

解説

立命館大学放射光源 —琵琶湖畔での光利用の歩み—

岩崎 博

立命館大学理工学部*

Synchrotron Radiation Facility at Ritsumeikan University

—Recent Status and Activities—

Hiroshi IWASAKI

Faculty of Science and Engineering, Ritsumeikan University

Recent status of the Synchrotron Radiation Center at Ritsumeikan University is described. In total 14 beamlines are in operation and spectroscopic measurements in the VUV and soft-X-ray range as well as of photoelectrons are being made along with fluorescent X-ray analysis and X-ray diffraction measurement. There has been remarkable progress in microfabrication technology using LIGA process and also in materials synthesis using SR-stimulated ablation phenomenon.

1. はじめに

いよいよ SPring-8 の稼働が本格化し、放射光新時代が訪れようとしている。一方では新しい光源の設置に向けての動きが活発で、東北から九州に至る各地で放射光の火が灯されようとしている。放射光が広く利用されるようになってから20年、いまや放射光は高度の研究、技術開発にとってなくてはならない存在となり、光に対する需要が一層高まっていて、このような動きが続くのは当然のことである。ところで放射光源といえば、従来は全国共同利用の高性能光源のことを意味していたが、新時代になると特定の地域あるいは機関に結びついた光源が含まれるようになった。立命館大学は1996年に全国の大学にさきがけて学内に独自の放射光源を設置し、放射光利用を開始した。この光源は全国共同利用のものではなく、後者のカテゴリーに属するが、学内のみならず学外の利用にも門戸を開いている。国の施設でないため政府からの運営経費の支給はいっさいなく、大学が自力で財政を賄っている。小型光源ではあるけれどもその運営は並み大抵のことではなく、しかもお手本となる前例がないこともあって、この5年有余の間に種々の苦労を経験してきた。現在計画中の新光源の中には独立した運営を目指すものがあり、その意味において立命館大学光源の歩みは関係者の注目を浴びている。この光源についてはすでに本誌に紹介記事を書いた¹⁾のでそ

れと重複することは避け、本稿では大学が独自に持った光源を維持するのにいかに奮闘してきたか、また、この光源で特徴ある研究成果を挙げるためにいかに努力したかを中心に紹介することにする。これらは新光源設置計画にとって参考になると考えている。

2. 立命館大学光源の歩み

放射光源の設置という大きな事業を行うには三つの条件が必要であると云われる。すなわち、設置のための資金、光源を運転、維持するための技術力、そして放射光を十分に使いこなす研究者群、のあることである。そしてもう一つ大切なのは“タイミング”である。立命館大学の場合、前の三つの条件は必ずしも十分に満たされていなかった。しかしタイミングは絶妙であった。当時 SPring-8 は建設中、東大 SOR Ring は閉鎖を決定ということで、放射光の動きが一段落したような状況であったため、多くの人の関心を集めた。もしこれが放射光に対する注目度が落ちてしまった時期であったならば、光源の建設要求に魅力がなくなり、他の目新しい計画の蔭に隠れて実現しなかったであろう。

立命館大学は1994年に琵琶湖・草津地区に新キャンパスを開設したが、面積が広いので光源建設のための敷地を容易に見出すことができたのは幸いであった。そして大学

* 立命館大学理工学部 〒525-8577 草津市野路東1-1-1
TEL: 077-561-2719 FAX: 077-561-2663 E-mail: iwasaki@se.ritsumeik.ac.jp

当局の決断で思い切った支出がなされ、建物が建ち、光源としてオーロラ I が導入された。これと平行して運営組織としての「SR センター」が設立され、計画どりのスケジュールで光が出始めたのである。このあたりの経緯を振り返ってみると、事を進めるにあたって迅速な判断と決定、簡潔な手続き、柔軟な対応がなされたことがスムーズな進捗をもたらしたと云える。会議を数多く開き、書類にいくつものハンコを押してから一つのステップを進めるというやりかたは、間違いが少なく、多数の同意が得られ易いので結構であると思うが、大きな事業の実施にあたってはいつもそうでなければならないのだろうか？ 当大学の実績が一つの解答を与えている。

(a) 光源技術

さて、立命館大学の光源は週 5 日、1 日は朝から夜までというパターンで運転を開始した。当大学には光源運転の技術がなかったので、安定した光供給ができるかどうか当初大きな問題であった。若い技術者 1 人をこの仕事に当たらせるとともに、光源のメーカーである住友重機械工業㈱から技術者を派遣してもらい、小人数の体制でこの難課題に立ち向かった。当時、SR センターを訪れた人からよく質問されたのは「リングの運転は何人でやっているのか？」ということであって、2 人と答えると複雑な表情が返ってきた。幸い、オーロラ I は運転しやすい仕様になっていて、小人数の体制でもビーム入射 1 日 4 回という過酷なスケジュールをこなすことができ、大きなトラブルなしで経過することができた。そこでこの状態を引き続き維持するために、光源のマシンスタデイを積極的に行わず、運転モードは当初のまま変更しないという方針をとることにした。このような方針は現代の放射光コミュニティの常識から見ればきわめて保守的で、光源技術に進歩が生まれにくいことになる。しかしここが判断の別れるところであって、当大学のように放射光に関して初心者のな機関においては安定な光源運転ということがまず第一で、大学内部のみならず、外部一般に対して放射光源に対する信用、信頼を得るための確実な道であると考えたのである。もし、光源技術の進歩を求めて利用者の時間を削ってまでマシンスタデイを頻繁に行い、また運転モードを次々と変えていたならば、思わぬ故障を引き起こしていたかもしれない。豊富な技術陣を抱える施設であれば故障も自前でなおせるから心配はないであろうが、いまこれができるのは PF と SPring-8 だけである。

さて、安定な運転を目指して光源稼働の経験を重ねて行くうちに当大学にも次第に余裕ができてきた。オーロラ I には電子ビーム収束用の磁石が備えられていない。そのため光ビームサイズはかならずしも小さくはないと考えられていた。事実、レンズ結像方式によって測定したところによれば、垂直方向で 0.14 mm、水平方向で 1.3 mm という値になっている。通常の運転モードにおいてはリングの中

に電極を置き、それに直流の電場をかけて電子ビームを縦方向にふくらませて電子ビームに捕獲されたイオンを除去し（イオンクリアラー）、寿命を長くしている。マシンスタデイにおいて、この電圧をゼロにし、つまり蓄積リングとしては自然の状態にして、実験してみると、オーロラ I では電子ビームの寿命を決めているのは主として Touschek 効果であると考えざるを得ない結果が得られた。そうであるならばビームサイズはかなり小さくしなければならぬことになる。したがって上記の値、垂直方向の 0.14 mm というのはみかけの値であることを示唆している。レンズ結像方式では分解能に限界があり、小さなビームサイズの測定には不適であるので、放射光干渉計方式と呼ばれる新しい方法に着目した。これは物質構造科学研究所の三橋氏によって開発されたもので²⁾、光ビームを二重スリットを通過させて二つに分け、次いでそれらを干渉させて干渉縞を作り、その強度プロファイルに含まれている光源の形と大きさの情報を解析によって導き出すという方法である。波動光学における van Cittert-Zernike の定理によれば、光の空間干渉度（この場合干渉縞のコントラスト）は光源の強度分布のフーリエ変換で与えられる³⁾。光源の大きさが無限小であれば空間干渉度は高くなり、干渉計のスリットの間隔を広げても鮮明な縞模様が観察されることを予言している。当大学の放射光源において可視光成分を用いて実験してみると、スリット間隔を 19 mm と大きく広げても、干渉縞はごく小さい間隔ながらもコントラストがはっきりと認められた。間隔を変えながら強度プロファイルを測定し、また光源の形がガウス関数で表わされることが判明したので解析が容易になり、その結果、垂直方向の光ビームサイズが 10.5 μm であるという結論に達した⁴⁾。この値は PF における値よりもずっと小さく、SPring-8 における値に近い。このことはオーロラ I の偏向磁石で発生される磁場の精度がきわめてよく、電子ビームをうまく収束していることを示している。

このように小さな光ビームを出す電子の集団では Touschek 効果が強く効いて電子ビームの寿命は短い。イオンクリアラーを用いる以外にうまく寿命を延ばす方法はないかとあれこれ検討を行った。そしてその電極に直流電場ではなく、ベータトロン振動の（縦）振動数、57.6 MHz、の高周波電場を印加することを思いついた。この電場のパワーを変えながら寿命を測って見たところ、Fig. 1 に示すような結果が得られた⁵⁾。すなわち寿命は高周波電場なしの場合より 1 桁も延びたのである。この理由は高周波電場の印加によって電子ビームの縦振動が誘起され、それが電子のバンチの undulation 運動、すなわち波打ち運動、となり、実質的に電子ビームが膨らむために Touschek 効果が抑制されたためと考えられる。Figure 2 は高周波電場の印加とともに光ビームサイズがどのように変化するかを、上に述べた干渉計法とさらにレンズ結像法を併用して測定した結果である。注目すべきことはこのよ

うな縦振動を誘起してもビームの不安定性が生じないことである。高周波電場印加法はイオンクリアラーによる方法

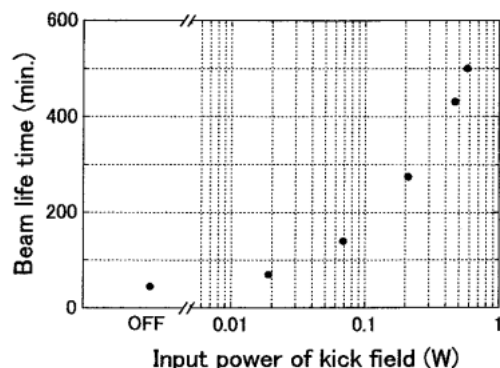


Figure 1. Dependence of the beam lifetime on the input power of the rf kicker electric field at the beam current of 200 mA in the AURORA I ring⁵⁾.

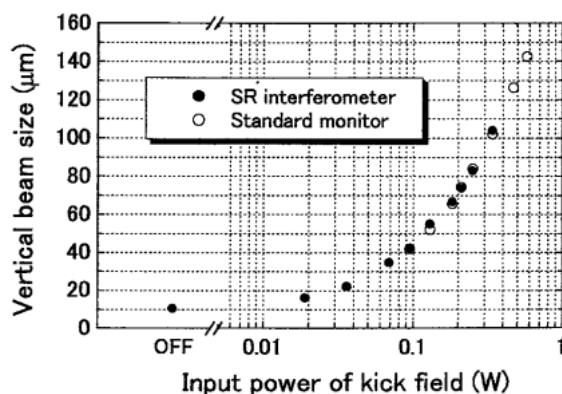


Figure 2. Dependence of the vertical beam size on the input power of the rf kicker electric field in the AURORA I ring. Data from both the SR interferometer and the standard profile monitor are included⁵⁾.

よりはるかに効率的である。そこで高周波電場のパワーを0.58 W とし、寿命を500分にして通常の運転をすることにした。これだと光ビームサイズ（縦方向）は110 μm まで増えるが、この程度では光利用に大きな不都合をもたらさない。このようなビーム寿命改善の結果、光源の運転は1日2回の入射ですむようになり、小人数での運転体制にとって勤務状態は大いに改善された。利用者にとっても多大の利益になったことは云うまでもない。

(b) ビームラインの整備

当大学に光源が導入された当初は光利用のためのビームラインは皆無に近い状態であった。国立の機関のように予算要求をすれば、たとえ時間がかかってもビームライン設置の資金が出るという状況は望むべくもなかったため、自力で整備を開始した。文部省（当時）の私学研究助成、企業との共同研究など種々の方法によって一歩一歩と資金の目処をつけ、新しいビームラインを建設して行った。一方、関西地区にある大阪電気通信大学、関西医科大学の研究者から装置の提供を受け、それらを基にしてビームラインを整備するという方法もとった。このような経過であるからビームラインがみなピカピカの新品で、規格、構成部品がそろっているということになっていない。しかしそのようなことにこだわらず、光利用の成果ができるだけ早く出るようにつとめた。最近では全部で16あるビームポートがすべて充たされた状態になっている。Table 1は2001年5月現在のビームライン一覧表である。ビームラインは揃ったが、それらの操作、保守、管理にあたる専任職員はいない。これらの仕事はすべて当大学の教授、助教授が担当している。また実働部隊としての学生も大勢いる。大学の強みは人材が豊富であることで、この点新光源をそのような人材が望めないところに作る場合はよく考慮する必要があるだろう。立命館大学のビームラインの整備の経過ならびにそれらの仕様、性能については当大学のSR セン

Table 1. List of the beamlines at the SR Center at Ritsumeikan University (May, 2001)

Beamline ID	Beamline Name	Optics	Energy Range (eV)
BL-1	X線回折・散乱	トロイダルミラー, 2結晶分光器	4000-8000
BL-2	真空紫外線分光	円筒ミラー, 斜入射回折格子	50-600
BL-3	X線反射率	トロイダルミラー, 2結晶分光器	3000-10000
BL-4	X線-XAFS	2結晶分光器	3400-10000
BL-5	LIGA露光		2000-10000
BL-6	LIGA露光		2000-10000
BL-7	光電子分光	トロイダルミラー, 斜入射回折格子	40-160
BL-8	光電子分光 (イオン散乱)	円筒ミラー, 不等間隔回折格子	5-700
BL-10	軟X線-XAFS	トロイダルミラー, 2結晶分光器	1000-4000
BL-11	軟X線光学素子評価	(占有ビームライン)	
BL-12	軟X線顕微鏡	平面ミラー	280-1200
BL-13	蛍光X線分析		3000-10000
BL-14	白色光照射	トロイダルミラー	50-2000
BL-15	LIGA露光		2500-4100

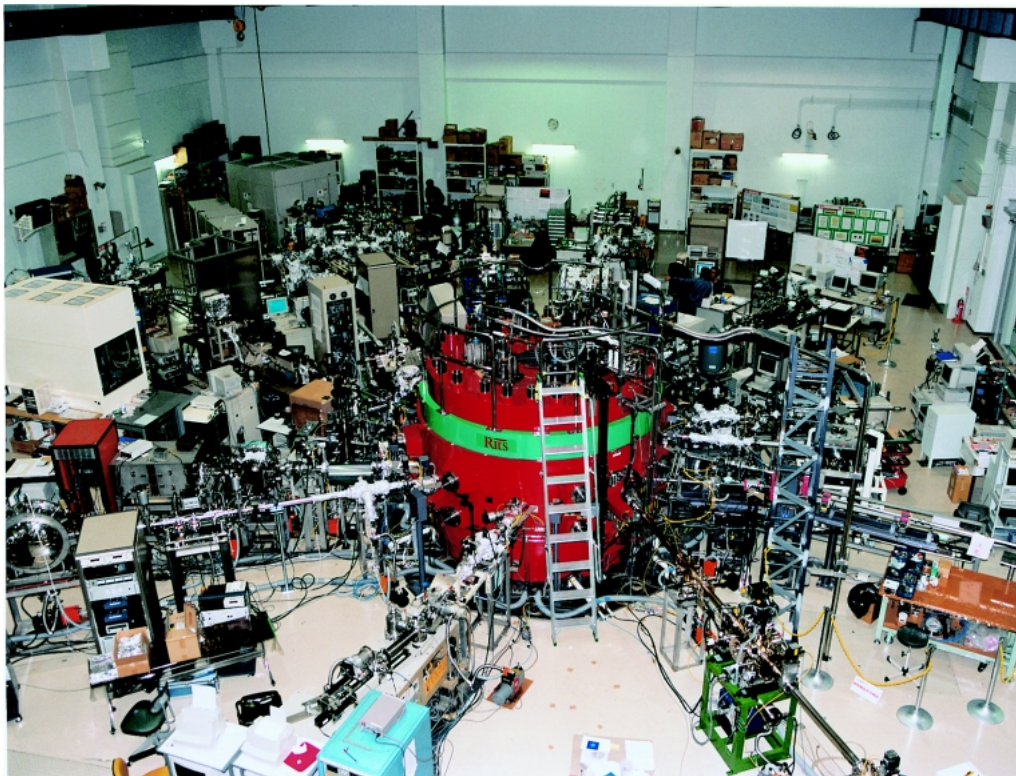


Figure 3. Photograph showing the experimental hall at the SR Center at Ritsumeikan University.

ターが毎年発行している刊行物^{6,7)}を見ていただきたい。
Figure 3 は最近の実験ホール全景を示す写真である。

(c) 学生教育への活用

放射光利用が大学のキャンパス内で行えるようになったことが大学の研究に与えたインパクトは大きい。当大学のような私学ではなおさらのことである。大学院理工学研究科の学生の研究テーマにそれまでになかった新しいものが見られるようになり、活気が出てきた。すでにこの5年間で8人の博士が生まれ、48人の修士が誕生している。学部4年生の卒業研究では毎年50-60人が実験を行っている。ここで強調しておきたいことは、これらの学生は物理、化学、電気、光、機械、ロボットなど様々な学科に所属していることで、専門の異なる学生がSRセンターという共通の場で毎日顔を合わせ、交流することによって、狭い専門の枠に閉じ籠ることなく広い視野を持つことができるようになってきている。学部学生の教育はさらに2年生、3年生にも及んでいる。これらの学年では理工学の基礎をまだ勉強中であり、そのような学生に放射光の先端性をいくら熱っぽく説いても耳を素通りしてしまうので、教育の主体は見学とし、実験ホールを案内し、説明している。よくわからないけれども目に見えない、素晴らしい光が出ていることは記憶してくれる。しかし、その結果放射光研究を専門としている研究室に卒業研究配属、大学院入学の志望者

が殺到するかという点、そう単純ではない。年々少しずつ増加しているのが実情である。物事が世の中に浸透するのに意外に時間がかかるということは放射光以外の世界にもよくあることで、短期間に顕著な結果が出ることを期待し過ぎてはいけない。

(d) 放射光利用における産学共同

放射光施設の運営を独立採算で行うことを目指す場合、利用者による光ビーム使用料がどれぐらいの収入をもたらすかは大きな問題となる。わが国では新光源設置計画立案の過程でこの種の試算が数多くなされてきた。それらの結果を報告書で見ると、どちらかと云えば楽観的見通しが多かったように思われる。その根底には産業界が放射光のような素晴らしい光に着目し、利用しないはずがないという予想があった。しかし、実際はそう甘くなかったことはだれもが知っている。当大学の場合、大学の光源であるから学術研究が中心になることは言うまでもないとして、併行して産学共同を活発に行うことを目指して努力してきた。放射光による材料の分析、観察、光学素子評価などの申し込みはたしかにあり、相当の成果を挙げ、最近では占有ビームラインが置かれるようになってきている。一方、当初の予想になかったことだが、放射光による微細加工技術、とくにLIGA技術、に対して多くの関心が集まった。**Table 1**を見ればわかるとうり、LIGA露光用のビームラ

インが多いのはその結果である。産学共同研究の刺激を受けて当大学のLIGA技術は著しく進歩した。純粹の学術研究だからといって大学だけの独尊的な光利用に閉じ籠っていていいのかどうか、あらためて考えさせられた。産学共同を通して産業界の人と意見交換をしてみると、光源施設を利用する場合、その希望はそこでできる実験の種類によって決まることはもちろんだが、それよりも施設の利用のし易さが重要で、手続きが簡単で、施設が便利などところにあり、申し込んでからすぐに実験ができるほどよいということである。そしてビームラインの使用法が分かりやすいこと、施設側の人間の対応が良いことも重要である。産業界の利用にとっては世界最先端の実験ができるということとはかならずしも利用の動機になっていない。

3. 特色ある放射光利用

立命館大学の小型光源が放射光の世界で生き抜いて行くためには他の光源では行われていない、特色ある利用研究を打ち立てなければならない。この5年余りの間に我々が行った努力の結果を以下3つの例を挙げて紹介する。

(a) 光電子分光とイオンビーム散乱の組み合わせによる固体表面の研究

光電子分光は固体表面の電子エネルギー状態に関する情報を与える手法として世界中の放射光源において多用されている。一方、イオンビーム散乱は固体表面の原子組成、原子配列に関する情報を与える研究法として知られてきている。当大学ではこの二つの方法を組み合わせ、両方の情報を同一の表面について得ることができるビームラインを建設した (Table 1 の BL-8)⁸⁾。この目的のために表面を大気に曝すことなく二つの測定チェンバーの間を試料が搬送できるような装置を設計、製作した。このような複合ビームラインは世界的に見ても例がない。このユニークなビームラインでシリコン表面の初期酸化過程の研究が行なわれた。

シリコンの清浄な(111)面にはいわゆる 7×7 構造が形成される。この表面を室温において酸素雰囲気 (分圧 10^{-8} Torr) 中で種々の時間にわたり曝して酸化を起こさせた。まずこの表面に60 keVのエネルギーに加速された水素イオンを[100]方向から入射し、[011]方向でそれらの散乱を観測した。散乱スペクトルには明瞭な酸素原子によるピークが現われ、その強度とシリコン原子からのピークとの強度比から表面に吸着した酸素量を見積ることができる。Figure 4 がその結果である⁹⁾。酸素の暴露量 (Langmuir 単位で表わす) が増えると被覆酸素量 (ML 単位で表わす) は増えるが、約1.7 ML (1 ML は 7.83×10^{14} atoms/cm²) で飽和することがわかる。次にこの状態の表面に134 eVの放射光ビームを入れ、シリコン原子からの光電子の2p-内殻準位スペクトルを測定した。Figure 5 がその結果を示す。黒丸を結ぶ曲線が記録された光電子

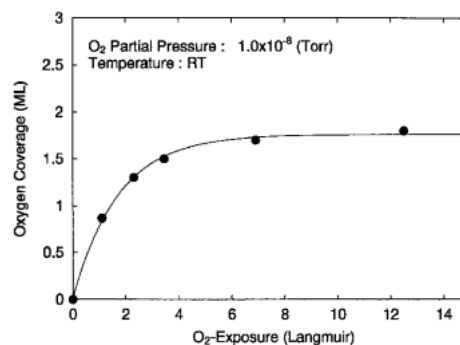


Figure 4. Oxygen coverage on the Si (111)- 7×7 surface as a function of O_2 exposure at room temperature obtained from ion beam scattering measurement⁹⁾.

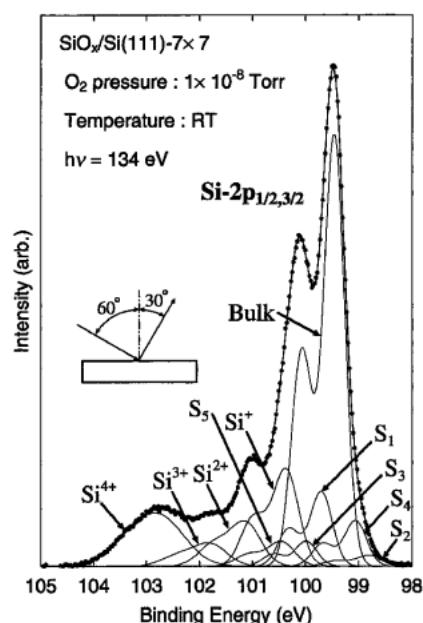


Figure 5. Si 2p core level spectrum of photoelectrons observed at photon energy of 134 eV for Si (111)- 7×7 surface oxidized at room temperature under O_2 pressure of 1×10^{-8} Torr⁹⁾.

ピークであり、その複雑な形は種々の状態にあるシリコン原子からの寄与が重なっていることを示唆している。deconvolutionを行うことによって寄与を分解した結果が細い実線のピークで示してある。Bulkと記してあるのはバルク状態のシリコン原子、 S_1 から S_5 は再配列したシリコン原子、 Si^+ 、 Si^{2+} 、 Si^{3+} 、 Si^{4+} は各種酸化状態にあるシリコン原子からの寄与である。これらの酸化状態の量はそれぞれ0.95 ML, 0.37 ML, 0.09 ML, 0.32 MLと決定することができた。 Si^+ と Si^{4+} の存在比が3:1であること、飽和酸素量が1.7 MLであること、さらに Si^+ と Si^{4+} の光電子収量比の出射角依存性から Si^+ の方が Si^{4+} より下にあると推論されることなどから、初期酸化状態における(111)面の原子配列を描くとFigure 6のようにになっている。

すなわち, Adatom と Rest atom がほぼ完全に酸化し, ins-ins-ins-ad 構造 (Fig. 6 の挿入図参照) を持つ状態ができて⁹⁾。

(b) LIGA 技術による 3 次元微細構造, サブミクロン構造の製作

放射光による微細加工の研究はわが国では主として半導体を対象として約20年前から行われてきた。それに対して金属, セラミックスなどを対象とする研究は未開拓であったので, 当大学では SR センターの発足と同時に LIGA 技術の研究を取り上げることにし, 積極的な取組みを行った。キャンパス内に LIGA 露光用のマスクを作る EB 描画

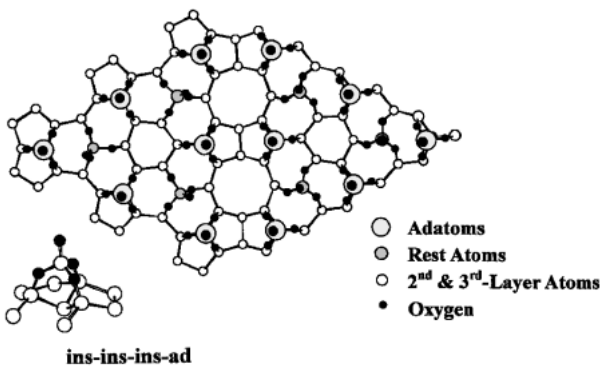


Figure 6. Schematic top view of the atomic configuration in the Si (111)-7×7 unit mesh for Si adatoms, rest atoms, atoms bonding to them and dimers together with O atoms bonding to Si atoms⁹⁾.

装置, 露光後の感光剤を化学処理し, 金属メッキなどを行う装置などを揃えたマイクロプロセスラボラトリーを建設し, 微細加工製品が学内で一貫してできるようにした。

さて, 従来の放射光露光によるパターン転写技術は基本的には深さ方向に構造を持たない, いわば 2 次元的微細構造の製作であったと云える。当大学では深さ方向にも構造を持つ, 3 次元的微細構造を製作する技術を開発した。その原理を説明する。Figure 7 において上部に X 線吸収体 (マスク) が置かれていて, その下に感光剤 (レジスト) があり, 照射を行うのだが, ここで特徴的なことは露光中にレジストを矢印の方向に平行移動させることである。するとマスクに描かれた 2 次元図形のためにレジストの場所によって総露光量に差が生じ, 現像すると下に示すような形状の図形となる。これはマスクに描かれた平面図形と相似な断面形状を有する図形に他ならない。この露光法を平面パターン断面転写法と名付けた。次に, レジストを光軸のまわりに 90 度回転して同様の露光を行うと, 下右に示すような尖った針のような形状の図形が得られるのである¹⁰⁾。この原理を適用して実際に作製した構造を Fig. 8 と Fig. 9 に示す。露光実験は Table 1 の BL-6 で行われた。レジストは PMMA, 平行移動速度は毎秒 1 mm, 露光時間は 1 時間である。Figure 8 は自由曲面を持つ構造であり, Fig. 9 はレンズ型半球構造である。これらの微細構造の高さは 40 μm である。この加工技術の開発によって実用化マイクロメカニカルシステムに欠かすことのできないマイクロスケールのレンズアレイ, ニードルアレイなどが作製できる道が開かれた。

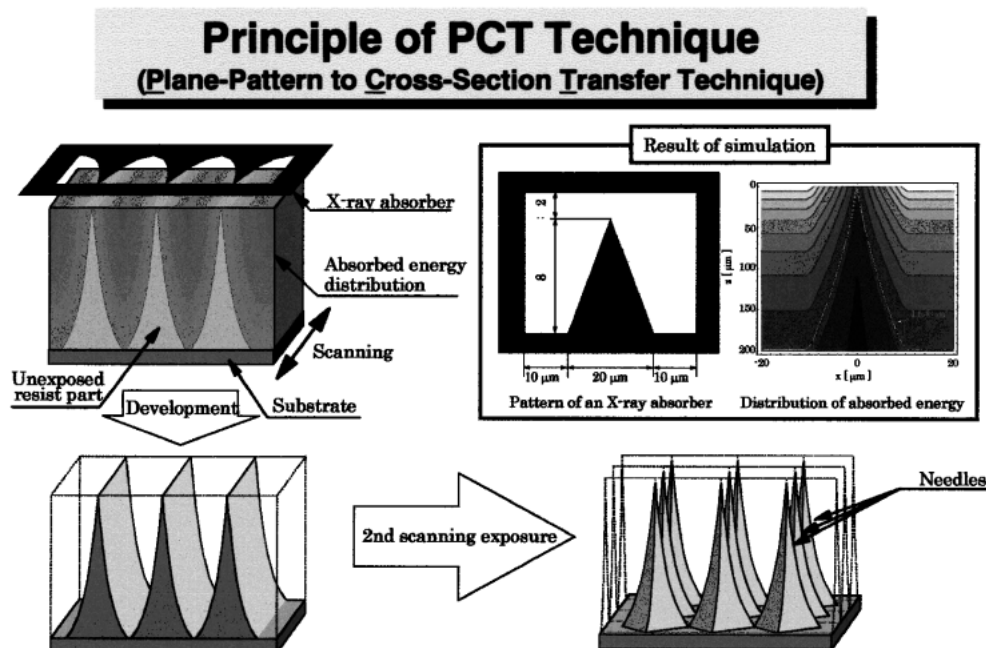


Figure 7. Principle of the SR-lithography using the plane-pattern to cross-section transfer technique. Resist is moving back and forth during exposure to produce a distribution of the absorbed photon energy¹⁰⁾.

Microstructures Fabricated by PCT Technique

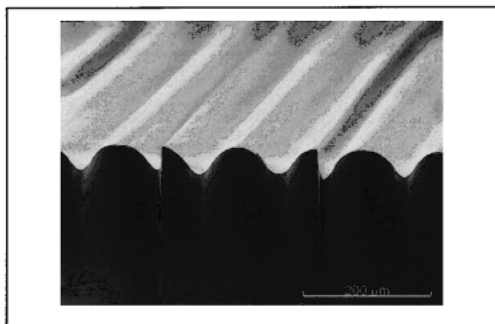


Figure 8. Microstructure fabricated by the plane-pattern to cross-section transfer technique¹⁰⁾.

Microstructures Fabricated by PCT Technique

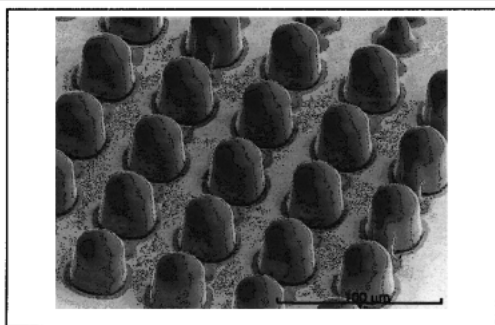


Figure 9. Micro lens-array structure fabricated by the plane-pattern to cross-section transfer technique¹⁰⁾.

次に $1\ \mu\text{m}$ を下まわるサイズの加工への挑戦も行われた。このような小ささの領域になるとマスクによる放射光の回折による転写パターンのぼけが最大の問題になる。そこで、マスクの材質、構造、サイズ、マスクとレジストとの距離などをいろいろに設定して詳細な解析を行い、理想的と考えられるマスクを作製した。吸収体として厚さ $1\ \mu\text{m}$ の金、支持膜は厚さ $2\ \mu\text{m}$ の炭化ケイ素とし、最小線幅 $0.6\ \mu\text{m}$ 、最小スペース幅 $0.2\ \mu\text{m}$ という構造である¹¹⁾。**Figure 10**がこのマスクを用いて得られたニッケル構造体の写真である¹²⁾。最小線幅は $0.2\ \mu\text{m}$ 、高さは $15\ \mu\text{m}$ 、アスペクト比は75である。また構造体の表面粗さはおよそ $0.05\ \mu\text{m}$ である。

このように LIGA 技術の研究は世界をリードするような進歩を見せたが、その原因の一つは学内にマイクロプロセスラボラトリーを所有していることにある。露光が終わった試料を一々学外に頼んで化学処理してもらっていたら、テスト、再実行、テスト、再実行という開発研究に不可欠の過程に時間がかかり、研究者の意欲は衰えてしまっていたら。マイクロプロセスラボラトリーへの初期投資は大きかったが、それが大きな果実を結ぶことになった

Sub-Micron Ni Structures

Electrolyte:
 Nickel sulfamate 350 g/L
 Boric acid 30 g/L
 pH value 4.0
 Bath temperature 37 °C
 Current density: 1.0 A / dm²

Mold structure:
 15 μm thick PMMA
 Ni structure: 15 μm height

Minimum width: 0.2 μm

Maximum aspect ratio: 75

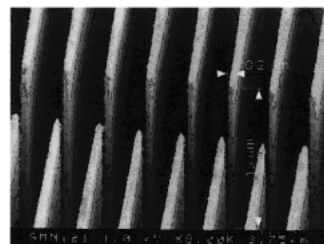


Figure 10. Sub-micron Ni structure with a maximum aspect ratio of 75 formed by LIGA technique¹²⁾.

わけで、放射光研究のための周辺設備をいかに整えるべきかを考えるための格好の実例となった。

(c) 新しい放射光回折技術「波長変調回折法」の開発

多くの X 線回折の本をひもといてみると、結晶による X 線の回折は「単色 X 線」を前提として記述がなされている。これは回折現象を理解し、回折実験の結果を解析する場合、単色 X 線であれば事柄が単純化し、考えやすいからであり、自然科学一般にみられる前提であると云える。ところで、結晶に入射する X 線の波長に一定の幅を持たせ、それによって回折を起こさせたらどうであろうか？ この場合、結晶を静止させたままでは Laue 法と似たことになってしまうが、回転振動させると各原子面は波長幅の中に含まれるすべての波長の X 線を回折し、独特の強度プロファイルが現われるはずである。当大学ではこのプロファイルから結晶構造因子の位相を導き出し、結晶構造解析に結び付ける方法を創案した¹³⁾。以下それについて簡単に紹介する。

一定の波長幅を持ち、しかも平行な X 線ビームを作り出す方法としてモノクロメータ結晶の角度を連続的に変動させる、すなわち rocking 運動させる方法がある。この場合、出射ビームの位置が変動しないように結晶は 2 個とし、それらを反平行配置に置いて、角度を変えたとともに一方を他方に対して平行移動させる。この方法では X 線の波長は一定の幅の中を時間的に変動しており、正確な意味での「波長幅を持つ X 線」ではないが、実質的には同等の効果をもたらす。我々はこのような回折実験法を波長変調回折 (Wavelength-Modulated Diffraction) 法と名付けた。そしてこの波長幅の中に結晶に含まれている特定の原子の吸収端の波長が含まれるようにする。**Figure 11**は SR センターの BL-1 においてイメージングプレートを用いて記録した波長変調回折図形の例¹⁴⁾を示す。試料はフェロセン誘導体の一つ $\text{C}_{36}\text{H}_{32}\text{O}_7\text{Fe}$ 結晶 (空間群は $P2_1/a$ で、対称中心あり) であって、Fe 原子が異常散乱原子であり、その K 吸収端、 $0.1743\ \text{nm}$ 、の近傍で $0.1722\ \text{nm}$ から $0.1797\ \text{nm}$ の範囲で波長を変動させた。各 Bragg 反射

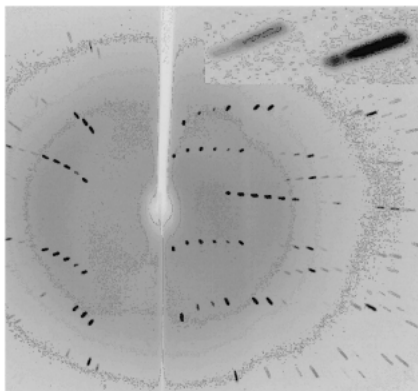


Figure 11. Wavelength-modulated diffraction pattern of $C_{36}H_{25}O_7Fe$ crystal¹⁴⁾, the range of the wavelength change being from 0.1722 nm to 0.1797 nm. The Fe atoms are the anomalous scatterers with the K-absorption edge at 0.1743 nm. Bragg reflections are seen elongated due to the wavelength change. In the inset is shown a magnified image of the $0\bar{2}15$ reflection (on the right).

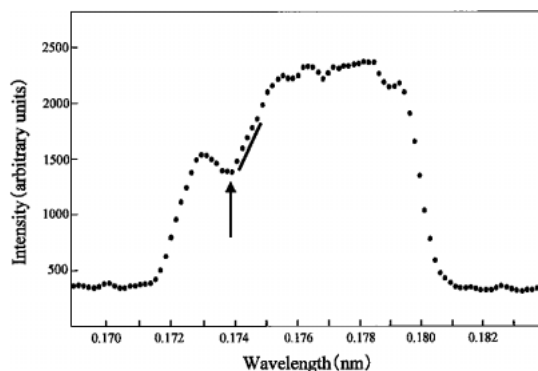


Figure 12. Intensity profile of the $0\bar{2}15$ reflection¹⁴⁾. The arrow shows the position of the absorption edge and the thick bar indicates the intensity gradient.

は伸びた斑点として現われている。反射の形状を見やすくするために反射を拡大したものが図の中に挿入されている。右側が $0\bar{2}15$ 射であり、伸びた斑点の中に強度の濃淡があるのが見える。イメージングプレート読み取り装置によって波長変動の方向に走査したものを **Fig. 12** に示す。矢印が吸収端の位置を示している。この反射の場合、吸収端の位置に強度の落ち込み, dip, がある。他方、強度プロファイルが吸収端の位置で peak となるような形のものもある。その例が201反射であり、**Fig. 13** に示す (この反射での波長変動範囲は **Fig. 12** における範囲とやや異なっている)。吸収端近傍で強度が変化するのは原子の異常散乱が起こったためである。ここで吸収端の長波長側における強度勾配に着目する。 $0\bar{2}15$ 反射ではそれが正、201反射では負である。このようにして多くの反射について強度勾配の符号を記録した。一方、著者らが展開した波長変調回折理論によれば¹⁵⁾, 対称中心を持つ結晶の場合構造因子

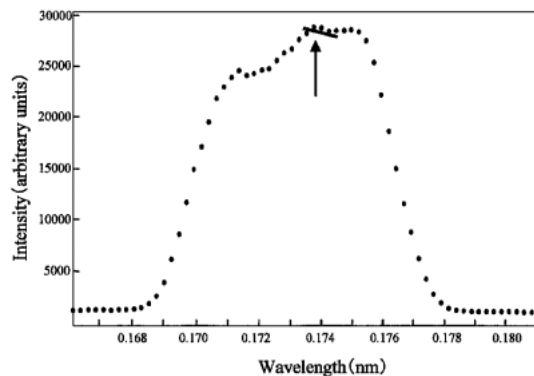


Figure 13. Intensity profile of the 201 reflection¹⁴⁾. The range of the wavelength change is from 0.1688 nm to 0.1768 nm for this reflection. The arrow shows the position of the absorption edge and the thick bar indicates the intensity gradient.

の位相というのは符号であり、この符号(A)と原子散乱因子の波長に対する勾配の符号(B)および異常散乱する原子の部分構造因子の符号(C)によって Bragg 反射の強度勾配の符号が決まる。ところで(B)は吸収端の長波長側ではつねに正であり、(C)は異常散乱する原子の位置を Patterson 法などで推定すれば知ることができるので、測定した強度勾配の符号から(A)が求まることになる。このようにして $C_{36}H_{32}O_7Fe$ 結晶について104個の反射の符号が決定されたのである¹⁴⁾。この結果は構造解析における伝統的な方法で決められた符号とほとんど一致している。異常散乱現象を利用する構造因子の位相決定法としては MAD (Multi-Wavelength Anomalous Diffraction) 法¹⁶⁾があるが、この方法では Bragg 反射の積分強度が吸収端の近くの三つ、あるいはそれ以上の数の波長の X 線を用いて測られ、これらの強度を比較して位相が導き出される。ここで肝要なのは強度が同じスケールで測られているという保証のあることであるが、このスケージングの問題は技術的に厄介な問題である。ところが波長変調回折法ではたとえ回折図形の記録中に入射ビーム強度の時間変動があったとしても、逆格子点と種々の波長に対応する Ewald 球との交叉は“ランダム”に多数回起こるから、時間変動は“平均化”されてしまい、強度プロファイルにはその影響が現われない。つまり、スケージングの必要がないのである。そして測定は1回だけですむ。波長変調回折法は新しい構造解析法として発展することが期待される。

放射光波長変調回折法のアイデアが生まれ、それが価値ある方法であることが実証されるまでに数多くのテスト実験がなされた。これができるのは放射光源が大学のキャンパス内にあったからである。多くの人ができるだけ公平に実験の機会を与えるという、広くゆきわたっている「共同利用の精神」はもっともであるが、臨機応変のメカニズムを設けておかないと、“多くの人が喜んだ、しかし大したことは生まれなかった”ということになるであろう。

本稿をまとめるにあたり，研究成果を示す図や写真を提供された立命館大学の城戸義明教授，杉山 進教授に感謝する。

参考文献

- 1) 岩崎 博：放射光 **12**, 97 (1999).
- 2) T. Mitsuhashi: *Beam Measurement*, ed. S. Kurokawa et al, World Scientific (1999) 399.
- 3) M. Born and E. Wulf: *Principles of Optics*, 6th ed., Cambridge Univ. Press (1980) 510.
- 4) I. Sakai, Y. Yamamoto, T. Mitsuhashi, D. Amano and H. Iwasaki: *Rev. Sci. Instrum.* **71**, 1264 (2000).
- 5) I. Sakai, Y. Yamamoto, T. Mitsuhashi, D. Amano and H. Iwasaki: *Nucl. Instrum. Methods A*, (2001) in press.
- 6) SR Center Activity Report, Ritsumeikan University (1996) および (1997).
- 7) *Memoirs of the SR Center, Ritsumeikan University* (1999), (2000) および (2001).
- 8) Y. Kido, H. Namba, T. Nishimura, A. Ikeda, Y. Yan and A. Yagishita: *Nucl. Instrum. Methods* **B136-138**, 798 (1998).
- 9) T. Nishimura, Y. Hoshino, H. Namba and Y. Kido: *Surf. Sci.* **461**, 146 (2000).
- 10) 上野 洋：博士学位論文，立命館大学 (2000).
- 11) H. Ueno, N. Nishi and S. Sugiyama: *Trans. IEE of Japan* **120-E**, 339 (2000).
- 12) H. Ueno and S. Sugiyama: *Trans. IEE of Japan* **121-E**, 45 (2001).
- 13) 岩崎 博：日本結晶学会誌 **41**, 353 (1999).
- 14) T. Koganezawa, Y. Yoshimura, N. Nakamura and H. Iwasaki: *J. Synchrotron Rad.* **8**, 1035 (2001).
- 15) H. Iwasaki, T. Yurugi and Y. Yoshimura: *Acta Cryst.* **A55**, 864 (1999).
- 16) W. A. Hendrickson: *Science* **254**, 51 (1991).