

論文の内容の要旨

論文題目 純粋な蛍光X線ホログラフィの研究とその応用

氏名 草野 修治

物質の構造を決定する手法としてX線回折が有力であり、これまで数多くの構造が決定されている。X線回折を用いる場合、実際に測定されるのはX線の回折強度であり、回折波の位相についての情報は失われてしまうため、構造因子の位相を決めることがない。このことは古くから位相問題として知られている。そこで、モデルを仮定することなく物質の構造が得られることは、未知の構造を決定していく上で非常に重要な課題であると考えられる。本研究では、モデルフリーな構造解析手法である蛍光X線ホログラフィの手法開発を目的として、実験装置をデザイン、作製し、その応用を試みたものである。

蛍光X線ホログラフィは、Gaborによって提案された光のホログラフィとは原理的に異なっており、物質内の原子を光源として、原子像の再生は、Helmholz-Kirchhoffの定理を利用したフーリエ変換の計算により行うものである。通常、X線回折では、周期的な構造を持つ長距離秩序を測定対象とするが、蛍光X線ホログラフィでは、局所的な短距離秩序を測定対象とすることに特徴がある。実際に、フーリエ変換により再生される原子像は、着目する原子の近傍の原子のみである。

近年、蛍光X線ホログラフィによってモデルフリーに構造を決定しようという試みが高まり、バルクについてのモデル実験から、次第にクラスターや準結晶といった希薄な系の局所構造解析へと発展しつつある。これまで蛍光X線ホログラフィには、測定原理として、

光学の相反定理によって結ばれる二つの過程、X-ray Fluorescence Holography (XFH) [1]と Multiple Energy X-ray Holography (MEXH) [2]とが提案されている (図 1 参照)。

XFH は、ある原子から発せられ、直接、無限遠に置かれた検出器に向かう蛍光 X 線と近傍の原子により散乱された後、検出器へ向かう蛍光 X 線との干渉によってつくられる空間強度分布を測定する過程である。前者を参照波、後者を物体波と考えると検出器の位置にはホログラムに相当する強度分布が形成されることになる。一方、MEXH は、平面波 X 線を入射し、ある原子の位置に直接到達する入射波と近傍の原子によって散乱されてから到達する入射波とがつくる波動場の強度を蛍光 X 線の収量としてモニターする過程である。前と同様に前者を参照波、後者を物体波と考えると、波動場の強度がホログラムに相当することになる。この過程では、試料に対する入射 X 線の入射方向を変えて収量測定を繰り返し、さらに、波長を変えて同様の測定を行うことで波数空間での強度分布を得る。XFH に比べて MEXH は、吸収端以上ならば、入射 X 線の波長を任意に選ぶことができるため、いくつかの波長について測定を行うことで共役像を抑制することができる点において有力である。実際には、XFH と MEXH の過程は、同時に生じており、特別な実験配置をとらない限り測定されたホログラムにおいて XFH と MEXH の情報が混じっていることになる。

本研究では、試料の表面垂直方向に検出器系を配置することで、純粋な MEXH の測定を行うことに特徴がある。これは、試料の表面垂直方向が、結晶の面内対称軸となっているならば、対称性によって XFH による情報は一定となり、MEXH のみに起因する信号を測定することになるためである。蛍光 X 線ホログラフィのシグナル成分は、発せられる蛍光 X 線の内、0.1~0.3%程度と非常に微弱であるため、できる限り純粋なシグナル成分を測定することにより、原子像の位置分解能の向上が期待されるためである。このように微弱なシグナルを測定する実験を行うためには、シンクロトロン放射光の利用が不可欠となる。そこで、研究の初期段階として、筑波の高エネルギー物理学研究所内にある放射光施設 Photon Factory のビームライン 14B を利用して、Ge(111)単結晶をによる XFH のモデル実験を行った。縦型のウィグラーからの X 線により蛍光 X 線 (GeK α 線) を励起し、弾性散乱、GeK β 線から GeK α を分離するため分光結晶 Pyrolytic Graphite(PG)を用いて、GeK α 線の空間強度分布を測定した。この実験により測定過程と解析過程の確認を行った。測定により得られた空間強度分布のフーリエ変換により、Ge の最近接像を再生することができた。次に、純粋な MEXH 測定のため、蛍光 X 線を分光する LiF 分光結晶とそれを制御する回折計をデザインし、作製を行った (図 2 参照)。ここで、LiF 分光結晶は、立体角を広くとること、試料の表面垂直方向に関して、対称に配置できることを意図として、円筒型に設計、作製されている。まず、この分光結晶の特性 (エネルギー分解能、立体角) の評価を行った。測定された LiF 結晶のモザイク度、エネルギー分解能、見積もられた立体角を表 1 に

まとめてある。本装置による Photon Factory のビームライン 14B での Ge(111)単結晶を用いたモデル実験の後、兵庫県に建設され世界最大級の放射光施設である SPring8 において、Si/Ge/Si(001)結晶を用いて純粋な MEXH 測定を行い、Ge の原子像の再生を試みた。この試料は Ge の量子ドットが形成されており、Ge の総量は、180 原子層と非常に希薄な系である。Si(001)基板に Ge を成長させていくと、Si と Ge の格子定数の違いにより 3.7 原子層から Ge の island が形成され、3 原子層の layer by layer 成長した wetting layer を残して island 成長することが知られている[3]。本試料では、18 原子層の Ge を成長させ、150Å の Si で cap する過程を 10 回繰り返してある。この試料を用い、4 波長に対して測定されたホログラムのフーリエ変換により、量子ドット内の原子像を再構成することができた (図 3 参照)。ドットの面内の格子定数は、Si の格子定数にほぼ抑えられていることが知られており、その結果を反映した原子像が得られている。また、設計した装置を用いて、このように希薄な系への蛍光 X 線ホログラフィの適用が、可能であることを示すことができたこととなる。実際に、構造モデルが決まらないような系に対して、本手法の適用が、構造モデル決定の手がかりになりうると考えられる。

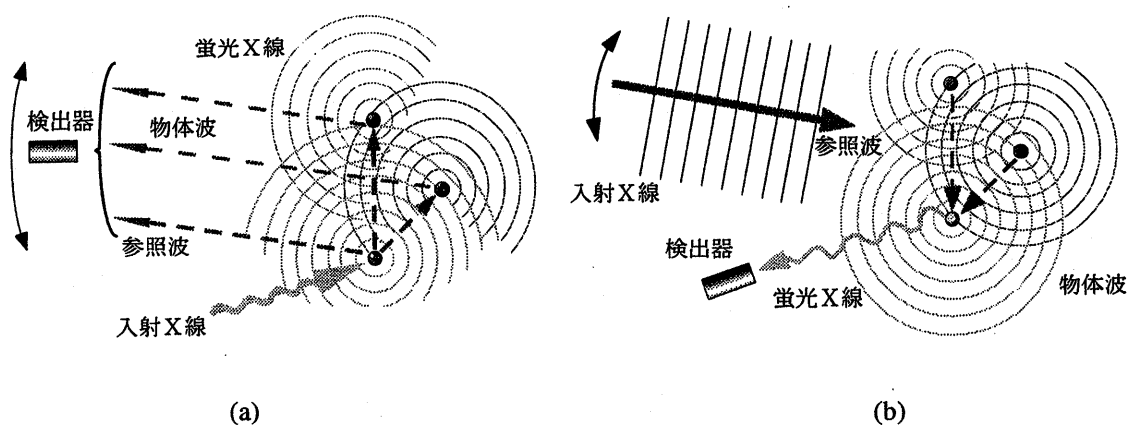


図 1 (a) X-ray Fluorescence Holography (XFH) と (b) Multiple Energy X-ray Holography (MEXH) の測定原理。

<i>parameter</i>	<i>value</i>		
<i>mosaicity</i> (deg)	$\Delta\theta$	0.04	
<i>Energy Resolution</i> (keV)	ΔE	0.35	at $E = 9.9\text{keV}$
<i>Energy Resolution</i> (keV)	ΔE	0.41	at $E = 11.0\text{keV}$
<i>Solid Angle</i> (sr)	Ω	$2\pi \times 10^{-4}$	from mosaicity
<i>Solid Angle</i> (sr)	Ω	$2\pi \times 10^{-4}$	from yields

表 1 作製された LiF 結晶のモザイク度、エネルギー分解能、立体角。

