

トピックス:「SPring-8 30 m 長直線部ビームライン」

コヒーレント X 線光学 SG の利用計画

並河 一道

東京学芸大学教育学部*

Research Subjects of the Coherent X-ray Optics SG

Kazumichi NAMIKAWA

Tokyo Gakugei University

Outline of the research subjects of the coherent x-ray optics SG for the use of 30 m super brilliant undulator x-rays are reported. Most of which has been presented at the "International Workshop for the use of 30 m Long Super Brilliant Undulator X-rays" held on 11/15/99-11/17/99 at SPring-8. These subjects mostly concern with hard x-rays and involve the field of the X-ray microscopy, the scattering phenomena and the spectroscopy, and the nonlinear x-ray optics.

1. はじめに

SPring-8 利用者懇談会につくられたコヒーレント X 線光学 SG は, SPring-8 の 30 m 長直線部 (19IS) に挿入された長尺アンジュレーターによって得られる超高輝度 X 線の効果的な利用を目指している。この SG では, 1999 年 11 月に超高輝度光源 (硬 X 線および軟 X 線) の将来の利用課題とその周辺に関する国際ワークショップを開いて, 超高輝度光の効果的な利用を検討した。このとき提案のあった X 線に関する利用課題は大きく分けて, 顕微法・散乱・分光・非線形光学の各分野にわたったものであった。その後筆者の下に寄せられた X 線の利用課題もこの範疇のものである。ここではこのとき提案された硬 X 線に関する利用課題とその後寄せられた硬 X 線の利用課題を提案者の要旨によって紹介したい。

2. 顕微法

時間コヒーレンスや空間コヒーレンスのような一次コヒーレンスは, 光源のエネルギー分布や方向分布からそれぞれ分光器やスリットを用いて必要な部分を切り出すことによってこれを高めることができる。高輝度光源の利点はこうして切り出した光束が実験に利用できるだけの強度を持つことにある。すべての顕微法はなんらかの形で一次コヒーレンスを利用するので, 30 m 長アンジュレーター光源の実現によってこれまでより数倍程度の輝度を顕微法に利

用できるようになるメリットは大きい。これまで, 光源の輝度の制約によって予備実験しかできなかった課題が実用化されるとともに, 新しい観察の試みの予備実験が可能となるであろう。ここでは, ゾーンプレートによる顕微分析の方法と Wolter ミラーを用いた位相差顕微法および ppb オーダーの不純物の蛍光 X 線ホログラフィーを紹介する。

(1) 硬 X 線顕微法の物質科学への応用

100年以上も以前のレントゲンによる X 線の発見以来, X 線は高分解能顕微鏡の理想的な手段と見なされてきた¹⁾。高い空間分解能にとって必要な波長の短さ, 物質との相互作用の幅広さおよび浸入深さとを結び付けて, X 線顕微鏡は多くの優れた機能を持っている。これらの機能の中には微量元素分析に対する極めて高い感度, 単結晶および多結晶の構造評価, 物質の化学状態および電子状態の決定と個別の磁区の観察などがある。今日, 最も小さな X 線のサイズは透過型の位相ゾーンプレートによって作られている。ゾーンプレートは屈折あるいは反射によるよりはむしろ回折による光学系である。軟 X 線と極端紫外線の間の波長領域におけるゾーンプレートの利用は最初 Myers と Baez とによって提案された²⁾。ゾーンプレートの縦方向の分解能はレーリー限界によって $1.22d$ に制限されている。ここで d は最外側帯の幅である。それゆえ, 硬 X 線に対する高い空間分解能を達成することへの挑戦は X 線

* 東京学芸大学教育学部 〒184-8501 東京都小金井市貫井北町 4-1-1
TEL: 042-329-7481 FAX: 042-329-7491 E-mail: namikawa@u-gakugei.ac.jp

ビームの波面を変えるのに十分な厚さのある精密微細構造を作成することに他ならない。電子ビームリソグラフィーの高精密パターン作成能力とX線リソグラフィーの高アスペクト比精密構造作成能力とを用いていくつかのタイプのX線ゾーンプレートが開発された³⁾。例えば、APSの2.4 mのアンジュレーターの8 keVのX線ビームが、同じサイズのピンホールの 10^4 倍の効率に相当する 2×10^9 光子/秒の光束で直径 $0.15 \mu\text{m}$ に集光された。提案されているSPring-8の30 mアンジュレーターは集光スポットの光束を5~10倍増大する可能性を提供するに違いない。次に述べるのは磁区を観察する新しい技術に関する一つの応用例である。

磁気構造の研究は、歴史的に、ビームサイズの制約のために単一磁区の平均的な性質に限定されてしまう中性子散乱の手法で行われてきた。しかしながら、この10年間にX線の共鳴法が発展し、磁気回折や磁気散漫散乱でさえもX線の共鳴磁気散乱で測定することが可能になった。共鳴磁気散乱は、例えばHoのL吸収端(8.07 keV)のような、X線の吸収端における強い双極子遷移を利用し、原子の量子化軸、つまり磁気モーメントの向きに対するX線の感度を増大する偏光選択性を利用する。X線の偏光状態は、ゾーンプレートのような微小集束光学系によっては変わらないので、共鳴磁気散乱を利用して単磁区の構造や形態を調べることができる。磁気力顕微鏡や軟X線磁気光学カー効果などの高い空間分解能を持った他の磁気構造測定方法が発展したが、それらは表面に限られ、したがって表面処理に極めて敏感である。

この新しい磁気測定法を示す(実験の概念図をFig. 1に示す)。例として HoFe_2 の磁区の最初の像⁴⁾について述べる。 HoFe_2 はキュリー温度 $T_c=600 \text{ K}$ のフェリ磁性体で、HoとFeの磁化が[100]容易磁化方向に平行あるいは反平行になっている。フェリ磁性体や強磁性体では磁気ブラッグ反射は電荷あるいは核ブラッグ反射と同じ逆格子点

に現われる。磁気成分はそれよりはるかに強い電荷成分から左円偏光(LCP)入射X線と右円偏光(RCP)入射X線とに対するブラッグ反射強度の差、いわゆる反転比、 $(I_{\text{RCP}} - I_{\text{LCP}}) / (I_{\text{RCP}} + I_{\text{LCP}})$ 、を測ることで分離できる。直線偏光した入射X線をLCPあるいはRCPに変換するためには最近開発されたダイヤモンド結晶X線移相器($\lambda/4$ 板)が使われた⁵⁾。磁気像は、体積分解能(横 $2 \mu\text{m} \times 4 \mu\text{m}$ × X線侵入深さ $4 \mu\text{m}$)で測定した HoFe_2 (004)ブラッグ反射強度反転比の $30 \times 30 \mu\text{m}^2$ の地図を表わす。この体積分解能の中には、同じ試料表面について磁気力顕微鏡像によって決定されたようにいくつかの磁区が含まれている。この像のコントラストは入射X線と散乱X線で決定される散乱面に対するHoの磁気モーメントの向きの相違によっている。例えば、反転比がゼロの磁区ではHoの磁気モーメントが散乱面に垂直に向いていることを意味し、一方反転比の大きな領域では磁気モーメントは散乱面内にあつて入射光子の k_i の方向を向いている。

X線の磁気顕微法は、これまで例えば中性子散乱のような代表的な手法では実行不能であった新しい機能を提供する。現在得られるAPSの焦点距離の短い新しいゾーンプレートのより高い分解能によれば磁気相転移近傍の磁区成長の動力学を研究することが可能になるであろう。提案されている30 m光源によるさらなる輝度の増大があれば、磁気散乱の共鳴増大のほとんどない $\text{Mn}^{3+/4+}$ (スピン $=2/1.5$)による巨大磁気抵抗(GMR)物質の磁気(金属)/非磁気(絶縁体)相分離のような問題を取り扱うことさえも可能になるであろう。

- 1) J. Kirz, C. Jacobson and M. Howells: Quarterly Review of Biophysics 28, 1 (1995), p33.
- 2) O. E. Myers: American Journal of Physics 19, 359 (1951) Baez, Journal of Optical Society of America 42, 756 (1952).
- 3) W. Yun, B. Lai, Z. Cai, J. Maser, D. Legnini, E. Gluskin, Z. Chen, A. Krasnoperova, Y. Valdimirsky, F. Cerrina, E. Di Fabrizio and M. Gentili: Rev. Sci. Instrum. 70, 2238 (1999).

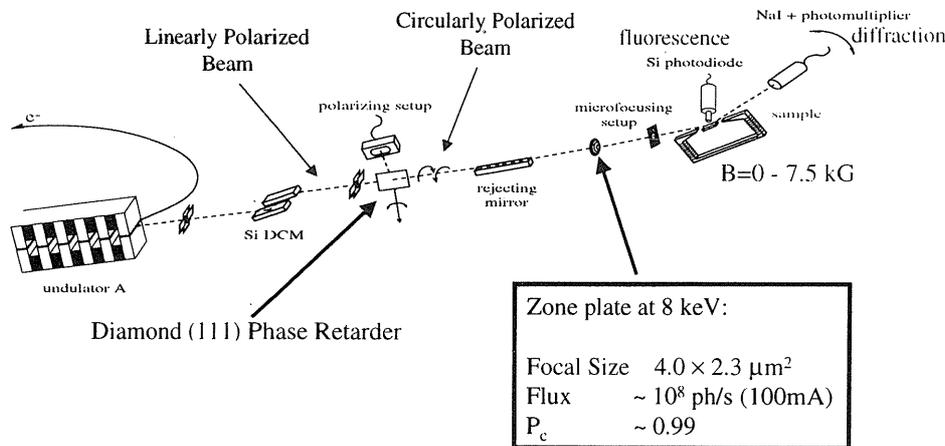


Figure 1. Experimental setup for the magnetic x-ray microscopy at APS 11D.

- 4) G. Srajer, Y.-A. Soh, J. Lang, C. S. Nelson, J. Maser, C. T. Venkataraman, W. Yun, G. Aeppli and E. D. Isaacs: to be published.
 5) J. C. Lang and G. Srajer: Rev. Sci. Instrum. **66**, 1540 (1996). (Bell Labs E. D. Isaacs)

ゾーンプレートとの作成と評価については、これとは別に JASRI の鈴木芳生が報告している。Au 線の回りにスパッター法で多層膜を作成してスライスしてゾーンプレートを作成している。こうして作成したゾーンプレートは、高いアスペクト比 (>100) を持ち、ゾーン幅が狭く (100 nm)、厚さが自由に取れる特徴があるため高エネルギー領域 (~100 keV) にも対応できる。かれらは単色化したアンジュレーター X 線をこのゾーンプレートで集光し焦点像の特性を調べた。その結果、8.3 keV~83 keV の範囲の X 線に対し、焦点サイズ $0.6 \mu\text{m} \times 0.6 \mu\text{m}$ (1.4 \AA), 10^{10} 光子/秒/100 mA を得ている。さらに、かれらはこのゾーンプレートを用いて Au 網の顕微鏡像を観察している。しかしながら、かれらは光源の縦方向のサイズと焦点の深さとの関係を考察して、長尺アンジュレーターは焦点の深さに関する限りデメリットになることを指摘している。

(2) 位相差顕微法

Wolter ミラーを用いた Zernike 型の一次元の X 線位相差顕微鏡を開発してテストした。Cu あるいは Al の位相板を対物 Wolter ミラーの後方焦平面に置いた。Cu 網の暗視野像は Cu 網を直接のビームストップとして 9.00 keV で得られるであろうし、位相コントラスト像は同じ光学系を用いて 8.97 keV で得られるであろう。直径 $9 \mu\text{m}$ ポリエチレンテレフタレート (PET) の繊維の画像は Al の位相板を用いて得られるであろう。位相板を用いず試料を観察することは困難である。これらの観察の結果はシュミレーション画像とよく一致している。

光学系の配置は Fig. 2 に示すようなものである。単色平行な 9 keV 付近の X 線を試料に照射する。ビームの大きさは試料の正面のスリットによって縦 $400 \mu\text{m}$ 横 $13 \mu\text{m}$ に制限される。試料を透過した直射ビームは Wolter ミラーの開口の一部に入射する。Wolter ミラーの特性は、拡大率 10, 視射角 7 mrad, 物体-像間距離 2200 mm, 直径約 10 mm, Pt コートの表面である。

上の条件で、光線追跡の計算結果は平行ビームがミラーの下流 180 mm に直径数ミクロンのスポットで集光することを示している。このことは Wolter ミラーが屈折レンズのような後方焦面を持つことを示している。集光されたビームの像は Fig. 3 に示してある。水平方向 (ミラーのメリディオナル方向) のスポットの広がりには垂直直方方向の広がり比べて極めて大きく、Wolter ミラーの形状エラーに依るものと思われる。縦方向の分解能は Cu 網像のエッジプロファイルから $4.6 \mu\text{m}$ と推測される。しかしながら、水平方向の分解能は大変悪く、網の縦の繊維はほとんど観

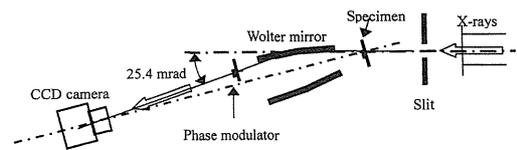


Figure 2. Optical system of a phase contrast x-ray microscope.

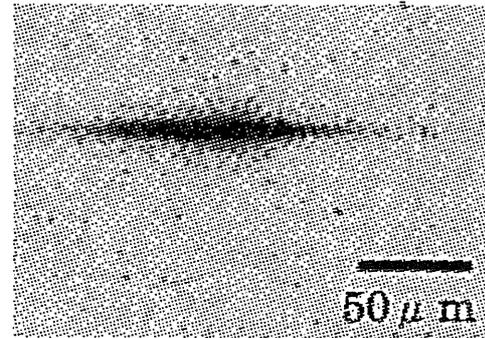


Figure 3. Focal spot at the back focal plane.

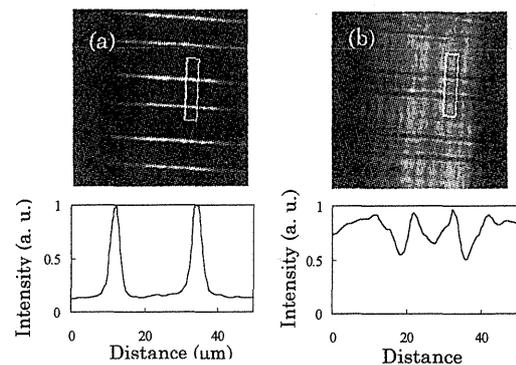


Figure 4. Cu mesh images at 9.00 keV (a) and at 8.97 keV (b). A direct beam stop of Cu wire was used.

察されない。それゆえ、一次元の位相強度顕微鏡としてテストを行った。

直進ビーム変調器の効果を評価するために直径 $25 \mu\text{m}$ の Cu 線を Wolter ミラーの後方焦平面に置いた。厚さ $25 \mu\text{m}$ の Cu の透過率は 9.00 keV で 0.18% であり、8.97 keV で 44% である。それゆえ、直径 $25 \mu\text{m}$ の Cu 線は 9.00 keV では直進ビーム阻止器として働き、8.97 keV では位相変調器として働く。ピッチ $51 \mu\text{m}$ で線径 $21 \mu\text{m}$ の Cu 網を 9.00 keV と 8.97 keV で結像した。Figure 4(a) は 9.00 keV の像を示す。方向の変わらない直進ビームが阻止器によって取り除かれているのでこれは暗視野像である。Figure 4(b) は 8.97 keV の像を示す。この像は、直進ビームが取り除かれておらず、それらの位相が進んでいるので Figure 4(a) とは大変異なっている。計算された最大の位相のずれは 2.4 波長である。このようにして、位相コントラスト像が得られるであろう。

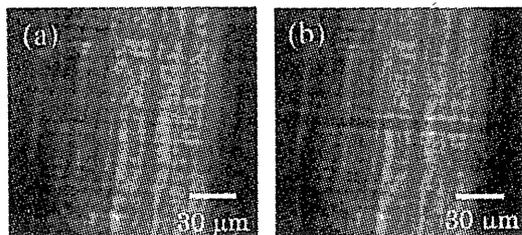


Figure 5. Images of a polyethylene terephthalate fiber of $9\ \mu\text{m}$ in diameter at $8.97\ \text{keV}$, (a) without a phase plate and (b) with a $3/4\ \lambda$ aluminum phase plate.

弱い吸収のある試料の像を観察するために、2枚の厚さ $15\ \mu\text{m}$ のアルミニウムの薄膜から成るスリット状の位相板を作成した。2枚の薄膜の間の試料の厚さは $9\ \mu\text{m}$ である。位相板は方向が変わらない直進ビームがこのすき間を通過するようにミラーの後方焦面に置かれた。 $8.97\ \text{keV}$ における位相のずれと透過率はそれぞれ 0.74 波長と 87% であった。このとき位相板は $3/4$ 波長位相板として働く。直径 $9\ \mu\text{m}$ のポリエチレン・テレフタレート (PET) を $8.97\ \text{keV}$ で観察した。計算された最大の吸収と位相のずれはそれぞれ 0.55% と 0.24 は波長であった。Figure 5 は位相板を用いない明視野像と位相板を用いた暗視野像である。Figure 5(a) の明視野像では繊維はほとんど観察できていない。しかしながら、Fig. 5(b) の位相コントラスト像はかなり良好なコントラストを持っている。

(筑波大学 渡辺紀夫)

(3) 蛍光 X 線ホログラフィー

蛍光 X 線ホログラフィーは、蛍光 X 線を発する原子の周りの原子配置を直接的に決定できる手法である。Figure 6 に示すような、単結晶中の特定元素の周りの局所格子歪の測定は他の手段での評価が難しいため、蛍光 X 線ホログラフィーによる構造解析が有用である。SPring-8 におけるアンジュレーター光を利用することにより、微量元素の蛍光 X 線ホログラフィーの測定が可能になり、実試料への応用という展望が開けてきた。現在、われわれの研究においては、 $10^2\ \text{ppm}$ オーダー ($1 \times 10^{19}\ \text{atom}/\text{cm}^3$) の不純物の局所構造解析に対し、本手法の実行可能性を示してきた。しかしながら、実際のウエハー等に含まれる不純物には ppb オーダー ($10^{16}\ \text{atom}/\text{cm}^3$ 程度) のものも多い。例えば、われわれが、測定試料とした GaAs:Zn の場合、 $1 \times 10^{19}\ \text{atom}/\text{cm}^3$ ドープしている試料では置換サイトが支配的であるが、 $1 \times 10^{16}\ \text{atom}/\text{cm}^3$ では間入サイトを占めるものが殆どである。われわれの経験 (EXAFS の実験結果) より、SPring-8 の通常のアンジュレーター光を最大強度で用いれば、特に大きな工夫を施さなくとも数 $10\ \text{ppm}$ ($10^{18}\ \text{atom}/\text{cm}^3$) の不純物の測定は可能である。これより一桁濃度の低い不純物 ($10^{17}\ \text{atom}/\text{cm}^3$) に対しては、検出器の改善や光学系の工夫によって

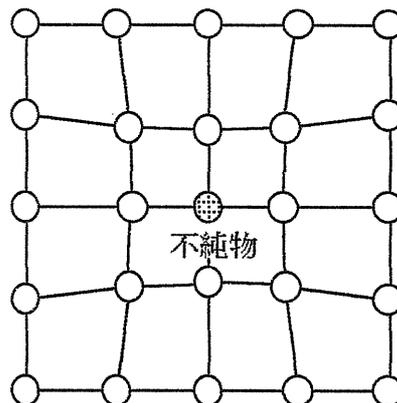


Figure 6. Local lattice distortion around a impurity in a single crystal.

可能と考えられるため、数 ppm の不純物までは、現状のアンジュレーター光で可能と考えてきた。ただ、これより測定下限を一桁下げるためには、入射 X 線の強度を増すしかない。 $30\ \text{m}$ 長アンジュレーター光を用いることにより、この下限がさらに下げられるため、ppb オーダーの不純物に対しても、限られたビームタイムで測定できる可能性が十分にある。

現在、BL40XU のような、ハイフラックスビームラインのコミッションングも開始されているが、準単色光である限り、回折の問題や、GaAs:Zn のような試料ではマトリックスからの高強度の蛍光 X 線が発生するために、微量元素蛍光 X 線ホログラフィーの測定には不向きであると考えられる。従って、単色性が良く、かつ従来のアンジュレーター光より高輝度な $30\ \text{m}$ 長アンジュレーター光を蛍光 X 線ホログラフィーの測定に応用することは意義があると考えられる。

微量元素からの蛍光 X 線を測る場合、蛍光 X 線とともに必ず入射 X 線の散乱がかなりの強度で検出される。このため、装置にこの散乱を取り除く工夫が必要であることと、広い立体角でかつ高カウントレートで蛍光 X 線を検出できる X 線検出器の設置が必要である。Figure 7 に ppb オーダー不純物に対する蛍光 X 線ホログラフィー測定のための実験配置を示す。測定は基本的に減圧下で行い、入射 X 線の空気散乱を極力抑える。このため、試料、及び試料を走査させるための 2 軸回転ステージは真空チャンバー内に設置する。検出器には多素子 SSD を用い、試料から発せられる蛍光 X 線を θ, ϕ 軸を走査させながら高カウントレートで検出する。検出器の前には、入射 X 線の散乱を減衰させるためのフィルターをセットすることも有効であると考えられる。減圧下での蛍光 X 線の測定のため、Ca 等の軽元素のホログラム測定も可能と思われる。試料には、Si や GaAs ウエハー中に ppb オーダーで不純物をドープしたものをを用いる。

(東北大学 林 好一)

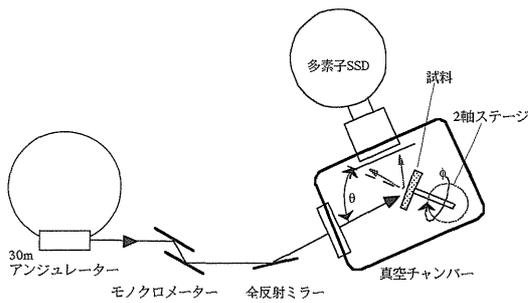


Figure 7. An Experimental setup of the fluorescent x-ray holography for ppm order impurity measurement.

3. 散乱・分光

光源の輝度が高まることによって極めて小さな散乱振幅の現象を調べることが可能となるとともに、分光器のエネルギー分解能を向上させることが可能になり、散乱されたX線のスペクトル分布の一部を切り取ることにより小さなエネルギーの素励起を観察することができるようになる。30 m 長アンジュレーター光源の実現によって、これまでX線の観察の対象とされていなかった新しい散乱現象や素励起を対象とする研究の発展が期待される。また、これらを組み合わせた測定によって将来われわれのよく知らない自然の側面が顕われる可能性もある。ここでは、X線非弾性散乱の諸局面とX線光子相関分光法によるコロイド物質の研究を紹介する。

(1) 非弾性散乱

今ある最良のアンジュレーターと比べて輝度と光束の両方で大きさが一桁も増えることによってSPring-8の30 m 長アンジュレーターは独自のX線研究の機会を提供する。それは、第3世代アンジュレーター光源に依る限りはあまりにも挑戦的過ぎる課題や試料を研究するために、今ある実験技術の可能性を拡張する目的で使われるであろう。

それらの中でも、X線の非弾性散乱は高輝度かつ高光束の第3世代アンジュレーター光源によって最も恩恵を受ける実験課題である。しかしながら、X線の非弾性散乱はその多くの利点にもかかわらず、特に原子番号の大きい試料物質の強い吸収によって、可視光の分光法や電子エネルギー損失分光法のような相補的な実験技術ほどには広範に用いられることはなかった。

非共鳴の場合、高エネルギー電子エネルギー損失分光法の分解能である100 meVの総合分解能と、たとえば酸化銅基盤の超伝導体のような原子番号の大きな元素を含む化合物が測定できる十分な光束とが本質的である。既存の第3世代アンジュレーター光源はようやくこの水準に達しようとしている。ここでの挑戦は、高いエネルギーにおける十分広いバンド幅を持つ分光器の作成である。30 m 長アンジュレーターはこのような発展を実現すると共に100

meV よりもはるか良い総合エネルギー分解能の実現を促進するであろう。

共鳴散乱非弾性散乱の場合、われわれは高い相関を持つ電子系に特性的な素励起の検出が出来そうだということをご数年にわたり学んできた。今は、2重微分散断面積のエネルギーと偏光および運動量依存性が理論と実験の両面で調べられている。われわれがさまざまな理論的概念を検証するためには100 meV かそれより良い総合分解能が鍵になる。ここにも再び30 m 長アンジュレーターの果す重要な役割がある。

30 m 長アンジュレーターから最も良く得られる他の実験の領域は、将来の自由電子レーザー科学にとって必要とされるX線物理の研究である。その一つはレーザーとX線を含む非線形光学過程の研究である。

NLSLでは、X線リングのRF信号にモードロックしたTiサファイアレーザーが設置されている。レーザー光とX線の時間的な同期に関する予備試験が実行されている。実験の計画は、(1)二光子吸収分光、(2)励起状態の電子分布(Ecole Centrale, France, J.-M. Gillet と共同)、(3)X線パラメトリック散乱のエネルギー分析(Tokyo Gakugei University, Japan, K. Namikawa と共同)などである。

明らかにこれらの実験は極めて困難な実験であり、多くの場合、信頼できる信号の計算は実行するのが大変困難である。可能な限り優れた光源を利用することが不可欠である。(NLSL Chi-Chang Kao)

(2) 光子相関分光

新しい放射光X線源の先例のない輝度は、今や、可視光の動的散乱の原理をX線領域に適用したX線光子相関分光法(XPCS)によって凝集物体のゆっくりとした揺動を調べることができるようにした。試料は部分的に可干渉な光によって照射され、試料内の異なる粒子によって散乱された場の干渉のために散乱光の強度の揺動が起きる。これがスペックルの現象である。スペックルの時間に関する自己相関は試料の特性時間を与える。X線光子相関分光の短波長でゆっくりとした時間スケールは、可視光と中性子による研究をさまたげているいくつかの制約を越えて、散乱によって研究できる位相空間の領域を拡張する。結果として、X線光子相関分光は、例えば、コロイド物質や高分子混合物やガラス質の内部の運動に関するわれわれの理解に大きなインパクトを持つ重要な手段となる可能性がある。ここでは凝集したコロイド物質の動力学的研究へのX線光子相関分光の応用を詳しく述べる。われわれは、また、S/N比がいかに実験のパラメーターに依存するかを述べ、高輝度X線源と適切な検出器によって実現できるであろう大きな利点について述べる。

コロイド物質の研究の経緯において、20年に及ぶ研究の後でも、硬い球状のコロイド分散質の動力学はいぜんとして十分解明されていないことは記憶に止めおく価値があ

る。それらの静的な振る舞いは単純な液体の振る舞いに極めてよく似ているが、それらの動力学は著しい相違を示す。粒子の運動は弾道的というより拡散的であり、直接的な相互作用に加えてそれらの粒子は分散媒質の擾乱を介して近隣粒子と流体力学的結合を経験する。近接場の多体流体力学的相互作用を完全に取り扱うことが困難なので、凝集した硬い表面を持ったコロイド分散質に関する動力学の詳しい理解を妨げている主要な障害物が取り残されている。

最近、Segre と Pusey は decalin/teralin 中の立体的に安定化させた PMMA 球の硬球分散質について、波数ベクトルに依存した長時間の拡散係数 D_L が $QR \sim 1$ から $QR \sim 6$ の領域で短時間拡散係数 D に比例することを発見した¹⁾。ここで、 Q は散乱ベクトルで R は球の半径である。かれらは、また中間散乱関数 (ISF) それ自身が $QR > 2.5$ の領域で、われわれの理解を明確にすることが可能に違いないという希望を抱かせるある種のスケーリング則を示すことを発見した。われわれは、しかしながら、このスケーリング則がグリセロール中のポリスチレン球には存在しないことを示し、それらの静的構造に関する限り、硬い球の振る舞いと区別できない振る舞いを示す最近の X 線光子相関分光の測定²⁾を概観する。可視光の多重散乱の結果、これらの分散媒はミルク状に見えるので動的モードの構造を光学的に調べるのは極めて困難である。

X 線の実験では、グリセロール中のポリスチレン球試料は温度制御された真空試料槽に取り付けられて -5°C に冷やされた。われわれは、エネルギー 7.66 keV 、相対エネルギー幅 3×10^{-4} の単色 X 線を用いた。アンジュレータ光源の下流 55 m 、試料の上流 40 cm に交差スリットを用いて、ビームから水平 $20 \mu\text{m}$ 、垂直 $50 \mu\text{m}$ の部分を取り出して試料位置で単位時間当たりの 10^{10} 個の光子数の部分干渉性の光束を実現した。散乱 X 線は CCD 検出器を用いて試料の下流 4.85 m で検出した。分散質の動力学性質は CCD の時系列像の自己相関によって特徴付けられ、規格化された ISF, $f(Q, t)$, に関連付けられる強度自己相関関数, $g_2(Q, t)$, が得られる。ここで、 $g_2(Q, t) = 1 + B[f(Q, t)]^2$ であり、 t は遅延時間で、 $B = 0.13$ はセットアップに依存する定数である。 $QR = 1.5$ と 3.5 および 6.0 で得られた、 ϕ をポリスチレン球の体積比としたときの、 $\phi = 0.28$ と $\phi = 0.52$ の試料に対する、 30 ms から 300 s の間の代表的な強度相関の値はそれぞれ **Fig. 8(a)** と **Fig. 8(b)** とに示してある。 $\phi = 0.28$ に対しては単一の指数関数によるすり合せ (**Fig. 8(a)** の曲線) が自己相関のよい表現になっている。同様に、 $\phi = 0.027$ と $\phi = 0.13$ との試料に対しても単一の指数関数がデータをよく再現する (データは示していない)。しかしながら、試料の体積の占める割合が高ければ高いほど強度の自己相関が複雑になる。それにもかかわらず、われわれは短時間および長時間の $\ln(f)$ が t とともに直線的に変化するのを見出し、

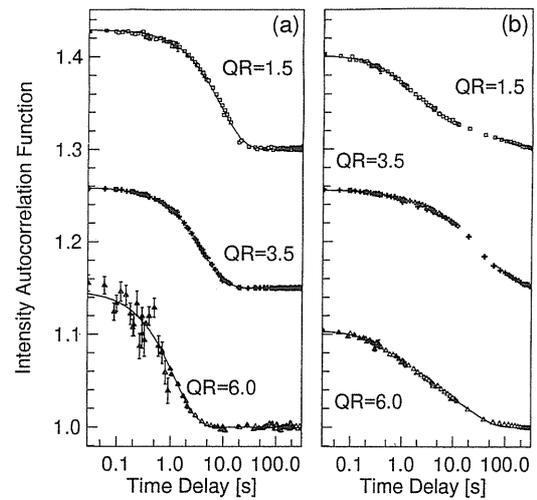


Figure 8. Autocorrelations, $g_2(Q, t)$, for (a) $\phi = 0.28$ and (b) $\phi = 0.52$ for $QR = 1.5$ (offset by 0.3), 3.5 (offset by 0.15), and 6.0 . Lines correspond to the models described in the text.

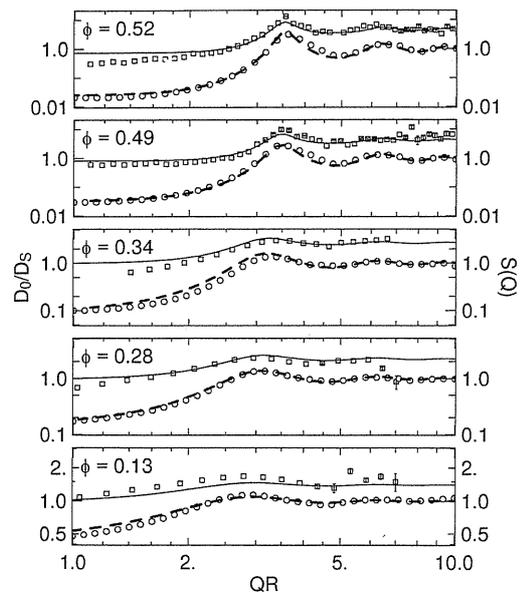


Figure 9. Measured and hard-sphere-model structure factors, $S(Q)$, (circles and dashed lines, respectively), and short-time diffusion coefficients, D_S/D_0 , (squares and solid lines, respectively) vs. QR for PS spheres in glycerol.

それゆえ、われわれはこれに対応する短時間および長時間の拡散係数をそれぞれ $D_S = -Q^{-2} d \ln f(Q, 0) / dt$ および $D_L = -Q^{-2} d \ln f(Q, \infty) / dt$ と定義できる。

Figure 9 の白四角で示したデータは Q の値に対する D_0/D_S の値である。ここで $D_0 = k_B T / 6\pi\eta R$ は、 η を分散媒の粘性係数としたストークス-アインシュタイン拡散係数である。これらの結果の最も驚くべき特徴は、拡散係数の逆数が静的な構造因子の極大をなぞって極大を示し、低い自由エネルギーの配置が長時間持続することを教えてく

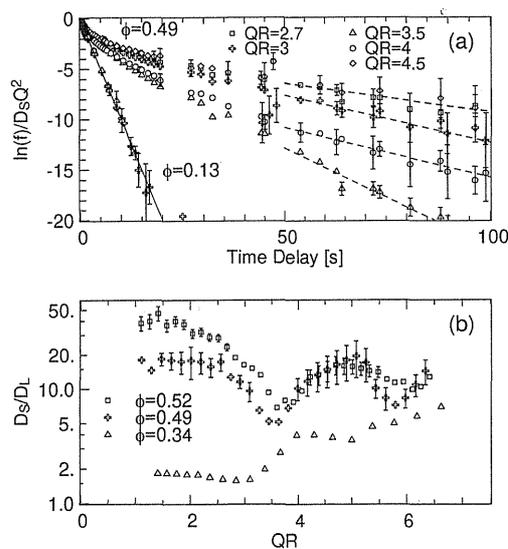


Figure 10. (a) Scaled IFSs at several wavevectors for $\phi=0.49$, and 0.13 . Symbols are experimental data. The solid line corresponds to a slope of -1 . The dashed lines correspond to long-time diffusion. (B) Ratio of short-time to long-time diffusion coefficients.

れていることである。流体力学的な相互作用のない場合、拡散係数の逆数の Q 依存性はすべて静的な構造因子から結果している³⁾。Figure 9 から明らかなように、 D_0/D_S と $S(Q)$ は全く同じものではないので、明らかな流体力学的相互作用の存在が示されている。固い球に対する D_0/D_S の値の Q 依存性の解析的計算は、多体流体力学的相互作用を考慮して Beenakker と Mazur とによって実行されている⁴⁾。かれらの予想は Fig. 9 に実線で示されている。実験とのよい一致はこの理論を強く支持し、グリセロール中の PS 粒子間の相互作用は固い球の特徴を持つことのさらなる証明になっている。Segre と Pusy によって発見されたスケール則に従う振る舞いは、 $\ln(f)/\Gamma$ が $QR=2.5$ と 6 の間で時間だけの関数で、 D_S/D_L が波数と独立であることを意味している。かれらは $QR=1.0$ と 6.0 の間でこれが成り立つことを見出している。比較のために、Fig. 8 の D_S を用いてスケールした IFS に対するわれわれの結果を Fig. 10(a) に示す。小さな ϕ の値に対するデータは傾き -1 の直線をスケールする。これと対照的に、 $\phi=0.49$ ではデータは直線からずれる。さらに著しいことは、それらのデータは単一のスケール則に収束しないことである。グリセロール中の PS 球に対してスケール則が成立しない領域は、 $\phi=0.49$ と $\phi=0.13$ の試料に対する D_S/D_L の Q 依存性を示している Fig. 10(b) から求まる。提案されたスケール則から要求されるものとは対照的に、 D_S/D_L の比の値は構造因子の極大の近傍で強い Q 依存性を示し、 Q の小さい値と大きな値に対しより弱い依存性を示す。

1) P. N. Segre and P. N. Pusey: Phys. Rev. Lett. **77**, 771 (1996).

- 2) L. B. Lurio, D. Lumma, P. Falus, M. A. Borthwick, S. G. J. Mochrie, J. F. Pelletier, M. Sutton, A. Malik and G. B. Stephenson: to be published (unpublished).
- 3) W. Hess and R. Klein: Advances in Physics **32**, 173 (1983).
- 4) C. W. J. Beenakker and P. Mazur: Physica A **126**, 349 (1984). (MIT S. G. Mochrie)

4. 非線形光学

光子縮退度が 10^9 程度もある X 線 FEL のような将来の高輝度光源では複数の X 線光子が関与する多光子吸収や高調波発生のような非線形光学現象の実験を期待できるが、今回の 30 m 長アンジュレーター光源の場合の光子縮退度はおよそ 10^0 程度なのでこれらの現象を観察するのはかなり困難である。それらに対し、X 線の自発的パラメトリック変換や可視レーザー光で誘導される X 線のパラメトリック散乱などの入射 X 線の電場が線形に関与する非線形光学現象の観察には期待がもてる。ここでは、X 線非線形光学の動力的回折の位相整合の考察と X 線の自発的パラメトリック下方変換およびレーザー光で誘導される X 線のパラメトリック変換の実験を紹介する。

(1) 非線形光学現象の位相整合に対する動力的回折の利用

干渉性の高い高輝度な X 線が放射光光源によって得られるようになり、X 線と物質との非線形相互作用の現象^{1,2)}を期待できるようになった。これまでに X 線領域の自発的パラメトリック変換の実験が成功裏に行われている。最初の実験は Eisenberger と McCall によって通常の X 線装置を用いて行われた³⁾。彼等は S/N 比を向上させるため同時計数法を用いて同じエネルギーに分かれた 2 個の X 線光子を観察した。次に、Danino と Freund は $\text{CuK}\alpha$ 線を 1 個の X 線光子と 1 個の VUV 光子に変換する同様な実験を行った⁴⁾。最近、依田と共同研究者らは SPring-8 でダイヤモンド結晶を用いてパラメトリック変換された 2 個の X 線光子を観察し⁵⁾、理論の予測⁶⁾と比較した。

このような現象を効率よく観察するためには、可視光領域と同じようにエネルギーと運動量の保存が同時に成立することが必要とされる。可視光の場合、運動量保存つまり位相整合は、例えば一軸性結晶のような非等方結晶の複屈折を利用して透過配置で容易に実現できる。しかしながら、X 線の波長領域では屈折率が等方的で波長に依存するため、位相整合条件は透過配置では容易に満たされない。それにもかかわらず、われわれは結晶の逆格子ベクトルの助けを借りて位相整合条件を実現することができる。もちろん位相整合条件を満たすために逆格子ベクトルを利用することはできるのだが、上で述べた実験では厳密な回折条件が使われているわけではない。

ここでわれわれは厳密な回折条件と位相整合条件の両方を満足する実験条件 Fig. 11 を提案したい。基本的な考え

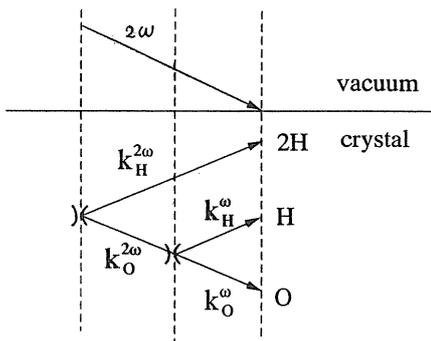


Figure 11. Phase matching condition, where $2k_H^\omega = k_O^\omega$ is fulfilled because of the dispersion in dynamical diffraction.

は完全結晶による動力的回折の分散面を利用することである。詳細な計算によって少なくとも非対称回折の場合には位相整合条件の満足されることが示されている⁷⁾。動力的回折を利用するこの種の実験の実現性は依田と共同研究者らの実験的研究にもとづいて示すことができる。われわれは更に詳細な実験と理論との比較が動力的回折条件を用いてなされることを期待したい。

自然放射によるこれらのパラメトリック下方変換を除いて、誘導放射による X 線の非線形光学の実験はほとんど行われていない^{7,8)}。ここで述べたような研究は第 2 高調波の発生の場合にも有効に利用できるであろう。

- 1) J. A. Armstrong, N. Bloembergen, J. Ducuing and P. S. Pershan: *Phys. Rev.* **127**, 1918 (1962).
- 2) N. Bloembergen: *Nonlinear Optics* (New York, W. A. Benjamin) 1965.
- 3) P. Eiseberger and S. L. McCall: *Phys. Rev. Lett.* **26**, 684 (1971).
- 4) H. Danino and I. Freund: *Phys. Rev. Lett.* **46**, 1127 (1981).
- 5) Y. Yoda: Doctor thesis, University of Tokyo, March 1999.
- 6) I. Freund and B. F. Levine: *Phys. Rev. Lett.* **23**, 854 (1969).
- 7) T. Takahashi and Kikuta: *Nucl. Instrum. Methods A* **246**, 768 (1986).
- 8) K. Namikawa: in this workshop.

(東京大学物性研究所 高橋敏男)

(2) X 線の自発的パラメトリック変換

X 線を用いた非線形光学の研究はこれまであまり注目されてこなかった。このことは、おもに、最近の光源を除くどのような光源をつかっても現象を実現する方法がほとんどなく、また更に少ない利用の可能性のためであった。このような状況は第 4 世代 X 線光源の到来とともに確実に変化しようとしている。今日でも利用可能な X 線を用いた数少ない非線形光学現象の一つはエネルギー $\hbar\omega$ の一個の光子が二個の他のエネルギーの光子 $\hbar\omega_s + \hbar\omega_i = \hbar\omega_p$ に自発的に変換するパラメトリック下方変換の現象である。これはパラメトリック下方変換が、非線形光学結晶中で生ずるにもかかわらず、入射 X 線の強度に線形に依存するからである。この現象は可視光領域ではよく知られた

現象で、高度で非古典的な相関を持った光子対の生成に用いられている。X 線光子のパラメトリック下方変換はいかに観察され得るかという Freund と Levine による提案を受けて、最初の実験的な検証が Eisenberger と McCall によってなされた。われわれの知る限りでは、次の実験の論文は四半世紀後に報告された。とかくするうちに、われわれは理論的予測と定量的に比較できる程度の質の実験的データを得ることができた。

電磁波の自発的放射と同様にパラメトリック下方変換の純粋に古典的説明は存在しない。われわれはここでは半古典的記述を概説する。光学的非線形性は自由電子に対するローレンツ方程式で記述される。このことは問題にしている実験のパラメトリック下方変換に關与する X 線光子のエネルギーはすべて変換に使われたダイヤモンドの結合エネルギーよりはるかに高いため正当化されるのである。この光学的非線形性は入射 X 線と真空のゆらぎとの相互作用による放射を計算するために使われる。結果は、一電子による相対的なエネルギー幅 $d\omega_i/\omega_i$ 内への変換の断面積の以下に示す大きさの評価の程度である。

$$ds/d\Omega = \gamma^2 (137/4\pi c^2) r_e^4 \omega_p^2 (d\omega_i/\omega_i) \quad (1)$$

ここで γ は散乱の幾何学的配置を特定する 1 の程度の因子で、 r_e は電子の古典半径である。パラメトリック下方変換の生ずる媒質中のすべての電子からの変換波は構成的に干渉しなければならない。変換媒質のすべての吸収端より高いエネルギーの X 線に対しては結晶格子によるある種の散乱を利用することなくこのことを達成するのは不可能である。上で述べたすべての実験においてこのことは k_p を変換媒質にブラッグ反射からわずかに外れた条件で入射することによって達成されている。 $\alpha_i = \alpha_s$ の対称な場合、波数ベクトルを整合させるために必要なずれの角度 $\delta\theta$ は、

$$\delta\theta = (\alpha_s^2/2 + 3\chi_p)/\sin^2\theta \quad (2)$$

で与えられる。ここで χ_p は振動数 ω_p での線形電気感受率である。原理的に実現可能と思える位相整合の他の方法は共鳴の利用と動力的回折の分散面の分離の利用である。

われわれの実験では、変換された一対の光子はバックグラウンド事象からエネルギー選別と時間相関、つまり同時計数との組み合わせによって識別された。ちょうど同時の事象だけを観察する代りに時間相関の全スペクトルを観察し、つまり変換の事象といっしょに統計的なバックグラウンドも記録し、どちらかという直截的補正をおこなった。Figure 12 は散乱の典型的な構成で、Fig. 13 は実験の結果を示している。時間相関スペクトルは時間差零のところとその強度がブラッグ角からのずれに依存し上に示した $\delta\theta$ のところで最も強くなるピークを示している。

(DESY Bernard Adams)

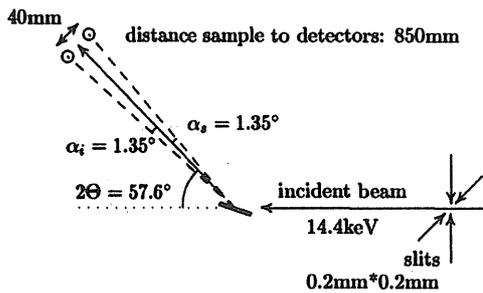


Figure 12. The scattering geometry (ESRF, 6/98).

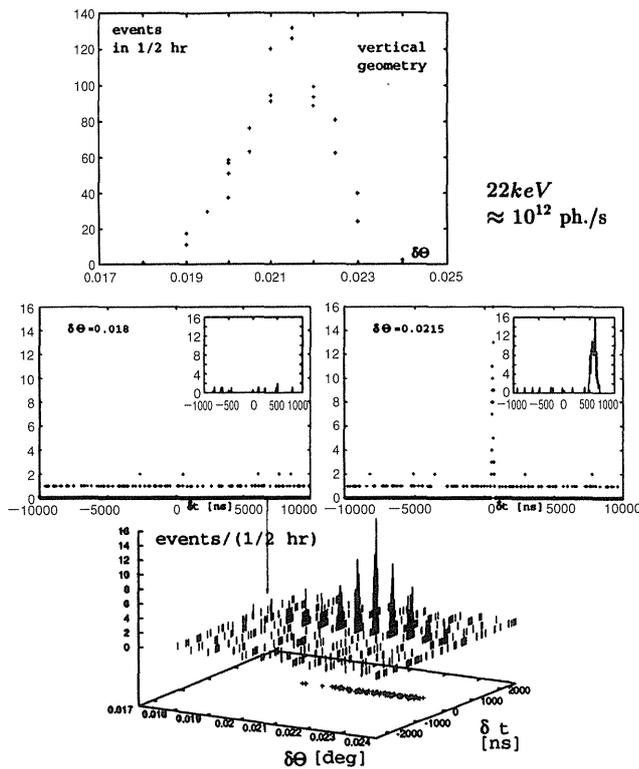


Figure 13. Results of the beamtime April 1999 at ID18 of the ESRF.

X線の自発的パラメトリック変換についてはJASRIの依田も提案しており、かれらのKEKおよびSPring-8における実験結果が報告されている。KEKの実験は非線形光学結晶としてダイヤモンド単結晶を用いたもので、2結晶法を用いた測定とBrewster角での測定を行っている。SPring-8の実験は非線形光学結晶としてSi単結晶を用いてBrewster角で測定を行っている。これらの測定の強度について量子論的な評価を行っている。X線領域外への自発的パラメトリック変換についても考察している。

(3) 可視レーザー光で誘導されるX線パラメトリック散乱

X線は物質の微小な構造を探る道具として古くから

利用されてきたが、放射光技術の発展によって、自然科学のあらゆる分野で広範に利用されるようになり、物性の研究においても、構造と電子状態を調べる有力な手段として使われている。しかしながら、これらの研究はほとんどすべての場合、散乱や吸収の線形現象を利用して行われているのが現状である。放射光といえどもX線の電場は可視光レーザーの電場の大きさに比べ極めて小さく、X線領域で非線形現象を観察できる可能性は、自発的パラメトリック散乱の場合を除いて、ほとんど考えられなかった。

入射X線の場合、真空の場のゆらぎと結合して、2光子に分かれて散乱される現象は、X線の自発的パラメトリック散乱と呼ばれている。このような現象は、2光子がX線領域にあって互いにエネルギーが等しい場合と、一方の光子がX線領域にあってもう一方の光子がVUV領域にある場合については、コヒーレント散乱として観察された報告がある。しかしながら、一方の光子が可視光領域にある場合には、可視光の散乱に要する放射減衰時間が物質の各種の緩和時間に比べて長いため、2光子散乱がコヒーレント散乱として観察される可能性は極めて小さい。このような場合でも、可視光子の放出があらかじめ存在する強い可視光子の場によって誘導的に生じる場合には、放射減衰が加速され2光子散乱がコヒーレント散乱として観察される可能性がある。

X線の放射減衰時間は可視光の放射減衰時間に比べて 10^6 程度も短く、固体の励起の各種の緩和時間はこれらの間に存在するため、X線の散乱では固体の励起状態を緩和の影響を受けずに観察することができる。強いレーザー光の場で加速されるX線のコヒーレントな非線形散乱では光学的に励起された状態にある軌道だけの電子分布に関する情報を選択的に取り出すことができる。このようなコヒーレントな非線形散乱によれば短い励起状態の構造物性の研究分野の発展を期待できる。また、分光学的な研究においても、極めて短い寿命の励起状態の観察を、従来のX線分光法とは異なり、パルス幅の狭い可視レーザー光の波長を走査することによって実現することが可能である。このような新しいX線分光法を適用する対象としては、X線領域における内殻励起子の観察に期待をもてる。さらに、光子縮重度の高いX線が得られ、強力な入射X線の場合が実現されれば、X線の散乱過程も誘導過程に発展することが期待される。

われわれはガドリニウムガリウムガーネット (GGG) 単結晶を試料にとり、KEKのAR-NE3でアンジュレーターX線を利用してこのような現象の観察を試みた。ガドリニウムの $2p$ 準位から入射X線光子を吸収して電子非占有 $5d$ バンドに励起された電子が、バンド内遷移を2回繰り返し可視光子を2個放出し、 $2p$ 準位にもどる過程で散乱X線光子を放出する過程を想定して実験

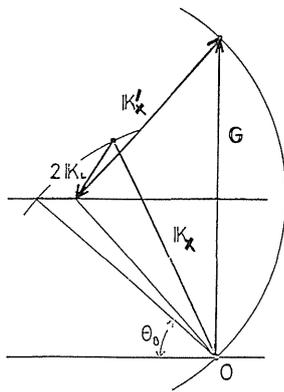


Figure 14. Phase matching condition, where the wave point of k_x situates on the Brillouin zone boundary $G/2$. Scattered x-ray wave coincide with the eigen state of the dynamical diffraction field.

をおこなった。この過程はコヒーレント過程なので、位相整合条件が満たされる場合 (Fig. 14) に、散乱 X 線をブラッグ反射の衛星反射として観察することが期待できる。入射 X 線には、Si(111)モノクロメーターを用いて GdL_2 吸収端近傍のエネルギーに単色化した 7.939 keV の X 線を用い、レーザー光にはパルス Nd-YAG レーザーの第二高調波を用いた。試料に X 線とレーザー光を同時照射したときの散乱強度プロファイルとレーザー光を照射しないときの散乱強度プロファイルの測定を行い比較した。X 線とレーザー光を同時照射したときの散乱強度プロファイルには位相整合条件が満たされる位置で強度増大が観察された Fig. 15。強度増大の広がりには 444 ブラッグ反射から期待される反射幅と一致する。強度増大の大きさは 444 ブラッグ反射強度の 10^{-5} 程度ある。これらの結果は観察された強度増大が想定された現象であることを示している。

(東京学芸大学 並河一道)

5. おわりに

上に述べられたような現象は、すでに予備的な実験の行われたものも含め、いずれも超高輝度光源の出現によって著しい研究の進展を期待できる課題である。これらの課題の中には、顕微法のように光源の大きさが分解能に直接関係する課題もあれば、非線形光学のように信号が輝度の大きさに比例する現象だけに限られるものもある。30 m アンジュレーター光源が光子縮退度 10^0 程度の熱的光源であ

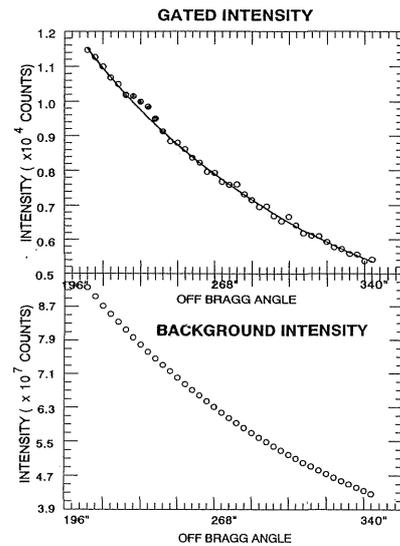


Figure 15. Intensity enhancement observed at the phase matching condition in gated intensity.

るので、非線形光学の 2 光子吸収や第 2 高調波の発生のように光源の高い光子縮退度を必要とする現象の予備実験を試みる価値もあるかもしれない。また、高いエネルギー分解能で微小な散乱断面積を持つ現象を測定出来るようになれば、凝集系の素励起に関する新しい知見の得られる見通しもある。これらを組み合わせた新しい X 線の分光法に関する予備実験も試みるに値する。いずれにしても、これらの課題の実験が行われて研究が進めば、高い光子縮退度を持つ次世代光源によって展開される事態についてよりの確かな見通しを持つことが出来るようになるに違いない。このあたりが、30 m 超高輝度アンジュレーター光源に課せられた役割であろう。

ここで紹介した課題は、それぞれの課題の提案者によって書かれた国際ワークショップの要旨をほとんどそのまま掲載しているが、全体の調子の統一のため筆者が独断で一部書き方を変えたところがあることをお断りしたい。それによって提案者の内容と異なることが生じたとすれば筆者の理解が至らないためであり、提案者の赦しを請いたい。また、ここで紹介した課題の他にも、30 m アンジュレーター光源を利用するにふさわしい課題があるに違いない。是非、次の機会に提案していただき、SG として 30 m アンジュレーター光源の有効利用を図って行きたい。