) 表面に対する逆格子ロッドの指数を図 13.37 に示しておく。

整数次のロッドのプロファイルから原子位置の表面に垂直方向の成分も求まり、表面構造を 3 次元的に基板結晶との位置関係も含めて決定できる。微小角入射の場合の解析には表面に 2 次元周期性があるのでフーリエ変換の手法が使えたが、いまの場合、表面構造は表面に垂直方向では周期性をもたないので、もっぱら表面構造モデルに基づく回折強度の計算と実験のそれを比較して構造が決定される。

結晶表面からの回折に関係する構造因子は、清浄表面の再配列構造や表面に吸着した原子の超格子構造からの散乱に関わる F_{hk}^{surf} である。さらに整数次の反射に対しては基板結晶からの散乱にかかわる F_{hk}^{bulk} が加わる。すなわち、

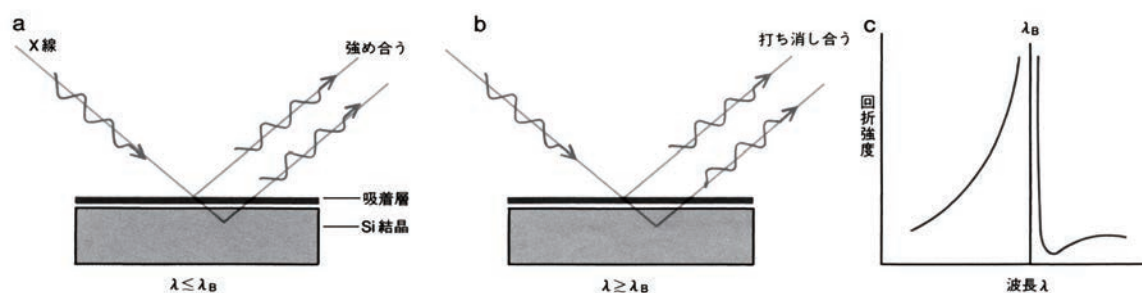


図 13.38 Si(111) 表面に対する逆格子ロッドの指数吸着位置の決定法 a と b において指数 hk が整数 (1×1 構造で整数値をとるように定義) の回折スポットは、ブラッグ条件を満たす前後の波長で基板結晶から回折した波の位相が π だけ不連続に変化することが利用される。いまの場合、回折強度の波長依存性は c のような非対称性を示す。⁶⁵⁾

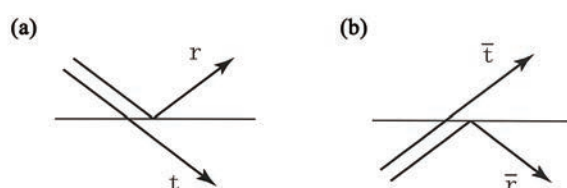


図 13.39 原子層によるX線の反射と透過 (a) 表からの入射の場合 (b) 裏からの入射の場合

えば入射波の波長を変えながらロッド上を走査していくと、回折条件を満たす波長の前後で基板結晶からの回折波の位相が不連続的に π だけ変わる。図 13.38 のように、この波が表面層からの回折波と干渉し合うので、ブラッグ点の片側で強め合えばもう一方の側で弱め合い、非対称なプロファイルを示す。このようなことから表面層と基板の原子の位置関係が分かる。

この手法の有効性が PF で初めて実証された。Bi の原子番号 83 が Si の 14 に比べて非常に大きく、観測しやすいので、Si(111) 表面に Bi を吸着させた $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R30° 構造が解析された。13.4.5 でその解析を紹介する^{55, 65)}。

13.4.4 ダーウィン流動力学的回折理論の利用

CTR 散乱はふつう 1 回散乱に基づく運動学的回折理論で扱われるが、散乱強度式はブラッグ反射が生ずる逆格子点で発散してしまう。ダーウィン流の動力学的回折理論 12.4 によれば、逆格子点近傍を正確に記述でき、近傍から離れると、運動学的回折理論によるものと同じ傾向をもつ。

上記の回折データの解析はすべて運動学的回折理論に基づいてしかるべき結果が得られているが、ブラッグ条件を厳密に満たすときに回折強度が無限になり、プロファイル全体にわたる反射率を正確に計算できないという問題があった。これは最近 ダーウィン流の動力学的回折理論を表面回折に適用することにより解決された citenakatani1994,nakatani1995。またこの解析法は漸化式を用いるので基板と違った構造をもつ表面層を計算に入れるのが容易であって、表面解析に適している。

実際の表面で、再構成構造や吸着構造がある場合には、つぎのように扱われる。結晶をバルクの完全結晶とみなせる基板と基板とは異なった構造をもつ表面層に分ける。基板からの振幅反射率 R_∞ は (12.83) である。表面層では、そこでの原子構造がわかっているとして原子構造因子 F_{gS} を導入すると、表面層での反射振幅 r_s 、透過振幅 t_s および表面層の裏側での反射振幅 $\bar{r}_s$ 、透過振幅 $\bar{t}_s$ が (12.73) および (12.74) から得られる (図 13.39)。表面層と基板との間でX線が往復するときに生ずる位相差を $2\phi_s$ とする。表面層と基板の全体からの反射振幅は、図 13.40 のように繰り返し反射を逐次的に加えて

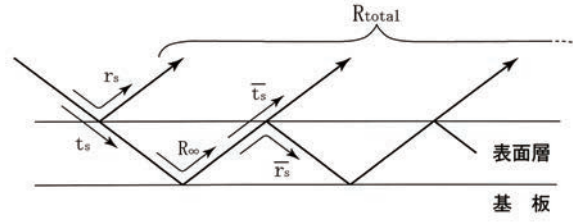


図 13.40 表面層と基板からの反射

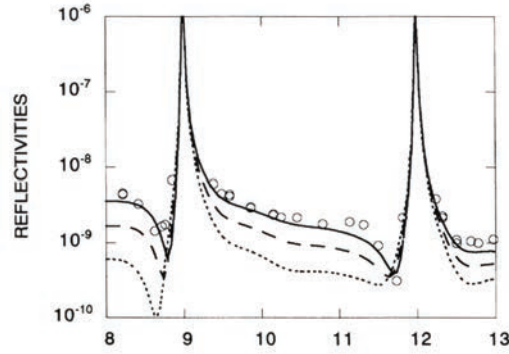


図 13.41 Ag 原子が吸着した Si(111) 表面に対する 00 ロッドの絶対反射率 丸印の測定値は $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造での反射率で、実線の被覆率 1 ML をもつ HCT モデルに対する計算とよくフィットしている。比較のため、破線と点線のそれぞれ被覆率 2/3 と 1/3 ML をもつモデルに対する計算曲線を示す⁵⁷⁾。

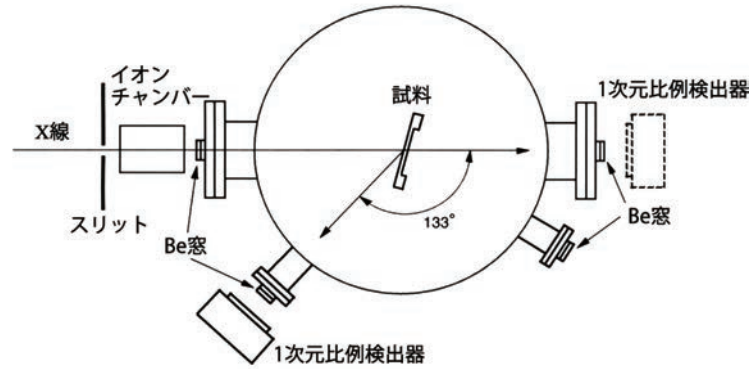


図 13.42 垂直に近い入射条件での広角入射・広角反射のX線表面回折法の実験配置 この場合、散乱角を一定に保つ。回折強度は NaI シンチレーション検出器あるいは1次元比例検出器により測られる。⁵⁶⁾

$$\begin{aligned}
 R_{\text{total}} &= r_s + t_s R_{\infty} e^{i2\phi_s} \bar{t}_s + t_s R_{\infty} e^{i2\phi_s} (\bar{r}_s R_{\infty} e^{i2\phi_s}) \bar{t}_s + \dots \\
 &= r_s + \frac{t_s R_{\infty} e^{i2\phi_s} \bar{t}_s}{1 - \bar{r}_s R_{\infty} e^{i2\phi_s}} \\
 &= \frac{r_s + (t_s \bar{t}_s - r_s \bar{r}_s) R_{\infty} e^{i2\phi_s}}{1 - \bar{r}_s R_{\infty} e^{i2\phi_s}}
 \end{aligned} \tag{13.96}$$

となる。実際には (13.96) の分子の $t_s \bar{t}_s - r_s \bar{r}_s \approx 1$ 、分母の $\bar{r}_s \ll 1$ であるから

$$\boxed{R_{\text{total}} = r_s + R_{\infty} e^{i2\phi_s}} \tag{13.97}$$

となり、動力的回折理論から絶対反射率 $|R_{\text{total}}|^2$ が得られる。反射率としては、試料の反射強度と基準物質の反射強度の比である相対反射率が比較的容易に測られる。これに比べて試料の反射強度と入射強度

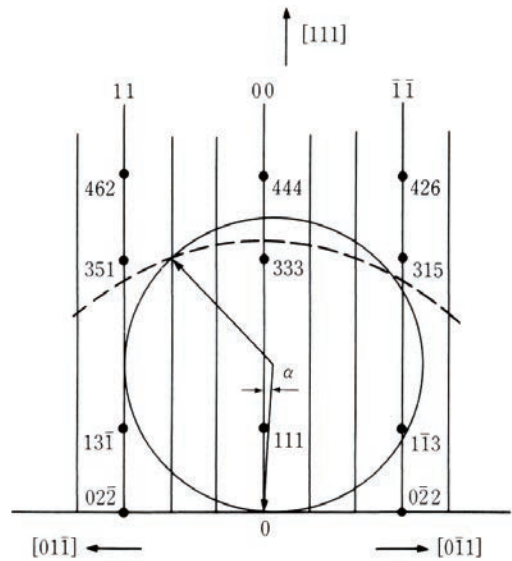


図 13.43 図 13.42 の実験配置の逆格子空間表示波長を変えながら逆格子ロッドに沿って回折強度を測定する。⁵³⁾

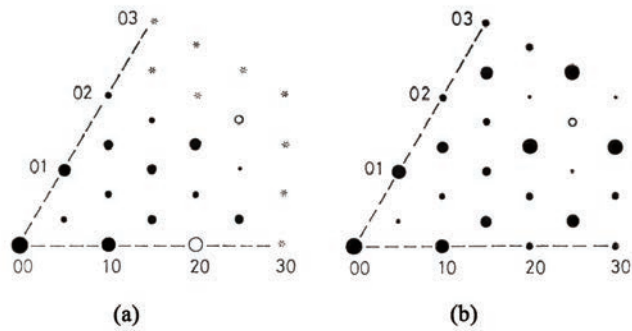


図 13.44 Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Bi 構造の回折図形 (a) 実験 (b) 計算 黒丸のスポットの面積は回折強度に比例している。小さい白丸は強度がゼロのスポットで、大きい白丸は近くで基板結晶からの回折条件が満たされ、表面層からの回折強度を測るのが難しいスポットである⁵⁴⁾。

の比である絶対反射率は測定に注意を要する。図 13.41 に例示するように、Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 構造の 00 ロッドの絶対反射率の計算から分かるように、被覆率が求められる。また、表面粗さの評価などに役立つ。

13.4.5 Si(111) 表面の $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -R30° 吸着構造の解析

(1) Bi の場合^{55, 65)}

超高真空槽中に X 線回折計が設置された実験配置を図 13.42 に示す。X 線 (1.8 Å) を表面に垂直に近い角で入射し、散乱角が一定 (133°) の条件で結晶を回転させると、逆格子空間の図 13.43 のように、散乱ベクトルの長さを半径とする破線の円が描かれ、逆格子ロッドとの交点で反射が生ずる。逆格子ロッドに沿う回折波の強度は、入射波の波長と視斜角を変えて測定される。Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Bi 構造の回折図形の実験と計算の結果を図 13.44 に示す。回折波の振幅に比例する結晶構造因子 F^{tot} は、Bi 吸着原子層からの寄与 F^{abs} 、表面付近の原子変位をうけた Si 原子層からの寄与 F^{surf} と基板結晶からの寄与 F^{bulk} からなる。まず、吸着原子の配列については、いまの場合 $|F^{\text{abs}}| \gg |F^{\text{surf}}|$ であり、また基板結晶の逆格子点から十分に離れたところでは $|F^{\text{abs}}| \gg |F^{\text{bulk}}|$ であるから、Bi 吸着層だけを考えればよい。 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造をとる吸着層の配列としては、図 13.24 の 3 つのモデルの可能性があり、測定された回折図形から (c) のモデ

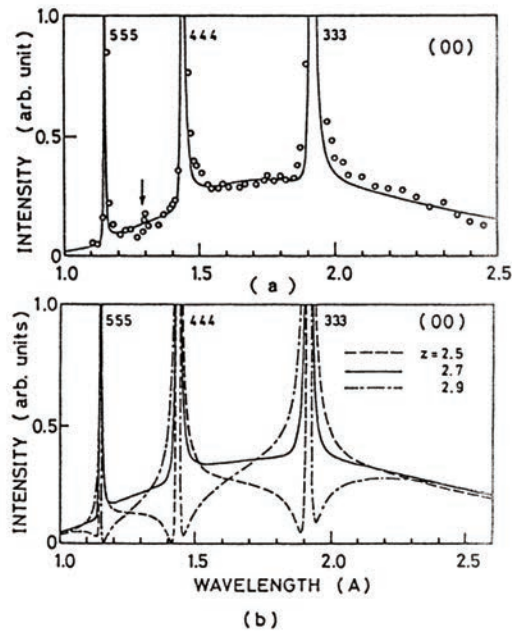


図 13.45 (a) Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Bi 構造からの 00 ロッドに沿っての回折強度を波長を変えて測定 (丸印) (b) 吸着の高さ z の値を 2.7 Å を中心に 0.2 Å だけ増減させたときの回折強度の計算⁶⁵⁾

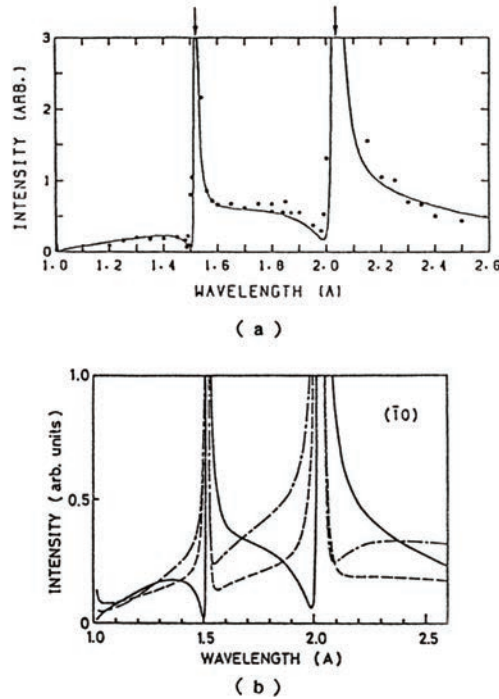


図 13.46 理想的な Si(111) 表面に Bi が 1 原子層吸着しているときの 10 ロッドに沿っての回折強度を波長を変えて測定 (黒丸印) (b) 面内の吸着位置をモデルに従って変えて計算された回折強度⁶⁵⁾

ルで $x/a = 4/15$ のときに合致した。

つぎに Bi 吸着層と Si 基板結晶の位置関係を考えると、逆格子点近傍で $|F^{\text{abs}}| \approx |F^{\text{bulk}}|$ となる領域では F^{surf} を無視すれば、 $|F^{\text{abs}} + F^{\text{bulk}}|^2$ となるので、 F^{abs} と F^{bulk} の位相差に強く依存する。 F^{abs} の位相から基板結晶の格子面に対する吸着位置が分かる。 F^{bulk} の位相は逆格子点の前後で π だけジャンプするので、 F^{abs} と F^{bulk} の干渉の仕方も逆格子点の前後で非対称なプロファイルになる。(00) ロッドは他の

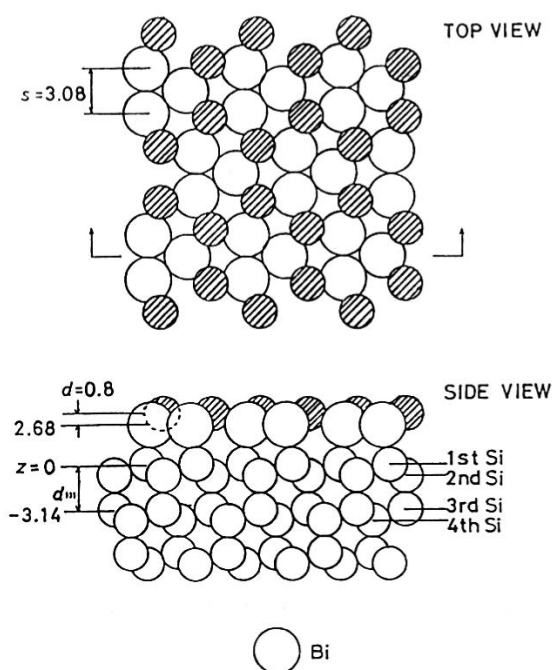


図 13.47 3次元的に決定された Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Bi 構造の原子配置⁵⁴⁾

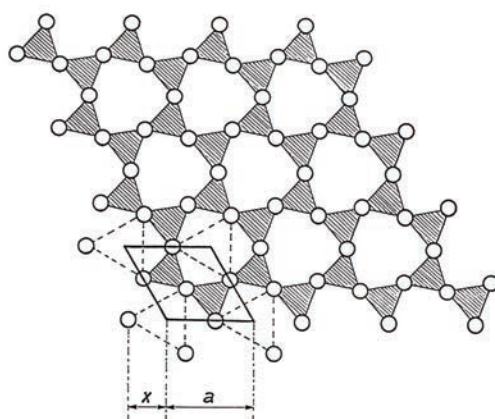


図 13.48 Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag の HCT モデルにもとづく原子配置⁶⁶⁾

(hk) ロッドと異なり、ロッドに沿っての回折強度には原子座標の z 成分だけが寄与する。したがって、面内の吸着位置に関係なく高さが求められる⁵⁸⁾。それを図 13.45 に示す。図 13.46 は、理想的な Si(111) 表面に Bi が 1 原子層吸着しているとき、 z の値 $2.7 \text{ \AA}$ を中心に $0.2 \text{ \AA}$ だけ増減させて回折強度を計算したものである。最終的に、3次元的に決定された Si(111)-Bi 構造の原子配置が図 13.47 である。

(2) Ag の場合 — 室温および低温

Si(111) 表面の $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 構造は、図 13.48 に示すような HCT (Honeycomb Chained Triangle) 構造が提案された⁵³⁾。図 13.49(a) がその回折図形である。9 個の整数次と 9 個の非整数次のロッドプロファイルから最小 2 乗法によって図 13.50 のように原子の配置が決められた。図 13.51(a) の HCT モデルの構造のように、Ag 原子は破線で示した正 3 角形を形成する。単位格子内には実線で示した同じ大きさの小さな 3 角形が存在する。

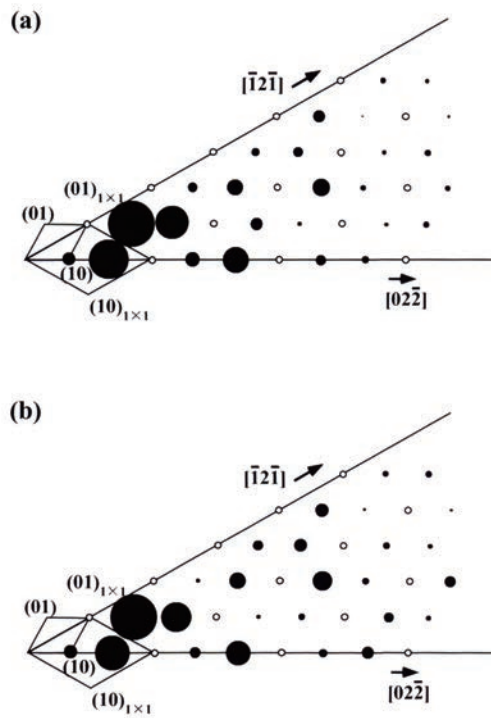


図 13.49 Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 構造の回折図形 (a) 室温 (b) 低温 (50 K) 黒丸のスポットの面積が回折強度に比例している。白丸は強度ゼロのスポット⁶⁷⁾。

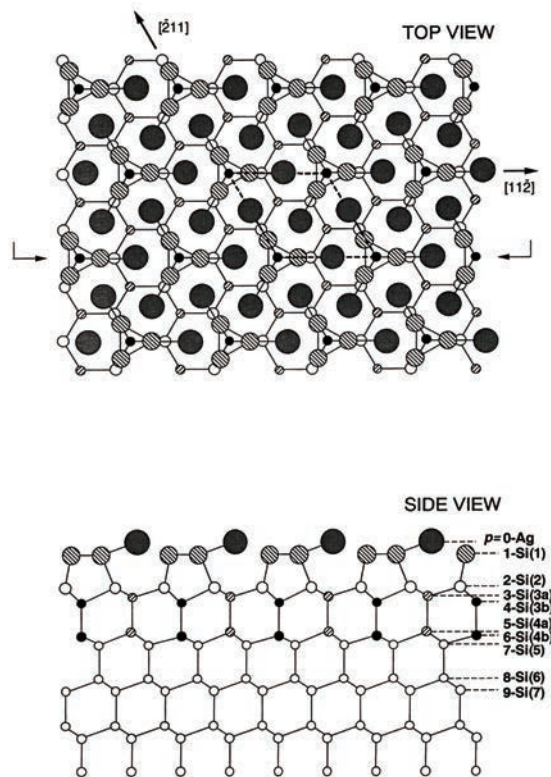


図 13.50 Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 構造 (室温) の最終的な結果⁵⁶⁾

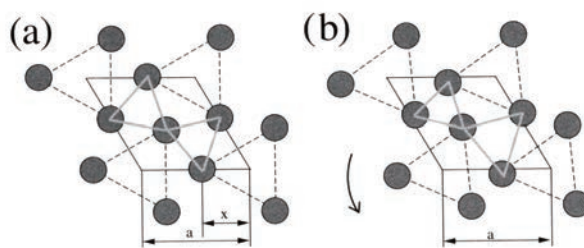


図 13.51 Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 構造の (a) *HCT*(honeycomb chained triangle) モデル(室温) (b) *IET*(inequivalent triangle) モデル(低温)⁶⁸⁾

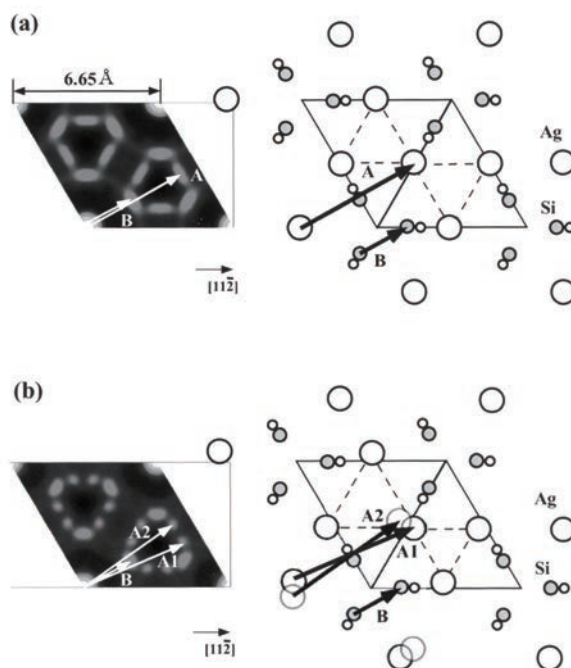


図 13.52 回折図形から得られるパターソン図 (a) 室温 (b) 低温 (50K) 室温では1つのピーク (A) であったものが、低温では2つのピーク (A と A') に分かれる⁶⁷⁾.

この系は 150 K で相転移する。その回折図形は図 13.49(b) のようになる。低温では対称性の低い *IET* (InEquivalent Triangle) 構造になる⁶⁷⁻⁶⁹⁾。図 13.51(b) のように、*HCT* 構造の破線で示した正 3 角形を各々 6° 程度回転させたモデルである。このとき、単位格子内では大きさの異なる小さな 3 角形になるので、*IET* モデルの名称がついている。回転の方向が逆の場合もあり、ツインの関係にある 2 つのドメインが存在する。

図 13.52 に示す、回折図形から得られるパターソン図をみれば、A と B はそれぞれ、Ag の 3 角形と Si のトライマーの原子間ベクトルである。室温では、Ag の 3 角形の Ag-Ag 原子間ベクトルに対応するピーク A ができるが、低温では、ツインドメインのために 2 つのピーク A_1 と A_2 に分裂する。

(STM による構造提案とのミスマッチの決着)

走査トンネル顕微鏡 (Scanning Tunneling Microscopy, *STM*) による *STM* 像は、ふつう明るい点が原子に対応するとみなすが、いまの場合、図 13.53 で小さな 3 角形の中心にあるとみれば、回折法の結論に一致し、第一原理による計算とも合い、しばらく続いた論争は決着した。この結果から *STM* 像で明るい点が

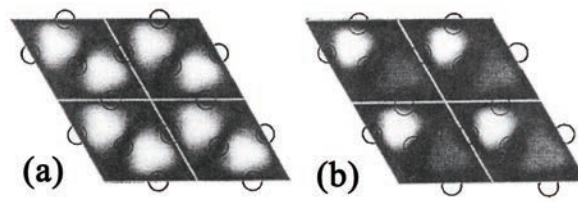
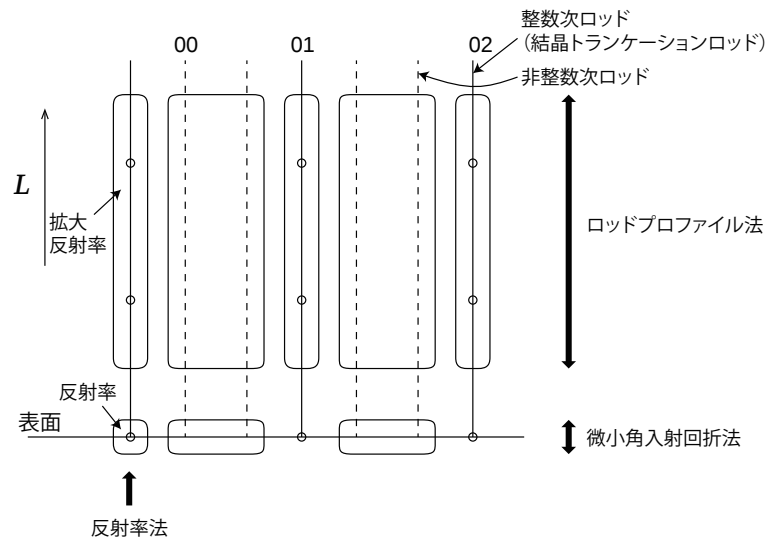
図 13.53 STM イメージ (a) HCT 構造 (b) IET 構造⁶⁸⁾

図 13.54 逆格子空間における各種の表面X線回折法微小角X線回折法，ロッドプロファイル法と反射率法が表示されている．非整数次ロッドは長周期構造由来のもので，ここでは3倍周期としている．

必ずしも原子位置とは一致しないということが広く知られるようになった。

(各種の表面回折法をまとめて逆格子空間で表示)

表面回折法には，前述のように微小角入射X線回折法，ロッドプロファイル法と反射率法がある．これらの関連を逆格子空間でまとめて表わしたのが図 13.54 である．

13.4.6 多様な解析法の発展

(1) X線異常分散の利用

表面・界面に多種類の原子が含まれている場合，ある特定の元素に注目して，その元素の吸収端近傍で回折強度を測定することによりその元素を分離して構造を解析することができる．この手法は多波長異常分散法 (MAD) としてタンパク質結晶の構造解析でよく利用されているが，表面・界面の解析にもそれに適した形で用いられる^{70, 71)}．

結晶中の大部分の原子 (1で示す) は異常分散を起こさず，少数の同種原子 (2で示す) だけが異常分散を起こす場合について考える．結晶構造因子は原子散乱因子の非共鳴トムソン散乱による項と異常分散項からの寄与に分けてそれぞれ n と a で示すと，つぎのようになる．

$$F(\mathbf{g}, E) = F_1^n(\mathbf{g}) + F_2^n(\mathbf{g}) + F_2^a(\mathbf{g}, E) \quad (13.98)$$

その第1項を

$$F_1^n(\mathbf{g}) = |F_1^n(\mathbf{g})| e^{i\phi_1(\mathbf{g})} \quad (13.99)$$

と表わす．異常分散を起こす原子の原子散乱因子は

$$f(\mathbf{g}, E) = f^0(\mathbf{g}) + f'(E) + if''(E) \quad (13.100)$$

のように，非共鳴トムソン散乱による正常項 f^0 は入射エネルギー E に依存せず，異常分散項 f' と f'' は E に依存する．(13.98) の第2項と第3項はそれぞれつぎのようになる．

$$F_2^n(\mathbf{g}) = \sum_j f^0 e^{i\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}_j} \quad (13.101)$$

$$= |F_2^n(\mathbf{g})| e^{i\phi_2(\mathbf{g})} \quad (13.102)$$

$$F_2^a(\mathbf{g}, E) = \sum_j (f' + if'') e^{i\delta} e^{i\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}_j} \quad (13.103)$$

$$= \sum_j Q f^0 e^{i\delta} e^{i\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}_j} \quad (13.104)$$

$$= Q e^{i\delta} F_2^n(\mathbf{g}) \quad (13.105)$$

(13.103) と (13.104) の Q と δ は

$$Q(\mathbf{g}, E) = (f'^2 + f''^2)^{\frac{1}{2}} / f^0 \quad (13.106)$$

$$\delta(E) = \tan^{-1}(f''/f') \quad (13.107)$$

である．そこで (13.98), (13.99), (13.102) と (13.105) から

$$\begin{aligned} |F(\mathbf{g}, E)|^2 &= |F_1^n(\mathbf{g})|^2 + (1 + Q^2 + 2Q \cos \delta) |F_2^n(\mathbf{g})|^2 \\ &\quad + (2 + 2Q \cos \delta) |F_1^n(\mathbf{g})| |F_2^n(\mathbf{g})| \cos(\phi_1 - \phi_2) \\ &\quad + 2Q \sin \delta |F_1^n(\mathbf{g})| |F_2^n(\mathbf{g})| \sin(\phi_1 - \phi_2) \end{aligned} \quad (13.108)$$

(13.108) の中で未知数は $|F_1^n(\mathbf{g})|^2, |F_2^n(\mathbf{g})|^2$ と $\phi_1 - \phi_2$ の3つである．エネルギーに依存するのは Q と δ であるから，いろいろの逆格子点において何点かの異なったエネルギーで回折強度を測定すればよい．ここで重要な点は，全体の結晶構造因子を異常分散を生ずる原子による構造因子とその他の原子による構造因子に分離できることである．

解析例として GeSi 混晶の (111) 面上に吸着 B 原子によって $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R30° 構造を誘起させ，その上に Si エピタキシャル層を成長させた epi-Si/B- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ /Ge_xSi_{1-x}(111) 系をとりあげる^{70, 71)}．この系の界面 B- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造が保存されることが知られている．入射 X 線のエネルギーを GeK 吸収端 11.1 keV 付近で変えて，回折強度が測定され，Si 原子と B 原子が関わる結晶構造因子の大きさと Ge 原子だけからのものが分離して求められた．この手続きがいろいろの逆格子点において行なわれた．つぎに Si と B の $|F_1^n|$ からパターン図 (図 13.55(a)) を求めて Si 原子と B 原子の位置を推定するとともに，Ge の $|F_2^n|$ だけからパターン図 (図 13.55(b)) を求めて Ge 原子の位置を推定し，最終的に図 13.56 のような構造が得られた．この図で B 原子のまわりを見ると，Ge 原子は最近接にはなく，Si 原子が優勢に存在しているのが分かる．

(2) 2次元検出器の利用 — 金属細線の撮影

表面の回折図形はふつう試料と検出器を1点1点回転させては順次測定されるのに対して，2次元検出器として円筒状イメージングプレートを利用し，試料を回転させずに，回折図形全体をいっぺんに撮影する方法が開発された^{72, 74)}．ここでは特に X 線が試料表面に微小角で入射する場合に注目する．図 13.57 の模式図のように，1次元ナノ構造の散乱体は逆空間でシート状になり，そのエワルド球との切り口が線

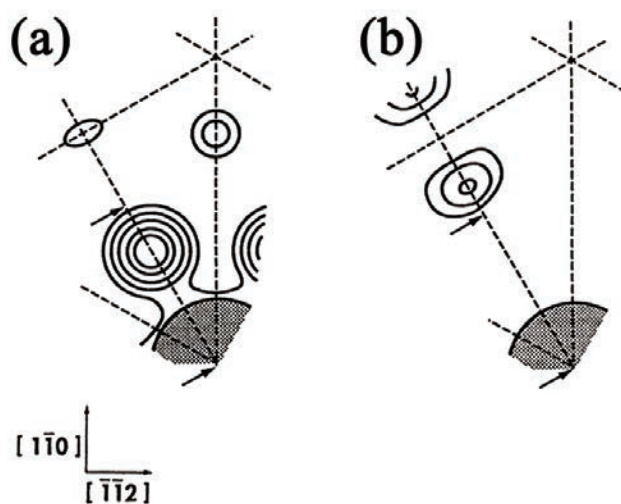


図 13.55 パターソン図 (a) Si 原子と B 原子の位置の推定 (b) Ge 原子の位置の推定⁷¹⁾

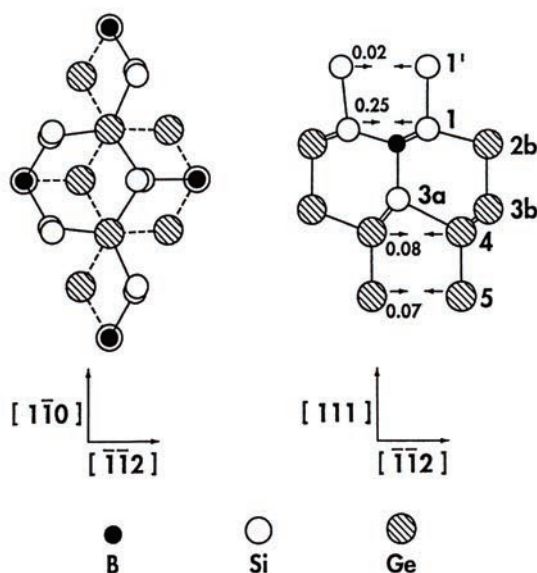
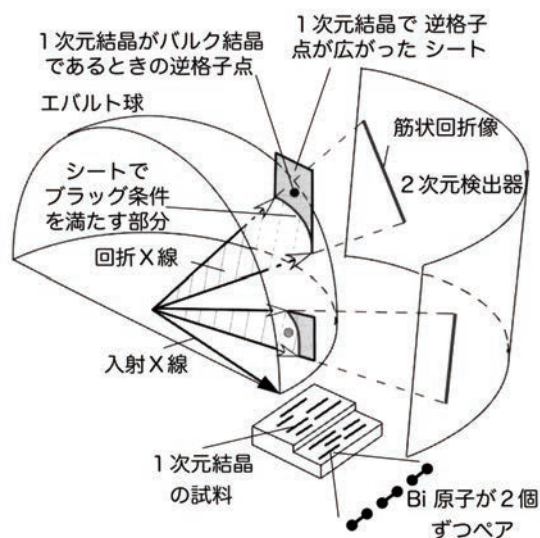
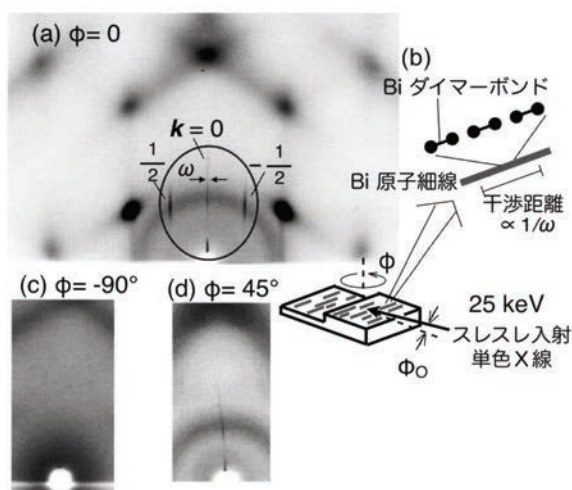
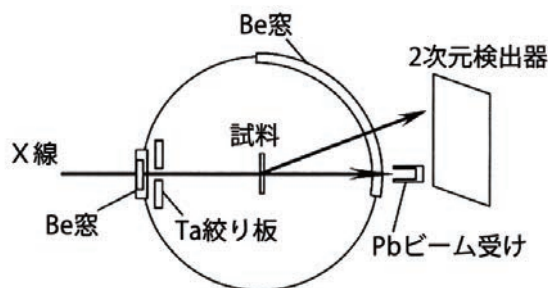


図 13.56 GeSi(111) 面上に吸着した B 原子によって誘起された $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造の構造モデル⁷¹⁾

状に撮影される。Si(001) 表面に埋め込まれた極微量の Bi 細線構造の場合を紹介する。基板 Si(001) 表面に自己組織化により成長した Bi 原子細線（長さ $0.4 \mu\text{m}$ ，幅 1.5 nm ）が作製され，厚さ 11 nm のエピタキシャル Si で埋め込まれた。図 13.58 は 25.3 keV X線が 0.1° の視斜角で入射するときの回折図形で，図 13.58(a) は試料の細線に垂直方向から入射する場合 ($\phi = 0^\circ$) で，縦筋の 3 本の回折像が観察された。その筋状の回折像は，基板 Si の基本反射に $1/2$ の位置に現われる。これから試料は図 13.58(b) のように 1 次元構造をもち，細線と平行方向に 2 倍周期があり，細線内部では Bi 原子はペアになっている（ダイマー構造）。中央の筋状の反射像の幅から見積もると，細線は 100 nm の干渉距離をもっている。図 13.58(c) の平行の場合，筋状の回折像は観察できなかった。図 13.58(d) の 45° をなす場合，筋状の回折像は弧になった。

図 13.57 表面構造の回折図形撮影の模式図⁷²⁾図 13.58 回折図形の変化 (a) 入射X線が原子細線に垂直な場合 ($\phi = 0^\circ$) (b) は1次元構造を示す. (c) 平行な場合 ($\phi = -90^\circ$) (d) 45° をなす場合 ($\phi = 45^\circ$)⁷²⁾図 13.59 透過型X線回折の実験配置⁷³⁾ ディフラクトメーター上の UHV 槽を描いてある.

(3) 透過型X線回折法 — 硬X線の利用

X線表面回折はふつう反射型が用いられるが、透過型でも観測が可能である^{73, 75)}. 透過型X線回折法の実験配置を図 13.59 に示す. 回折強度はかなり弱い, つぎのような特徴がある. 硬X線を用いると, エワ

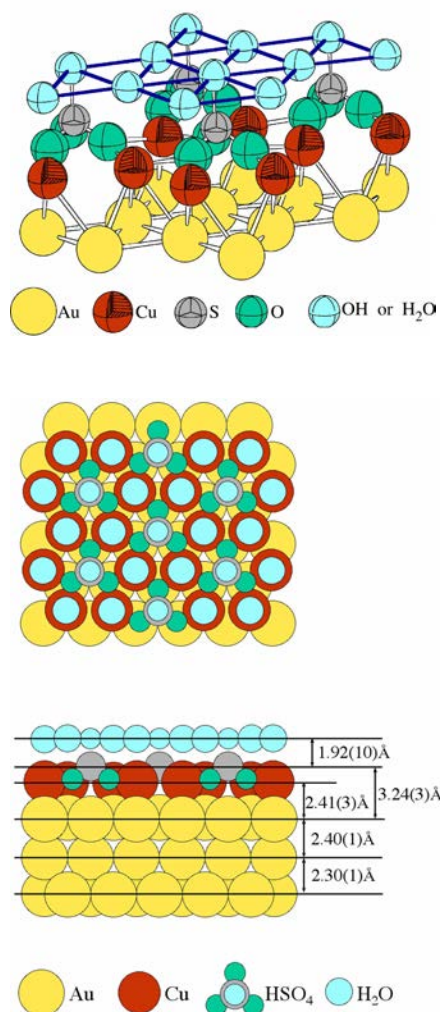


図 13.60 X線表面回折により解析された Au(111) 電極表面における $\text{Cu}^+ + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ の共吸着構造 ハニカム構造の Cu^+ の真上に水和した水分子がある。ハニカムの中心に SO_4^{2-} があり、その頂上に酸素原子が配列している。

ルド球の半径が大きくなり、多数の表面構造由来の2次元逆格子ロッドがエワルド球と交差するので、多数の回折スポットが2次元検出器(イメージングプレート)で同時に観測される。これは電子顕微鏡での透過回折パターンと類似している。反射型で各回折スポットごとに回折強度が測られるのに比べて、データ収集が効率的である。回折強度をちょうど $l = 0$ のところで測定することができる。また試料のX線照射領域が測定中にほとんど一定である。したがって高精度で回折強度が得られ、より正確に原子配列を決定でき、さらに表面原子の電子密度分布をイメージングできる可能性もある。また、熱散漫散乱が観測されている。

(4) 固液界面 — 電気メッキのアンダーポテンシャル析出の利用⁷⁶⁻⁷⁸⁾

電気メッキでは、金属析出と溶解反応が平衡状態にあるときの電位よりも負電位側にあると、金属イオンが析出する。ところが、析出する金属と電極基板との相互作用が析出する金属どうしの相互作用より強い場合には、平衡電位よりも正電位側(アンダーポテンシャル)で1層程度だけ金属が析出するという特異な析出現象が生じ、upd (underpotential deposition, アンダーポテンシャル析出)とよばれる。

いま、Au(111) 電極(表面が(111)方位の金電極)を CuSO_4 と H_2SO_4 の水溶液に浸漬し、電極電位を

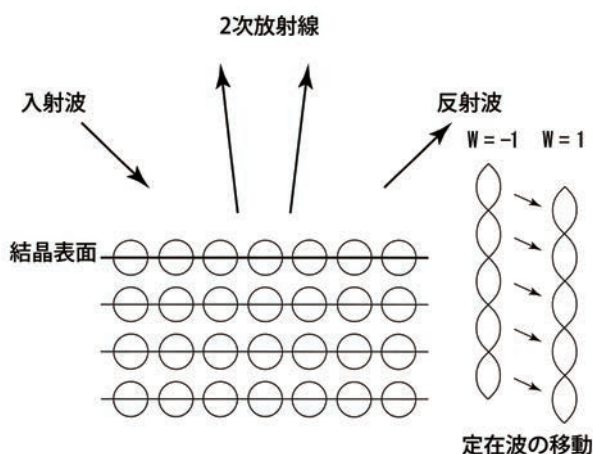


図 13.61 表面近傍での定在波の形成と2次放射線の放出

約 0.35 V に設定する．図 13.60 は解析された原子配置を順に見取り図と平面図・断面図により描いている．電極表面上に $\text{Cu}^+ + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ が一緒に吸着する．upd で生ずる Cu 吸着層はハニカム構造をしている．その上に電気2重層が形成され，上側の水分子層の酸素の位置まで決められた．水分子（酸素原子）は平面的に最密充填配列をしており，このような水の密度は異常に大きい（1.5 以上）．この原子配置の解析には，X線を Au(111) 電極表面に微小角で入射し，電極表面部分からの回折強度が測定され，独立反射数 53，最終 R 因子 8.8 % であった．

13.5 結晶表面・界面構造のX線定在波法による解析

X線定在波法は動力学的回折理論に基づいており，完全性の高い結晶中に入射方向の波と回折方向の波の干渉によって生ずる定在波を利用する（基礎編 5.3.1 参照）．図 13.61 のように，ブラッグケースで回折条件をわずかに変化させると，結晶内に生ずるX線定在波の節や腹の位置が格子面に対して移動する．定在波は，ロッキングカーブの全反射幅両端の，低角側 ($W = -1$) でブロッホ波 α からなり，定在波の節が格子面上にある．一方，高角側 ($W = 1$) でブロッホ波 β からなり，腹が格子面にある．したがって吸収を考慮すると，低角側で平均の吸収より小さく，高角側で吸収を大きく受ける．このように結晶中の原子とX線との相互作用の大きさが視斜角によって変わるので，それに伴って原子から放出される蛍光X線や光電子，オージェ電子のような2次放射収量が変化する^{79, 80)}．

13.5.1 定在波形成で生じる2次放射収量の異常

はじめに，結晶が完全な場合について最初に観測された結果を紹介する．回折過程において結晶中の位置 r で放出される2次放射線の収量は，そこでのX線定在波の強さ $|E(r)|^2$ と着目する原子が2次放射を起こす確率 $G(r)$ の積に比例する．さらに，図 13.62 に示すように深さ z （結晶表面に垂直内向きの単位ベクトルを $\hat{z}$ とする）のところから結晶表面の垂線と角 φ をなす方向へ向かう2次放射線は，その吸収係数を μ' とすれば，表面に達するまでに $\exp(-\mu' z \sec \varphi)$ だけ減衰する．したがって，頂角が φ と $\varphi + d\varphi$ の2つの円錐に囲まれた方向に放出される2次放射線の収量はつぎのように与えられる．この式に $\sin \varphi d\varphi/2$ の因子がかかるが，他の比例定数とともに省略している．K 殻，L 殻などの内殻の電子を励起する場合， $G(r)$ は原子の位置のみでデルタ関数的な値をもち，対称反射では $G(r) = \sum_{n=0}^{\infty} \delta(r - nd\hat{z})$ とおくことができる．(13.110) の積分は格子面に垂直な z 成分だけを考えればよく，無限級数の和となる． $(\mu_z + \mu' \sec \varphi)d \ll 1$

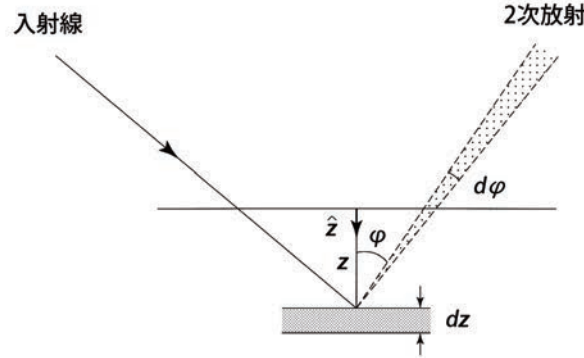


図 13.62 2次放射の発生と検出の幾何学的配置 2次放射が等方的に発生するとし、深さ z のところから結晶表面と角 ϕ と $\phi + d\phi$ の2つの円錐に囲まれた立体角の領域に放出される割合は $2\pi \sin \phi / 4\pi = \sin \phi / 2$ である。

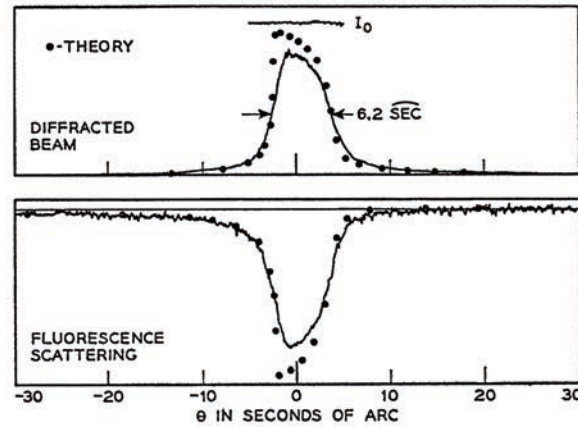


図 13.63 回折X線と GeKα 蛍光X線の視斜角による変化 MoKα 線のブラッグケース Ge (220) 対称反射の場合⁸¹⁾。

であるので、(13.110) はつぎのようになる。

$$I_s \propto \left| 1 + \frac{E_g}{E_0} \right|^2 / (\mu_z + \mu' \sec \varphi) \quad (13.109)$$

$$I_s \propto \int \exp(-\mu_z z) \left| 1 + \frac{E_g}{E_0} \exp(i\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}) \right|^2 G(\mathbf{r}) \exp(-\mu' z \sec \varphi) d\mathbf{r} \quad (13.110)$$

2次放射が蛍光X線の場合、 μ' は蛍光X線の吸収係数である。入射X線のエネルギー、結晶の種類と蛍光X線の出射角によって $\mu_z > \mu' \sec \varphi$, $\mu_z \simeq \mu' \sec \varphi$ などになる。 $\mu_z > \mu' \sec \varphi$ の場合、(13.109) は $I_s \propto |1 + E_g/E_0|^2 / \mu_z$ となり、これはほぼ回折強度曲線を上下に折り返した形である。図 13.63 はこの例で、Ge 単結晶を用い MoKα 線でブラッグケースの 220 対称反射を起こさせたとき、その回折過程で生じた GeK 蛍光X線の強度変化である⁸¹⁾。これは、図 13.64 のように2結晶法の平行配置の第2結晶に試料を置き、第2結晶をブラッグ角のまわりで回転させ、結晶から放出された蛍光X線が測定された (いまでは、測定と計算はよく一致する)。

この定在波の形成でコンプトン散乱との強度への影響が調べられた⁸²⁾。ブラッグケースで、結晶と波長を変えると、コンプトン散乱は主として原子の外側の電子により生ずるので、散乱断面積に2つの定在波で違いはあまりない。しかし熱散漫散乱はすべての電子が関係するので、ブロッホ波 β の方が大きくなる。

さらに2次放射が光電子やオージェ電子の場合も調べられた。(13.109) は $\mu_z \ll \mu' \sec \varphi$ で、 $I_s \propto$

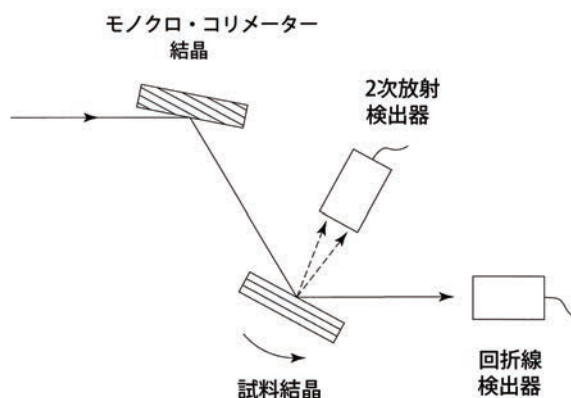
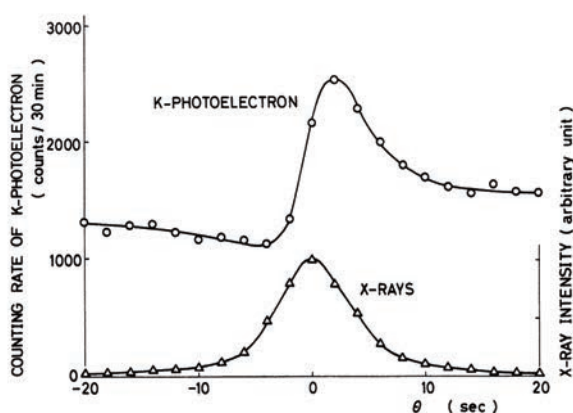


図 13.64 回折過程における2次放射収量測定のための2結晶法平行配置

図 13.65 Si K α 光電子と回折X線の視斜角による変化 Cu K α 線のブラッグケース Si (220) 対称反射の場合⁸³⁾。

$|1 + E_g/E_0|^2/\mu' \sec \varphi$ となる。すなわち結晶表面第1層の格子面の位置での波動場の強さに比例する。図 13.65 はこの例で、Si 単結晶を用い Cu K α 線でブラッグケースの 220 対称反射を起こさせたとき、その回折過程でエネルギー損失なしに放出される Si K 光電子の収量変化である⁸³⁾。非対称反射での測定も行なわれた⁸⁴⁾。これらの場合、真空槽中に組み込まれた2結晶回折計が用いられ、127° 静電偏向型電子エネルギー分析器で測られた。

軟X線領域でも、定在波に影響された全電子収量の変化が観測された⁸⁵⁾。InP(100) 単結晶で、入射角の代わりに入射軟X線エネルギーを走査している。全電子収量のプロファイルは PK 吸収係数が大きく変わる PK 吸収端 (2143 eV) の上下付近で大きく変化した。

13.5.2 X線定在波法による解析法

図 13.66 に示すように、結晶表面の外側でも入射波と反射波が重なっている領域では内側と同じ定在波ができていますので、図 13.67 のように結晶表面に吸着した異種原子に着目すると、その原子から出る2次放射収量の回折角近傍での視斜角依存性の測定から、吸着原子面の表面原子面からの距離を決めることができる。また結晶界面の原子配置なども同様に解析できる。この方法がX線定在波法とよばれる。

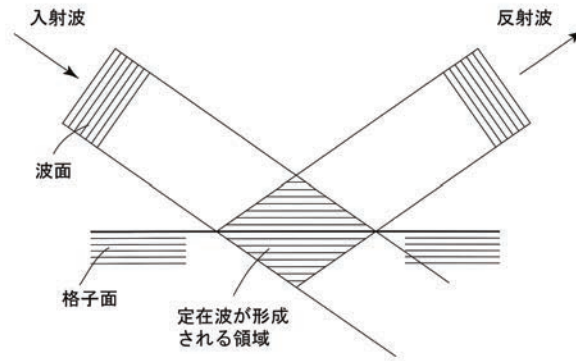


図 13.66 表面付近でX線定在波が形成される領域

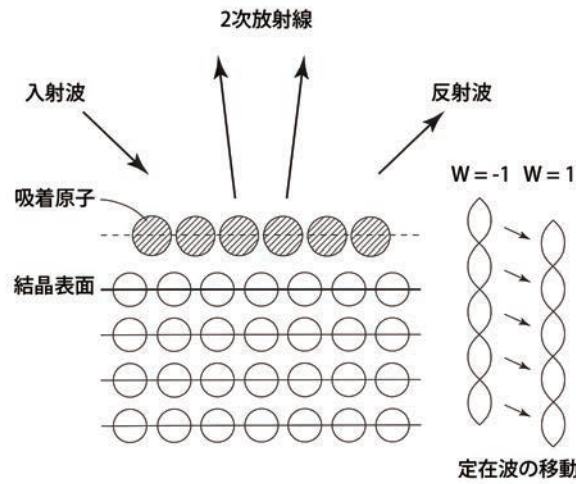


図 13.67 X線定在波法の原理

(1) 解析手法

そこで基板結晶上に原子層を形成させた場合を考える．原子層中の基板結晶とは異なった原子から放出される2次放射線が測られる．この2次放射線収量には表面近傍のX線の波動場だけが寄与し，また2次放射線の吸収は無視できるので，(13.110)において μ_z と μ' を含む2つの吸収因子は1に近似する． I_s が W に依存することを明示して

$$I_s(W) \propto \int \left[1 + \left| \frac{E_g}{E_0} \right|^2 + 2P \operatorname{Re} \left\{ \frac{E_g}{E_0} \exp(i\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}) \right\} \right] G(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (13.111)$$

ここで，2次放射線に関与する内殻電子は原子核のごく近くに分布しているから $G(\mathbf{r})$ は表面層の原子の分布に依存する．

基板結晶上に1原子層だけ原子が吸着している場合(図13.68(a))，基板結晶の格子面間隔を d ，その最上面から吸着原子層までの距離を t ，表面に垂直な内向きの単位ベクトルを $\hat{z}$ とし， $G(\mathbf{r})$ を単純化して

$$G(\mathbf{r}) = \delta(\mathbf{r} + t\hat{z}) \quad (13.112)$$

と表わせば，(13.111)は

$$I_s(W) \propto 1 + \left| \frac{E_g}{E_0} \right|^2 + 2PC \operatorname{Re} \left\{ \frac{E_g}{E_0} \exp \left(-2\pi i \frac{t}{d} \right) \right\} \quad (13.113)$$

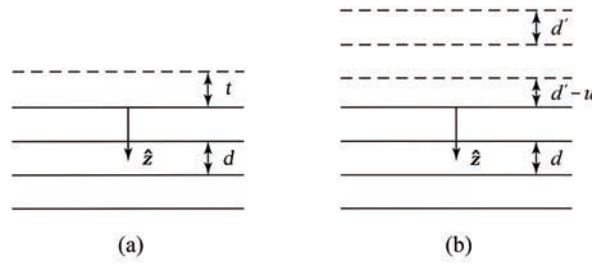


図 13.68 表面 (a) と界面 (b) における格子面の配列

となる．ここでは実際に吸着原子が規則的に配列している割合を考慮して，コヒーレント率 C を乗じている．完全に規則的に配列しているときは $C = 1$ である．

界面の場合 (図 13.68(b))，基板とエピタキシャル薄膜の格子面間隔をそれぞれ d と d' とする．基板最上面から薄膜の格子面までの距離を $d' - u$ とすれば，基板の最上面から薄膜の n 層目の格子面までの距離は $nd' - u$ であって， $G(\mathbf{r})$ は

$$G(\mathbf{r}) = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \delta\{\mathbf{r} + (nd' - u)\hat{\mathbf{z}}\} \quad (13.114)$$

のように表わされる． N は原子層の数である．このとき

$$I_s(W) \propto 1 + \left| \frac{E_g}{E_0} \right|^2 + 2PC \operatorname{Re} \left\{ \frac{1}{N} \frac{E_g}{E_0} \sum_{n=1}^N \exp \left(-2\pi i \frac{n(d' - d) - u}{d} \right) \right\} \quad (13.115)$$

となる．原子層が多数のときは，和を積分に書き換えて

$$I_s(W) \propto 1 + \left| \frac{E_g}{E_0} \right|^2 + 2 \frac{PC}{T} \int_0^T \operatorname{Re} \left\{ \frac{E_g}{E_0} \exp \left(-2\pi i \frac{t - u}{d} \right) \right\} dt \quad (13.116)$$

によって近似する． T は薄膜の厚さ Nd' と格子面間隔の差 $d - d'$ に関係し， $T = N(d - d')$ である．定在波による位置情報が消えないためには， $T < d$ であることが必要である．

結局，表面層の着目する原子からの2次放射線の収量を視斜角の関数として測定し，一方，適当に選んだ C と T を用いて (13.115) や (13.116) を計算する．測定曲線と計算曲線のフィッティングから着目する原子面と基板原子面の距離 d' や u の値が決定される．表面近傍には格子緩和があるから，ここで求められる値は，正確には基板結晶のバルクの部分の格子位置を基準として測ったものである．なお C や T の値も構造の評価に役立つ．

この解析により，その回折面に垂直方向の構造情報が得られるので，もうひとつ別の回折面で解析を行なえば，着目している原子のサイトが3次的に決定される．

(2) 実験装置

測定には放射光X線が使われる場合が多い．試料へ単色で平行なX線を入射するために2結晶法の (+, -) 平行配置がとられる．第1結晶では非対称反射を利用して，反射線の発散角が全反射幅の 1/5 程度になるようにする．試料結晶の表面から放出される2次放射線は，蛍光X線の場合は半導体検出器などでエネルギー分析して測られる．光電子，オージェ電子の場合は 127° 静電偏向型のような電子エネルギー分析器を用いて測られる．基板結晶としては完全に近い結晶が望ましい．

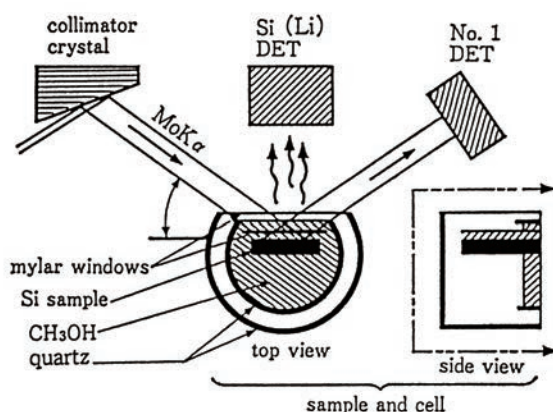


図 13.69 X線定在波法の実験配置 試料は溶液に浸した特殊な場合である⁸⁶⁾。

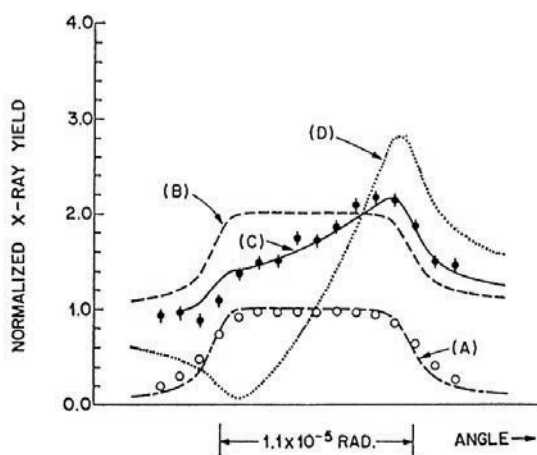


図 13.70 Br 原子を Si(110) 面に吸着させた試料のロッキングカーブ (A) と BrK α 蛍光X線収量の計算曲線 (B), (C), (D)⁸⁶⁾

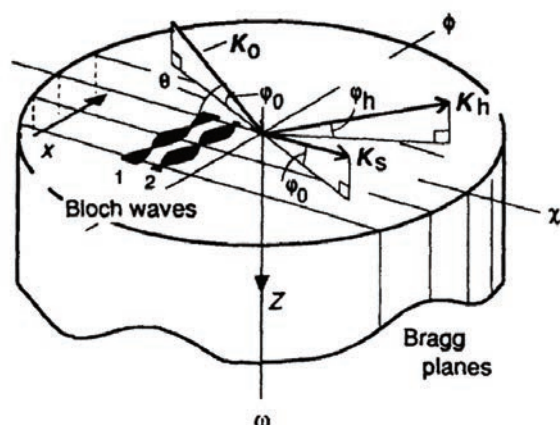
(3) 解析例

(a) Si(110) 面への Br 原子の吸着構造

Si 結晶をマイラー窓をもつセル中で微量の Br を含むメタノール液に浸しておくという特殊な条件下で行なわれた⁸⁶⁾。実験配置を図 13.69 に示す。MoK α 線を試料の表面に平行な (220) 面で回折させてロッキングカーブをとるとともに、試料から放出される BrK α 蛍光X線の収量を半導体検出器で測った。図 13.70 は BrK α 蛍光X線吸収量の視斜角依存性を示す。黒丸の測定値は計算曲線 (C) とよく一致している。この曲線は、Br 原子層が Si の最上層から 1.73 Å の距離にあり、コヒーレント率を 30 % としたときのものである。計算曲線 (B) と (D) はコヒーレント率がそれぞれ 0 % と 100 % の場合である。

(b) NiSi₂/Si(111) 界面の構造

X線定在波法が強力X線発生装置と PF を利用して、この結晶界面の構造解析にはじめて適用された^{87, 88)}。NiSi₂ は CaF₂ 型の結晶構造をもち、格子定数が 0.45 % だけ Si より小さく急峻な界面が形成される。試料から放出される NiK α 蛍光X線の収量の入射角依存性が測定された。(111) 面とともに試料表面に斜めの (111) 面を反射面に用いて、構造を立体的に決めた。試料は Si 基板上に NiSi₂ 薄膜をエピタキシャルさせてつくられたが、薄膜層の不均一性や基板の歪みがあった可能性があり、そのあとに続く実験が決着させた⁸⁹⁾。

図 13.71 微小角入射での軟X線定在波法の幾何学的配置⁹¹⁾

13.5.3 特殊な条件でのX線定在波の形成と定在波法

(1) 微小角入射

図 13.71 に示すように、X線波 K_0 が微小な視斜角 φ_0 で、しかも表面に回折面に対してブラッグ角に近い角 θ で結晶表面に入射する。 φ_0 が全反射の臨界角に近いとき、出射角が φ_0 の鏡面反射波 K_s と出射角が φ_h の反射波 K_h が生ずる。 K_0 、 K_s と K_h の波の干渉により表面に平行にブロッホ波を生ずる^{90, 91)}。これにより Si(111) の 1×1 表面に蒸着された As 原子の配置が決められた。

(2) ミラーでの鏡面反射

平面波をミラー面に臨界角以下の視斜角で入射すると、鏡面反射を起こす。入射波と鏡面反射波の重ね合わせにより鏡面の外側に定在波が形成される。この定在波は節面が鏡面に平行で、周期は $\lambda/(2 \sin \theta) \sim \lambda/(2\theta)$ (θ : 視斜角) で、視斜角に依存して変わり、 ~ 10 nm から ~ 100 nm の長周期になる。鏡面上に吸着分子があれば、その構成原子からの2次放射を検出し、表面からその原子までの距離が求められる。L-B 膜などが調べられている。L-B 膜 (ラングミュア・ブロッジエット (Langmuir-Blodgett) 膜) 上の約 200 Å のところに付けられた Zn イオン層の正確な位置が ZnK α 蛍光X線収量の視斜角依存性から決められている。

13.5.4 軟X線定在波法

(1) 軟X線利用の利点⁹²⁾

0.3 ~ 0.6 nm ぐらいの軟X線を入射線として用い、2次放射の蛍光X線やオージェ電子、光電子が測定される。PF で光電子やオージェ電子の収量変化がはじめて示された。この場合、真空あるいは He ガス中で実験をする必要があるが、つぎのような利点がある。物質との相互作用が大きいのので軽元素の吸着原子に対して解析の感度が高い。全反射幅が広く、特にブラッグ角が 90° に近いときは度のオーダーになり入射線の発散角に対する条件がゆるくなるので、回折条件を変えるのに精密な角度走査のかわりに、試料を固定したまま入射線の波長を走査 (エネルギー走査) しても測定できる。この場合、光電子はエネルギーが変化するので、蛍光X線やオージェ電子が測定される。また結晶の完全性がそれほど高くなくても適用できる。さらにブラッグ角が大きくなるので、結晶表面でのX線の照射面積を小さくできる利点もある。

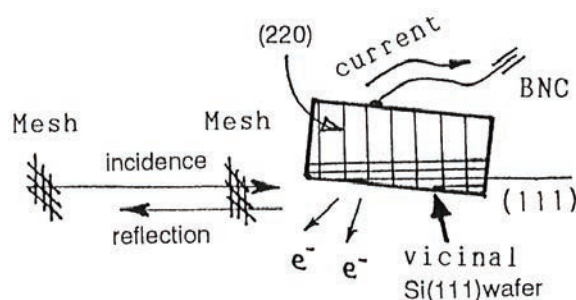


図 13.72 垂直入射と斜めにした側面からの電子収量を利用する軟X線定在波法の実験配置

(2) 垂直入射および斜めにした側面からの電子収量の利用

動力学的回折でブラッグ角が 90° 近くの場合、回折幅はふうの場合の 100 ~ 1000 倍と広い。軟X線を利用すると、度のオーダーに及ぶこともあり、実験の精度や試料結晶の完全性に対する要請が軽減できる。偏光の影響もない。定在波が深さ方向に生ずるので、側面を斜めにして、そこから放射する電子の収量を、入射軟X線のエネルギーを変えながら測定する。

図 13.72 のように、ごくわずかに (3°) 傾いている Si(111) ウェーハにおいて、(111) 面に垂直な (220) 面により 90° 近くのブラッグ角で回折させる。側面からの電子放射が測られる。この方法で Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Au 構造の Au の位置を立体的に決めた⁹³⁾。

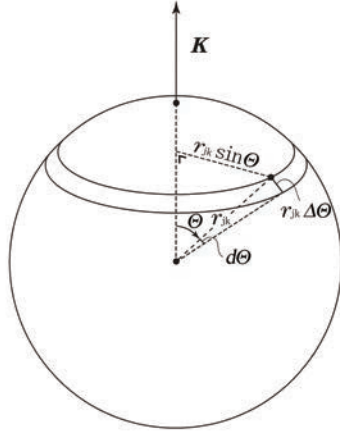
(3) 化学結合状態の識別

表面に吸着している原子に化学状態の異なるものが混在している場合、各化学状態は異なった原子配置に対応していると考えられる。光電子スペクトルに観測される化学シフトを利用すれば、軟X線定在波法により化学状態を識別した解析ができる。

S/GaAs(001) における例を挙げる⁹⁴⁾。GaAs(001) を $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ 水溶液に浸したのち、真空中に置いて表面に S 原子を吸着させると、S は Ga, As, S のそれぞれに結合し、3 種の化学状態が混在する。S 1s 光電子スペクトルには 2 つのピークが観測され、1 つは S-Ga, もう 1 つは S-As, S-S が対応する。それぞれについて解析された。

13.6 非晶質固体・液体の局所構造解析 — 動径分布関数の測定

原子や分子からなる物質には、それらが周期的に配列している結晶以外に非晶質（アモルファス）固体や液体のような非周期系物質があり、ランダム系物質ともよばれる。これらの物質でも配列は全く無秩序ということではなく、原子や分子の相互作用を反映して一般に短距離秩序や場合によっては中距離秩序をもっている。単結晶からの回折パターンには 3 次元の情報が含まれているのに対して、非晶質固体や液体では 1 次元の情報である。また、多結晶からの回折パターンがシャープなデバイリングを形成するのに対して、非晶質固体や液体ではいくつかのブロードなピークをもつ同心円状のパターンになり、ハローパターンとよばれる。この散乱角に対する強度曲線から局所構造に関する情報として動径分布関数などが求まる^{95, 96)}。

図 13.73 K 軸のまわりでの原子間ベクトル r_{jk} の方位に関する平均

13.6.1 非晶質固体・液体の散乱

非周期系物質を構成する原子 j の位置を $\mathbf{r}_j$ ，原子散乱因子を f_j とすると，散乱波の振幅（構造因子ともよばれる）はすべての原子からの散乱を加え合わせて

$$A(\mathbf{K}) = \sum_j f_j \exp(-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_j) \quad (13.117)$$

と表わされる．ここで $\mathbf{K}$ は散乱ベクトルで，非周期系物質では $\mathbf{Q}$ などにも使われる．散乱強度は (13.117) から

$$I(\mathbf{K}) = I_e |A(\mathbf{K})|^2 = I_e \sum_j \sum_k f_j f_k \exp(-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_{jk}) \quad (13.118)$$

となる．ここで $\mathbf{r}_{jk} \equiv \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k$ は原子間ベクトルである．(13.118) をさらに変形すると

$$I(\mathbf{K}) = I_e \left\{ \sum_j f_j^2 + \sum_{j \neq k} f_j f_k \exp(-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_{jk}) \right\} \quad (13.119)$$

となり，第2項は $\mathbf{r}_{jk}$ の原子間ベクトルをもつ原子対からの散乱波の干渉の和になっている．非周期系物質はマクロにみれば等方的であり， $\mathbf{r}_{jk}$ は空間的にあらゆる方向を向いているので，その平均をとる．図 13.73 で K 軸のまわりで $\mathbf{r}_{jk}$ が $\mathbf{K}$ となす角を θ とする．半径 r_{jk} の球の表面積に対して θ と $\theta + d\theta$ の間にある円環の面積 $2\pi r_{jk} \sin \theta \cdot r_{jk} d\theta$ が占める割合を考慮すれば，平均は

$$\langle \exp(-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_{jk}) \rangle = \frac{1}{4\pi r_{jk}^2} \int_0^\pi \exp(-iKr_{jk} \cos \theta) 2\pi r_{jk}^2 \sin \theta d\theta = \frac{\sin(Kr_{jk})}{Kr_{jk}} \quad (13.120)$$

となる．ここで K は散乱ベクトル $\mathbf{K}$ の大きさ，すなわち $K = 4\pi \sin(\theta/2)/\lambda$ である．したがって，(13.119) から

$$I(K) = I_e \left\{ \sum_j f_j^2 + \sum_{j \neq k} f_j f_k \frac{\sin(Kr_{jk})}{Kr_{jk}} \right\} \quad (13.121)$$

が得られる．

液体の場合，非晶質固体とちがって，原子の位置は時間的に変動している．しかしそれはX線波の振動に比べて非常に遅いので，ある瞬間に固定された原子配置が散乱を受ける．実際の測定は一定時間にわた

るので、散乱強度はそれらの時間平均になる。これは散乱強度の空間平均に等しいので、この解析法では液体を非晶質固体と同じに扱うことができる。

13.6.2 単成分系非周期物質の2体分布関数

非晶質固体あるいは液体で、簡単のために1種類の原子だけが含まれる単成分系（単元素系）の場合に、局所構造がどのように得られるかを示す。原子散乱因子 f の原子 n 個が散乱にあづかるとし、それぞれ r_j の位置にあるとすれば、散乱強度は (13.118), (13.119) から

$$\begin{aligned} I(K) &= I_e \left| \sum_{j=1}^n f \exp(-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_j) \right|^2 = I_e \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n f^2 \exp\{-i\mathbf{K} \cdot (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k)\} \\ &= I_e \left[nf^2 + f^2 \sum_{j \neq k} \exp\{-i\mathbf{K} \cdot (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k)\} \right] \end{aligned} \quad (13.122)$$

この式の第2項における j と k の原子対についての2重和は、まずある原子に着目してそこを原点とし、その原子とまわりの原子 i との対について方位に関して平均をとったうえで i についての和をとり、ついで対の数 n を乗じたものと同じである。つまり

$$\sum_{j \neq k} \exp\{-i\mathbf{K} \cdot (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k)\} = n \sum_i' \langle \exp(-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_i) \rangle = n \sum_i' \frac{\sin Kr_i}{Kr_i} \quad (13.123)$$

であって、平均は (13.120) を参照すれば得られる。ここで原点にある原子の大きさのために $\mathbf{r}_i$ が原点のごく近くを占められないことをダッシュで示している。いま、 r 原点の原子から r だけ離れた位置の単位体積中の原子数を表わす動径密度関数 (radial density function) を $\rho(r)$ とする。 r が小さいところでは原子どうしの配置に相関性があるので、 $\rho(r)$ は固有の変化を示すが、十分遠方になると原子の平均数密度 ρ_0 に近づく。原点の原子から距離 r と $r + dr$ の間の球殻中に含まれる原子数は $4\pi r^2 \rho(r) dr$ であるので、上式の和を積分におきかえれば、

$$n \int_0^{r_m} 4\pi r^2 \rho(r) \frac{\sin Kr}{Kr} dr$$

となる。ここで、 r の積分の上限 r_m はX線に照射される物質の大きさから決まる。さらにこれで

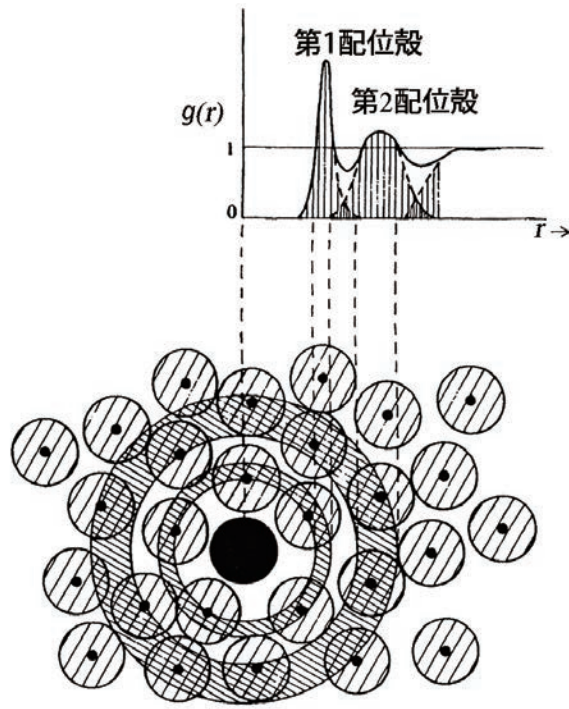
$$n \left[\int_0^{r_m} 4\pi r^2 \{\rho(r) - \rho_0\} \frac{\sin Kr}{Kr} dr + \int_0^{r_m} 4\pi r^2 \rho_0 \frac{\sin Kr}{Kr} dr \right]$$

のように $\rho(r)$ を ρ_0 におきかえた項を引いて加えたとき、第2項は電子密度が一樣な物質による散乱であって、 r_m が波長にくらべて十分に大きいときは、ごく小さい散乱角以外では無視できる。また第1項の r_m は、 r が大きくなると $\rho(r)$ は ρ_0 に近づくことから無限大にとってよい。結局、非晶質固体による散乱強度は散乱ベクトルの大きさ K あるいは散乱角の関数として

$$I(K) = I_e n f^2 \left[1 + \int_0^\infty 4\pi r^2 \{\rho(r) - \rho_0\} \frac{\sin Kr}{Kr} dr \right] \quad (13.124)$$

のように表わされる。 $I(K)$ を相関性のない場合の散乱強度 $I_e n f(K)^2$ で規格化したものは $S(K)$ と表わし、干渉関数 (interference function) とよばれる。これは構造因子 (structure function) とよばれることもあるが、(13.117) では散乱振幅に比例する量を構造因子とよんでいるので、名称の整合はとれていない。また K の代りに Q を用い、 $S(Q)$ と表記することもある。ここから Q に変える。

$$S(Q) \equiv \frac{I(Q)}{I_e n f^2} = 1 + \int_0^\infty 4\pi r^2 \{\rho(r) - \rho_0\} \frac{\sin Qr}{Qr} dr \quad (13.125)$$

図 13.74 非晶質固体・液体（融体）の 2 体分布関数⁹⁷⁾

とおけば

$$Q \{S(Q) - 1\} = 4\pi \int_0^\infty r \{\rho(r) - \rho_0\} \sin Qr dr \quad (13.126)$$

となる。このフーリエ正弦変換の表式の逆変換は、付録 A の公式を参照して

$$r \{\rho(r) - \rho_0\} = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty Q \{S(Q) - 1\} \sin Qr dQ \quad (13.127)$$

である。すなわち

$$4\pi r^2 \rho(r) = 4\pi r^2 \rho_0 + \frac{2r}{\pi} \int_0^\infty Q \{S(Q) - 1\} \sin Qr dQ \quad (13.128)$$

となる。 $4\pi r^2 \rho(r)$ は**動径分布関数** (radial distribution function, *RDF*) とよばれ、原点にある原子を中心にした半径 r の球面上に存在する他の原子の密度分布を表わす。(13.128) は単原子からなる非晶質固体および液体（融体）による散乱強度から動径分布関数を得る基本式である。一方、 $\rho(r)/\rho_0 \equiv g(r)$ も (13.128) から

$$g(r) = 1 + \frac{1}{2\pi^2 r \rho_0} \int_0^\infty Q \{S(Q) - 1\} \sin Qr dQ \quad (13.129)$$

のように得られ、**2 体分布関数** (pair distribution function) とよばれる。これは原点にある原子から距離 r だけ離れた位置に他の原子が存在する割合を表わす。図 13.74 に示すように、2 体分布関数 $g(r)$ は r が原子のサイズで決まる距離より小さいところでは 0、最近接、第 2 近接などの原子の球殻のところでピークをつかって振動しながら遠方で 1 になる。図 13.75 は、このような単原子からなる非晶質固体・液体の構造因子と 2 体分布関数を模式的に描いている。比較のために気体の場合も示す。なお、試料が液体の場合には、液体内の原子の位置は時間的に変化するが、X 線波の振動に比べてはるかに遅いので、ある瞬間に凍結されていると考えてよく、非晶質固体の場合と同じように解析される。

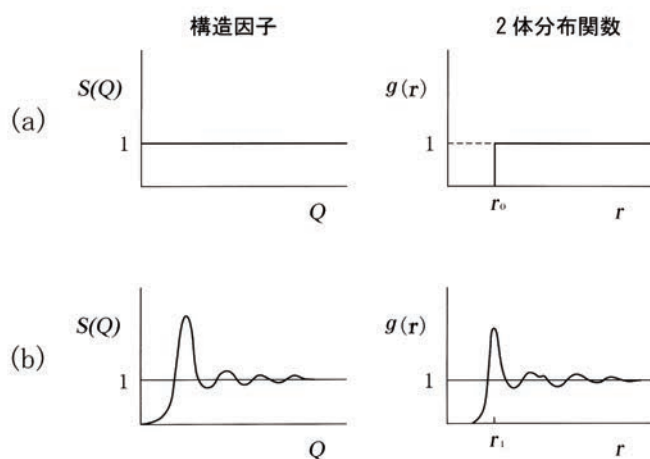


図 13.75 構造因子と 2 体分布関数 単原子分子（直径 r_0 ）の (a) 気体と (b) 非晶質固体・液体

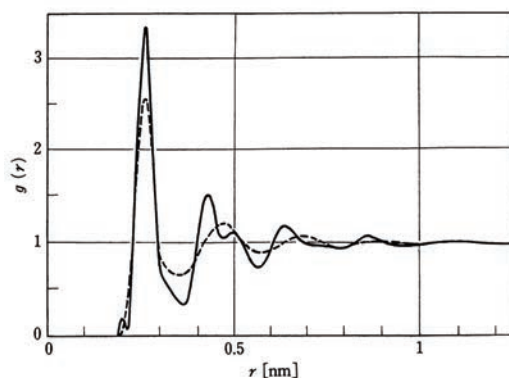


図 13.76 非晶質鉄（実線）と液体鉄（破線）の 2 体分布関数⁹⁸⁾

非晶質鉄と液体鉄の 2 体分布関数 $g(r)$ を図 13.76 に示す。非晶質鉄は極低温で作成された蒸着膜で、液体鉄は融点直上（1560 °C）の融体である。非晶質鉄の方が、第 1 ピークは鋭く、第 2 ピークは分裂し、さらに r の大きいところまで振動が見られる。これから非晶質鉄は液体鉄に比べて、原子配列の秩序性が高いことが分かる。

液体水銀に対する動径分布関数 $4\pi r^2 \rho(r)$ を図 13.77 に示す。 $r = 0.307$ nm が最近接原子間距離であり、ピークの面積から配位数が 10 であることがわかる。第 2 の極大は $r = 0.58$ nm 付近にあるが、かなり広がっている。

(1) 水銀の超臨界流体の構造¹⁰⁰⁻¹⁰³⁾

図 13.78 は温度と圧力に対して固体、液体、気体の 3 相を表わした相図である。液体と気体の境界線が途切れるところが臨界点で、その向こうに超臨界領域が広がる。矢印のように臨界点を迂回すると、液体から気体へと体積が連続的に千倍以上膨張する。これにより平均の原子間距離は十倍以上になる。この体積膨張の過程で物性が大きく変化し、金属流体の場合には絶縁体へ転移する。水銀の臨界点の温度は 1478 °C、圧力は 1673 bar である。臨界密度は 5.8 g cm^{-3} で、常温常圧下での密度 13.6 g cm^{-3} の半分以下である。金属-非金属転移の起きる密度は 9 g cm^{-3} で、臨界密度よりかなり大きく、液体側である。水銀の X 線回折測定を液体から超臨界領域を経て気体にいたる広い密度領域 ($13.6 \sim 1.9 \text{ g cm}^{-3}$) で行ない、図 13.79 の 2 体分布関数 $g(r)$ が得られる。この $g(r)$ の解析による配位数 N_A 、 N_B と第 1 極大位置 r_1 の密度に対す

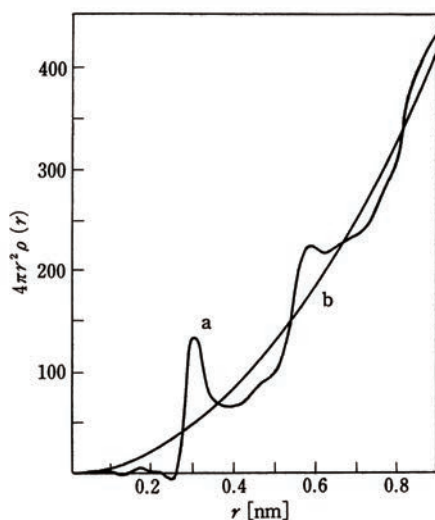


図 13.77 液体水銀の動径分布関数（曲線 a） 曲線 b は $4\pi r^2 \rho_0$ を示す⁹⁹⁾。

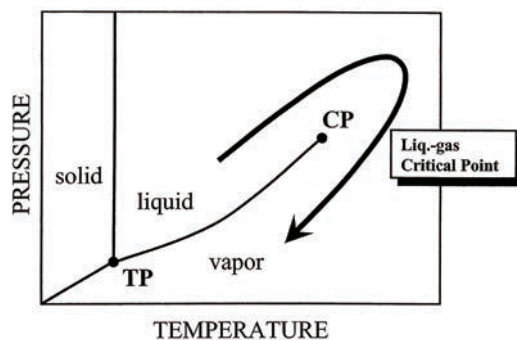


図 13.78 液体水銀の超臨界相図¹⁰⁰⁾。

る変化を示したのが図 13.80 である。付図の最近接原子分布で、 N_A はごく近接の位置にある原子の配位数で、 N_B はできるだけ広く原子を数えた場合である。 N_B は原点に向かって直線的に減少しており、これは水銀の体積膨張により結晶のように原子間距離が増大するのではなく、配位数が減少することを示している。一方、 N_A は金属領域においてほとんど直線的に減少するが、金属-非金属転移が始まる 9 gcm^{-3} 付近からほぼ一定値になる。さらに臨界密度を超えて気体領域に入ると再び減少し始める。この N_A の変化は r_1 の密度変化とよく符合しており、 N_A の減少が金属-非金属転移に関わっていることが分かる。実際、図 13.81 のように $g(r)$ の第 1 極大の非対称性に着目し、 $g(r)$ を 2 つのガウス関数でフィットすると、影をつけた遠い方の原子数は変わらないが、近接位置の原子数が選択的に減少している。さらに詳細な解析によれば、金属-非金属転移の始まる 9 gcm^{-3} 近傍で配位数のゆらぎが発生し、転移にマイクロ構造の不安定性が関わっていることを示唆している。

水銀が膨張するとき、図 13.82(a) ではなく、図 13.82(b) のように平均原子間距離はほぼ一定に保ったまま、配位数を大幅に減少させる。つまり、ランダムな配列をしている原子集団の中から原子を 1 個また 1 個と抜き去っていく。

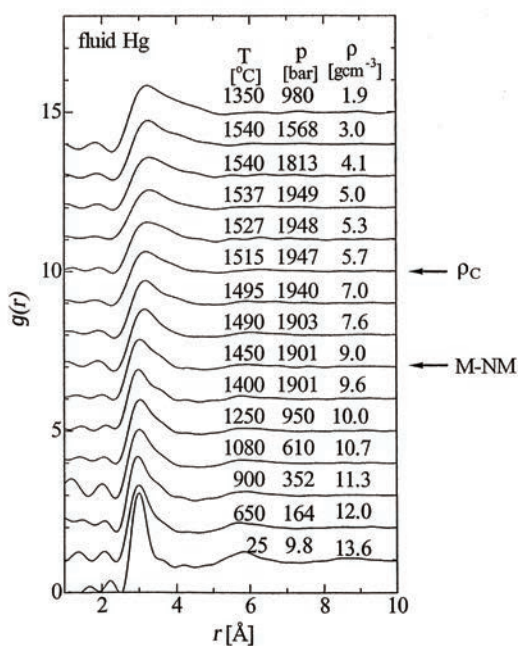


図 13.79 流体水銀の 2 体分布関数 $g(r)$ 矢印は ρ_c : 臨界密度, M-NM : 金属-非金属転移を示す¹⁰⁰⁾.

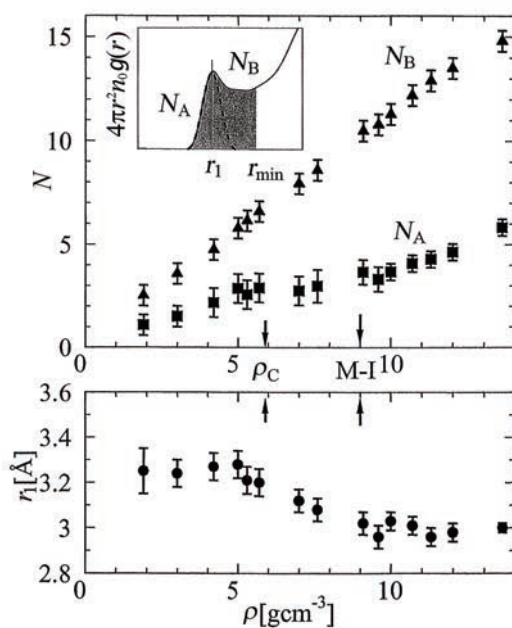


図 13.80 流体水銀の配位数 N_A , N_B , および $g(r)$ の第 1 極大位置 r_1 の密度変化¹⁰⁰⁾.

13.6.3 2 成分系非周期物質の部分 2 体分布関数

非周期物質が 2 種類の元素からなる 2 成分系 (2 元系) を扱う. 原子の総数を N とする. 2 種類の原子 A, B の分数組成を c_A , c_B ($c_A + c_B = 1$) とすると, 原子 A, B の数は $N_A = c_A N$, $N_B = c_B N$ である. 原子 A から距離 r だけ離れた位置の単位体積中の原子 A, B の数を $c_A \rho_{AA}(r)$, $c_B \rho_{AB}(r)$ のように表わす. また, 原子の平均密度を ρ_0 とする. この 2 元素系の散乱強度はつぎのようになる. ここから散乱強度は電子単位で表わすことにして, I_e を省く.

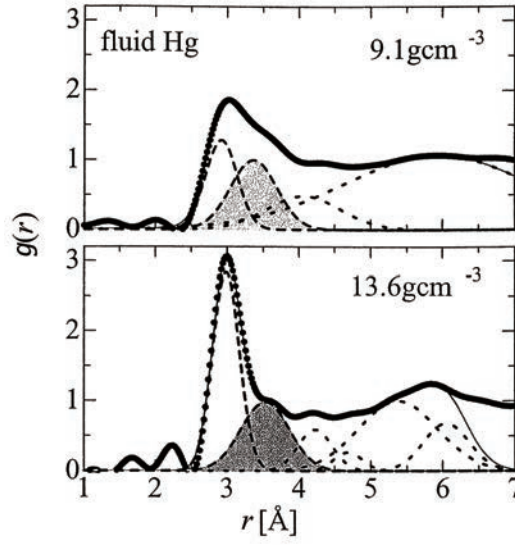


図 13.81 $g(r)$ のガウスフィット¹⁰⁰⁾.

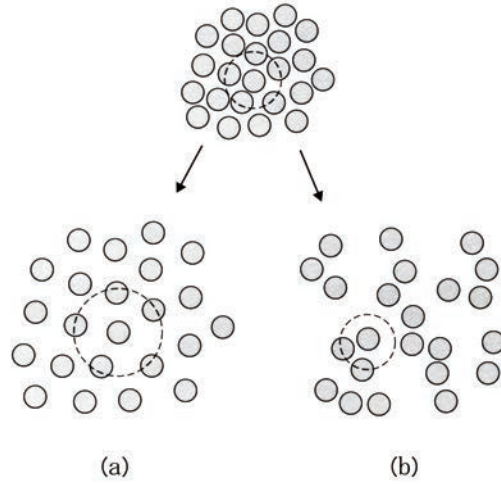


図 13.82 流体水銀の体積膨張に伴うミクロな構造変化の模式図 (a) 一様膨張 原子間距離 r_1 が増加し、配位数 N_1 は変化しない. (b) 不均質膨張 r_1 は変化せず、 N_1 が減少する.

$$I(Q) = \left| f_A(Q) \sum_{j_A=1}^{N_A} \exp(-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_{j_A}) + f_B(Q) \sum_{j_B=1}^{N_B} \exp(-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_{j_B}) \right|^2 \quad (13.130)$$

方位について平均をとって

$$\begin{aligned} I(Q) &= f_A^2 \sum_{j_A} \sum_{k_A} \langle \exp(-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_{j_A k_A}) \rangle \\ &\quad + 2f_A f_B \sum_{j_A} \sum_{k_B} \langle \exp(-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_{j_A k_B}) \rangle + f_B^2 \sum_{j_B} \sum_{k_B} \langle \exp(-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_{j_B k_B}) \rangle \end{aligned} \quad (13.131)$$

(13.124) を参照すれば,

$$\begin{aligned} I(Q) &= (c_A N f_A^2 + c_B N f_B^2) + c_A N f_A^2 \int 4\pi r^2 \{c_A \rho_{AA}(r) - c_A \rho_0\} \frac{\sin Qr}{Qr} dr \\ &\quad + c_A N f_A f_B \int 4\pi r^2 \{c_B \rho_{AB}(r) - c_B \rho_0\} \frac{\sin Qr}{Qr} dr \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + c_B N f_A f_B \int 4\pi r^2 \{c_A \rho_{BA}(r) - c_A \rho_0\} \frac{\sin Qr}{Qr} dr \\
& + c_B N f_B^2 \int 4\pi r^2 \{c_B \rho_{BB}(r) - c_B \rho_0\} \frac{\sin Qr}{Qr} dr
\end{aligned} \tag{13.132}$$

となる。ここで第1項は $j_A = k_A$ と $j_B = k_B$ の部分である。第2項以下は $j_A \neq k_A$, $j_B \neq k_B$ で、それぞれ A-A, A-B, B-A と B-B の原子対に対応する。A-B と B-A の原子対の数は等しく $c_A c_B \rho_{AB}(r) = c_B c_A \rho_{BA}(r)$ であるから、第3項と第4項は同じでひとつにまとめられる。さらに

$$\boxed{S_{\alpha\beta}(Q) = 1 + \int 4\pi r^2 \{\rho_{\alpha\beta}(r) - \rho_0\} \frac{\sin Qr}{Qr} dr} \quad \alpha, \beta = A, B \tag{13.133}$$

とおく。 $S_{\alpha\beta}$, すなわち S_{AA} , S_{AB} , S_{BB} は3種の原子対についての空間的な相関を反映しており、**部分構造因子** (partial structure factor) とよばれる。部分構造因子にはいくつかの定義があるが、これは Faber-Ziman の定義によるものである。また

$$\left. \begin{aligned} \langle f^2 \rangle &= c_A f_A^2 + c_B f_B^2 \\ \langle f \rangle &= c_A f_A + c_B f_B \end{aligned} \right\} \tag{13.134}$$

とおく。 $\langle f^2 \rangle$ と $\langle f \rangle$ はそれぞれ原子散乱因子の2乗の平均と原子散乱因子の平均である。これを用いれば、(13.132) は

$$\begin{aligned}
I(Q) &= N \left\{ \left(\langle f^2 \rangle - \langle f \rangle^2 \right) + c_A^2 f_A^2 S_{AA}(Q) + 2c_A c_B f_A f_B S_{AB}(Q) + c_B^2 f_B^2 S_{BB}(Q) \right\} \\
&= N \left\{ \left(\langle f^2 \rangle - \langle f \rangle^2 \right) + \sum_{\alpha} \sum_{\beta} c_{\alpha} c_{\beta} f_{\alpha} f_{\beta} S_{\alpha\beta}(Q) \right\}
\end{aligned} \tag{13.135}$$

ここで $\langle f^2 \rangle - \langle f \rangle^2 = c_A c_B (f_A - f_B)^2$ は成分原子の原子散乱因子の差だけによる単調な散乱項である。

単成分系の場合と同様に、部分構造因子 $S_{\alpha\beta}(Q)$ をフーリエ変換することにより、2体分布関数に対応する**部分2体分布関数** (partial pair distribution function) $g_{\alpha\beta}(r) \equiv \rho_{\alpha\beta}(r)/\rho_0$ が得られる。A-B 間の部分2体分布関数 $g_{AB}(r)$ は、原子 A から r だけ離れた位置における原子 B の原子数の分布を意味する。また、**部分動径分布関数** (partial RDF) $4\pi r^2 \rho_{\alpha\beta}(r)$ もつぎのように得られる。

$$4\pi r^2 \rho_0 g_{\alpha\beta}(r) = 4\pi r^2 \rho_0 + \frac{2r}{\pi} \int_0^{\infty} Q \{S_{\alpha\beta}(Q) - 1\} \sin Qr \, dQ \tag{13.136}$$

部分構造因子のように各成分に分けない場合の**全構造因子** $S(Q)$ は

$$S(Q) = \frac{I(Q)/N - \left(\langle f^2 \rangle - \langle f \rangle^2 \right)}{\langle f \rangle^2} \tag{13.137}$$

のように与えられる。(13.135) から

$$\begin{aligned}
S(Q) &= \frac{1}{\langle f \rangle^2} \{c_A^2 f_A^2 S_{AA}(Q) + 2c_A c_B f_A f_B S_{AB}(Q) + c_B^2 f_B^2 S_{BB}(Q)\} \\
&\equiv \sum_{\alpha} \sum_{\beta} w_{\alpha\beta} S_{\alpha\beta}(Q)
\end{aligned} \tag{13.138}$$

である。ここで $w_{\alpha\beta}$ はつぎのような $\alpha - \beta$ 原子間相関に対する重み因子である。

$$w_{\alpha\beta} = \frac{c_{\alpha} c_{\beta} f_{\alpha} f_{\beta}}{\langle f \rangle^2} \tag{13.139}$$

この全構造因子のフーリエ変換によって、各成分に分けない**全2体分布関数** $g(r)$ がつぎのように得られる。

$$4\pi r^2 \rho_0 g(r) = 4\pi r^2 \rho_0 + \frac{2r}{\pi} \int_0^{\infty} Q \{S(Q) - 1\} \sin Qr \, dQ \tag{13.140}$$

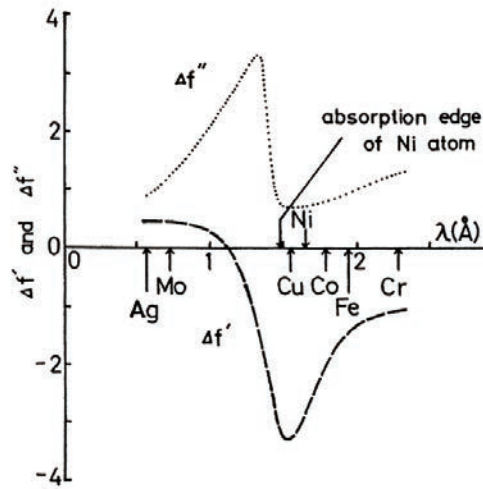


図 13.83 Ni 原子の K 吸収端近傍における異常分散項の変化 各種の K α 特性 X 線の波長を付記してある。

また，全 2 体分布関数 $g(r)$ は部分分布関数 $g_{\alpha\beta}(r)$ とつぎの関係がある。

$$\begin{aligned}
 g(r) &= \frac{c_A^2 f_A^2}{\langle f \rangle^2} g_{AA}(r) + \frac{2c_A c_B f_A f_B}{\langle f \rangle^2} g_{AB}(r) + \frac{c_B^2 f_B^2}{\langle f \rangle^2} g_{BB}(r) \\
 &= \sum_{\alpha} \sum_{\beta} w_{\alpha\beta} g_{\alpha\beta}(r)
 \end{aligned} \quad (13.141)$$

実際に求めたいのは 3 種類の部分分布関数 $g_{AA}(r)$, $g_{BB}(r)$, $g_{AB}(r)$ であるが，それらは各々部分構造因子 $S_{AA}(r)$, $S_{BB}(r)$, $S_{AB}(r)$ とフーリエ変換の関係で結びついている。1 種類の回折実験からは 1 つの全構造因子 $S^1(Q)$ が得られるので，さらに散乱能の異なる回折実験を 2 種類行ない $S^2(Q)$, $S^3(Q)$ を得れば，(13.128) の形の 3 つの式で 3 種類の回折実験での重み因子 $w_{\alpha\beta}^1$, $w_{\alpha\beta}^2$, $w_{\alpha\beta}^3$ が与えられるので，3 つの部分構造因子を分離して求めることができる。

(1) 異常散乱を利用した部分分布関数の測定

3 種類の回折実験の組み合わせとして 3 つのエネルギーの X 線での異常散乱が用いられる。いま例えば，X 線のエネルギーが 2 成分系の A 原子の吸収端近傍の低エネルギー側にあり，B 原子の吸収端から十分に離れているとすると，A 原子では異常散乱が生じ原子散乱因子は $f_A = f_A + f'_A + i f''_A$ となり，B 原子は正常散乱 $f_B = f_B$ が生ずる。これを (13.128) などの関係式に入れる。

その解析例を Ni-26 at% P 非晶質合金について示す。Ni K 吸収端近傍のエネルギーの CuK α 線と CoK α 線で異常散乱が生じ，吸収端から離れた MoK α 線では正常散乱になる (図 13.83)。軽原子のリン原子ではいずれの線でも正常散乱である。これらの 3 つのエネルギーの X 線で散乱強度が測定され，3 つの連立 1 次方程式から部分構造因子 $S_{\text{Ni-Ni}}$, $S_{\text{Ni-P}}$, $S_{\text{P-P}}$ が得られた。 $S_{\text{Ni-Ni}}$ と $S_{\text{P-P}}$ は Ni と P がそれぞれだけで液体状態にあるときの構造因子とほぼ同じ形をしている。部分構造因子 $S_{\alpha\beta}(Q)$ をフーリエ変換して得られた部分 2 体分布関数 $g_{\alpha\beta}(r)$ を図 13.84 に示す。Ni-Ni, Ni-P, P-P の最近接距離はそれぞれ約 2.5 Å, 2.5 Å, 3.1 Å である。Ni と P の原子半径はそれぞれ 1.25 Å と 1.66 Å であるので，Ni-Ni と P-P の結合では原子を剛体球とみなせるが，Ni-P の距離はかなり小さくなっている。

上記は 2 成分系の場合であるが，3 成分系では 6 種類の回折実験から 6 つのペア相関に対応する部分構造因子が得られる。これらの回折実験には放射光の利用が不可欠である。また中性子回折でも同様の解析ができ，元素や同位体による中性子の散乱能のちがいが利用される。同位体置換をした試料による中性子

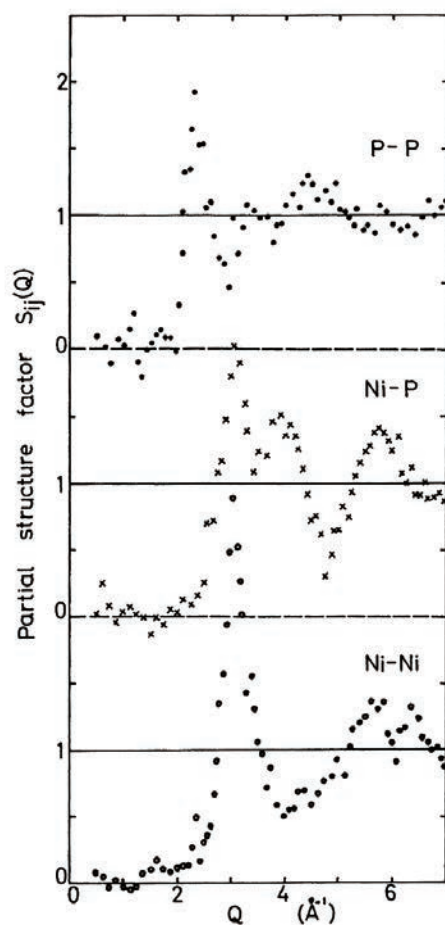


図 13.84 Ni-26 at% P 非晶質合金の部分分布関数¹⁰⁴⁾

回折や磁性体での偏向中性子回折も用いられる．X線回折と中性子回折の組み合わせは散乱能の違いが大きいので効果的である．

(2) 異常散乱と XAFS

図 13.85 に示すように，XAFS (15.1 参照) の場合は吸収端の高エネルギー側の f'' を利用するのに対して，異常散乱法では吸収端により低エネルギー側の f' が主として利用される．低エネルギー側で f'' の値は小さくほとんど一定であり， f' だけが急激な変化をする．そこで多元素物質における特定の原子に着目すると，複数の入射エネルギーに対して散乱能が変わることになるので，それらの散乱角の関数として観測される散乱強度の差は，特定元素の周囲の原子の分布に関係している．したがって，フーリエ変換の手法で特定元素のまわりの動径分布関数が求まり，結合距離や配位数を決めることができる．この方法は解析にあたって XAFS における位相シフトのようないくつかの付加的なデータは不要である．しかし微量の元素の分析は難しく，数原子 % 以上の濃度が必要である．

13.6.4 異常散乱利用の環境動径分布関数

関連する部分分布関数をすべて求めることはせずに，特定元素 A，すなわち異常散乱を起こす元素に注目して，特定元素の周囲の環境構造を決めるのは効果的な手法である¹⁰⁵⁻¹⁰⁷⁾．特定原子 A のまわりの動

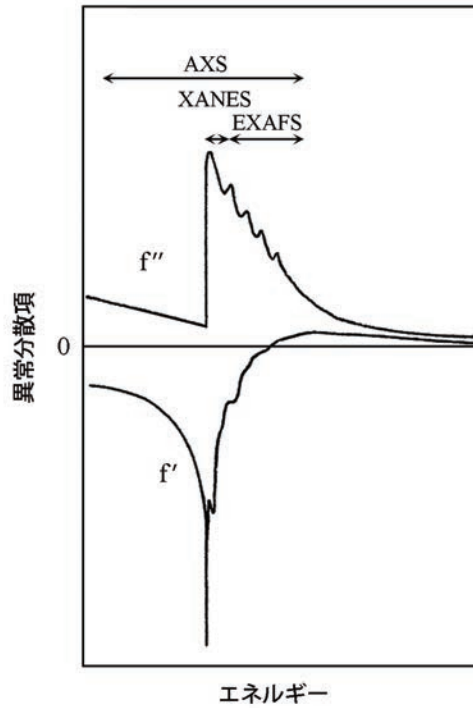


図 13.85 Fe の異常分散項の K 吸収端近傍における模式図

径分布関数 $4\pi r^2 \rho_A(r)$ は環境動径分布関数 (environmental *RDF*) とよばれ、つぎのように表わされる.

$$4\pi r^2 \rho_A(r) = 4\pi r^2 \rho_0 + \frac{2r}{\pi} \int_0^\infty Q \Delta i_A(Q) \sin(Qr) dQ \quad (13.142)$$

これから元素 A 周囲の環境構造 $\rho_A(r)$ (部分構造関数 $\rho_{Aj}(r)$ の和) が得られる.

実験的には, 元素 A の吸収端の低エネルギー側 200 ~ 300 eV 範囲で 2 つのエネルギー E_1 と E_2 ($E_{\text{edge}} > E_1 > E_2$) において散乱強度を測定する. このエネルギー範囲では元素 A の異常分散項の実部 $f'(E)$ のみに関係し, それ以外の散乱因子はほとんど変化しないので, 測定される干渉性散乱強度の差 $\Delta I_A(Q) = I^{\text{coh}}(Q, E_1) - I^{\text{coh}}(Q, E_2)$ は元素 A の関わる構造情報だけを反映する. したがって, (13.142) に含まれる $\Delta i_A(Q)$ がつぎのように与えられる.

$$\Delta i_A(Q) = \frac{\Delta I_A(Q) - [\langle f^2(Q, E_1) \rangle - \langle f^2(Q, E_2) \rangle]}{c_A [f'_A(E_1) - f'_A(E_2)] w(Q)} \quad (13.143)$$

$$w(Q) = \sum_{j=1}^n c_j \text{Re} [f_j(Q, E_1) + f_j(Q, E_2)]$$

ここで, c_j は j 種元素の原子分率である.

その解析例を超イオン導電ガラス $(\text{CuI})_{0.3}(\text{Cu}_2\text{O})_{0.35}(\text{MoO}_3)_{0.35}$ について示す. Cu と Mo の K 吸収端から -25 と -300 eV だけ離れた入射 X 線エネルギーを用いて得た Cu と Mo の環境構造に対応する干渉関数が図 13.86 である. これらをフーリエ変換した動径分布関数が図 13.87 である. このガラスは 4 つの元素を含むので, 通常の散乱実験では 10 組のペア相関が関係するが, 異常散乱を利用した環境構造には 4 組のペア相関だけに関わる (例えば Mo の場合は, Mo-O, Mo-Mo, Mo-I, Mo-Cu のペア相関である).

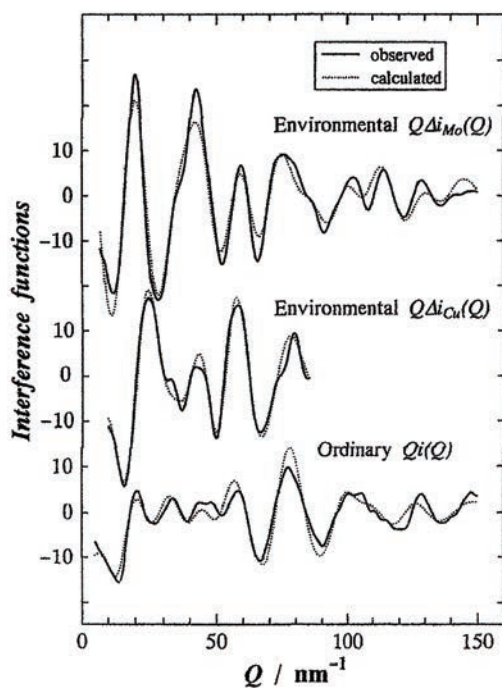


図 13.86 $(\text{CuI})_{0.3}(\text{Cu}_2\text{O})_{0.35}(\text{MoO}_3)_{0.35}$ ガラスの通常の干渉関数 $Q_i(Q)$, 環境干渉関数の $Q\Delta_i\text{Mo}(Q)$ と $W\Delta_i\text{Cu}(Q)$ 実線が実験, 点線が計算を示す¹⁰⁷⁾.

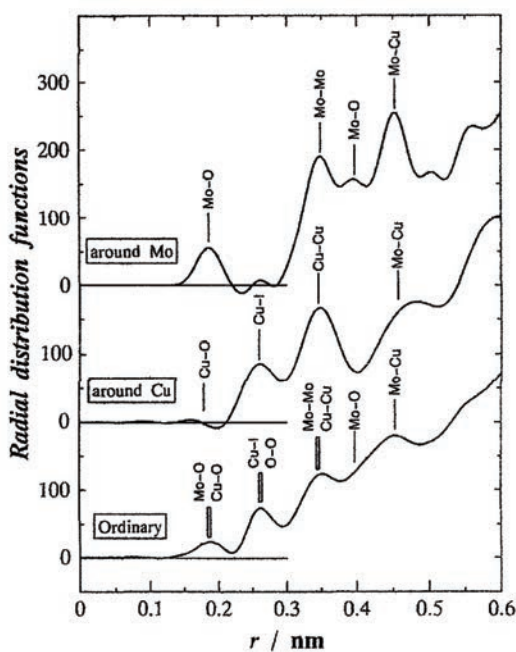


図 13.87 $(\text{CuI})_{0.3}(\text{Cu}_2\text{O})_{0.35}(\text{MoO}_3)_{0.35}$ ガラスの通常の RDF および Mo と Cu の周囲の環境 RDF¹⁰⁷⁾

13.6.5 コンピューター・シミュレーションによる構造解析

非晶質固体の局所構造をコンピューター・シミュレーションによって解析する方法には、モンテカルロ (MC) 法と分子動力学 (MD) 法がある。モンテカルロ法では、原子間のある相互作用ポテンシャルのも

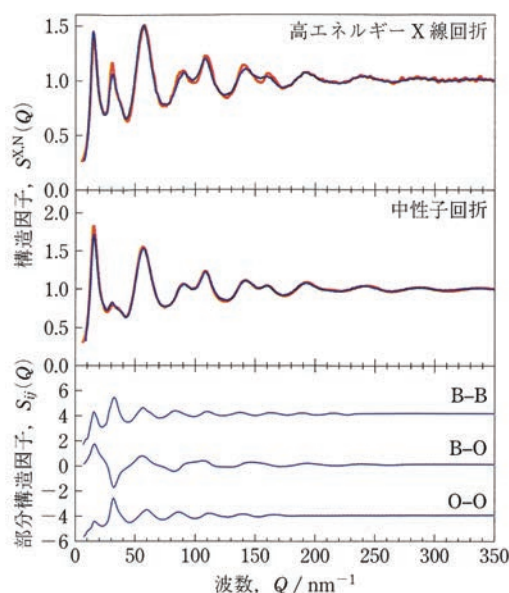


図 13.88 B_2O_3 ガラスの高エネルギーX線回折による構造因子 $S^X(Q)$ とパルス中性子回折による構造因子 $S^N(Q)$ (赤線が実験, 青線が *RMC* シミュレーションの結果) および *RMC* による部分構造因子 $S_{ij}(Q)$ ¹⁰⁸⁾

とでボンドの長さや角度を変えてネットワークの局所エネルギーが最小になるように構造モデルをつくる。分子動力学では、多原子系のニュートン運動方程式をある相互作用ポテンシャルのもとで解き、極短時間間隔ごとに原子の位置を決める。

(1) 逆モンテカルロ法 — 酸化ホウ素ガラスの構造

非晶質固体や液体・融体からの回折図形は1次元の構造情報であるが、それを満たす3次元構造モデルを構築するのが逆モンテカルロ・シミュレーション法 (Reverse Monte Carlo (*RMC*) modelling) である。この手法により中距離構造を含む局所構造の解析ができる。

RMC の原理は構造モデルにおける原子配置をパラメーターとして、回折実験から得られる構造因子 $S^e(Q)$ と計算される構造因子 $S^c(Q)$ をフィッティングさせるものである。物質の原子数密度をもって3次元のセル中に原子を配置し、セルの壁で周期的な境界条件をもたせる。各原子の配置を乱数を用いて動かし、つぎの χ 因子が小さくなるようにもっていく。

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^m \{S^c(Q_i) - S^e(Q_i)\}^2 / \sigma^2(Q_i) \quad (13.144)$$

ここで和は m 個の測定点にわたる。 σ は実験誤差である。

酸化ホウ素 (B_2O_3) ガラスの構造に触れる。結論的には、 BO_3 正三角形の構造ユニットが3つ連なったボロクソール・リング (bioxol ring, B_3O_6) とよばれる正六角形の中距離秩序が大量に存在し、それが3次元的に繋がっているネットワーク構造である (図 13.90)。 B_2O_3 ガラスの高エネルギー単色X線 (40.9 keV と 61.7 keV) 回折による高精度の構造因子 $S(Q)$ を高い Q まで得ている。図 13.88 に示すように、X線回折と中性子回折の実験値は *RMC* シミュレーション (原子数 4000 個) とよく一致している。図 13.89 に見られるように、*RMC* 構造モデルから計算された最近接原子間の角度分布は O-O-O 結合角分布が 60° 、O-B-O が 120° に鋭いピークをもっているのは、多数のボロクソール・リングの存在による。図 13.90 に *RMC* 構造モデルから 0.5 nm の厚さで切り出した B-O ネットワーク構造とそのユニット構造を示す。

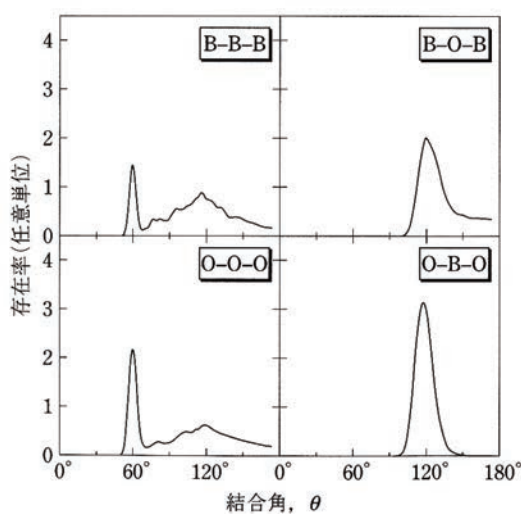


図 13.89 RMC シミュレーションによる B_2O_3 ガラスにおける短範囲原子間結合の角度分布¹⁰⁸⁾

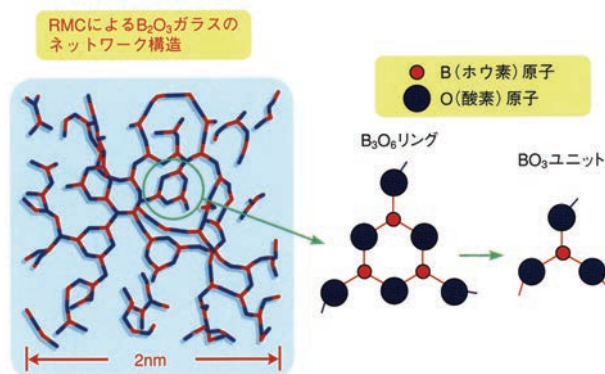


図 13.90 RMC シミュレーションによる B_2O_3 ガラスのネットワーク構造 (2.0 mm × 2.0 mm × 0.5 mm) と短範囲・中距離構造ユニット¹⁰⁸⁾

この図からも正六角形のボロクソール・リングが多数見出される。

(2) フォルステライトガラスの構造

地球の上部マントルの主要鉱物であるかんらん石はフォルステライト (Mg_2SiO_4) が主成分である。フォルステライトはシリケートガラスのひとつであるが、 MgO と SiO_2 のモル比が 2 : 1 で SiO_2 成分が少ない。融点が非常に高い (1890°C) ので融体と試料容器との反応が起こりやすく、高純度のガラスを得るのはむずかしい。そこでフォルステライトガラスは、不活性ガスと音波で浮遊させるコンテナレス法を用いてレーザー加熱で融解したうえで、レーザーの遮断による冷却で形成される。

RMC の解析によれば、フォルステライトガラスは短範囲構造として SiO_4 4 面体と 3 種の MgO_x ($x = 4, 5, 6$) 多面体を構造ユニットとしてもつ。 MgO_x 多面体のうち、 MgO_5 ユニットがもっとも多い。 MgO_4 ユニットが比較的対称な形であるのに対して、 MgO_5 と MgO_6 ユニットは $Mg-O$ の結合に MgO_4 ユニットのそれより長いものがある、非対称な形をしている。これらの構造ユニットのつながり方を表わす中距離構造については、まずシリカ (SiO_2) ガラスをみると (図 13.91(a)), SiO_4 4 面体の構造ユニットが酸素を頂点共有してネットワーク構造を形成する。これに対してフォルステライト (Mg_2SiO_4) ガラス

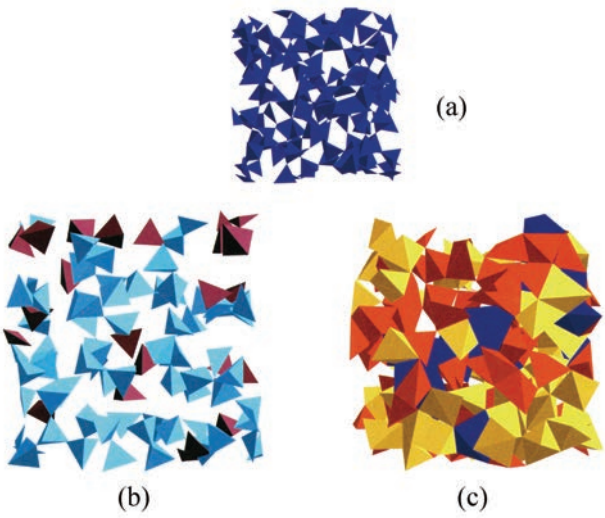


図 13.91 逆モンテカルロ法から得られたシリカガラスの構造 (a) とフォルステライトガラスの構造 (b), (c)¹⁰⁹⁾

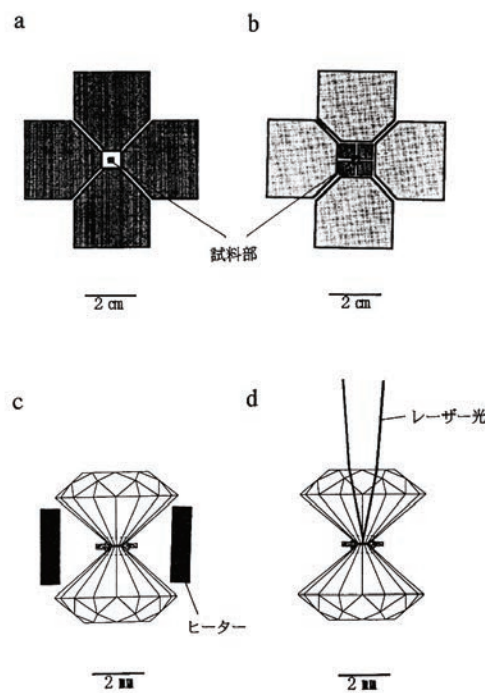


図 13.92 マルチアンビル装置による高圧の発生 a 1 段式マルチアンビル装置 b 2 段式マルチアンビル装置 c ヒーターによる加熱 d レーザーによる加熱¹¹⁰⁾

の場合は、見やすくするために Si-O (SiO_4 4 面体) と Mg-O (MgO_x 多面体) の分布を分けて図示すると (図 13.91(b) と (c)), SiO_4 4 面体のネットワーク構造はなく、孤立した単量体 (茶色) と 2 量体 (水色) がほぼ同じ割合で存在している. MgO_x 多面体については, MgO_4 (赤色), MgO_5 (黄色) と MgO_6 (青色) ユニットの酸素を頂点および稜共有してネットワーク構造を形成する. なおフォルステライト結晶では, 8 面体の MgO_6 ユニットの稜共有し, それに孤立した SiO_4 4 面体がつながった構造をしている.

13.7 高圧下における構造解析

高圧下で物質に現われる特有な構造や物性，高圧下にある地球内部の岩石鉱物の構造や状態などが，高圧発生装置を用いたX線回折によって直接観察される。

圧力は単位面積に働く力の大きさを表わされるが，大きい圧力を得ようとすれば試料の大きさは小さくなり，試料の体積が大きいほどより大きい荷重が必要である．圧力の単位には

$$10^5 \text{ Pa (パスカル)} = 1 \text{ bar (バール)} = 0.98693 \text{ 気圧 (約 1 気圧)}$$

$$1 \text{ GPa} \approx 1 \text{ 万気圧}$$

の関係がある．数 GPa 以上の圧力が**超高圧**とよばれる．

圧力は物質の体積を減少させ，原子間距離を縮める．ふつう 100 万気圧で体積は 50 % ぐらい減少し，原子間距離は 20 % ぐらい変化する．原子間距離が縮まると物質の結合様式には多様な変化が現われ，構造相転移がみられる．

13.7.1 高圧発生装置

高圧はアンビルの底面を大きくし，頂面をごく小さくして発生させる．X線回折に用いられる高圧発生装置には，加圧体積が大きくとれる**マルチアンビル型**と加圧体積は小さいがより高圧が得られる**ダイヤモンドアンビル型**がある¹¹⁰⁻¹¹³⁾．

これらの機械的に圧縮する静的な方法のほかに，爆薬を用いた衝撃波による動的な方法がある．この場合，100 GPa 以上の圧力が数 μs 以下の短時間で試料に加えられる．

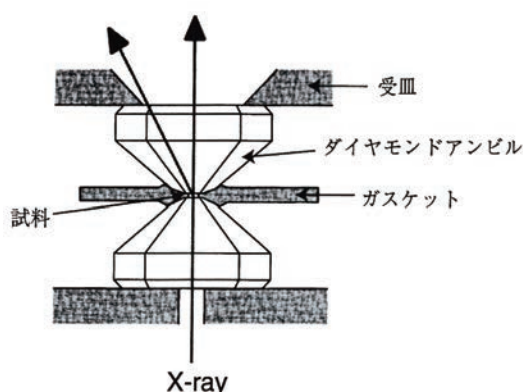
(1) マルチアンビル型高圧発生装置

図 13.92 のように，一辺が 6 mm ぐらいの立方体の試料部が 6 個のアンビルによって加圧される．そのうち 2 個が上下のアンビル，4 個が側面のアンビルであり，それぞれアンビル台についている．上下から 1 軸プレスで加圧すると，2 個の上下のアンビルと 4 個の側面アンビルが同期して進み，等方的に試料を加圧する．アンビルの素材にはタングステンカーバイト (WC) や焼結ダイヤモンドが用いられる．加圧される試料は BN などのカプセルを被せ，立方体の圧力媒体 (ボロン，エポキシレジン) の中に納める．圧力測定は試料とともに入れた NaCl など (より高圧では Au や MgO) のような圧縮率の分かっている圧力検定物質の格子定数の変化をもとに行なわれる．試料のまわりに組み込まれたグラファイトなどのヒーターにアンビルを電極として直接通電することにより加熱され，熱電対により温度が測られる．WC アンビルで 10 GPa，2000°C に到達できる．X線はアンビルのすきま ($\sim 0.5 \text{ mm}$) を通す．立体試料の垂直な稜の中心から水平に立方体の中心に向けて入射され，回折X線は反対側の稜から上下にひらき角約 $\pm 35^\circ$ の範囲が取り出される．半導体検出器を用いて，白色X線によるエネルギー分散型のX線回折図形が測定される．

上述のマルチアンビル装置は 6 個のアンビルによる 1 段式の加圧であるが，さらに高圧を得るために 2 段式のものも用いられる．この構造は 1 段目のアンビルの内側の立方体部分を 8 分割した 8 個の立方体が 2 段目のアンビルになっている．中心部を占める各立方体のコーナーが 3 角形状に切り落とされ，中心部に試料部のための 1 辺 2 ～ 3 mm の 8 面体の空間になる．WC アンビルで 25 GPa，2500°C，焼結ダイヤモンドアンビルで 40 GPa，2000°C に到達できる．

(2) ダイヤモンドアンビル型高圧発生装置

図 13.93 は圧力発生用のダイヤモンドアンビルセル (diamond anvil cell, DAC) である．対向させた 2 つのダイヤモンドアンビルで金属ガasketをはさみこみ，加圧する．ガasketの中央に直径 100 ～ 300

図 13.93 ダイヤモンドアンビルセルによる高压の発生¹¹²⁾

μm のごく小さい穴をあけ、そこに試料を封じ込める。圧力測定には、ルビーの微小結晶を試料に混ぜ、その蛍光線（R 線で、1 気圧では $6942 \text{ \AA}$ ）が圧力とともに長波長側にシフトするのを利用するルビー蛍光法が用いられる。励起された蛍光線は分光器に導かれ、測定した波長から圧力が求められる。ダイヤモンドを通してX線が入射、回折する。100 GPa で試料の大きさは $50 \times 50 \times 30 \mu\text{m}^3$ ぐらいになるので、X線は数 $10 \mu\text{m}$ の大きさに絞る必要がある。粉末回折図形はイメージングプレートあるいは位置分解型X線検出器によって角度分散法で測定される。その際、多数のコリメーターを放射状に配置したスリットを用いることで、回折線だけが検出器に効率的に取り込まれる。

DACは小型であるので高温や低温での実験が容易に行なわれる。高温実験ではヒーターでアンビル全体を加熱する方法により 700°C ぐらいまで昇温できる。より高い温度に対しては近赤外レーザーをダイヤモンドを通して照射して試料だけを加熱する方法が用いられる。SPring-8 の高压構造物性ビームラインでは、レーザー加熱ダイヤモンドアンビル装置により地球の中心部の超高压・超高温状態（364 万気圧、 5500°C ）が実現している。これにより地球内部のあらゆる物質を人工的に合成することが可能になった。

高压の低温実験では DAC がクライオスタットに装着される。

13.7.2 高压実験例

（1）固体ヨウ素の分子解離と金属化

ハロゲン元素の分子解離と絶縁体–金属転移の例を示す^{114–117)}。ハロゲン元素は2原子分子を形成するが、そのうちヨウ素は常温・常圧で固体であるので扱いやすい。実験はダイヤモンドアンビルセル（DAC）と1次元位置分解型X線検出器（PSPC）を組み合わせ、X線封入管の $\text{MoK}\alpha$ 線を用いて行なわれた。

室温における固体ヨウ素の結晶構造は、図 13.94 に示す。I 相では、 I_2 分子が底心斜方晶（空間群 Cmca ）をつくる分子性結晶である。(100) 面内で分子がジグザグ構造をとり、その面が層状に積み重なっている。この分子性結晶は分子内は強い共有結合、分子間は弱いファンデアワールス結合をしており、電気的には絶縁体である。(b) の 20 GPa では、(a) と同じ結晶構造をもつが、原子位置と格子定数は変化している。(a) と (b) は I 相に入る。(c) の 30 GPa は II 相に属し、結晶構造は体心斜方晶（Immm）である。ヨウ素原子は等間隔で並び、単原子相になる。この現象は**圧力誘起分子解離**とよばれる。図 13.95 は固体ヨウ素の原子間距離 ($i-j$) の圧力依存性を示す。圧力の増加に従い、相転移が生ずる。加圧による比体積 V/V_0 (V_0 : 常圧での体積) の変化を見ると、I 相から II 相への相転移圧力 21 GPa で体積が常圧の 0.6 にまで減少する。この間、分子間距離が第1近接 (1-7)、第2近接 (1-2') などにみられるように選択的に縮まり、分子間の電荷移動がふえて電気伝導度は増大する。これに対して分子内結合距離 (1-2) はほとんど変化しない。21 GPa までは分子性を保つが、それを超えると II 相で分子内結合距離 (1-2) と分子間距離 (1-7) が等し

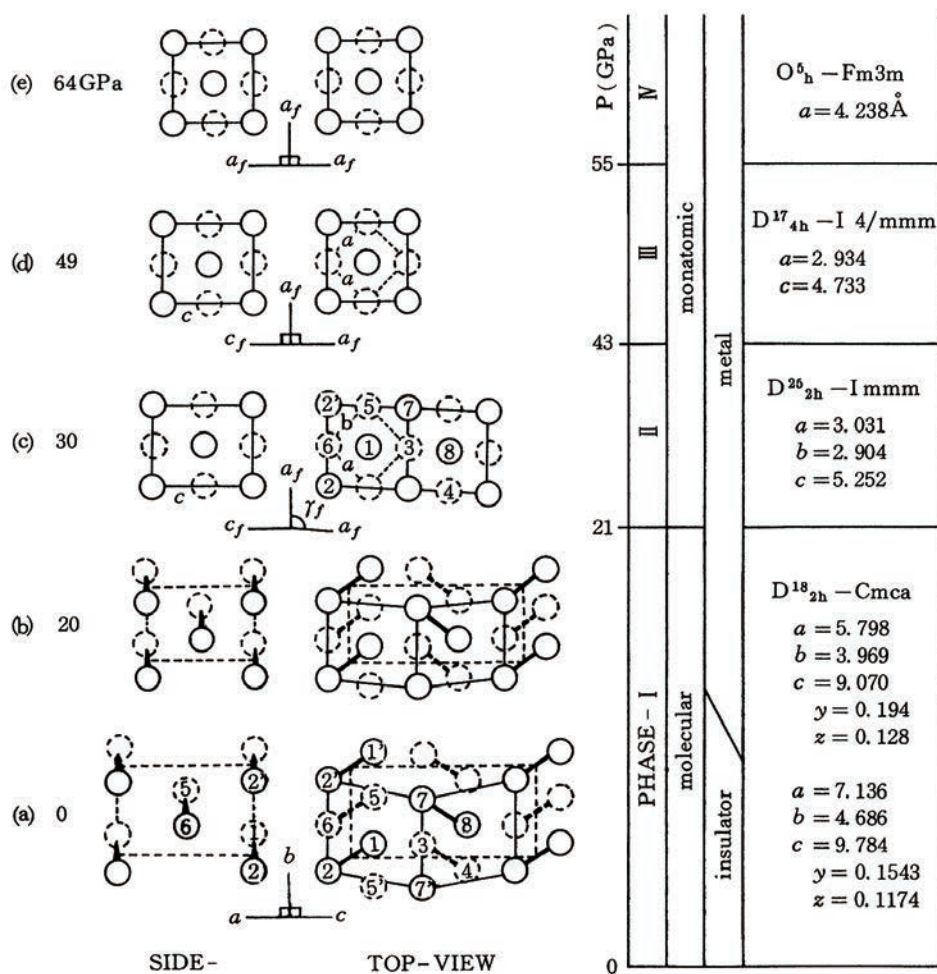


図 13.94 ヨウ素の室温における結晶構造の圧力変化 左側の図で実線、破線の分子はそれぞれ $x = 0, 1/2$ に位置する。右側に観測された格子定数、原子座標 ($0, y, z$) の値を示す¹¹⁵⁾。

くなり、両者の区別がなくなり、分子解離が生じる。電気伝導度は金属の領域に入っている。図 13.94 も参照すると、加圧を進めるに従って面内の原子の並びが対称的になって、III 相の体心正方晶 ($I4/mmm$) になり、さらに 55 GPa で面間も等しくなり、IV 相として典型的な金属構造である面心立方晶 ($Fm3m$) に転移する。

固体ヨウ素は 16 GPa で金属的な伝導性を示すことが知られている。その機構が加圧による電子密度分布の変化から調べられた。放射光と DAC を組み合わせたうえ、イメージングプレートを用いて粉末デバイリングが記録された。得られた 20 個の結晶構造因子からの最大エントロピー法による解析結果が図 13.96 の電子密度分布の等高線図である。第 1 近接の分子間の電子密度は 7.4 GPa で $0.2 e/\text{\AA}^3$ のレベルに達し、第 2 近接では 15.3 GPa でそのレベルに達している。このように分子内の局在している外殻電子が加圧によって非局在化し、16 GPa 付近で金属化するの分かる。

(2) 圧力により誘起された液体リンの 1 次相転移

固体のリンは多くの同素体をもつ。白リンは正 4 面体型の P_4 分子からなる分子性結晶で、分子内の各原子は共有結合をしている。黒リンは 3 配位の共有結合でつながった原子が層状構造をもつ。また赤リンはアモルファスで、共有結合でつながった原子がネットワーク構造をもつ。

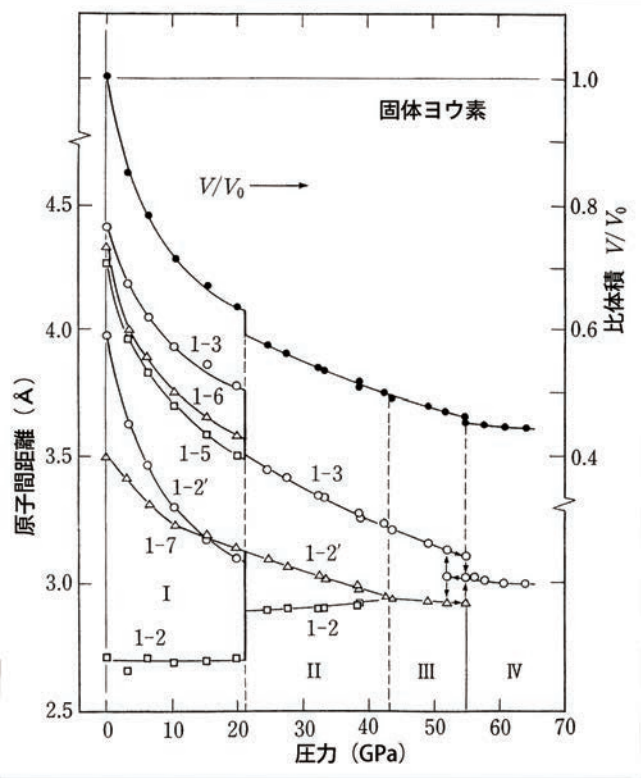


図 13.95 観測されたヨウ素の原子間距離 (i - j) と比体積の圧力変化 (室温) 原子の番号 i, j は図 13.94 による¹¹⁵⁾.

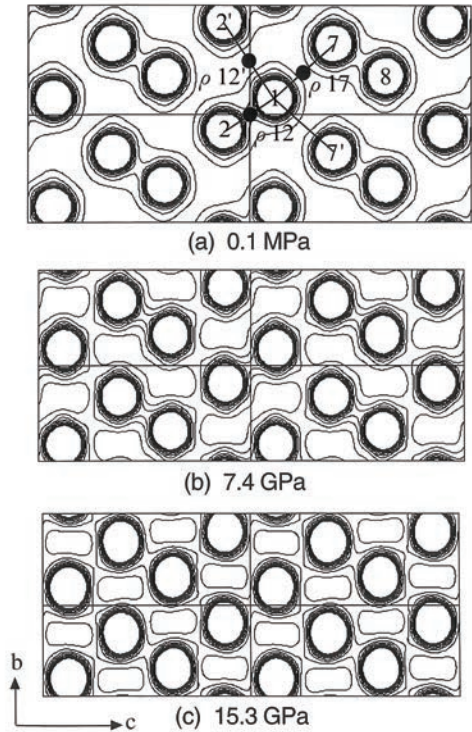


図 13.96 各圧力における固体ヨウ素の電子密度分布 単位格子 4 個分の bc 断面を表わしている. 等高線は $0.2 \sim 2.0 e/\text{\AA}^3$ の範囲を $0.2 e/\text{\AA}^3$ のステップで描いてある (図 13.94 と整合させるため原子のラベルを $1 \rightarrow 2$, $2 \rightarrow 1$, $1' \rightarrow 2'$ に読み替える¹¹⁷⁾).

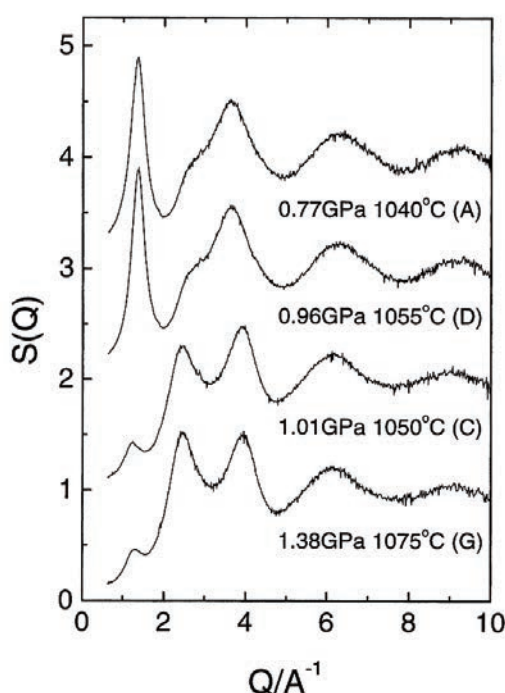


図 13.97 いくつかの圧力での液体リンの $S(Q)$ ¹¹⁸⁾

このような同素体のうち黒リンの融解曲線には他と異なる特徴があるので、マルチアンビル高压発生装置を用い、偏向電磁石からの白色X線によるエネルギー分散法で回折図形が測定された^{118, 119)}。1 GPa 近傍のいくつかの圧力、1050°C 前後の温度で測定された回折図形から図 13.97 のような $S(Q)$ が得られた。その中で 0.77 GPa および 0.96 GPa での $S(Q)$ と 1.01 GPa および 1.38 GPa での $S(Q)$ は全く違った形をしている。これは液体リンには2種の構造があることを示している。しかも 0.05 GPa ぐらいのごく狭い圧力範囲で異なった構造に変化している。 $S(Q)$ から求められた動径分布関数 (RDF) を図 13.98 に示す。1 GPa より低圧での RDF は 2.22 Å に極大があり、これはリンの共有結合長に一致する。この最近接原子より遠い距離ではブロードな極大があるだけである。この結果は分子内では強い結合があり、分子間には弱い結合があるという分子性液体の特徴を表わしており、白リンの融体のように正四面体の P_4 分子が乱雑に並んでいると考えられる。一方、高压での RDF には明瞭な第2ピークが 3.5 Å 付近にあり、第3ピークが 5 Å 付近にある。これは最近接原子だけでなく、第2、第3近接の原子にも共有結合で結ばれ、赤リンに似てリン原子の網目構造ができていると考えられる。以上のように明確に区別できる2つの構造が存在することに加え、その間で可逆で急激な変化をすることや中間の構造が観測されないことなどが示されており、この変化が1次の液体-液体相転移であることを強く支持している。黒リンの低圧液体相と高压液体相の原子配列を図 13.99 に示す。

一方、X線回折法により得られた黒リンの相図の図 13.100 をみると、融点は転移が起こる圧力の約 1 GPa まで圧力とともにほぼ直線的に上昇し、そのあとはわずかな上昇になっている。融解曲線の傾きはクラウジウス・クラペイロンの式から融解に際して体積が大きくなる（密度が減る）ことに対応しているので、黒リンの融解曲線の傾きが転移の起こる点で不連続に変化しているのは体積のとび（密度のとび）があるためで、これも1次相転移であることを示唆している。図 13.100 で点線は液体リンの構造相転移曲線で、点線の左側が低圧液体相で、右側が高压液体相である。

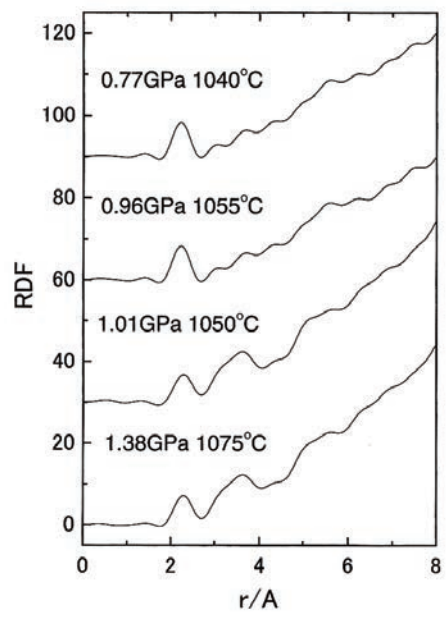


図 13.98 いくつかの圧力での液体リンの動径分布関数¹¹⁸⁾

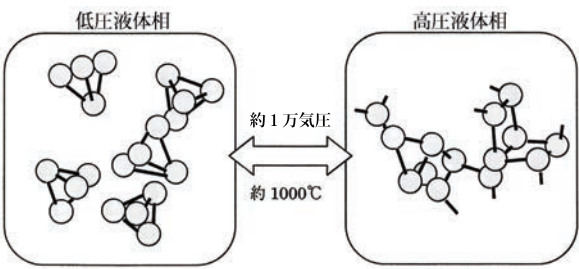


図 13.99 液体リンの低圧相と高圧相での原子配列の模式図 丸がリン原子で、線が原子間の強い結合を表わす。

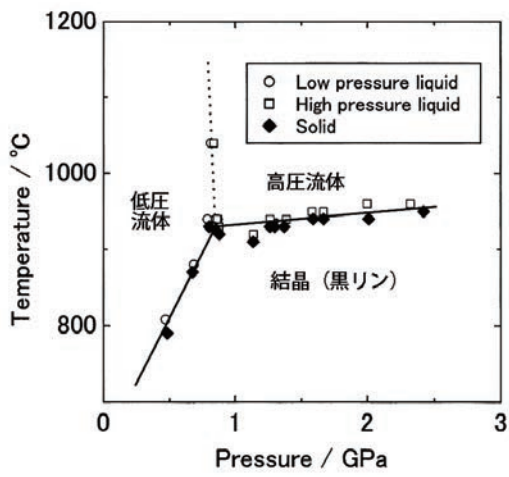
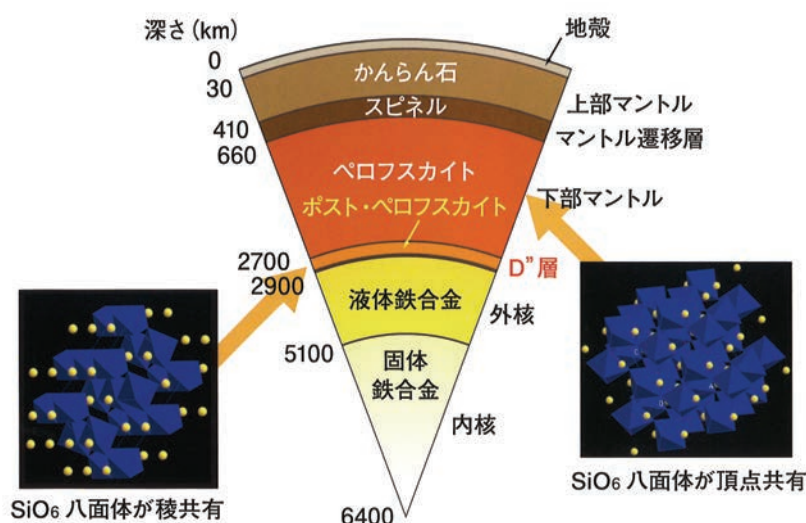


図 13.100 リンの状態図 黒リン結晶、低圧流体と高圧流体の間の温度圧力相図を表わす¹¹⁸⁾。

(3) 地球深部の鉱物の構造

図 13.101 に示すように、地球の内部は層構造をなしており、地殻、マントルと核の 3 つの部分に分かれている。マントルは上部マントル、マントル遷移層、下部マントルと D'' (ディーダブルプライムと読む)

図 13.101 地球内部の層構造 ¹²⁹⁾

層から構成され、核は液体の外殻と固体の内殻からなる。

マントル遷移層の境界では、410 km の深さでかんらん石 (Mg_2SiO_4) の構造がスピネル構造に変わるが、660 km の深さではX線回折実験 (23.5 万気圧) によってスピネル構造からペロフスカイト構造の MgSiO_3 と岩塩構造の MgO の2相 (ポストスピネル相) に分解するのが観察された ^{120, 121)}。

マントル最下層の D'' 層は、深さ 2700 ~ 2900 km にあり、125 万気圧で 2200°C の超高压、高温状態である。このような環境が実験室でレーザー加熱式ダイヤモンド・アンビルセル高压発生装置を用いて実現できるようになったので、 D'' 層では下部マントルの MgSiO_3 ペロフスカイトが相転移し、新物質 (MgSiO_3 ポスト・ペロフスカイトと名付けられた) が形成しているのが発見された。図 13.101 に見られるように、 MgSiO_3 ペロフスカイトに含まれる SiO_6 8 面体は頂点を共有しているのに対して、 MgSiO_3 ポスト・ペロフスカイトでは SiO_6 8 面体は稜を共有する構造に変わっている。これにより、 D'' 層から届く地震波の速度の不連続性や異方性が矛盾なく説明された ^{122, 123)}。

13.8 微小結晶の構造解析

放射光の微小サイズのビームを利用すれば、X線回折や蛍光X線分析などできわめて有用な情報が得られるが、ここではX線回折に限る。X線回折では、微小試料や微小領域が解析される。試料は、微小サイズの大きさしか育成できない結晶や、入手できるのが隕石中の微小な構成鉱物や星間塵などである。

単結晶の構造解析には少なくとも直径数十 μm の大きさが必要である。ここでは直径数 μm 以下の微小結晶を対象にする。回折強度は結晶の体積に比例するので、1 μm サイズと 10 μm サイズを比べると、回折強度は 1/1000 になる。バックグラウンドを低く抑える必要があり、細く絞った入射X線が効果的である。

13.8.1 放射光の白色線を用いたラウエ法による微小結晶・微小領域の構造解析

単結晶の構造解析はふつう単色X線を用いて行なわれるが、微小単結晶の場合は回折条件を満たす容易さから細く絞った放射光の白色線を利用したラウエ法によって解析される ¹²⁴⁻¹²⁸⁾。この方法では試料が静止状態でよいので、測定しやすい。なお、白色ラウエ法では回折線のエネルギーを何らかの方法で求めないと格子定数が決まらない。

ラウエ法では指数 $g(hkl)$ (h, k, l は既約) のラウエ斑点には高調波 λ_g/n による高次指数 $ng(nh \ nk \ nl)$

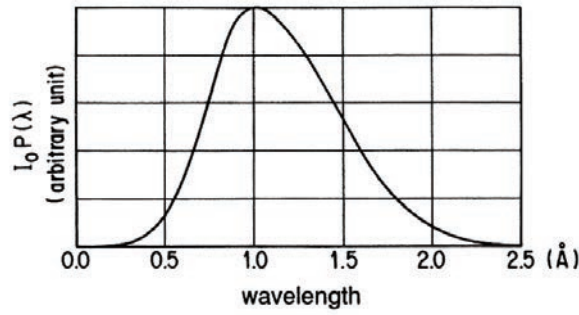


図 13.102 非対称ガウス関数で表わされた $I_0 P(\lambda)$ スピネル結晶 (MgAl_2O_4) の場合¹²⁵⁾

のブラッグ反射が重なる．したがって指数 g のラウエ斑点の積分強度 $I(g)$ はそれらの反射の積分強度の和となり，結晶構造因子 $F(ng)$ とつぎのような関係をもつ．

$$I(g) \propto \sum_n |F(ng)|^2 L(\lambda_g/n) P(\lambda_g/n) A(\lambda_g/n) E(\lambda_g/n) I_0(\lambda_g/n) D(\lambda_g/n) \quad (13.145)$$

ここで L と P はそれぞれローレンツ因子と偏光因子である． A と E はそれぞれ吸収因子と消衰因子で，サブミクロンの微小結晶では無視できる． I_0 と D はそれぞれ入射光のスペクトルと2次元検出器の波長に対する検出効率を示す．単色X線を用いる場合の積分強度との主な違いは，ブラッグ反射の和で表わされることおよび， I_0 と D を考慮することである． $I_0(\lambda_g/n)$ と $P(\lambda_g/n)$ の積は関数 $I_0 P(\lambda_g/n)$ で置き換えられ，非対称ガウス関数で与えられるとする．

$$I_0 P(\lambda) = \exp \left\{ -\alpha (\lambda - \lambda_m)^2 \right\} \quad (13.146)$$

ここで λ_m は $I_0 P(\lambda)$ の最大値を与える波長で， α は $\alpha = \alpha_s$ ($\lambda < \lambda_m$ のとき)， $\alpha = \alpha_\ell$ ($\lambda \geq \lambda_m$ のとき) である．したがって，非対称ガウス関数 $I_0 P$ は図 13.102 のような形をしている．

まず，試料が複数の微小結晶からなる場合には，ラウエ図形においてそれらの晶帯軸に属する反射に注目し，その極の方向から極間の角を得て，それをもとにラウエ斑点の指数づけを行なう．つぎにラウエ斑点位置での測定値と計算値が一致するように最小2乗法を用いて構造パラメーターの精密化を図る．その際，関数 $I_0 P(\lambda)$ もあわせて最適化する．最小2乗法ではつぎの残差因子 R を極小にもっていく．

$$R = \frac{\sum [I_{obs}(g) - k I_{cal}(g)]^2}{\sum I_{obs}(g)^2} \quad (13.147)$$

ここで I_{obs} と I_{cal} はそれぞれラウエ斑点の積分強度の観測値と計算値， k はスケール因子である．

このようにして得られた精密化の成否はつぎのように評価される．ラウエ法では結晶構造因子を直接観測することはできないが，それに代わるものとして

$$|F_{obs}(ng)| = |F_{cal}(ng)| \sqrt{\frac{I_{obs}(g)}{k I_{cal}(g)}} \quad (13.148)$$

を用いれば，つぎのような通常の残差因子 r によって評価できる．

$$r = \frac{\sum ||F_{obs}(ng)| - |F_{cal}(ng)||}{\sum |F_{obs}(ng)|} \quad (13.149)$$

ここで和はすべての ng についてとられる．一方，無機結晶の場合には，比較対称性が高く，結晶学的に等価なラウエ斑点が含まれることが多いので，つぎの R_{eq} 因子も評価に有効である．

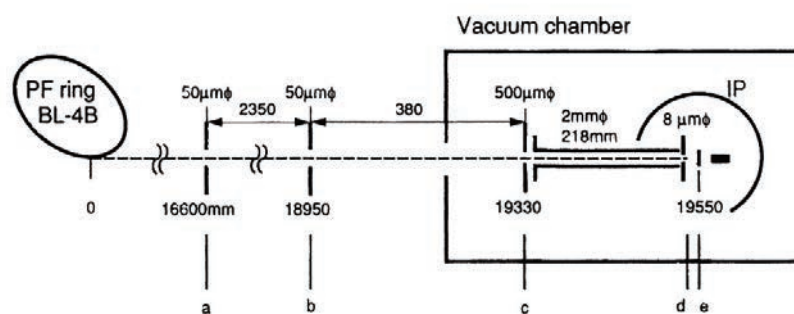


図 13.103 微小結晶・微小領域観察用の光学系と回折装置 a,b,c: ピンホール, d: マイクロピンホール, e: 試料, IP: イメージングプレート¹²⁶⁾

$$R_{eq} = \frac{\sum [|F_{obs}(ng)| - |F_{obs}(ng')|]^2}{\sum |F_{obs}(ng)|^2} \quad (13.150)$$

ここで ng' は ng と等価な指数を表わす。

サブミクロンの微小結晶、あるいは結晶の数ミクロンの領域の構造精密化をするために初期に PF の偏向電磁石光源のビームラインに設けられた装置（図 13.103）では、微弱な回折強度に対してバックラウンド強度を低減させる必要から集光系を用いず、ビームラインの 2 箇所に置いた $50 \mu\text{m}\phi$ のピンホールによってビームを絞り、空気散乱をなくするために真空槽に置かれた回折装置に導く。試料の直前に $1.6 \mu\text{m}\phi$ のマイクロピンホールを置いてさらにビームを絞り、発散角も $40 \mu\text{rad}$ にしている。ラウエ図形はイメージングプレートに撮影された。試料が $0.8 \mu\text{m}\phi$ の球状モリブデンの場合、14 個のラウエスポットが得られ、その解析から試料結晶はスピネル型双晶になっており、双晶の体積比と温度因子が求められた。また、宇宙空間にある直径 1 mm 以下の固体微粒子である宇宙塵なども調べられている。

13.8.2 高輝度マイクロビームによる超小サイズ単結晶の構造^{130, 131)}

単結晶の構造解析はふつう単色 X 線を用いて行われるが、光源の高輝度光学系と検出系の高度化に伴ってビームサイズの縮小化が図られ、より微小な単結晶の解析ができるようになってきている。

(1) ヘリカルアンジュレーターとゾーンプレートの利用 — 粉末試料の 1 粒子の単結晶^{130, 131)}

SPring-8 の高フラックスビームラインは、ヘリカルアンジュレーターを利用しており、高調波は軸外に放射されるので、軸上の放射光をスリットにより取り出すと、1 次光だけの準単色光 ($\Delta E/E \sim 2\%$) が得られる。フラックスは $\sim 10^{15}$ photons/s である。アンジュレーターの磁石間隔を変えることにより 8 ~ 17 keV を選択できる。このあとに図 13.104 のように位相型ゾーンプレートを置き、ビームを集光させる。 $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ のビームが縦 $1.4 \mu\text{m}$ 、横 $2.9 \mu\text{m}$ に集光し、フラックス密度は約 400 倍になっている。ゾーンプレートと OSA (order sorting aperture)、および試料センタリング用光学顕微鏡は 1 軸ステージ上に載っており、測定・センタリング時に入れ替わる。

この計測系を用いて、粉末試料中に含まれるサブミクロンサイズの 1 粒子単結晶の構造解析が行われた。試料は BaTiO_3 である。結果を図 13.105 に示す。なお、 BaTiO_3 粒子の粒径と格子定数は、いまの場合と粉末回折で非常によく一致している。

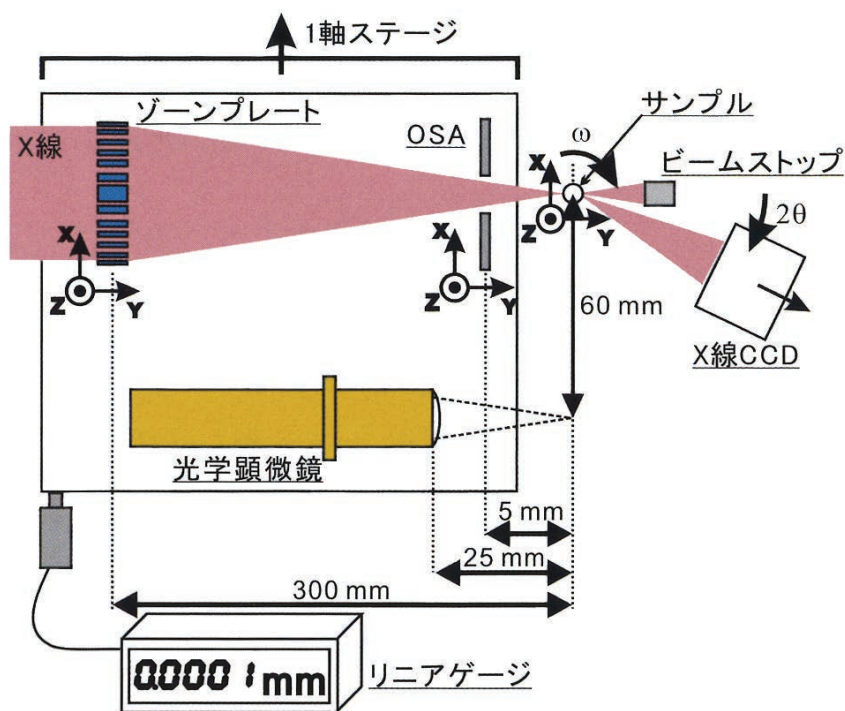


図 13.104 位相ゾーンプレート集光光学系と精密ゴニオメーター 集光光学系のゾーンプレートと OSA(order sorting aperture) は、試料センタリング用光学顕微鏡とともに1軸ステージ上に載っており、測定/センタリング時に入れ替わる。精密ゴニオメーターは ω 軸と 2θ 軸をもつ。 ω 軸は振動写真を撮るためで偏芯誤差が $\pm 100 \text{ nm}/360^\circ$ のエアベアリングを用いている。 2θ 軸はX線 CCD 検出器を載せる¹³¹⁾。

(2) 真空封止ハイブリッドアンジュレーターと超平坦ミラーの利用 — タンパク質微小単結晶¹³²⁾

SPring-8 の理研ターゲットタンパクビームラインでは、真空封止ハイブリッドアンジュレーターからの高輝度光を超平坦ミラーで2次元集光させて、試料位置で $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 角サイズで $6 \times 10^{10} \text{ photons/sec}/\mu\text{m}^2$ のマイクロビームが得られ、2010 年から利用に供されている。この $1 \mu\text{m}$ 角のマイクロビームにより、 $10 \mu\text{m}$ サイズの膜タンパク質微小結晶から $3 \text{ \AA}$ の分解能で構造が決定された。タンパク質の放射線損傷を低減させるため、マイクロビームでの結晶上のX線照射位置を移動させるヘリカルデータ収集法が採用されている。

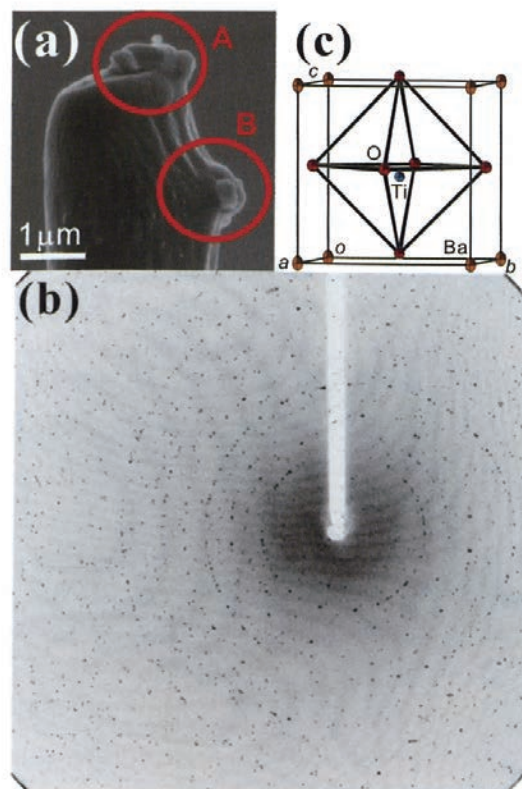


図 13.105 (a) 測定した BaTiO₃ 試料の SEM 像 A, B の位置に数粒の粒子が接着されている. (b) 回折像 回折イメージは 360 枚のイメージを 1 枚に重ねている. 水平方向の測定範囲は $-30^\circ \sim 60^\circ$ である. (c) 得られた構造の ORTEP 図 (原子が 50% の確率で内部に存在する楕円体を描き, 結合を表わす棒でつないだ分子構造図)¹³¹⁾

参考文献

- 1) JASRI 研究調整部, 広報室: SPring-8 学術成果集「夢の光を使ってサイエンスの謎に挑む」理化学研究所, 高輝度光科学研究センター (2010).
- 2) 大場茂, 矢野重信編著: 「X線構造解析」化学者のための基礎講座 12, 朝倉書店 (1999).
- 3) 桜井敏雄: 「X線結晶解析の手引き」応用物理学選書, 裳華房 (1983).
- 4) 中川敦史: 日本結晶学会誌 **48** (2006)249.
- 5) D. Sayre: Acta Cryst. **5** (1952)60.
- 6) J. Karle and H. Hauptman: Acta Cryst. **9** (1956) 635.
- 7) 伊藤徹三: 日本結晶学会誌 **38** (1996)324.
- 8) K. Hasegawa, K. Hirata, T. Shimizu *et al.*: J. Appl. Cryst. **42** (2009) 1165.
- 9) 坂部知平: 構造生物 Vol. 6 ,No. 1 (2000).
- 10) 文部科学省量子放射線研究推進室: 平成 22 年度の報道発表.
- 11) 山本雅貴, 平田邦生, 引間孝明他: YAKUGAKU ZASSHI **130** (2010) 641.
- 12) T. Ueki and M. Yamamoto: Structure **7** (1999) R183.
- 13) M. Yamamoto, T. Kumasaka, T. Fujisawa and T. Ueki: J. Synchrotron Rad. **5** (1998) 222.
- 14) 山本雅貴: 日本結晶学会誌 **48** (2006) 199.
- 15) 河本正秀, 清水伸隆, 馬場清喜他: 放射光 **21** (2008) 194.
- 16) 山野昭人, 佐藤貴久, 長谷川智一: 構造生物 **10** (2004) 1.
- 17) 竹中章郎: 日本結晶学会誌 **48** (2006) 311.
- 18) 若槻壮市: 日本結晶学会誌 **47** (2005) 380.
- 19) 月原富武: 日本物理学会誌 **51** (1996)506.
- 20) T. Tsukihara, H. Aoyama, E. Yamashita *et al.*: Science **269** (1995) 1069.
- 21) 月原富武: 日本物理学会誌 **51** (1996)506.
- 22) K. Palczewski, T. Kumasaka, T. Hori *et al.*: Science **289** (2000) 739.
- 23) 宮野雅司, 熊坂 崇, 堀 哲哉, 山本雅貴: SPring-8 Information **5** (2000) 394.
- 24) 難波啓一: SPring-8 News No.2 (2002) 2.
- 25) F. A. Samatey, K. Imada, S. Nagashima *et al.*: Nature **410** (2001) 331.
- 26) 豊島 近, 野村博美: SPring-8 News No.9 (2003) 2.
- 27) C. Toyoshima, H. Nomura and T. Tsuda: Nature **432** (2004) 361.
- 28) 中井 泉, 泉 富士夫編著: 「粉末 X 線解析の実際」朝倉書店 (2002) .
- 29) 泉 富士夫: 理学電機ジャーナル **31**, **2** (2000) 17.
- 30) 虎谷秀穂: 日本結晶学会誌 **34** (1992) 86.
- 31) E. Nishibori, T. Ogura, S. Aoyagi and M. Sakata: J. Appl. Cryst. **41** (2008) 292.
- 32) 坂田 誠, 西堀英治, 澤 博: 日本結晶学会誌 **53** (2011) 269.
- 33) 高田 昌樹, 西堀英治, 坂田 誠: まてりあ **40** (2001) 267.

- 34) 井田 隆：日本結晶学会誌 **49** (2007) 347.
- 35) H. Toraya, H. Hibino and K. Ohsumi: J. Synchrotron Rad. **3** (1996) 75.
- 36) 坂田 誠：日本結晶学会誌 **30** (1988) 135.
- 37) 坂田 誠：理学電機ジャーナル **24** (2) (1993) 9.
- 38) 坂田 誠：日本結晶学会誌 **36** (1994) 192.
- 39) D. M. Collins: Nature **298** (1982) 49.
- 40) 高田 昌樹, 坂田 誠：応用物理 **72** (2003) 1171.
- 41) M. Takata: Acta Cryst. A **64** (2008) 232.
- 42) T. Saka and N. Kato: Acta Cryst. A **42** (1986) 469.
- 43) M. Sakata and M. Sato: Acta Cryst. A **46** (1990) 263.
- 44) T. Noritake, M. Aoki, S. Towata *et al.*: Appl. Phys. Lett. **81** (2002) 2008.
- 45) 高田 昌樹：日本結晶学会誌 **41** (1999) 112.
- 46) 西堀英治：日本結晶学会誌 **48** (2006) 216.
- 47) M. Takata, E. Nishibori and M. Sakata: Z. Kristallogr. **216** (2001) 71.
- 48) M. Wada and N. Kato: Acta Cryst. A **33** (1977) 161.
- 49) T. Takama, N. Noto, K. Kobayashi and S. Sato: Japan. J. Appl. Phys. **22** (1983) L304.
- 50) 高橋敏男, 菊田惺志：応用物理 **55** (1986) 978.
- 51) S. Kikuta: Phys. Stat. Sol. (b) **45** (1974) 333.
- 52) 高橋敏男：日本金属学会会報 **28** (1989) 203.
- 53) 高橋敏男：固体物理 **23** (1988) 780.
- 54) 菊田惺志：表面科学 **10** (1989) 666.
- 55) T. Takahashi, K. Izumi, T. Ishikawa and S. Kikuta: Surf. Sci. **183** (1987) L302.
- 56) T. Takahashi and S. Nakatani：Surf. Sci. **282** (1993) 17.
- 57) M. Takahashi, S. Nakatani, Y. Ito, T. Takahashi, X. W. Zhang and M. Ando: Surf. Sci. **357-358** (1996) 78.
- 58) E. Vlieg: J. Appl. Cryst. **30** (1997) 532.
- 59) P. Eisenberger and W. C. Marra: Phys. Rev. Lett. **46** (1981) 1081.
- 60) J. Bohr, R. Feidenhans, I. M. Nielsen *et al.*: Phys. Rev. Lett. **54** (1985) 1275.
- 61) I. K. Robinson, W. K. Waskiewicz, P. H. Fuoss *et al.*: Phys. Rev. B **33** (1986) 7013.
- 62) K. Takayanagi, Y. Tanishiro, M. Takahashi and S. Takahashi: Surf. Sci. **164** (1985) 367.
- 63) K. Akimoto, I. Hirose, T. Tatsumi *et al.*: Appl. Phys. Lett. **56** (1990) 1225.
- 64) 水木純一郎：Radioisotopes **47** (1998) 344.
- 65) T. Takahashi, S. Nakatani, T. Ishikawa and S. Kikuta: Surf. Sci. **191** (1987) L825.
- 66) 高橋敏男, 中谷信一郎：表面科学 **13** (1992) 2.
- 67) H. Tajiri, K. Sumitani, S. Nakatani *et al.*: Phys. Rev. B **68** (2003) 035330.
- 68) 高橋敏男, 田尻寛男, 隅谷和嗣, 秋本晃一：Photon Factory News **21**, No.1 (2003) 21.
- 69) T. Takahashi, H. Tajiri, K. Sumitani *et al.*: Surf. Rev. and Lett. **10** (2003) 519.
- 70) D. J. Tweet, K. Akimoto, I. Hirose *et al.*: Phys. Rev. Lett. **69** (1992) 2236.
- 71) 秋本晃一：日本結晶学会誌 **39** (1997) 45.
- 72) 坂田修身：日本結晶学会誌 **55** (2013) 171.
- 73) H. Tajiri, O. Sakata and T. Takahashi: Appl. Surf. Sci. **234** (2004) 403.
- 74) O. Sakata, W. Yashiro, D. R. Bowler *et al.*: Phys. Rev. B **72** (2005) 121407(R).

- 75) 田尻寛男, 高橋敏男: 放射光 **22** (2009) 131.
- 76) 伊藤正時: SPring-8 News No.4 (2002).
- 77) M. Nakamura, O. Endo, T. Ohta *et al.*: Surf. Sci. **514** (2002) 227.
- 78) 中村将志, 星 永宏, 伊藤正時, 坂田修身: 放射光 **21** (2008) 187.
- 79) 高橋敏男, 菊田惺志: 応用物理 **47** (1978) 853.
- 80) 菊田惺志: 応用物理 **65** (1986) 697.
- 81) B. W. Batterman: Phys.Rev. **133** (1964) A759.
- 82) S. Annaka, S.Kikuta and K. Kohra: J. Phys. Soc. Japan **21** (1966) 1559.
- 83) S. Kikuta, T. Takahashi and Y. Tuji: Phys. Letter **50A** (1975) 453.
- 84) T. Takahashi and S. Kikuta: J. Phys. Soc. Japan **46** (1979) 1608.
- 85) T. Ohta, H. Sekiyama, Y. Kitajima *et al.*: Jpn. J. Appl. Phys. **24** (1985) L475.
- 86) P. L. Cowan, J. A. Golovchenko and M. F. Robbins: Phys. Rev. Lett. **44** (1980) 1680.
- 87) 秋本晃一, 菊田惺志: 日本結晶学会誌 **26** (1984) 228.
- 88) K. Akimoto, T. Ishikawa, T. Takahashi and S. Kikuta: Jpn. J. Appl. Phys. **24** (1985) 1425.
- 89) E. Vlieg, A. E. M. J. Fischer, J. F. van der Veen *et al.*: Surf. Sci. **178** (1986) 36.
- 90) P. L. Cowan: Phys. Rev. B **32** (1985) 5437.
- 91) O. Sakata and H. Hashizume: Acta Cryst. A **51**(1995) 375.
- 92) 杉山宗弘: 放射光 **11** (1998) 229.
- 93) A. Saito, K. Izumi, T. Takahashi and S.Kikuta: Phys. Rev. B **58** (1998) 3541.
- 94) M. Sugiyama, S. Maeyama, S. Heun and M. Oshima: Phys. Rev. B **51** (1995) 14778.
- 95) J. M. Ziman: “Models of Disorder”, Cambridge Univ. Press (1979).
- 96) 西川恵子 (分担執筆): 『結晶評価技術』, 小川智哉他編集, 朝倉書店 (1993) .
- 97) 梅咲則正: 化学工業 No.7 (1998) 503.
- 98) T. Ichikawa: Phys. Stat. Sol. (a) **19** (1973) 707.
- 99) Y. Waseda and M. Ohtani: Sci. Rep. RITU **23** (1971/72) 188.
- 100) 田村剛三郎, 乾 雅祝, 松田和博, 石川大介: リガクジャーナル: **35** (2004) 28.
- 101) S. Hosokawa, T. Matsuoka and K. Tamura: J. Phys. Condens. Matter **3** (1991) 4443.
- 102) 田村剛三郎, 細川伸也: 固体物理 **29** (1994) 351.
- 103) M. Inui, X. Hong and K. Tamura: Phys. Rev. B **68** (2003) 094108.
- 104) Y. Waseda and S. Tamaki: Z. Phys. B **23** (1976) 315.
- 105) Y. Waseda, E. Matsubara and K. Sugiyama: Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ. A **34** (1988) 1.
- 106) 杉山和正, 齋藤正敏, 早稲田嘉夫, 松原英一郎: 日本結晶学会誌 **39** (1997) 20.
- 107) 早稲田嘉夫, 齋藤正敏: 放射光 **10** (1997) 299.
- 108) 鈴谷賢太郎, 小原真司: まてりあ **41** (2002) 207.
- 109) 小原真司, 大石康生, 高田昌樹他: 日本結晶学会誌 **47** (2005) 123.
- 110) 八木健彦: 日本結晶学会誌 **41** (1999) 3.
- 111) 辻 和彦: Radioisotopes **47** (1998) 713.
- 112) 竹村謙一: 日本結晶学会誌 **41** (1999) 11.
- 113) 下村 理: 極限状態を見る放射光アナリシス (尾嶋正治編, 学会出版センター, 2002) p.147.
- 114) K. Takemura, S. Minomura, O. Shimomura and Y. Fujii: Phys. Rev. Lett. **45** (1980) 1881.
- 115) 藤井保彦: 日本結晶学会誌 **30** (1988) 185.
- 116) 藤井保彦, 竹村謙一, 下村理: 固体物理 **24** (1989) 399.

- 117) H. Fujihisa, Y. Fujii, K. Takemura et al.: High Pressure Research **14** (1996) 335.
- 118) 片山芳則: 放射光 **14** (2001) 116.
- 119) Y. Katayama, T. Mizutani, W. Utsumi et al.: Nature **403** (2000) 170.
- 120) T. Irifune, N. Nishiyama, K. Kuroda et al.: Science **279** (1998) 1698.
- 121) 入舩徹男: SPring-8 利用者情報 5 月 (1998) 20.
- 122) M. Murakami, K. Hirose, K. Kawamura et al.: Science **304** (2004) 855.
- 123) 廣瀬 敬, 河村雄行: 固体物理 **40** (2005) 129.
- 124) I. G. Wood, P. Thompson and J. C. Mattheumann: Acta Cryst. B **39** (1983) 543.
- 125) K. Ohsumi, K. Hagiya and M. Ohmasa: J. Appl. Cryst. **24** (1991) 340.
- 126) K. Ohsumi, K. Hagiya, M. Uchida et al.: Rev. Sci. Instrum. **66** (1995) 1448.
- 127) 萩谷健治: 放射光 **10** (1997) 264.
- 128) 大隅一政: 日本結晶学会誌 **41** (1999) 25.
- 129) 理研, JASRI: SPring-8 学術成果集 2010.3. p.57.
- 130) N. Yasuda, H. Murayama, Y. Fukuyama et al.: J. Synchrotron Rad. **16** (2009) 352.
- 131) 安田伸広, 福山祥光, 金 延恩 他: 日本結晶学会誌 **51** (2009) 201.
- 132) 山本雅貴: 放射光 **27** (2014) 282.

索引

記号／数字

入射方向	443
回折方向	443
水晶	419
表面格子とその逆格子	506
(+, +) 配置	425
(+, +, +) 配置	425
(+, +, -) 配置	425
(+, -) 配置	423
(+, -) 非平行配置	423
(+, -) 平行配置	423
(+, -, +) 平行配置	423
(+, -, -, +) 配置	425
(+, +) 配置	433
(+, -) 配置	433
(+, -) 平行配置	428
(+ <i>m</i> , + <i>n</i> , - <i>n</i>) 配置	436
(1 × 1) 構造の逆格子	506
α ヘリックス	485
α ブランチ	457
β シート	485
β ブランチ	457
μ -PIC 検出器	376
π 偏光	448
ψ 走査ぶろふあいる	450
$\rho(\mathbf{r})$ の自己相関関数	479
σ 偏光	430, 443, 448
$\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R30° 構造	516
^{57}Fe 核共鳴散乱	431
(+, +) 配置の光学系	428
(+, -) 平行配置	434
(+, -, +) 配置	426
<i>ab initio</i> 粉末構造解析	494
1 回反射と 2 回反射の波の干渉	447
1 次元高純度ゲルマニウム検出器	360
1 次構造	485
1 次のボルン近似理論	477
20 種類のアミノ酸	485
2 結晶光学系における波長の分散	423
2 結晶分光法	435
2 次曲線	454
2 次元検出器	478
2 次元単位格子の位相問題	511
2 次元格子の構造因子	510
2 次元単位格子	506
2 次構造	485
2 次放射収量の異常	528
2 重湾曲結晶	419
2 波近似	444, 451, 462
3 角形結晶方式	424
3 結晶回折計・分光計	426
3 次構造	485
3 波回折	448, 450
3 番目の分散面のシート	450
4 円柱方式	424
4 極電磁石	309, 310
4 軸型単結晶回折計	478
4 次構造	485
6 回対称のコッセル線	455
6 極電磁石	308

6 波回折	449
6 波ケース	449

A

ADP	417
AD 変換器 (analog-to-digital converter)	379
ALBA	324
APS	323
AR	322
ATP 合成酵素	488
Australian Synchrotron	324

B

BaTiO ₃	559
BL32XU	486

C

Carley-Hamilton の定理	469
CCD(charge coupled device, 電荷結合素子) 型検出器	367
CCD 検出器	478
CdTe 半導体検出器	360
CHES	322
CMOS(Complementary(相補的) Metal Oxide Semiconductor) 検出器	374
CMOS フラットパネル検出器	374
CTR 散乱	471, 505
CuK α 線	419, 455
CuK β 線	455
Cu 薄膜ターゲット	455
CZ 法, Czochralski (チョクラルスキー) 法	432

D

DAS モデル	513
DESY	322
DIAMOND Light Source	324
DNA の 2 重らせんモデル	488
DNA の X 線回折写真	488
D 型	311

E

EDDT	417
EEM(Elastic Emission Machining)	390
EME 加工	486
ERL	336
ESRF	323
European XFEL	335
EUV FEL	336

F

FOT-CCD 検出器	368
F 型	311

G

GaAs	452
Ge	419
Ge 単結晶	455
GIAR(grazing incidence anti-reflection) 膜	433
GM 計数管 (Geiger-Müller (ガイガー・ミュラー) counter)	357
GM 領域	350

G タンパク質共役受容体	488	SOR-RING	309, 322
H		SPEAR	322
HCT(honeycomb chained triangle) モデル	520	SPring-8	308, 309, 323, 326, 486, 508
HiSOR	324	SRS	322
HiSOR-II	324	SSRF	324
I		STM による構造提案	522
IET(inequivalenttriangle) モデル	520	Swiss Light Source	324
InSb	419	T	
J		tangent 関係式	481
JASRI	323	TAP	417
K		TM ₀₁₀ モード	308
K-B ミラー	486	U	
L		UVSOR	323
L-B 膜 (ラングミュア・プロジェクト (Langmuir-Blodgett) 膜)	534	X	
LCLS	335	X II-CCD 検出器	369
LiF	419, 431	X線 HARP-FEA 撮像管	367
LiF 結晶	417	X線 PbO 撮像管	366
M		X 線エネルギーの流れ	444
MEM/リートベルト法	499	X 線回折・散乱法による構造解析	477
MR	322	X線検出法	349
N		X線サチコン撮像管 (SATICON)	366
NaI(Tl) シンチレーション検出器	357	X線自由電子レーザー	333
NewSUBARU	323	X 線照射面積	432
NMR (核磁気共鳴法)	485	X 線定在波法	528, 530, 534
NSLS	322	X 線定在波法の応用	443
NUSR	324	X線テレビ	366
O		X線導管 (X-ray guide tube)	394
OSA(order sorting aperture)	407	X線導波路 (X-ray waveguide)	395
P		X線波束の伝播	461
P-V 値	390	X線表面回折法	513
PET	417	X線分光素子	430
PETRA III	324	Y	
PF-AR	323, 324, 508	YAP (Ce) シンチレーション検出器	358
PG	419	YB ₆₆	419
Photon Factory	322, 324	あ	
PIN フォトダイオード検出器	361	アイコナール	457
R		アディアバティック (adiabatic, 徐々に微小な形状変化を施す) 集束屈折レンズ	397
RAP	417	アディアバティック集束屈折レンズ	411
RF バケット	316	アスペクト比 (aspect ratio, 厚さと幅の比)	406
RHEED	508	アバランシェ・フォトダイオード (avalanche photo-diode, APD) 検出器	362
Rits SR	324	アミノ酸の配列	485
rms 粗さ (roughness) σ	390	アモルファス Si	514
R 因子 (Reliability Factor)	493	アレイ状 CCD 検出器	369
R 因子 (reliability factor)	485	アンギュラー・ベアリング	436
S		アンジュレーター光源	306
S(Sulfur)-SAD 法	487	アンダーポテンシャル析出	527
SACLA	335	イオウやリンなどの軽原子の異常分散効果	486
SAGA LS	324	異常吸収	451
SASE	333	異常透過	451, 455
SASE 型のX線自由電子レーザー	333	異常分散原子	482
SESAME	324	異常分散項	544
Si	419	異常分散効果	483
Si(111)-7 × 7 再構成構造	512	位相型ゾーンプレート	559
Siam Photon Source	324	位相型ゾーンプレート	408
SiK α 光電子	530	位相空間光学	429
Si 単結晶の育成	432	位相決定	451, 477, 478
skew 反射	467, 471	位相決定法	486
SOI ピクセル検出器	375	位相速度	307
SOLEIL	324	位置分解検出器 (position sensitive detector)	349
		位置分解電離箱	352
		一定の温度勾配をつけた結晶	459
		一定の歪み勾配	459
		遺伝子工学	485
		遺伝子の情報	485

遺伝的アルゴリズム (genetic algorithm)	494	外場パラメーター	461
異方性温度因子	485	界面の超構造	509
イメージングプレート	450, 486	ガウス型	434
イメージングプレート (imaging plate, IP)	364	ガウス関数	492
イメージングプレートの高速読み取り	365	ガウス分布 (Gaussian distribution)	381
医薬品開発	489	化学シフト	426
色収差	308	可干渉距離	430, 431
インターライン転送方式 (interline transfer type)	368	可干渉時間	431
ウィルキンソン (Wilkinson) 方式	379	共鳴核	433
ウォーム・ギア	436	核共鳴散乱	431, 433, 436, 454
ウォームホイール	436	角度走査	447
ウォルター型ミラー (Wolter mirror)	393	角度広がり	445
ウシ心筋のチトクロム c 酸化酵素	488	核モノクロメーター	433
薄い結晶板	453	確率誤差 (probable error)	381
宇宙塵	559	ガス増幅	350
運動学的回折理論	417, 516	数え落とし	380
運動学的理論	477	加速器システム	307
運動量コンパクション因子	313	加藤の理論	457
エアリー像 (Airy pattern)	406	ガフクロミックフィルム (GAFCHROMIC Film)	363
液体水銀	539	カマック (CAMAC, computer aided measurements and control の略) 規格	379
液体窒素で急速に凍結	486	カルシウムイオン	491
液体鉄	538	カルシウムポンプ	490
エスケープピーク (escape peak)	382	干渉距離	525
エネルギー回収型リニアック	305, 336	干渉縞の位相	453
エネルギー走査	447	間接入射型 (間接変換型)	366
エネルギーの流れに対する角度拡大作用	459	間接入射型 CCD	368
エネルギー幅	417, 425, 435, 445, 446	完全結晶光学素子	419
エネルギー幅 ΔE	420	カンチレバー (片持ち梁)	459
エネルギーバンド幅	430	かんらん石	549
エネルギー分解能	430, 431	幾何学的ブラッグ条件	445
エバネッセント波 (減衰波)	509	菊池パターン	454
エピタキシャル層	426	擬似コッセル図形	455
エピタキシャル薄膜	532	擬似コッセル線	454
エミッタンス	307, 314, 317	擬似コッセル線 (pseudo-Kossel line)	455
エメリー粉	417	擬似垂直入反射	433
エワルド-ラウエ流理論	443	擬似平面波	423
エワルド球	450, 510	擬似ヴォイト関数	492
エワルドの作図	447	軌道整列	500
エワルドの作図法	510	キノフォルム (kinoform) レンズ	398
エワルド-ラウエ流理論	461	キノフォルム型 (ブレース型) ゾーンプレート	408
円弧切り欠きばね	436	キノフォルムレンズ	411
円筒状イメージングプレート	525	逆空間マップ測定	425
円筒状導波管	307	逆格子点	479
円筒面ミラー (cylindrical mirror)	392	逆格子の基本ベクトル	507
円偏光	450	逆格子ロッド	518
大型デバイ-シェラーカメラ	494	逆モンテカルロ法	548
大阪大学蛋白質研究所	485	キャピラリー (capillary)	394
オージェ電子	528, 532	究極の蓄積リング	329
折りたたみ過程 (folding)	485	吸収を無視した場合	479
オリフィス	438	吸着原子 (Adatom)	513
温度因子	478, 492	吸着構造	507, 518
温度効果	454	球面波入射	465
か		球面波の境界条件	464
カークパトリック-ベッツ (Kirkpatrick-Baez, K-B) 配置	393	球面波の入射条件	450
開口数 (numerical aperture)	397	球面ミラー (spherical mirror)	391
回折強度	478	逆格子点	425
回折強度曲線	453	境界条件	444
回折強度曲線の裾の除去	422	共吸着構造	527
回折強度曲線のプロファイルの裾	430	共鳴エネルギー	332
回折強度の測定	486	共鳴カップリング (resonant coupling) 方式	395
回折限界	338	共鳴準位幅	433
回折スポットの数	478	共鳴条件	331, 452
回折スポットの指数づけ	477	共鳴条件下での回折	451
回折装置	477	共鳴不足度	444, 451
回折波	443	鏡面反射	443
回折幅	434	鏡面反射波	443, 445, 466
回折面	443	行列形式	469
回転結晶カメラ	478	局所的逆格子ベクトル	456
回転楕円面ミラー (ellipsoidal mirror of revolution)	392	局所的波数ベクトル	457
回転放物面ミラー (rotating paraboloidal mirror)	392	局所的ブラッグ条件	457

局所的分散面	457	黒線 (強度過剰)	454
極性結晶	453	コッセル-メレンシュテット図形 (Kossel-Möllenstedt pattern)	455
極端な非対称反射	443	コッセル図形 (Kossel pattern)	454
極端な非対称反射の利用	431	コッセル線	454
虚数部の分散面	451	コッセル線の黒白構造	454
巨大分子用ワイセンベルグカメラ	486	ゴニオメーター (goniometer)	435
近似構造	484	コヒーレント比	339
金重原子置換	486	固有値	469
筋小胞体	491	コラム近似	463
禁制反射	448	コリメーター	433
金属細線の撮影	524	コンピューター・シミュレーション	547
金属内包フラーレン	500	コンプトン散乱	529
空間的にコヒーレント	338		
空気圧縮機	438		
空気軸受け	436		
空気ばね	438		
空乏層 (depletion region)	358		
屈折率傾斜型ゾーンプレート	408		
屈折効果	429, 446		
屈折率	443		
屈折レンズ	432		
クライストロン	307, 308		
群速度	461		
蛍光 X 線	528		
蛍光 X 線分析	417, 426		
蛍光 X 線分析	435		
計算機シミュレーション	450, 461		
結晶が十分に厚い場合	444		
結晶系を仮定	477		
結晶光学系	417		
結晶光学素子	417		
結晶構造因子	479		
結晶構造因子の位相	482		
結晶構造因子の位相情報	450		
結晶構造解析	477		
結晶構造の精密化	484		
結晶中での屈折率	443		
結晶トランケーションロッド	515		
結晶内でのビームの形	458		
結晶表面	443		
結晶表面からの散乱	506		
原子核乾板 (nuclear plate)	363		
原子散乱因子	479		
高圧下における構造解析	551		
高圧発生装置	551		
恒温	437		
恒温室	438		
恒温槽	438		
光学干渉計	437		
高空間コヒーレントビーム	422		
光源の大きさ	428		
光合成活性中心	488		
格子欠陥の回折像	461		
光子縮重度	339, 340		
格子定数	426		
格子定数の決定	477		
高周波空洞	308, 309		
高純度ゲルマニウム (Ge(Hp), intrinsic type) 検出器	360		
高精度 3 結晶ディフラクトメーター	436		
構造解析	477		
構造パラメーターの最適化	491		
構造評価	477		
構造不変 (structure invariant) な関係	480		
高速 CMOS 検出器	486		
光束密度	306		
高調波除去	429		
光電子	528, 532		
高等動物の膜タンパク質	488		
高分解能モノクロメーター	446		
高平行度のビーム (高空間コヒーレントビーム)	422		
コーン状のエネルギー流	450		
		再結合領域	350
		再構成構造	506, 509
		再構成した 2×2 構造	511
		最小 2 乗法	484
		最小 2 乗法による精密化	477
		最大エントロピー法 (Maximum Entropy Method, MEM)	496
		サジタル集光	423
		サジタル面 (sagittal plane)	391
		差動変圧型電気マイクロメーター	437
		サファイア	419, 433
		差フーリエ合成による精密化	477
		サブユニット	485, 488
		差分合成	484, 496
		サムピーク (sum peak)	382
		サルモネラ菌	490
		参照分子	487
		散漫な散乱	515
		散乱波の干渉	510
		シード光	334
		時間的にコヒーレント	339
		シケイン	334
		自己消滅ストリーマモード検出器	356
		自己増幅型自然 (自発) 放射	333
		自然光束密度	306
		室温の変化	438
		実数部の分散面	451
		自動電圧調整弁	438
		磁場の振幅の連続性	445
		尺度因子	492
		斜交座標系	458
		写真測光法 (フォトメトリー)	363
		写真濃度 (あるいは黒化度)	363
		集群	309
		重原子同型置換結晶	483
		重原子誘導体結晶 (derivative crystal)	481
		重原子の位置決定	479
		重原子の座標決定	481
		自由電子レーザー	330
		主増幅器 (main amplifier)	377
		出射角	443
		消衰距離	464
		焦点深度 (depth of focus)	397
		消滅則から空間群を決める	477
		初期位相	487
		シリコンドリフト検出器 (silicon drift detector, SDD)	360
		試料結晶の調整	485
		結晶試料を回転振動	478
		試料の化学組成	477
		試料の密度	477
		シルクハット型の回折強度曲線	470
		蜃気楼回折	459, 460
		真空封止ハイブリッドアンジュレーター	560
		シングルチャネル波高分析器 (single channel pulse height analyzer)	377
		シンクロトロン振動	315

進行波型	307	第3世代の低エミッタンス・リング	307
真性 (intrinsic, 略して i) 領域	360	第一原理計算	523
シンチレーション検出器	357	対称中心をもつ構造	480
振幅型ゾーンプレート	408	対称反射	419
シンブル構造	506	対称ブラッグケース	445
水銀重原子置換	486	対称ラウエケース	453
水素	419, 433	大腸菌	485, 490
垂直入射多波回折	471	ダイマー (Dimer)	513
垂直入反射	445	ダイヤモンド	419
垂直入反射条件	446	ダイヤモンド型構造	506
垂直方向の発散	434	大量発現系の確立	485
水平方向の発散	434	楕円状傾斜多層膜 (graded d-spacing elliptic multilayer)	404
水溶性タンパク質	488	楕円筒面ミラー (ellipsoidal mirror)	392
数値計算に用いるメッシュ構造	463	楕円面ミラー (ellipsoidal mirror)	392
スーパーボールマン効果	448	高い単色性	424
スピネル結晶 (MgAl_2O_4)	558	高い平行性	424
スペクトル幅	428	高木-トーパン (Taupin) 方程式	450, 460, 463-465
スペクトル分析	426	高木-トーパン (Taupin) 流理論	443, 461
スペクトル分布における偽のピーク	382	多重回の対称反射	421
スペクトル窓 (spectral window)	427	多重回の非対称反射	422
スリットによる角度幅	420	多重完全結晶光学系	423
スリット幅	428	多重結晶回折計	433
スロープエラー	486	多重結晶分光計	433
整数次ロッド	506	多重同型置換法 (MIR 法)	481
生体高分子結晶	481	多層膜	400, 433
生体高分子の結晶	477	多層膜スーパーミラー (supermirror)	405
精密X線光学	436	多層膜ラウエレンズ (multilayer Laue lens, MLL)	409
精密回転・駆動機構	435	多波回折	446, 447
精密回転テーブル	436	タバコモザイクウィルス	488
セイヤーの関係式	480	多波長異常分散法 (multiple wavelength anomalous dispersion method, MAD)	483, 523
生理活性分子 (ペニシリン)	488	単位行列	469
生理活性をもつ立体構造	485	単位格子あたりの原子数	477
石英るつば	432	単位格子分の原子層	467
積層欠陥 (Stacking fault)	513	単位格子ベクトル	506
積分型	349	単一同型置換法 (SIR 法)	481
積分反射強度	417	単結晶アナライザー	494
積分 (integral) モード	377	単結晶のサイズ	478
セパトリックス	316	タンジェントバー	435
セブタム磁石	309	単色化	430
セル	313	弾性変形	419, 436
セレノメチオニン (Selenomethionine, Se-Met) を用いた MAD 法	487	弾性力学	436
線型加速器	307	タンパク質複合体	485
線束の発散角の拡大率	459	タンパク質結晶	478
前置増幅器 (preamplifier)	377	タンパク質結晶の解析	485
全反射の角度幅 ω_s	420	タンパク質構造解析	523
全反射の臨界角	443	タンパク質構造データベース (Protein Data Bank, PDB)	485
全反射幅	429	タンパク質の構造の階層性	485
全反射フィルター	430	タンパク質固有な機能発現	485
全反射ミラー	430	タンパク質超微小結晶の構造回折	486
全反射領域	423, 446	タンパク質の大量生産と結晶化	485
全反射臨界角	509	タンパク質複合体	486
全フラックス	306	タンパク質結晶を重原子試薬の溶液に浸漬	481
前方回折波	449	遅延回路	307
前方散乱波	467	遅延線法	355
線膨張係数	438	蓄積リング	307
走査型トンネル顕微鏡	513	チャスマン・グリーン	313
挿入光源	308, 309	チャネル	488
相反定理 (reciprocity theorem)	454	チャネルカット結晶	421
増幅・発振	332	チャネルカットの結晶	425
ソーラースリット	494	超イオン導電ガラス	546
塑性変形	419	高輝度マイクロビーム	559
た		超格子反射	513
ダーウィンの定差方程式 (difference equation)	468	超格子面	506
ダーウィン流理論	443, 446, 466, 516	超高真空槽	508
ターゲットタンパクビームライン	560	超高真空排気装置	309
第1世代	322	超構造	509
第1フレネル帯	467	超高単色性X線	431
第2世代	322	長尺ソーラースリット	494
第3世代	322	長周期構造	506, 523
		超短パルス	340

超伝導転移端センサー (transition edge sensor, TES)	371	入射波	467
超伝導トンネル接合 (superconducting tunnel junction, STJ) 検出器	372	抜けあがり	448
超臨界相図	539	ネイティブ結晶 (native crystal)	481
直接入射型 (直接変換型)	366	熱散漫散乱	527
直接入射型 CCD 検出器	369	熱振動による原子変位	449
直接法 (direct method)	479	は	
ツイスパラメーター	312	ハーブ (HARP, High-gain Avalanche Rushing amorphous Photoconductor) 撮像管	367
ツインドメイン	522	ハーモニック数	309
低エネルギー SAD 法	487	バイフット対	482, 484
低エミッタンス	313	ハイブリッド型ピクセル検出器	370
定在波	449	パイルアップ (pile up)	382
定在波型	307	パイログラファイト	431
定在波の状態	451	パイログラファイト (熱分解グラファイト, pyrolytic graphite, PG)	417
定時計数法 (fixed time mode)	378	白色ラウエ法	557
定数計数法 (fixed count mode)	378	白線 (強度不足)	454
デバイ-ワラー因子	433	バケット	309
デュモン図	425, 426, 428, 432, 435	波高弁別器 (pulse height discriminator)	377
デルタ関数	479	波数ベクトル	444
デルタ関数的ラウエ関数	515	波数ベクトルの積分	458
電荷分割法	355	波数ベクトルの連続性	443
電気マイクロメーター	437	波束の重心の位置	461
電磁クラッチ	436	パターソン関数 (Patterson function)	479, 512
電子顕微鏡	485	パターソン関数 (Patterson function) 法	479
電子光学	429	パターソン図	511, 524
電子シンクロトロン	308	パターンフィッティング	493
電子なだれ (アバランシェ, avalanche)	350	パターン分解法	493
電子の軌道	310	波長に依存しない結晶構造因子	484
電子ビームの寿命	319	波長の分散	434
電子ビームの偏向角	308	白金重原子置換	486
電子密度分布 $\rho(r)$ を計算	477	発光点から集光点までの距離	419
電束密度	461	発散 X 線	455
振幅の連続性	444	発散角	434
電離箱 (ionization chamber, イオン・チェンバー)	351	ハニカム構造	506, 527
電離箱領域	350	ハミルトニアンの	461
透過型 X 線回折法	524	バルク構造	506
透過型移相子	450	バルク反射	506
透過強度曲線	453	パルス型	349
透過高速電子回折法	513	パルス長圧縮器	307
透過波	466, 467	ハレーション	450
同期位相	315	反射能	434
同型置換法	481	半値幅	445
動径分布関数	545	半値幅 (full width at half-maximum, FWHM)	381
動作周波数	307	バンチャー	307, 334
トウシェック効果	319	半導体検出器 (semiconductor detector)	358
同時反射	447, 449, 455	バンド構造	443
動的な構造変化の追跡	477	ピアソン VII 関数	492
等方性温度因子	485	ピーク, エッジ, リモート	482
動力学的回折効果	431	ピーク輝度	339
動力学的回折理論	443	ビームの軌道	456, 458
動力学的吸収係数	449	ビーム軌道	458
動力学理論基本方程式	448, 457	ビーム特性窓	428, 429
遠回り反射	448	ビームの軌跡	461
特殊な回折条件	443	ビエゾ効果	436
特性 X 線	452	光クライストロン	333
トップアップ運転	319, 326	ピクセル (pixel)	367
トムソン散乱	431, 433	微小角入射	443, 444, 508
トライマー	522	微小角入射 X 線回折	436
トライマー構造	506	微小角入射反射回折法	508
トランケーション・ロッド	515	微小角の入射条件	466
トランケーション・ロッド	510	微小角の反射条件	466
トロイダル・グラファイト集光素子	419	微小角反射	508
トロイダルミラー (toroidal mirror)	392	微小駆動機構	436
な		非晶質合金	544
ナイフエッジ走査法 (knife-edge scanning method)	412	非晶質鉄	538
ナノマシン	490	微小焦点 X 線発生装置	455
波の位相の連続性	443	微小な視射角	443
軟 X 線定在波法	534	微小な歪み	456
ニム (NIM, nuclear instrument module の略) 規格	379	歪み勾配が一定	458
入射加速器	307		

- 歪みのある結晶における逆格子ベクトル 456
 歪み場 462
 歪んだ結晶 456
 歪んだ結晶に対する波動理論 455
 歪んだ結晶に対するビーム理論 455
 歪んだ格子面 456
 非整数次ロッド 523
 非対称因子 423
 非対称反射 419, 421, 423, 429, 443
 非対称単位 (asymmetric unit) 487
 非対称ヨハンソン型 418
 非弾性散乱分光装置 433
 非点収差 418
 ヒトゲノム (全遺伝情報) の解説 485
 非分散 434
 微分 (differential) モード 377
 標準偏差 (standard deviation) 381
 表面粗さの評価 518
 表面回折 471
 表面回折法 523
 表面・界面の構造解析 466
 表面吸着構造 506
 表面構造解析用 6 軸 X 線回折計 508
 表面の回折図形 524
 比例検出器 (proportional counter, PC) 352
 比例増幅器 (linear amplifier) 377
 比例領域 350
 ピンホール・トポグラフ 449
 フィルムのガンマ 363
 フーリエ級数 462, 479
 フーリエ合成 477, 484
 フーリエ変換 463
 フーリエ変換限界 339
 フェルマーの原理 458
 フォトニック結晶 443
 フォルステライト (Mg_2SiO_4) 549
 不感時間 (dead time) 353, 380
 複合屈折レンズ (compound refractive lenses, CRLs) 396
 複素空間での位相 484
 部分フラックス 306
 部分分布関数 544
 浮遊溶融帯域法 (FZ 法, floating zone 法) 432
 ブライトネス 306
 フラジェリン 490
 フラジェリン分子 488
 プラズマ CVM (Chemical Vaporization Machining) 390
 ブラッグ-フレネルレンズ (Bragg-Fresnel lens, BFL) 408
 ブラッグケース 419
 ブラッグケース対称反射 453
 ブラッグ条件からのずれ 445
 フラットパネル検出器 (flat panel detector, FPD) 374
 プラトー (plateau) 354
 プリセッション・カメラ 478
 プリバンチャー 307
 プリリアンス 306
 フルフレーム転送方式 (full-frame transfer type) 368
 フレネル積分 467
 フレネル・ゾーンプレート (Fresnel zone plate, FZP) 406
 フレネルレンズ 399
 ブロッド波 457, 528
 ブロッド波の位相 (アイコナール) 458
 ブロッド波の散乱 462
 プロトンポンプ 488
 プロファイル関数 492
 フロント・カップリング (front coupling) 方式 396
 分光結晶 418
 分光用の光学系 321
 分散球 421
 分散点 444
 分散点が分散面上を移動 457
 分散面 421, 444, 456
 分散面におけるギャップ 461
 分子置換法 (Molecular Replacement Method, MR) 487
 分数次ロッド 506
 粉末回折法による結晶構造解析 491
 平均輝度 339
 平面波 X 線トポグラフィ 435, 436
 平面波トポグラフィ 436
 ベータトロン振動 311, 312, 314
 ベータトロン・チューン 311
 別のブランチ上の分散点も励起する現象 (interbranch scattering) 464
 ペニング-ポルダーのビーム理論 456
 ペプチド結合 485
 ヘモグロビン 451
 ヘモグロビン (赤血球中で酸素を運ぶタンパク質) 488
 ベリー位相 (Berry phase, 幾何学的位相) 461
 ヘリカルアンジュレーター 559
 ベリリウム窓 508
 ベリル (緑柱石) 419
 ヘルムホルツ方程式 395
 ペローズ 508
 ペロブスカイト型マンガン酸化物 500
 偏光因子 492, 558
 偏光単位ベクトル 448
 偏向電磁石 308
 偏向電磁石内 310
 偏向電磁石光源 306
 偏光のからみ合い 448
 ペンデル縞 453
 ペンデル縞の強度分布 465
 変分原理 458
 べん毛繊維 490
 べん毛のスイッチ機構 489
 ポアソン分布 (Poisson distribution) 381
 放射光収束用湾曲結晶 423
 放射光のスペクトル分布 306
 放射光粉末回折計 494
 放射光用精密ゴニオメーター 436
 放射線損傷 486
 放射損失 308, 315
 防振 437
 防振ゴム 438
 放電領域 351
 放物線状傾斜多層膜 (graded d-spacing parabolic multilayer) 404
 放物筒面ミラー (paraboloidal mirror) 392
 補正偏向電磁石 313
 ポリペプチド鎖 485
 ボルマン効果 449
 ポンプタンパク質 491
- ま**
- マイクロギャップ・ガス検出器 (microgap gas detector) 376
 マイクロストリップ・ガス検出器 (microstrip gas chamber, MSGC) 375
 マイクロトロン 307, 308
 マイクロパターン・ガス検出器 (micro pattern gas detector, MPGD) 375
 マイクロバンチ 330
 マイクロメーター 436
 マクスウェル方程式 461
 膜タンパク質 486
 膜タンパク質 (membrane protein) 488
 膜タンパク質のけっしょうか 488
 マグネットベース 438
 まげ弾性 437
 マルタン (MULTAN, Multiple Tangent Formula Method) 481
 マルチアンビル型高圧発生装置 551
 マルチチャネル・スケーリング (multi-channel scaling, MCS) 379

マルチチャンネル分析器 (multi-channel analyzer, MCA)	378
マルチワイヤー比例検出器 (multiwire proportional counter, MWPC)	356
ミオグロビン (筋肉中で酸素を貯蔵するタンパク質)	488
ミラー指数	507
ミラーの特性	389
無機物質の結晶	477
無限の厚さの結晶	445
メリジナル面 (meridional plane)	391
モアレ縞	437
モアレスケール	437
目的分子	487
モザイク結晶	417, 431, 477
モザイク度 (mosaic spread)	417
モノクロ・コリメーター	426
モノクロメーター	431, 433
モノクロメーター・コリメーター	426
モノリシック	423, 430
や	
誘導吸収	333
誘導放出	333
ユニタリー変換	463
溶媒領域平滑化	487
ヨハン型湾曲結晶	417, 423
ヨハンソン型湾曲結晶	417
弱い歪みの場合	458
ら	
ライトル (Lytle) 検出器	352
ラウエ関数	505
ラウエ条件	505
らせん高分子の回折理論	488

ラティス	313
リートベルト解析	493
リートベルト法	491
リザーブタンク	438
リゾチーム	451
リチウムドリフト型 (Si(Li), Li drift type) シリコン検出器	360
六方晶系	433
立方晶系	433
リウビル (Liouville) の定理	312
リボゾーム	488
良質の単結晶の用意	477
菱面体晶系	433
類似のタンパク質の立体構造	487
レイリーの 1/4 波長則 (Rayleigh's quarter wavelength rule)	390
レイリーの規準 (Rayleigh criterion)	406
レンズカップル CCD 検出器	369
ロータリー・エンコーダー	437
ローランド円 (Rowland circle)	418
ローレンツ因子	478, 492, 558
ローレンツ関数	492
ローレンツ力	310
ロッキングカーブ	418, 445
ロッキング・カーブ法の応用	443
ロッドプロファイル法	509, 514
ロドプシン	488
ロドプシンの立体構造決定	489
わ	
ワイセンベルグ・カメラ	478
ワイヤーカット放電加工機	437
湾曲したイメージングプレート	478