

# PF 挿入光源ビームライン増強提案

( 暫定版 )

2005 年 3 月



はじめに

Photon Factory では 1)既存の直線部を長くすること、2)新たに短直線部を生み出すこと、によって第二世代として生まれた PF を第三世代光源に準じた性能を発揮できる光源とすること、3)次期光源が稼働するまで安定で信頼性の高い運転を出来るための措置を執ることを目的として 2001 年度から 2.5GeVPF リングの直線部増強を進めてきた。2005 年 3 月～6 月の間の共同利用実験を停止して、約半年の運転停止期間を確保することで、リングの改良は一段落する。環境は整ったので、いよいよ新しい挿入光源、ビームラインを設置することが出来る様になる。

当初は短直線部利用にウエイトを置いた予算要求であったが、日本の放射光利用研究の置かれている状況に配慮し、2005 年度予算からは中長直線部の利用を含めた挿入光源利用ビームラインの建設のために概算要求を行っている。幸いにして予算化される場合には予算規模からして事前評価が求められることが考えられる。また、種々の方法で建設予算を獲得するに当たっても、移設を余儀なくされるビームラインを含めビームライン全体の整備計画について議論し、コミュニティとしての合意を形成しておく必要がある。やや遅きに失したきらいもあるが、本冊子は 2003 年度に作った中長直線部の整備案をベースに、各研究グループからの提案を掲載したものである。これを新たな出発点としてコミュニティでの議論を行い、全体のビームライン整備案を固め、具体的なビームライン・実験装置の設計に入り、計画を実現するための予算獲得のトリガとなることを願う。

なお、第 4 節関係は本文中に記したユーザーグループに執筆をお願いした関係で 2004 年 9 月から 2005 年 3 月に掛けて原稿を頂いた。一方、第 5 節関係は 2004 年 7 月に提出されている関係で、出版時点で見ると事情が変わっている点もあることをご容赦頂きたい。

2005 年 3 月

編集責任者： 野村 昌治



## 目次

第 1 節	直線部増強の概要	1
第 2 節	電子蓄積リング改造の進捗状況	4
第 3 節	挿入光源増強計画の概要	25
第 4 節	ビームライン整備案 中長直線部	30
4.1	概要	30
4.2	レーザー励起時間分解ビームラインの提案	42
4.3	In-situ 放射光電子分光を用いた遷移金属酸化物ヘテロ界面の電子状態研究	48
4.4	時間分解 X 線磁気円二色性による表面磁性ダイナミクスの研究	53
4.5	顕微 X A F S 法を用いた有機機能性材料の評価	57
4.6	時間分解内殻電子分光による表面ダイナミクスの研究	60
4.7	複雑物質発光分光	63
4.8	生体軟 X 線イメージング	67
4.9	多電子励起分子の探索とその量子ダイナミクスの解明	70
4.10	原子分子の多重電離過程	75
4.11	超低エネルギー電子 - 分子衝突実験	78
4.12	機能性物質の超高分解能光電子分光	82
4.13	強相関物質の角度分解光電子分光	85
4.14	有機薄膜の高分解能角度分解光電子分光	89
4.15	高速可変偏光アンジュレーター(BL-16)放射光の利用研究提案： 軟 X 線内殻吸収と共鳴磁気散乱の磁気円・線二色性及び自然円二色性の研究	93
4.16	高速可変偏光アンジュレーター(BL-16)放射光を利用した自然円二色性の研究	107
4.17	磁気秩序を持たない物質の温度可変磁気円二色性	113
4.18	利用計画提案書(BL16 スピン分解光電子分光 )	116
第 5 節	ビームライン整備案 短直線部	124
5.1	位置付け	124
5.2	構造生物研究用 mPU-BL	124
5.3	構造物性研究用 mPU-BL	129
5.4	X 線反射率利用研究用 mPU-BL	133
5.5	軟 X 線分光分析研究用 mPU-BL	141
5.6	X 線位相光学研究用 mPU-BL	146

## 第 1 節 直線部増強の概要

放射光施設は高エネルギー物理学実験のかたわら寄生的に放射光を利用していた 1970 年代の**第一世代光源**、偏向電磁石を主たる光源とする放射光利用専用の 1980 年代の**第二世代光源**から、1980 年代後半にはアンジュレーター光源の利用にウエイトを置き、電子ビームのエミッタンスが小さい**第三世代光源**と発展してきた。我が国においては、東京大学原子核研究所の第一世代光源である電子シンクロトロン ES で放射光利用研究が始まり、同学物性研究所の INS-SOR、Photon Factory、UV-SOR といった第二世代光源で飛躍的にその利用研究が拡大された。その後、これらの施設、特に Photon Factory の活況に刺激されて、本格的な第三世代 X 線光源である SPring-8 が建設された。一方、軟 X 線領域の第三世代光源として極紫外・軟 X 線高輝度光源計画が東京大学物性研から提案されているが、今日まで実現に至っていない。

Photon Factory は 1982 年から運転を行っており、当初は 400nmrad という大きなエミッタンスで供用を開始した。同様な時期に米国では NSLS、英国では SRS が第二世代光源として運用を開始した。その後、Photon Factory は 1987 年には 130nmrad までエミッタンスを下げる（輝度を上げる）高輝度化改造を行った。SRS も同様に High Brightness Lattice と称して 1986 年に改造を行って高輝度化を図っている。Photon Factory ではその後も継続的にビームの安定化、蓄積電流値の増大、寿命の延長等の改良が行われてきた。1997 年にはエミッタンスを決めている（直線部を含まない）normal cell 部の磁石列を改修し、エミッタンスを 36nmrad まで下げた。この改造により、高い蓄積電流とも相俟って、光子束としては第三世代光源に比肩する性能を持つことが可能となった。しかしながら、1970 年代に設計された光源であるため、第三世代光源の特徴である挿入光源を設置できる直線部の数は 7 箇所と少なく、また利用可能な直線部長も最長で 5m と限られたものであった。また、光源加速器の少なからぬ部分が運転開始から 20 年に亘って酷使され続けたため、経年によるトラブルも懸念されるようになってきた。

既存の 7 カ所の直線部の長さを延伸して長い挿入光源を設置できる環境を作り、また新たに真空封止型の X 線を発生できるミニポールアンジュレーターを設置できる直線部 4 カ所をはじめ直線部の数を増やすことが **PF 直線部増強計画**である。2001 年度からビームライン基幹部の改造等を先行して進め、2005 年 3 月～9 月の間には運転を停止してリングの改造を実施する。ここに提案する**挿入光源増強計画**はこれらの直線部に最新の技術を駆使した挿入光源、ビームラインを建設し、第二世代光源として生まれた Photon Factory が名実ともに第三世代光源に準じた性能を発揮する光源に生まれ変わることを目指すものである。

PF ではリングの直線部増強、そしてその結果生まれた直線部を最大限効果的に利用し、研究成果を上げるために以下の形で文部科学省に対して概算要求を行ってきたが、残念ながら今日まで認められていない。

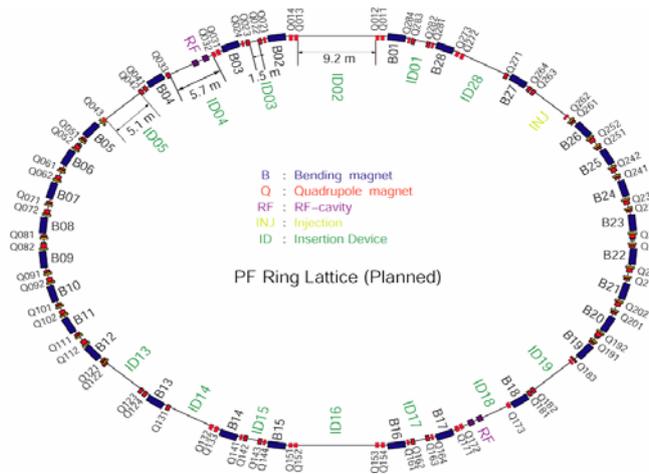


図 1-1. 直線部増強後の PF リング。既存の直線部の長さが長くなり、新たに短い直線部が生み出される。

構造生物学研究設備増強

2002～2004 年度予算

挿入光源ビームライン増強

2005 年度予算～

直線部増強計画当初は、東京大学から予算要求されていた極紫外・軟 X 線高輝度光源計画と相補的な計画となるようにリングの改造とミニポールアンジュレーターを光源とする構造生物学研究を中心とする X 線用ビームラインの整備を内容としたものであった。しかしながら、日本で作られた多くの新規試料が ALS 等諸外国の施設で測定され、論文となっている実情を見ると VSX 計画の実現に期待して PF が VUV・SX 域の挿入光源ビームラインの整備を行わないことはわが国の真空紫外・軟 X 線領域における国際的競争力を削ぐものとなりかねないことが懸念された。このため 2003 年度には極紫外・軟 X 線高輝度光源計画の当面の打開策として PF の直線部増強を位置付けることとなった。BL-2、13、16、19、28 の 5 本のビームラインを VUV・SX 領域の専用ビームラインとして整備することがまとめられ、挿入光源ビームラインの内主に VUV・SX に関わる部分の整備案が作られた。また、短直線部についての計画やこれらに関連する既存偏向電磁石光源を利用するアクティビティについての検討が進められた。2003 年 8 月 5 日にはユーザスミーティングを開催し、この点について議論を行い、ユーザーコミュニティのご理解を頂いた。予算要求の内容もこれを受けて、VUV・SX から X 線までの挿入光源ビームライン整備に対応出来るものに修正した。

最近では競争的資金でビームラインや実験装置を建設出来るだけの予算を獲得することが可能となってきている。実際 PF でも競争的資金を核として以下のビームライン整備が進められている。

- ・ BL-5 構造生物 若槻 (PF) 振興調整費
- ・ NW14 時分割 X 線回折 腰原 (東工大) ERATO プロジェクト
- ・ BL-17 構造生物 若槻 (PF) 先端計測
- ・ NW10 XAFS 朝倉 (北大) 科学研究費補助金 基盤(S)

しかしながら、そのような予算でリングの改造をすることは制度的、金額的、時間的に現実的でない。また、リングの一部だけを改造することは運転上の困難をもたらす。従って、予めリングの改造を進め、このような競争的資金で先進的なビームライン・実験装置を整備できる環境を整備することが重要であると判断し、苦しい財政事情の中ではあるが、これら概算要求と平行して PF 内部で予算を捻出し、また機構からの支援を受けてリングの改造を進めてきた。

2005年3月時点で挿入光源ビームライン増強計画の予算化は実現していないが、若槻教授が JST の先端計測予算で構造生物研究用のビームライン・実験装置を整備する予算を獲得し、ミニポールアンジュレーターを光源とする BL-17 で建設が進められている。これはリングの改造が進んでいなければ実現できなかったことである。また、利用の減少していた BL-28 を見直し、高分解能角度分解光電子分光実験を行えるビームラインとして 2003 年度より予算を充当し、整備を進めてきた。2004 年秋には立ち上げ作業を開始し、既にほぼ所期の性能を実現している。

## 第 2 節 電子蓄積リング改造の進捗状況

直線部を増強する目的は前述したように

- 1) 磁石列の更新により、既存の直線部長を長くすること、
- 2) 新たに短直線部を作り出すこと、
- 3) 経年したコンポーネントを更新し、新光源が稼動するまで安定に放射光利用研究を推進できる環境を整備すること

である。

表 1.1. 直線部増強用予算（単位：千円）

	2001 年度	2002 年度	2003 年度	2004 年度	2005 年度
P F		130,000	120,000	100,000	100,000
機構	100,000	30,000	100,000	200,000	
合計	100,000	160,000	220,000	300,000	100,000

前節に記したように P F では機構の支援を受けながら予算を捻出し、上表に示すように合計 8.8 億円の予算でリングの改造準備作業を進めてきた。準備作業には電磁石や電磁石電源、真空ダクトの設計・製作だけでなく、制御系、スクレーパーや蓄積電流を測定するための DCCT 等、更に関連する基幹チャンネル、ビームラインの改造が含まれる。基幹チャンネル部の改造を表に整理した。これらの準備作業は順調に進み、予算上の制約から当初計画より 1 年遅れたものの、2005 年 3～9 月の間にリングを改造することが可能になった。

基幹チャンネルの改造は可能な限りシールド壁内で行い、ビームラインへの影響を抑えたが、BL-14 の場合は空間的制約からビームラインの改造を余儀なくされた。この機会をとらえて、実験の要求に合わせてビームライン間のビームの取り合いを変更した。また、BL-17 の場合は設計上従来使用していたビームを通すことが困難であり、ミニポールアンジュレーター専用のビームラインとして基幹チャンネルを整備することとなり、ビームライン側の整備も同時に進められている。

改造時期	該当ビームライン
2002 年夏	BL-1、5、15
2003 年春	BL-2、3、4、13
2003 年夏	BL-18、28
2004 年夏	BL-14、16
2005 年夏	BL-17、27

表 1.2 基幹チャンネルの改造

以下に記すように、これまでに Photon Factory News や Photon Factory Activity Report 等にいくつかの記事が掲載されているので、それらを引用する。Photon Factory News に掲載した関連記事を再掲する。また、PF シンポジウム（ユーザースミューティング）でも繰り返し計画について議論が行われて

きた。

- [1] 小林幸則 「PF リング直線部増強計画」 *Photon Factory News*, **18** (2) 17 (2000).
- [2] 野村昌治 「PF リング直線部増強計画について」 *Photon Factory News*, **19** (3) 8 (2001).
- [3] 山本樹 「PF 直線部改造と挿入光源」 *Photon Factory News*, **19** (4) 25 (2002).
- [4] 前沢秀樹 「直線部増強計画の進捗状況と今後の予定」 *Photon Factory News*, **21** (1) 7 (2003).
- [5] 野村昌治 「直線部増強とビームライン整備」 *Photon Factory News*, **22** (1) 7 (2004).
- [6] 本田融 「PF リング直線部増強計画の進捗状況」 *Photon Factory News*, **22** (3) 4 (2004).
- [7] 本田融 「PF リング直線部増強計画の改造日程」 *Photon Factory News*, **22** (4) 7 (2005).
- [8] “Upgrade of the straight sections at the PF storage ring”, *Photon Factory Activity Report 2001*, p.90 (2003).
- [9] “The straight section upgrade project”, *Photon Factory Activity Report 2002*, p. 82 (2003).
- [10] “Straight section upgrade project”, *Photon Factory Activity Report 2003*, p.97 (2004).
- [11] 第 18 回 PF シンポジウム報告 (2001).
- [12] 第 19 回 PF シンポジウム報告 (2002).
- [13] 第 20 回 PF シンポジウム報告 (2003).
- [14] 第 21 回 PF シンポジウム報告 (2004).

## 最近の研究から

### PF リング直線部増強計画

小林 幸則

放射光源研究系

#### Improvement of the straight sections at the PF ring

Yukinori Kobayashi

PF Light Source Division

##### 1. はじめに

早いもので PF リングの高輝度化改造が終了してから、すでに3年が経過しようとしています。ユーザー運転では、リングのエミッタンスはまだ計画の最終目標値 ( $27\text{nm}\cdot\text{rad}$ ) には至っておりませんが、現在水平方向のエミッタンスは約  $36\text{nm}\cdot\text{rad}$  で運転されており、改造前の  $1/4$  程度になっています。また、14台のねじれ4極電磁石によって XY カップリングは1%以下に補正されていて、垂直方向のビームサイズはデザイン値 (2%カップリング) より小さくなっているはずですが、それにもかかわらず、ビーム寿命は改造前とほぼ遜色のないところまでできています。図1に改造前後の  $I\cdot\tau$  の経過を示します。寿命が著しく伸びた主な要因は、高周波加速電圧にシンクロトロン周波数の2倍の周波数で位相変調をかけることにより、効果的にバンチ長を伸ばすことができ、Touschek 寿命を改善することができたからです。しかも、この位相変調は縦方向のビーム不安定性も抑制する効果もあり、ビームの安定化に大きく寄与しています。また、軌道安定化についても大きな進歩がありました。このことについては、PF ニュース前号に記載されておりますので、そちらを参照してください。この3年の間には、単バンチ運転や3GeV運転もすでに何度か行われており、運転モードに関しても改造以前と同じになっています。我々光源系スタッフとしては、高輝度化改造による9ヶ月間のシャットダウンによるロスはありませんでしたが、そのロスを大幅に上回る改造のメリットをユーザーの方々に供給できたのではないかと考えております。

このように PF 高輝度化計画はほぼ予定通り実現し、

リングは順調に運転されています。今後も、この安定した状態を維持し、ユーザーの方々に良質の放射光を供給していくことも重要であると考えて努力していくつもりではありますが、それだけでは第3世代の高輝度リングと競っていくために十分ではないと感じております。それは、リングは確かにアーク部の改造によりエミッタンスが小さくなりましたが、そのメリットを引き出すアンジュレータが少ないということです。第2世代リングとして設計されているため構造上の制限は確かにあります。しかし、その制限の中でも最大限にアンジュレータ設置の場所を増やせないだろうかという観点から立案したのが今回の直線部の増強計画です。

##### 2. 直線部改造の詳細

まず計画の概要は以下ようになります。PF 高輝度化で改造されたアーク部以外の直線部の4極電磁石および真空ダクトを改造することで、直線部を新たに4本増やし、現在の10本から14本にします。さらに既存の10本の直線部はその長さを1.5mから最大4mほど長くします。そうすることで、PF リングにもっと多くのアンジュレータ設置場所を確保しようという計画です。ハードウェア改造のポイントは、4極電磁石の増強および配置換えで、偏向電磁石は高輝度化改造時と同様に基本的にそのままとします。4極電磁石は、それらのポーア径を小さくし磁場勾配を上げ、さらに磁石長を現在より短くします。さらに偏向電磁石にできるだけ近づけます。そのため、4極電磁石間が長くなり、新たな直線部ができる、あるいは長くなります。もちろんその4極電磁石の配置換えに関連し

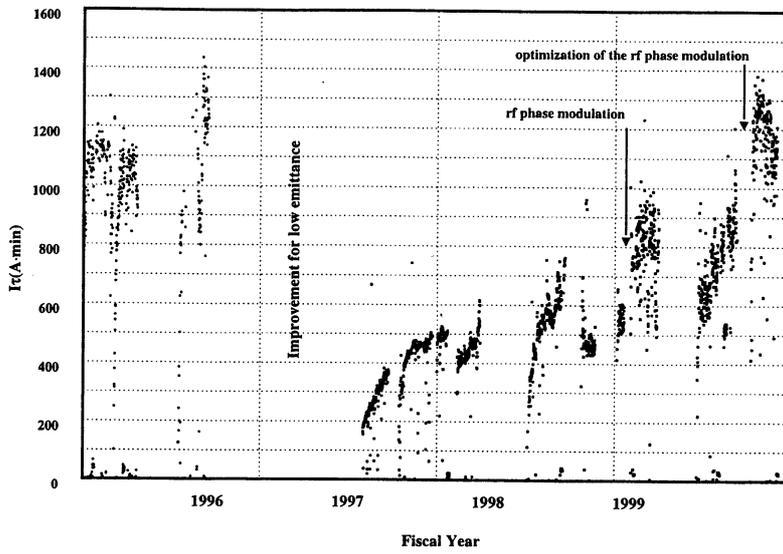
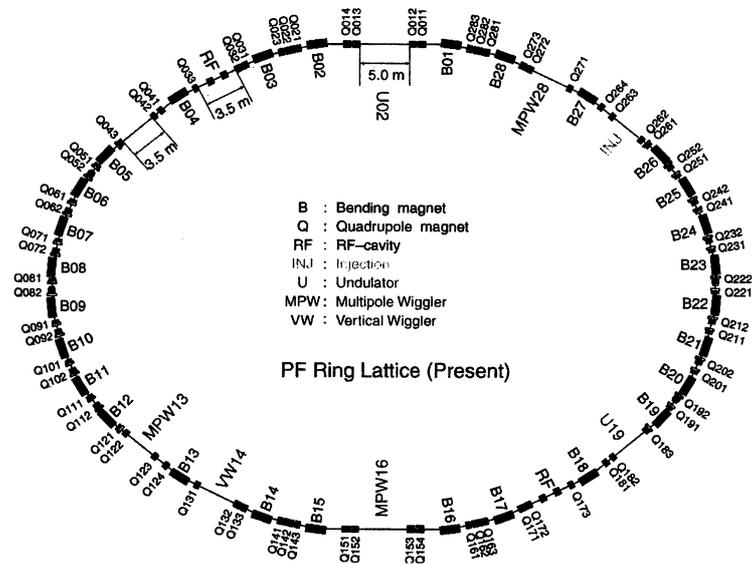
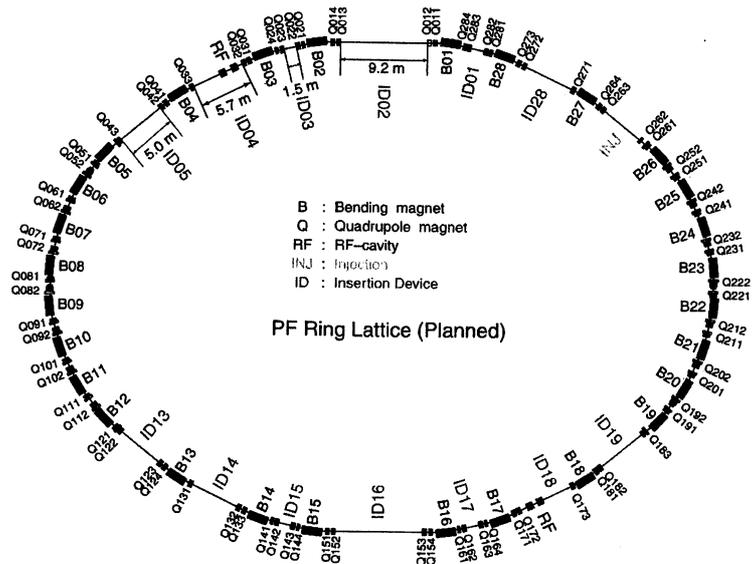


Fig. 1 Progress of  $I \cdot \tau$  ( $A \cdot min$ ) around the high brilliant project of the PF ring.

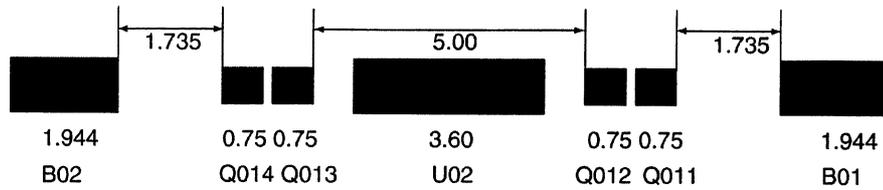


(a) Before the improvement of the straight sections.

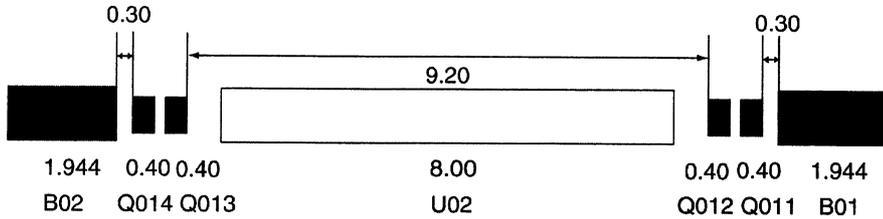


(b) After the improvement of the straight sections.

Fig. 2 Lattice configurations of the PF ring.



(a) Before the improvement of the straight sections.



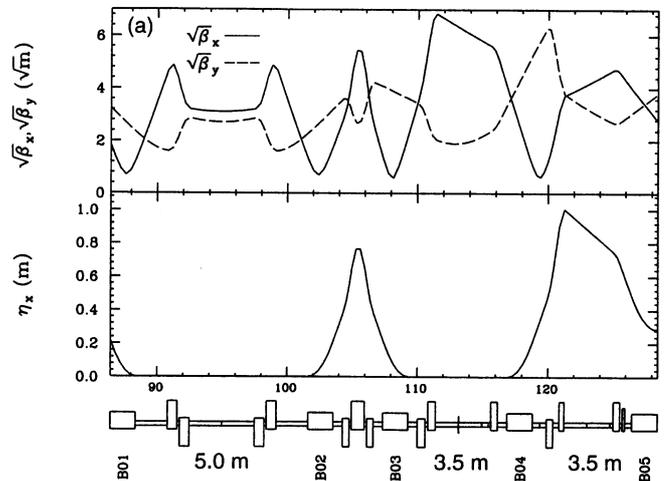
(b) After the improvement of the straight sections.

Fig. 3 Lattice configurations between B01 and B02 bending magnets.

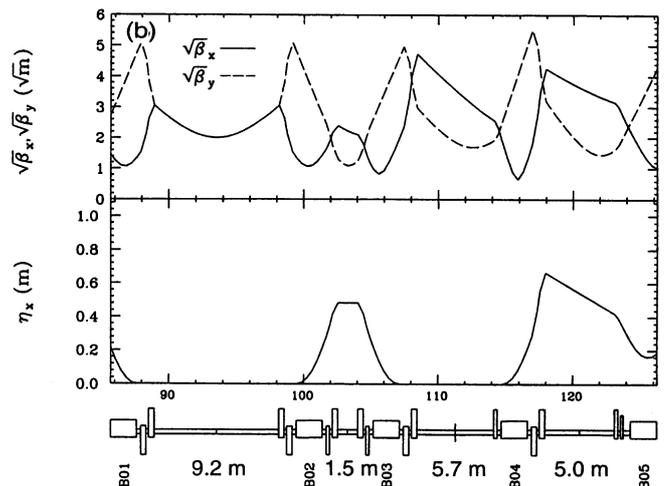
て、真空ダクト、チャンネル、モニターも改造しなくてはなりません。図2に改造前後のPFリングのラティス（電磁石配置）を示します。図2(b)に示したように、B02-03, B14-15, B16-17, B28-01間に新たに約1.5mの直線部が増えます。さらにB01-02, B15-16間の5.0mの直線部が9.2mに、B03-04, B04-05, B12-13, B13-14, B17-18, B18-19, B26-27, B27-28間の3.5mの直線部が5.0~5.7m程度まで長くなります。したがって、1.5mの新たな直線部に4台のアンジュレータが設置できるようになります。さらに既設直線部においてもその長さが長くなることで、より長いアンジュレータに入れ替えることもできるようになります。例としてB01-B02間の改造前後の配置を図3に示します。現在この直線部は、Q-Q間が5.0mで、3.6m長のアンジュレータが設置されています。そこが改造によってQ-Q間を最大9.2mにすることが可能で、その結果、既設アンジュレータの2倍の長さのものが設置できるようになります。同様にして、現在直線部に置かれているリングのコンポーネント（RF空洞、セパタム、キッカー、モニター等）との取り合い如何によっては、RF空洞、入射部にもアンジュレータ設置のスペースが確保できる可能性もできます。

### 3. 改造後のビームサイズ

図4に直線部改造によって得られるPFリングのオプティクスを現在のオプティクスと比較して示します。オプティクスに関しては、改造前後での大きな違いはそれほどありませんが、直線部におけるベータ関数および分散関数はできるだけ小さくなるように最適化されています。特に、1.5mの直線部はミニポールアンジュレータの設置を配慮して、垂直方向のベ



(a) Before the improvement of the straight sections.



(b) After the improvement of the straight sections.

Fig. 4 Typical beta functions and dispersion functions between B01 and B05 bending magnets. Top and bottom views show the root of beta functions and the horizontal dispersion function, respectively. In the top view, solid and dashed lines indicate the root of horizontal and vertical beta functions, respectively.

Table 1. Beam sizes and beam divergences in a center of the straight sections obtained by the improvement. Horizontal phase advance in a cell of the arc section is set to be 105 degree.

直線 (既設ビームライン)	長さ (m) 現在・改造後	$\sigma_x$ (mm)	$\sigma'_x$ (mrad)	$\sigma_y$ (mm)	$\sigma'_y$ (mrad)
B01-02(U02 : BL02) B15-16(M16 : BL16)	5.0→9.2	0.332	0.083	0.033	0.008
B02-03(B : BL03) B14-15(B : BL15) B16-17(B : BL17) B28-01(B : BL01)	0.0→1.5	0.510	0.082	0.018	0.016
B03-04(B : BL04) B13-14(VW14 : BL14) B17-18(B : BL18) B27-28(M28 : BL28)	3.5→5.7	0.588	0.080	0.031	0.010
B04-05 B13-14(M13 : BL13) B18-19(U19 : BL19) B26-27(B : BL27)	3.5→5.0	0.721	0.068	0.030	0.011

タ関数を 1.0m 程度に絞ってあります (要求があればもっと小さくすることは可能です)。アーク部の水平方向の位相の進みを現在と同じ 105° にして、直線部に改造を施すと、エミッタンスは 36nm・rad から 27.5nm・rad まで下がります。表 1 にこのオプティクスで得られる直線部の中心でのビームサイズを示します。XY カップリングは 1% で計算しています。ここに示したビームサイズは、アンジュレータを念頭においていますので、すべて直線部の中心での値です。(注意：例えば BL4 のように現在偏向電磁石からの光を使用しているビームライン等では、改造後にアンジュレータを利用するようになった場合、その発光点が直線部に移るため、ビームサイズもしくは角度発散の値が現在の値より大きくなることもあります)。

#### 4. 光源側のメリット

直線部を全面的に改造すると、アーク部を中心に行われた高輝度化改造とほぼ同規模の改造になりますので、それなりの予算と日程が必要になります。しかし、これら直線部のコンポーネントは、高輝度化改造の対象外であったため、建設当時のままの状態です。20 年が経過しようとしています。したがって、老朽化による故障が今後多くなることが予想され、リングを今後さらに 10 年 (~ 20 年) 運転していくことになれば、いつかどこかでこれらのコンポーネントを入れ替えることは必須と考えられます。老朽化対策と言う意味でも、直線部増強計画を早いうちに実現できれば、光源として大きなメリットがあることは確かです。

#### 5. 今後の予定

今回述べたことは、まだアイデアの段階であります。もし計画を推進すべきというのであれば、今後さらにリングのコンポーネントの取り合いやビームダイナミクスに関してもっと詰めていく必要があります。しかし、現実的には予算や人手のことも考慮しなくてはなりません。実際、光源系スタッフは、現在加速器施設のスタッフと合同で PF-AR 高度化計画を進めており、来年 2 月末から改造作業に入り、11 月はじめからコミショニングを予定していますのできわめて忙しい時期に入りますし、PF-AR を安定化させるまではしばらく時間がかかることも予想されます。したがって、PF リングはできる限りそのままにしておきたいという思いも正直あります。このような状況にあります。光源系スタッフの一員としては、PF リングおよび PF-AR リングを、放射光研究施設の将来としてどのように維持発展させていくべきかを、改造計画や新計画を含めて議論して行くことが大事であると思っておりますので、今回の提案をさせていただきました。

小林 幸則 Yukinori KOBAYASHI

昭和 34 年 8 月生

高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 放射光源研究系 電子軌道部門

〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1

TEL : 0298-64-5630

FAX : 0298-64-2801

e-mail : yukinori.kobayashi@kek.jp

略歴：1990 年東北大学大学院理学研究科原子核理学専攻博士課程終了、1990 年高エネルギー物理学研究所放射光実験施設助手、現在に至る。理学博士。

専門：加速器物理学

## PF リング直線部増強計画について

物質科学第一研究系主幹 野村昌治

### 1. はじめに

PFは1982年から運転を開始し、来年成人式を迎える。当初は400nmradのエミッタンスで運転していたが、1987年、1997年と二度の高輝度化を行い、現在は36 nmradで共同利用を行っている[1]。この高輝度化によりPFは第三世代放射光源に準ずる性能を有することとなった。しかしながら高輝度化の恩恵を最大に享受出来るアンジュレーター光源の数は限られていた。

直線部増強計画は

- ・ 既存の直線部の長さを延長し、
- ・ 新たに短直線部を作り出す

ことを目的とした計画である。この改造による挿入デバイスの増加と既存挿入デバイスの再配置等により、挿入光源に対するニーズにある程度応えることが可能になるであろう。

予算や他の作業等との関係から部分的な改造を含め種々のケースを想定した検討を行ってきたが、一度に全ての必要な改造を行うことが最も効率的で、経済的であるという結論に達した。予算獲得の努力中であり、未確定な要素もあるが、ここでは現在検討している計画の内容、スケジュール、利用実験への影響等について中間報告を行う。

### 2. 改造の内容

PFリングの直線部増強計画については既に、小林幸則氏による提案がPFニュースに記され[2]、昨年度のPFシンポジウムでも議論を行った[3]ので既にご承知のことと思う。詳細はこれらを参照して頂きたいが、簡単にまとめると以下のような計画である。

先の高輝度化ではPFリングの東西の部分(B05-B12、B19-B26)について新型の四極電磁石、六極電磁石を製作し、その数を増すとともにその配列

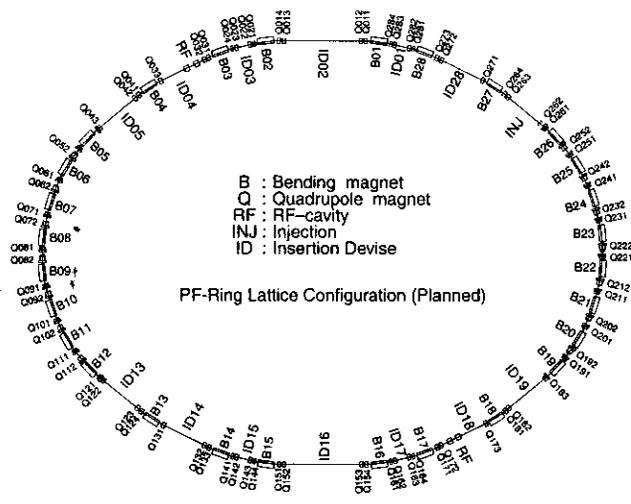


図1 直線部増強後のPFリング

直線部	長さ	ビームライン (現状)
B01-B02	5.0→9.2	BL-2 (U)
B15-B16		BL-16 (U/MPW)
B03-B04	4.3→5.7	RF BL-4 (B)
B13-B14		BL-14 (VW)
B17-B18		RF BL-18 (B)
B27-B28		BL-28 (EU/EMPW)
B04-B05	3.7→5.1	
B12-B13		BL-13 (U/MPW)
B18-B19		BL-19 (U)
B26-B27		Injection BL-27 (B)
B02-B03		BL-3 (B)
B14-B15	0.0→1.2	BL-15 (B)
B16-B17		BL-17 (B)
B28-B01		BL-1 (B)

表1. 直線部増強後の直線部リストと現在の使用状況。  
 U: undulator, MPW: mutli-pole wiggler, VW: vertical wiggler, B: bending magnet. E は elliptical の意。

を大幅に変更した。今回の直線部増強では高輝度化時に改造されなかった部分にある四極電磁石、六極電磁石を新製、強化することによって、既存直線部の長さを伸ばし、新たな直線部も生み出す(図1)。利用実験への影響を考慮し、既設の偏向電磁石の位置は変更しない。改造前後の直線部の長さ、現在の用途を表1に示す。表に示されるように9m級の長直線部が生まれ、5m級も8本となる。また新たに1.2m級の短直線部が4本出来る(図2)。この内B03-B04、B17-B18間にはRFキャビティが設置されており、B26-B27間には入射部がある。この部分

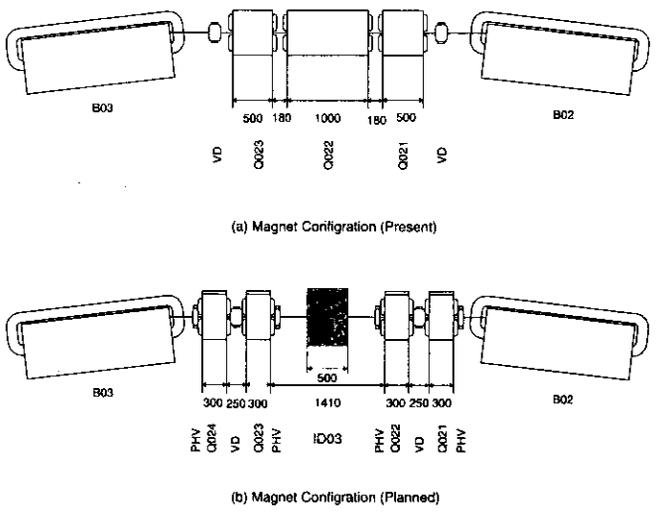


図2 新たに出来る短直線部 (B02-B03 を例に示す)。現状(a)と改造後(b)の磁石配列。現在は挿入光源を設置する空間はないが、改造後は500mm程度の長さのミニポールアンジュレーターを設置出来る。

の直線部を利用するためにはRFキャビティを移設する、入射部を改造する等の追加工事が必要となる。また挿入光源で使える有効長も制限される。

この様な改造を行うためには、電磁石を製作することは勿論であるが、これに伴い電磁石電源や制御系、真空ダクト、真空ダクトに取り付けられたビームモニター、その制御回路の更新、スクレーパーや蓄積電流値を測定するためのDCCT等各種機器の移設、改良が必要となる。

放射光を実験装置に導くための基幹部も、四極電磁石との空間的な干渉を避けるために改造を行う。改造を要する基幹部はBL-1~5、13~18、27、28の13本に上る。これは先の高輝度化の時を上回る作業量であり、作業に要する時間を考慮して、2002年度から先行して改造を進める。

短直線部にはミニポール(ミニギャップ)アンジュレーターを設置することが可能になる。山本氏の計算に依るとミニポールアンジュレーターから得られる放射光は、周期長にも依存するが、図3に示すように一次光で1~3.5keV、三次光で3~10.5keV、五次光で5~17keV付近であり、軟X線から硬X線域での利用が可能となる[4]。

従来のマルチポールウィグラーを光源とするBL-16と比較して、10keV付近ではBL-16の方がtotal fluxは高いが、輝度は一桁の改善が期待される。

先の高輝度化には額面通りの高輝度化と同程度に1982年以来使用して経年劣化している部分を更

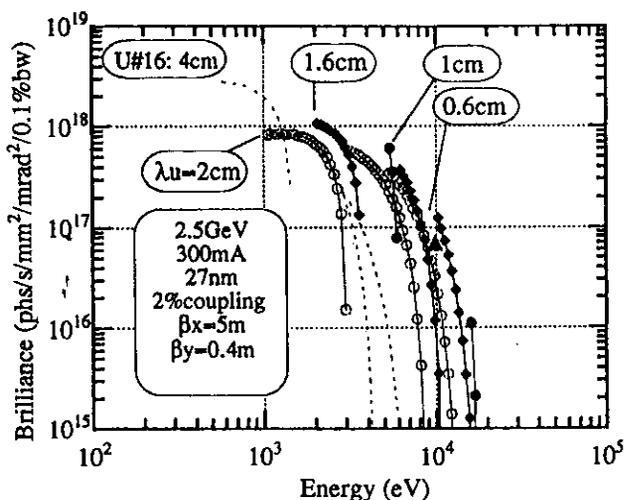


図3 ミニポールアンジュレーターから得られるスペクトル[3]

新し、運転を安定化すると云う目的も含まれていた。今回の計画でも、先の高輝度化時に更新できなかった経年劣化した機器を更新する事により、リング全周にわたる更新を実現し、今後の運転を安定化することも期待される。

### 3. 改造のスケジュール

改造スケジュールの概要を表2に示すが、電磁石、真空ダクト等のコンポーネントは2002~2003年度に製作し、予めテストを行う予定である。

上述したように基幹部の改造を2002年度から開始するための準備作業を2001年度より行っており、2002、2003年度の夏期の停止期間にそれぞれ3~4本の基幹部の改造を行う。

2003年3月にはPFの計算機システム更新が予定

されており、PFリングを運転することは出来ない。この機会を活用し、2003年3~5月上旬の間運転を停止して基幹部改造作業を予定している。

これらの準備を整えた上で、2004年の春から秋にかけて運転を停止してリングの改造を行うことを計画している。

### 4. 改造によるビームラインへの影響

基幹部の改造では四極電磁石との干渉が厳しくなるため、シールド壁内に設置されていた機器類を下流側に移設したり、小型化や場合によっては撤去することが必要となる。これらの努力をしてもBL-14では必要な機器をシールド壁内に設置することが困難であり、実験ホール側でも一部の機器の再配置、撤去等が必要になる。詳細についてはビームライン担当者を中心に検討中である。

BL-1、3、15、17にはミニポールアンジュレーターを設置出来る直線部が生み出され、設置が予定される(時期未定)。この場合、既設の偏向電磁石を光源とするビームラインとの干渉が避けられず、再配置が必要となる。

### 5. 改造後の挿入デバイス

直線部増強はPFリングにとって最後の大きな改造となる。従って、後継光源が稼働するまでの間、十分な競争力を持って研究成果を出し続けられる研究分野にこれらの資源を配置する必要がある。

挿入光源の用途は現在議論されている極紫外・軟X線高輝度光源計画の進み方と密接に関係している。この計画は全日本の統合計画として議論されて

	2001		2002		2003		2004	
	1	12	1	12	1	12	1	12
PF運転	—		—		—		—	
電磁石		試作	製作					リング改造
真空ダクト				製作		製作		
基幹部		製作	設置	製作	設置	設置		設置
					↑ PF計算機更新			

表2. 直線部増強スケジュール

おり、計画が進む場合は極紫外・軟X線領域の共同利用実験の大部分は新光源へ移ることが予想される。従って日本放射光学会の「極紫外・軟X線高輝度放射光施設計画に関する提言」にも明記されているように、PF ではより高いエネルギー域の研究に適合するように既存挿入光源の改造、再配置を行うことが妥当であろう。

一方、不幸にして高輝度光源計画が進まないケースでは真空紫外・軟X線領域で世界に互して高い研究成果を上げていくために既存ビームライン、挿入光源の再配置、改造、更新を行うべきである。この記事が皆様に届く頃には結論が出ているかもしれない。

このような事情から直線部増強後のビームライン整備計画が確定している訳ではない。しかし、PF の寿命を考えるとできるだけ早く着手することが重要である。具体的なビームライン整備計画は研究計画、予算の推移、マンパワー等を総合的に判断した上で策定することになる。現在進行している PF の外部評価もこの時の参考となる。また、これらを実現するために PF としては、予算面、マンパワー面でも総力を直線部増強とそれに関連するビームライン整備に集中する必要があることをご了解頂きたい。

## 6. 後継光源の開発に向けて

これらの改造を通して、ミニポールアンジュレーターを用いた時の随時ギャップ変更、軌道安定化等のスタディをし、各ビームライン要素のコストダウンをはかる（値切ると云うことではなく、安価に出来る工夫をする）ことはこの後の PF 後継光源の建設、活用にとって極めて重要であり、そのための開発期間ともなる。

同様にビームライン光学系に関しても、今回の直線部増強に伴うビームライン再編を通して、高輝度光源の特性をフルに生かせるビームライン建設を学習する必要があると考えている。

## 参考文献

- [1] 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」、KEK Report 92-20 (1993). 加藤政博、Photon Factory News, 10(2) 7 (1992).
- [2] 小林幸則、Photon Factory News 18 (2) 17 (2000). 同文とミニポールアンジュレーター光の計算スペクトルは

<http://pfwww.kek.jp/nomura/futurepf/index.html> にも掲載。

- [3] 第 18 回 PF シンポジウム報告。
- [4] リングの条件が異なるので同列には議論出来ないが、最近建設された Swiss Light Source ではミニポールアンジュレーターが既に使用されており、13 次光の利用まで予定されている。また、低エミッタンスリングの欠点である寿命の短さを補うため top-up（頻繁に入射して、見かけ上の蓄積電流をほぼ一定に保つ）運転がなされている。

# PF 直線部改造と挿入光源

山本 樹

物質構造科学研究所、放射光研究施設

## Insertion devices and improvement of the straight sections at the PF ring

Shigeru YAMAMOTO

Institute of Materials Structure Science, Photon Factory

### 1. はじめに

物質構造科学研究所ではかねて懸案であった AR の改造を 2001 年に終了し、2002 年始めから立ち上げ・焼き出し運転に入りました。詳しい報告は今後各担当グループからなされるでしょう。挿入光源についても、この改造の機会をとらえて製作・設置したテーパ型真空封止アンジュレータに関する報告をいずれ行いたいと思います[1]。

さて、PF 直線部の改造については、上記の AR 改造が一段落したこともあって着手の準備が整いつつあります[2]。今回はこの改造によって PF リングに新設される 4 つの直線部に設置可能な短周期アンジュレータについて紹介したいと思います。この直線部改造が完了した場合には、この他にも(ほ

ぼ倍増される直線部の長さを生かした)アンジュレータの新設・現行機の改造等が考えられます。さらにそのような機種更新の結果、アンジュレータの運転も現状より大幅に改良され使い勝手が良くなることが期待されますが、それらについては別に機会を設けて順次紹介していきたいと思います。

### 2. 直線部改造計画

直線部改造計画については、現在光源研究系を中心にその詳細が検討されています。ここでは、放射光利用に重要な点を復習しておきます[3]: Fig.1(改造後の PF 加速器ラティス配置)および Table1(改造による直線部増強)。この改造で最も重要な点は、1997 年に行った高輝度化改造で達成した低エミッ

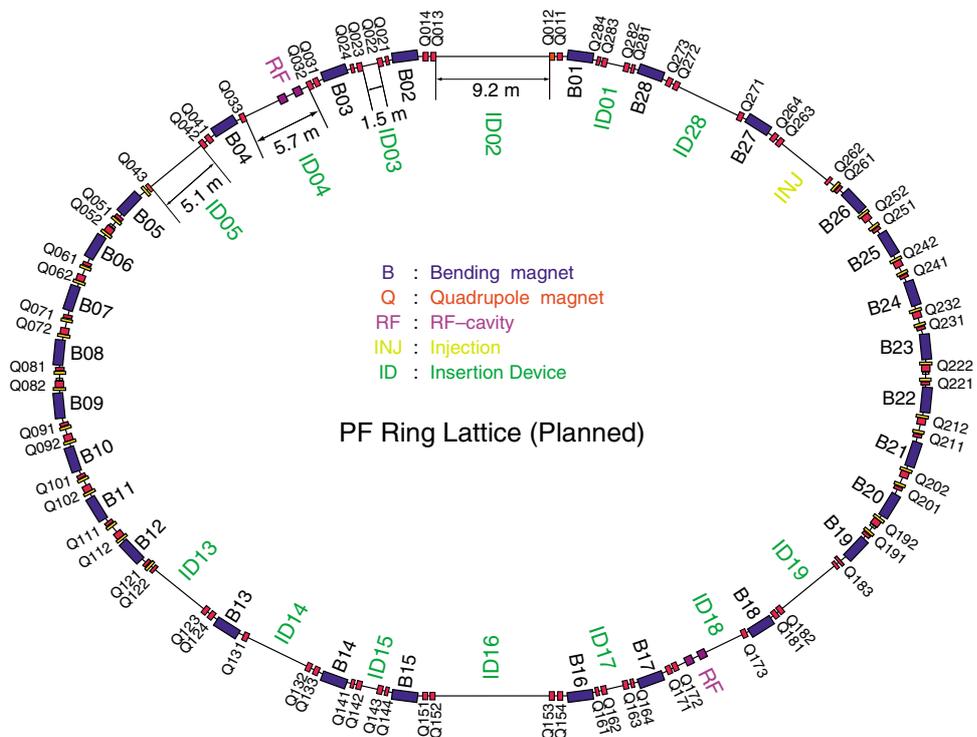


Figure 1. Lattice configuration of the PF ring after the improvement of the straight sections.  
( Refer to the color figure on p. 29. )

Straight Sections	Length (m)	Notes
B01-02	5.0 9.2	
B15-16	"	
B03-04	4.3 5.7	shared with RF cavity
B13-14	"	Vertical wiggler
B17-18	"	shared with RF cavity
B27-28	"	
B04-05	3.7 5.1	
B12-13	"	
B18-19	"	
B26-27	"	Injection
B02-03	0.0 1.5	
B14-15	"	
B16-17	"	
B28-01	"	

Table 1. Enhancement and extension of the straight sections in the PF ring.

タンスを保ちつつ、偏向電磁石の位置を固定して四極電磁石の強度を強め長さを減らすことにより光軸不変のまま、直線部の新設および既存直線部の拡張を行えるところにあります。Fig.1 に示したように、B04-05、B12-13、B18-19、B26-27 間の 3.7m 直線部が 5.1m に、B03-04、B13-14、B17-18、B27-28 間の 4.3m 直線部が 5.7m に、さらに B01-02、B15-16 間の 5.0m 直線部が 9.2m に拡張（伸長）されます。

また、特徴的なことは鉛直方向について 0.5m 以下の  $\beta_y$  を実現可能な 1.4m 直線部（短  $\beta_y$  直線部）が 4 本（B02-03、B14-15、B16-17 および B28-01 直線部）新設されることです。これらの 1.4m の直線部は、そこに短周期のアンジュレータを設置し、X 線領域のアンジュレータ光を PF2.5GeV リングにおいて利用可能にできるという点で、非常に重要です。

以上の結果として、現状で挿入光源に使用している（B04-05 を含めて）7 本の直線部に加えて、拡張された直線部において RF 空洞と同居することにより 2 本が挿入光源のために利用可能となり、さらに新設の 4 本の直線部と合わせて 13 本の直線部の利用が期待できることとなります。

### 3 . 短 $\beta_y$ 直線部における Short Gap Undulator

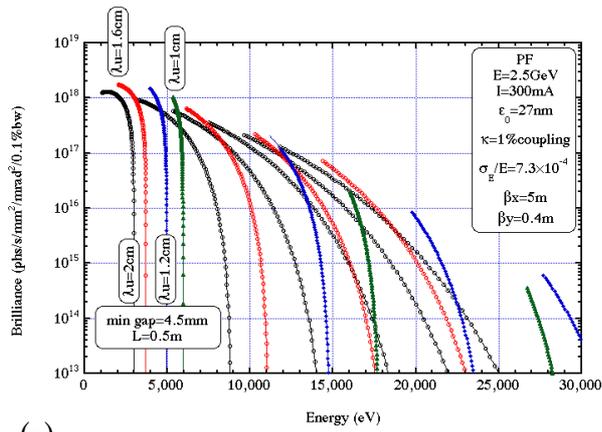
アンジュレータ放射のエネルギーはアンジュレータ磁場の周期長に逆比例して高くなるので、周期長を短くすれば数値的にはいくらかでも高いエネルギーを達成することは可能になります。しかし、無闇に短い周期長を採用しても十分な磁場強度が得られなければ、放射強度は非常に弱いものになってしまう。

います。そこで、アンジュレータの磁石列間ギャップを小さく設定（Short Gap）して必要な磁場強度を得るために、(1) ある直線部において電子ビームに小さなアパーチャを許容する鉛直方向の短いベータ関数（ $\beta_y$ ）を実現する加速器技術、および (2) 上述の短周期磁場の発生に要求される狭いギャップと電子ビームに必要なアパーチャを両立させるための真空封止型挿入光源技術が必要となります。

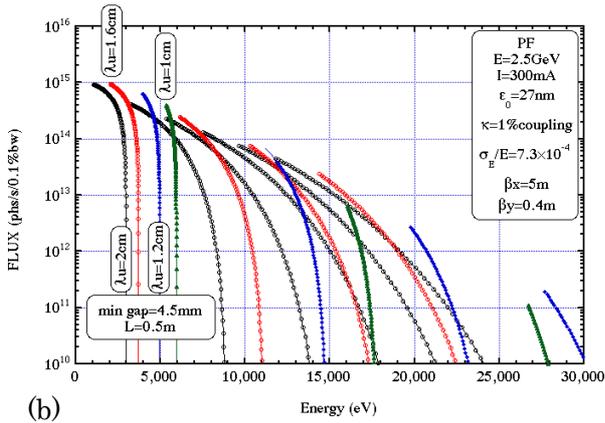
第 2 節で述べたように今回の直線部改造計画では、新たに設置する 4 本の直線部（B02-03、B14-15、B16-17 および B28-01）において上記の短  $\beta_y$  直線部（ $\beta_y=0.4m$ ）を実現できるように設計されています。現状ではこの値は、磁石列長を 0.5m とした場合、4.5mm の許容アパーチャを与えることとなります：改造前の PF リングで最小アパーチャを与える MPW#16（B15-16 直線部に設置）と同一の実効アパーチャを与えるように設定した（光源系、小林幸則氏）。

一方で、真空封止型挿入光源については、1989 年に建設し AR に設置した U#NE3 の開発で得た知識・技術を、冒頭に述べたように 2001 年末新たに AR に設置したテーパ型真空封止アンジュレータの開発・建設においてブラッシュアップしたところなので、現在検討中の真空封止型 Short gap undulator（SGU とここでは呼ぶことにします）の建設を行うことは十分に可能であると考えています。真空封止型挿入光源の最大の利点は、加速器・蓄積リングの運転状況に合わせて自由にギャップを変更できることに加え、挿入光源を構成する磁石を直接に加速器真空内に持ち込んでいるため、加速器が必要とするアパーチャに等しいギャップを設定することが可能であるということです：今回の例では許容アパーチャ 4.5mm に等しいギャップを設定できるということ。

それではこの SGU から得られるスペクトルの計算例を幾つかの周期長について紹介することにしましょう。この時の光源パラメータは：加速エネルギー  $E=2.5GeV$ 、蓄積電流  $I=300mA$ 、ナチュラルエミッタンス  $\epsilon_0=27nm$ 、エミッタンスカップリング  $\kappa=1\%$ 、 $\sigma_E/E=7.3 \times 10^{-4}$ 、 $\beta_x=5m$ 、および  $\beta_y=0.5m$  です。Fig. 2 にはこの条件で求めた SGU のスペクトルを周期長  $\lambda u=20$ 、16、12、および 10mm の場合について示しました：(a) 輝度 (phs/s/mm<sup>2</sup>/mrad<sup>2</sup>/0.1%bandwidth)、および (b) フラックス (phs/s/0.1%bandwidth)；ともに基本波および奇数次高調波。Fig. 2 から読みとれるように、SGU の最大の欠点は、周期長が短い



(a)



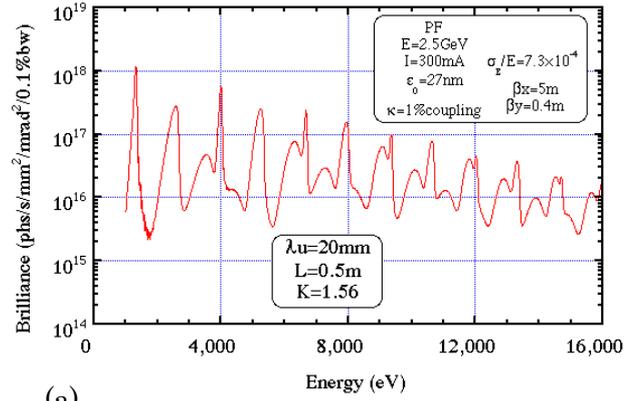
(b)

Figure 2.

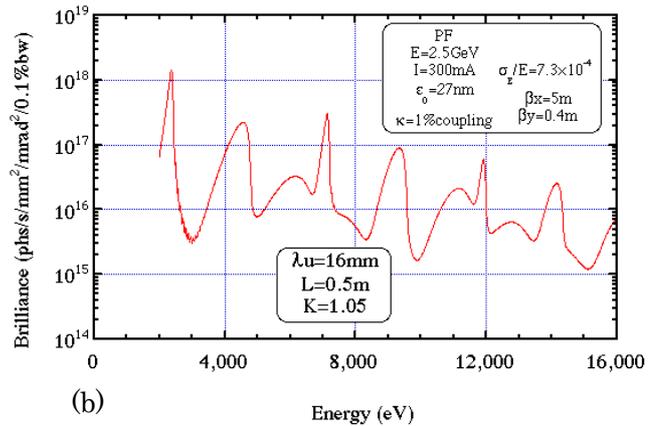
Spectra from the short gap undulators: (a) brilliance (phs/s/mm<sup>2</sup>/mrad<sup>2</sup>/0.1%bandwidth) and (b) flux (phs/s/0.1%bandwidth). Several cases with different period lengths, 20mm, 16mm, 12mm, and 10mm are shown. Parameters of the PF ring are: E=2.5GeV, I=300mA,  $\epsilon_0=27\text{nm}$ ,  $\kappa=1\%$ ,  $\sigma_x/E=7.3 \times 10^{-4}$ ,  $\beta_x=5\text{m}$ ,  $\beta_y=0.5\text{m}$ . The minimum gap of the undulator with the length of 0.5m is assumed to be 4.5mm.

ことからくる波長可変領域の狭さなのですが、それでも目的に応じて適切な周期長を選択すれば 1keV から 15keV (場合によって 20keV) 領域で十分に性能の高い光源としての役割を果たせるものと考えます。

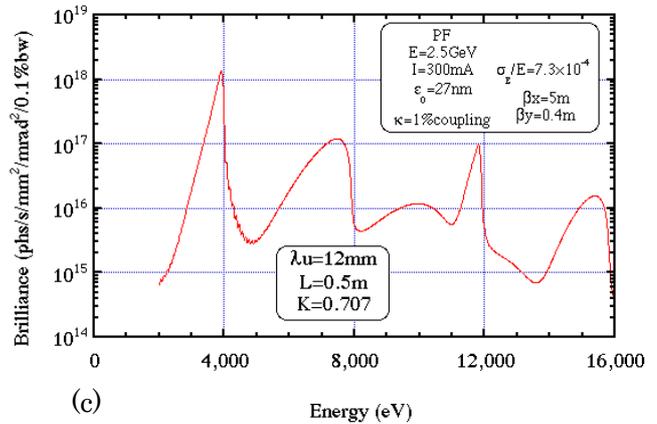
特に、蛋白質構造解析の光源として重要になる 10keV から 12keV 領域の放射光は、 $\lambda_u=20\text{mm}$  の場合 9 次光で、 $\lambda_u=16\text{mm}$  の場合 5 次光で、カバーされることがわかります。さらに、 $\lambda_u=12\text{mm}$  の 3 次光については最小ギャップを 4.0mm まで狭くした場合のスペクトル(マークの付いている部分より低エネルギー側のカーブ)を示しました。上述のように最小ギャップは現在の PF の MPW#16 と同じ実効アパーチャを与えるように決めている訳ですが、実を言うとこの値が最小値であるという確証はなく、より小さなギャップが実現できる可能性もあります。



(a)



(b)



(c)

Figure 3.

Brilliance spectra from the short gap undulators for the several cases with different period lengths: (a)  $\lambda_u=20\text{mm}$  ( $K=1.56$ ), (b)  $\lambda_u=16\text{mm}$  ( $K=1.05$ ), and (c)  $\lambda_u=12\text{mm}$  ( $K=0.707$ ). The same parameters are used for the PF ring as Fig.2.

もしも、今のところ仮に決めている最小ギャップ 4.5mm より狭いギャップを実現できるなら、より低次のアンジュレータ光によって必要なエネルギー領域をカバーできるので、今後のマシンスタディを通して、または SGU 設置後のマシンスタディを通して

て、最適の値を探索する必要があると思います。

Fig. 3 は上記の事情をより詳しく説明したものです。12keV の放射を、(a)  $\lambda_u=20\text{mm}$  の SGU の 9 次光 ( $K=1.56$ ) を用いて、(b)  $\lambda_u=16\text{mm}$  の 5 次光 ( $K=1.05$ ) を用いて、および (c)  $\lambda_u=12\text{mm}$  の 3 次光 ( $K=0.707$ ) を用いて各々得る場合のスペクトル全体を示しました(光源パラメータは Fig. 2 の場合と同一です)。波長可変性を重要視して比較的長周期長の SGU を採用するか、限られた波長範囲をなるべく低次高調波(または基本波)で実現するために短周期長を採用するかは、今後利用実験の目的と合わせて十分検討する必要があると思います。

我々は、2002 年度に上記の SGU 開発の R&D を開始する予定であります。新しい成果が得られた場合には、またこの欄をお借りして報告したいと思います。

### 引用文献

- [1] 山本 樹, 土屋公央, および塩屋達郎, 第 15 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム予稿集, 268 (2002).
- [2] 野村昌治, Photon Factory News 19 (3) 8 (2001).
- [3] 小林幸則, Photon Factory News 18 (2) 17 (2000).

### 著者紹介

山本 樹 Shigeru YAMAMOTO  
物質構造科学研究所 助教授  
〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1  
TEL : 0298-64-5663  
FAX : 0298-64-2801  
email : shigeru.yamamoto@kek.jp

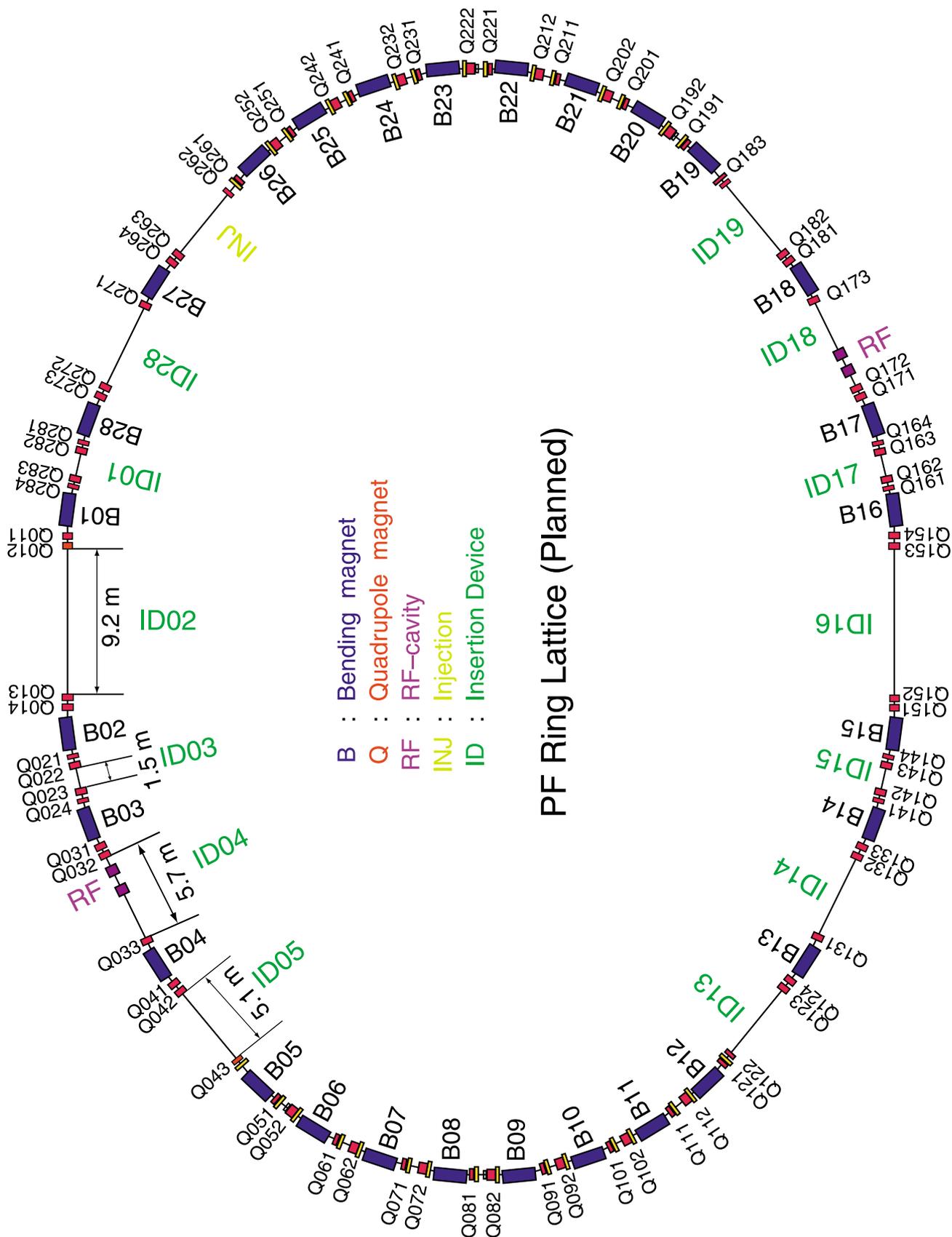
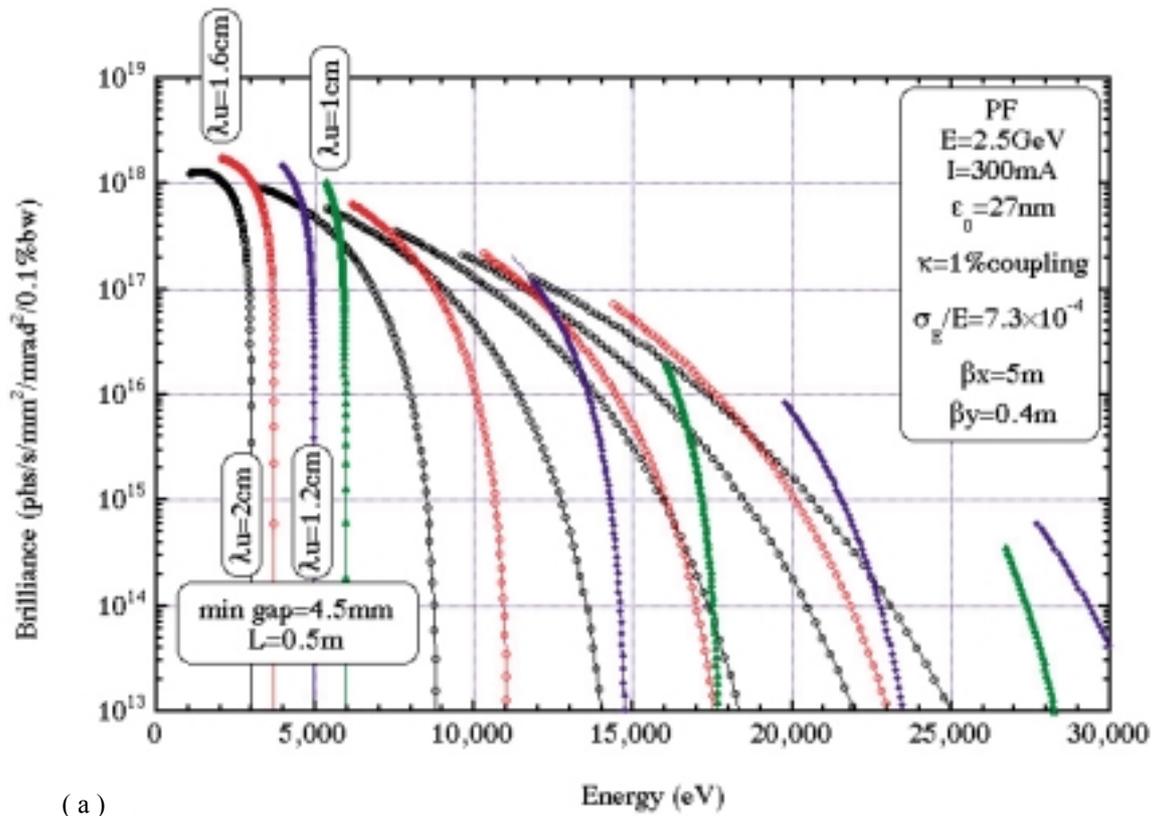
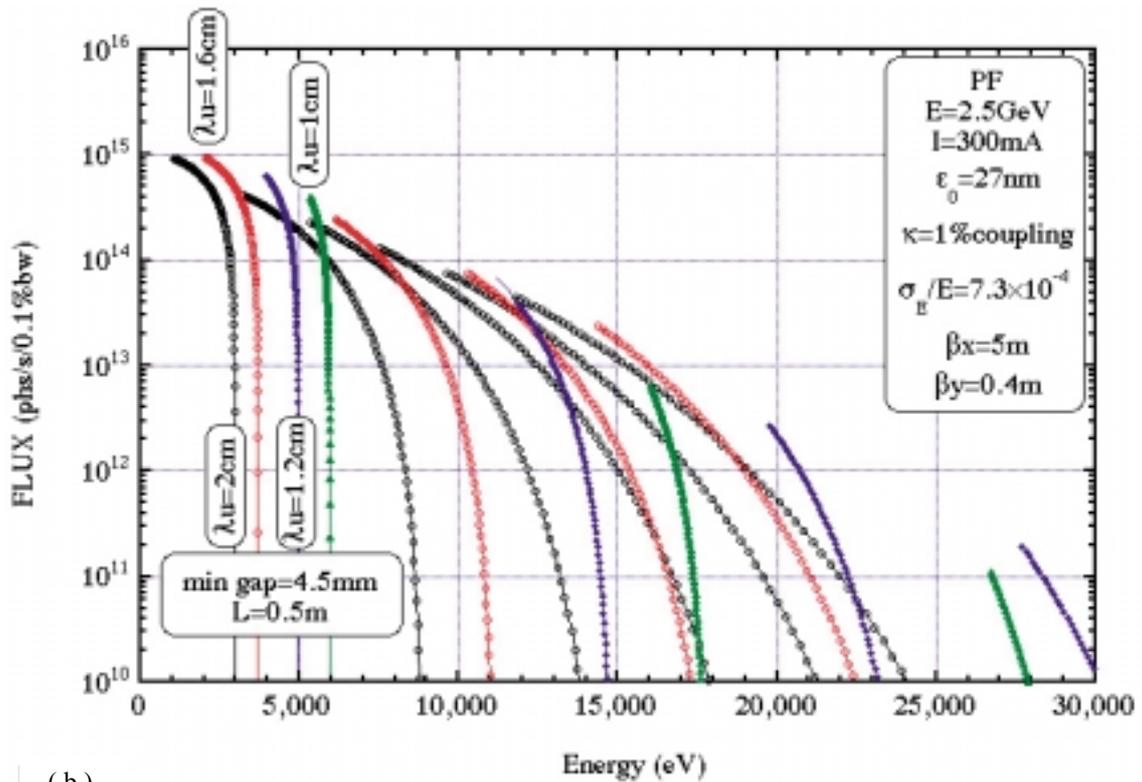


Figure 1. Lattice configuration of the PF ring after the improvement of the straight sections.



(a)



(b)

Figure 2. Spectra from the short gap undulators: (a) brilliance (phs/s/mm<sup>2</sup>/mrad<sup>2</sup>/0.1%bandwidth) and (b) flux (phs/s/0.1%bandwidth). Several cases with different period lengths, 20mm, 16mm, 12mm, and 10mm are shown. Parameters of the PF ring are: E=2.5GeV, I=300mA,  $\epsilon_0=27\text{nm}$ ,  $\kappa=1\%$ ,  $\sigma_E/E=7.3\times 10^{-4}$ ,  $\beta_x=5\text{m}$ ,  $\beta_y=0.5\text{m}$ . The minimum gap of the undulator with the length of 0.5m is assumed to be 4.5mm.

## 直線部増強計画の進捗状況と今後の予定

放射光源研究系 前澤秀樹

2.5 GeV リングの直線部増強計画は、90年代後半に行われた高輝度化改造時に手を付けなかった部分を対象とするもので、収束用電磁石を偏向電磁石側に寄せて挿入光源に使える直線部の自由長を伸ばすとともに、新たに短いながらも短周期ショートギャップのミニポールアンジュレーターを設置できる直線部を増やすことを企図した計画である。従って計画の実現に最小限必要となるのは、磁場勾配を高めた必要数の収束電磁石、新たな磁石配置に適応した偏向部用真空 B ダクトおよびその前後の Q ダクトの新製と、同じく新たな磁石配置に適合したビームラインフロントエンド部の改造である。ここで短周期ショートギャップのミニポールアンジュレーターとは、2.5 GeV リングでも高次光で X 線を出すことの出来るものである。

フロントエンド部の先行改造が必要とされるのは、リング本体の改造に際して現場での物理的干渉を避けるためであり、現在既に高輝度化改造時と同様の手順に従って、通常の運転停止期間を利用して改造が進められている。設計の基本方針は、本体改造後の物理的境界条件に沿うとともに、既存の実験ホール側ブランチビームラインの配置に極力影響を及ぼさない、というものである。今回改造が必要となるビームラインは BL-1, 2, 3, 4, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 27, 28 の計 12 本で、この他に構造生物用に新たに多極ウイグラーが設置される BL-5 の改造が並行して進められる。このうち BL-1, 2, 3, 4, 5, 13, 15 が 2003 年 4 月時点で改造を完了し、2003 年 9 月時点にはさらに BL-18, 27, 28 の改造が完了する。残り 3 本の内、BL-14 は実験ホール側の改造に同期して 2004 年夏に BL-16 とともに改造される。問題は BL-17 であり、設計に入るためには、既存のブランチライン配置を当面そのまま継続するのか、あるいは構造生物用ミニポールアンジュレーター 1 号機を備えたビームラインに一気に改造するのか、PF 全体での合意の形成、予算化などが早急に必要である。

この計画では、上記したように電磁石、真空ダクト、フロントエンド部改造の全体が一つのパッケージになっており、どれ一つを欠いても計画は成立しない。しかしながらこの計画は、そのイメージの明快さと相俟って既にかかなりの細部にまでわたって煮詰められており、予算さえ付けば後は着々と実行して行くだけの状態にある。計画の完成のためには最終段階で最短でも半年の運転停止期間を必要とし、また電磁石や真空ダクトの新規製造には国際入札手続を含めて 1 年強の期間が必要であろう。従って最小限必要な予算の最後の部分が執行可能となった時点から最短で 1 年半後に計画が完了することになる。ユーザーコミュニティー、特に大学院生による実験を計画に組み入れている研究室のことを考えれば、施設は計画の終了時点、特に半年に亘る運転停止期間をいつに設定するのかを出来る限り早期に明示しなければならないのであるが、現在の社会経済

状況や法人化への過度期にあたり、なかなか思うに任せないのが現状である。

## 直線部増強とビームライン整備

放射光科学第一研究系 野村 昌治

### 直線部増強のための運転停止

既に本誌各号の現状欄や毎年の PF シンポジウムで報告してきたように PF としては 2.5 GeV リングの直線部増強作業を進めてきている。また文献 [1] に全容、進捗状況の紹介がある。この間、関連する基幹チャンネルの改造、電磁石の製造、真空ダクトの製作、基幹チャンネル改造へのビームライン側の対応作業等を進めてきている。当初は 2004 年度に運転を停止してリングの改造を行う計画であったが、残念ながら予算の制約から行うことが出来なかった。幸い 2004 年度には PF の内部努力と機構からの支援を受けたことで、改造に必要な真空ダクト等の製造を行う予算を確保する見通しが付いた。このため、**2005 年 3 月から 9 月の間にリングの改造作業を行う**。このため、2005 年度は今年と比較して 4 月から 6 月の**実質約 2 ヶ月のビームタイム（実質約 2.5 ヶ月の運転）が例年より少なくなる見込みである**。改造作業完了後は 1 ヶ月程度の立ち上げ、焼き出し作業の後、利用実験を再開する計画である。

2004 年度については PF、PF-AR ともほぼ例年並みの運転を予定している。また、PF-AR については 2005 年度前半も運転することを計画している。より詳細な日程が決まり次第、web や本誌で案内する。

### 増強した直線部のビームライン整備

上記の様に 2005 年度にリングの改造は完了し、予算とマンパワーさえ確保出来れば挿入光源ビームラインを整備することが可能になる。また光源系スタッフは改造を終えて、将来の光源についてアイデアを練り、開発研究を進める時間的、予算的余裕が多少なりとも出来てくる。

中長直線部にどのようなビームラインを整備するかについては 2003 年 8 月のユーザーミーティングで報告した案 [2] を基に検討を進めてきた。要約すると、BL-2, 13, 16, 19, 28 の 5 本の直線部の挿入光源を更新して真空紫外から軟 X 線領域の研究に専用化したビームラインを整備する。また、BL-1, 3, 15, 17 の 4 本の短直線部にはミニポールアンジュレーターを光源とする軟 X 線から X 線領域の研究用のビームラインを整備する。

中長直線部の整備案（真空紫外から軟 X 線領域の研究に専用化したビームライン）を表 1 に示すが、これは各種の制約条件がある中、2001 年 5 月に開催された研究会「アンジュレータ放射光による先端研究の展開」[3] をはじめとする PF 研究会等でのユーザーの意見を反映したものである。エネルギー域としては 10 eV から 1500 eV に対応する。BL-19 を除き原則として各挿入光源当たり 2 ブランチラインを設置し、少なくとも一方のブランチには常設の実験装置を置く。これにより実験装置入れ替えに伴うロスタイムを減らすことが可能となり、利用実験者層を拡大出来るものと期待している。BL-19 が一ブランチであるの

表1 中長直線部に建設するビームライン案

BL	用途	エネルギー域 (eV)
U02	表面化学反応、プロセスの光電子分光	100 ~ 1200
	SX 原子分子、発光分光、SX イメージング	
U16	ナノ磁性 PEEM、スピン分解光電子	200 ~ 1500
	表面磁性ダイナミクス、MCD・NCD	
U13	機能性物質の超高分解能光電子分光	10 ~ 600
	原子分子	
U19	表面界面二次元光電子、レーザー励起時間分解	30 ~ 1000
U28	有機薄膜・複雑系の ARPES	30 ~ 1000
	量子ナノ構造の光電子、バルク敏感光電子	

は空間的制約のためである。BL-28 のビームライン光学系については先行して既に改造に着手している [4]。この光学系は更新後のアンジュレーターに対応出来るものとなっている。これらのビームライン整備に伴い既設の BL-2A, 13A, 13B, 16A は移設等が必要になる。

短直線部については X 線回折実験関係のビームラインと構造生物関係のビームラインを予定している。X 線回折用ビームラインは既設 BL-16A の発展系と位置づけている。また構造生物関係については既設 BL-18B の発展系と位置づけ、BL-17 とのビームライン交換を予定している。BL-13 関係については NE1B のアクティビティを BL-16 へ移した後の NE1 や既設 NW2 等で BL-13A, B のアクティビティを継続、発展させることを予定している。それ以外のミニポールアンジュレーター利用としては、分析/分光実験、位相利用実験、小角散乱実験、反射率測定等が候補に上がっている。他によりミニポールアンジュレーターの特徴を生かした優れた研究提案があれば早急にご提案頂きたい。

読者の中には既に気付かれた方もおられると思うが、BL-1, 3, 15, 17 には既設のビームラインがあり、これらの中にはミニポールアンジュレーターを光源とするビームラインと空間的に干渉するものが生じる。これらのビームラインについてはアクティビティと今後の展開を見ながら偏向電磁石ビームライン等へ移設/統廃合を検討している。これまでビームラインのカテゴリー分け作業を進めてきたが、今後も各ビームラインのアクティビティを見ながら、限られた資源から最大限の研究成果が得られるように最適化を図ることが求められている。

### ビームライン整備の実現に向けて

上記のビームライン整備を PF の経常経費で進めることは非現実的である。従来も極紫外・軟 X 線高輝度光源計画との干渉を避けるため「構造生物学研究設備増強」としてリングの改造とミニポールアンジュレーター利用に重点を置いた概算要求を続けていたが、実現しなかった。現時点では 3 カ年程度の計画として挿入光源、ビームライン、実験装置整備に重点を置いた概算要求を進める予定である。

金額的にも大きくなり、概算要求書の作成と平行して、デザインレポートの充実および事前評価作業を進める必要がある。ユーザーの皆様の御協力を御願います。

また、リングの改造が完了することによって、各種外部資金を導入してビームラインの整備をすることが可能になる。構造生物の振興調整費によって BL-5 を建設でき、腰原先生の ERATO プロジェクトによって NW14 の建設が進むように、外部資金の導入は直線部増強を生かしたビームライン整備、研究の強力な推進力となる。競争的資金を「共同利用のため」で獲得することは不可能であり、獲得のためには最終的な研究目標が重要であることは自明である。また外部資金獲得の際には計画の間に整合性を保つことが緊要である。共同利用研究所の基盤であるユーザーコミュニティと施設が協力して申請に当たることが求められる。是非「我こそは」と思う方々からのご提案をお願いしたい。

### 参考文献

- [1] 前澤秀樹, Photon Factory News, 21 (1) 7 (2003), 野村昌治, ibid 19 (3) 8 (2001), 小林幸則, ibid 18 (2) 17 (2000).
- [2] 松下正, Photon Factory News, 21 (3) 5 (2003).
- [3] 柳下明, 柿崎明人, KEK Proceedings 2001-21 (2001).
- [4] 小野寛太, Photon Factory News, 21 (2) 8 (2003).

## PF リング直線部増強計画の進捗状況

放射光源研究系 本田 融

PFの2.5 GeV リングは2005年2月末まで運転を続けた後、約半年間の運転停止期間をもらって直線部増強の改造に入ります。この改造計画の目的は、既存直線部の延長と、BL-1, BL-3, BL-15, BL-17の光源部に短直線部を新設することです。図1に示すように改造範囲はリング全周の半分強にわたります。この範囲にある四極電磁石はすべて更新され、それに伴って偏向電磁石用を含めた真空ダクトもすべて更新されます。四極電磁石はボア径が小さく高い磁場勾配を発生する薄型のものに替わり、その設置場所を偏向電磁石にできるだけ寄せることによって挿入光源用のスペースが新たに生み出されます。外径の大きい新四極電磁石との干渉を避け、また光取り出し角度の変更にも対応するために該当部分の基幹チャンネルはすべて改造が必要となります。その他に入射用セプタム電磁石の増強も必要となります。

基幹チャンネルは全部で13本の改造が必要ですが、2002年度以降通常の運転停止期間を利用して順次先行改造を進めており、2004年の夏季停止期間中に改造作業を

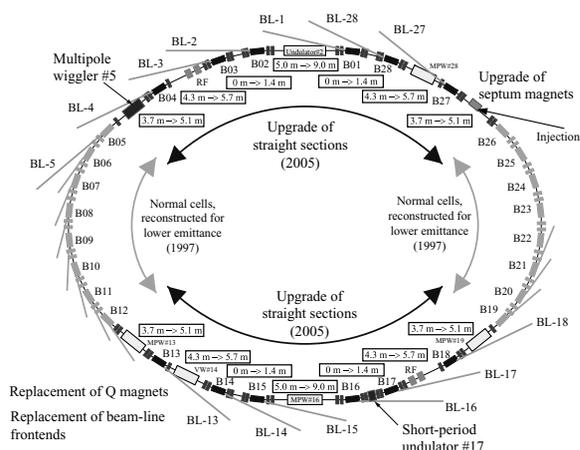


図1 PFリング直線部改造計画の概要



図2 セプタム電磁石更新作業



図3 偏向電磁石部真空ダクトの試作、組立て

行ったBL-14, BL-16をあわせると、すでに11本のラインで改造を終えています。BL-14については壁外のビームライン移設もこの夏に同時に完了しました。

この夏季停止期間中には2台のセプタム電磁石をより強い磁場を出せるものに入れ替えました。9月の立ち上げより新しいセプタム電磁石を用いて入射が行われています。キッカー電磁石を含めた入射用パルスマグネットの動作は良好で、入射タイミング系の調整によるLINACのエネルギー変動の改善やリングのバンチ選択システムの改良と相俟って入射レートが以前よりも高くなっています。

2003年度には改造に必要な四極電磁石46台の製造を行いました。本年度は納入された四極電磁石の磁場測定、調整を行うとともに、新しい四極電磁石用電源の製作を進めています。昨年度にはまた偏向電磁石部の真空ダクトを試作し、予備の偏向電磁石と本番用の新四極電磁石を用いて組み立てテストを行いました。試作結果を踏まえて今年度はじめには改造に必要な真空ダクト一式の入札を行い、改造に間に合わせるべく製造が進められています。改造で新設される直線部は有効長が約1mの短い直線部ですが、短直線部用挿入光源の第一号機としてBL-17に真空封止の短周期アンジュレータを設置します。今年度はこの短周期アンジュレータ用の磁石列の製作と磁場調整を行っています。

来年秋の立ち上げ日程を確定するために、リング改造作業工程の具体的なつめを急いでいるところです。日程の決定には入射器を共有する他の電子加速器の立ち上げ予定ともかかわって来ますが、次号のPFニュースでは確実な運転再開予定をお知らせできると思います。

## PF リング直線部増強計画の改造日程

放射光源研究系 本田 融

PF 2.5 GeV リングの直線部増強のためのリング改造本番がいよいよ迫ってきました。前号のPFニュースでお伝えしたとおり、2月28日朝9時をもってユーザー運転を終えて約6か月間で改造作業を行います。再立ち上げ開始は9月20日、そしてユーザー運転再開は10月12日が予定されています。

PF リングの四極電磁石や偏向電磁石はすべて上下に2分割できるように製作されています。運転停止後すぐにBL-13からBL-18までと、BL-27からBL-4の範囲にある電磁石をすべて分割してビームダクトを撤去することから改造作業が始まります。今回の改造では偏向電磁石と既存の挿入光源は一切その位置を変更しませんが、リングトンネル北側にある搬入口を使って四極電磁石の運搬を能率よく行うためにMPW#28は一時的にリングから切り離して退避させることになっています。

真空ダクトの撤去が終了したら、次に該当部分の四極電磁石を架台ごと撤去します。今回撤去する四極電磁石はほとんどが1982年にPFリングが初めて放射光を発生したときからずっと使い続けてきたものです。撤去される四極電磁石のボア径が110mmであるのに対して、新しい四極電磁石のボア径は70mmと大幅に小さくなります。ちなみに1997年の高輝度化改造時に設置したノーマルセル部の四極電磁石のボア径は80mmです。ボア径を小さくすることで今までよりも大幅に全長の短い電磁石でより強い収束力が出るように設計されています。四極電磁石の撤去後、リングトンネルの床面にベースプレートを設置し直し、その上に新しい四極電磁石を固定していきます。直線部には原則として四極電磁石がダブルレットで配置されています。2台の四極電磁石を同一の架台上に載せてアライメントを済ませた状態でリング内に運び込んで設置していきます。

電磁石をすべて設置しリング全体のアライメントを行った後、またすべての電磁石を上下に分割した状態でビーム

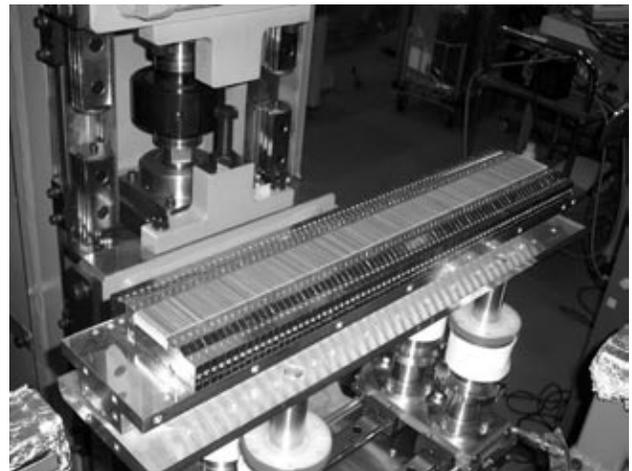


図2 周期長12mmの短周期アンジュレータの下側磁石列

ダクトの設置が行われます。長尺のビームダクトの運び込みは6月上旬には完了し、6月中にはリング全体の真空がつながることを目標にして工程を組んでいます。

今回の改造では四極電磁石電源についても1982年の営業開始以来使い続けてきたものをすべて更新することになりました。全部で15台の電源が電源棟に新たに設置されます。7月から8月にかけてはリング内の作業に加えて、電磁石電源の立ち上げ調整や電磁石制御系の更新、通電テストが予定されています。

またBL-17の光源としてあらたにできる短直線部に短周期アンジュレータの第一号機が設置されます。現在周期長12mmと16mmの2種類の磁石列について設計、製作と最小4.5mmのギャップに対応した磁場測定、調整方法の確立を目指した試験を行っています。BL-17にはこのうち16mmの磁石列を用いたアンジュレータが設置されることになっています。

9月20日の立ち上げ開始後約3週の調整、真空焼き出し運転を予定しています。順調に立ち上がればこの期間に100Ahから200Ahの積分電流値を稼ぐことができ、結果として10月12日のユーザー運転開始時はビーム寿命が100Aminから200Amin程度に回復していると推定されます。1997年の高輝度化後は約半年の運転期間で500Amin程度すなわち、400mAで1200min(20h)まで寿命が延びています。今回の改造は8年前の改造よりも多くのダクトが更新され、またボア径の大幅な減少によってビームダクトに細い部分が増えるので寿命回復には不利な要素もありますが、高周波加速の変調によって寿命を延ばす方式も確立されているので、高輝度化改造後と同程度の寿命回復ができると期待しています。

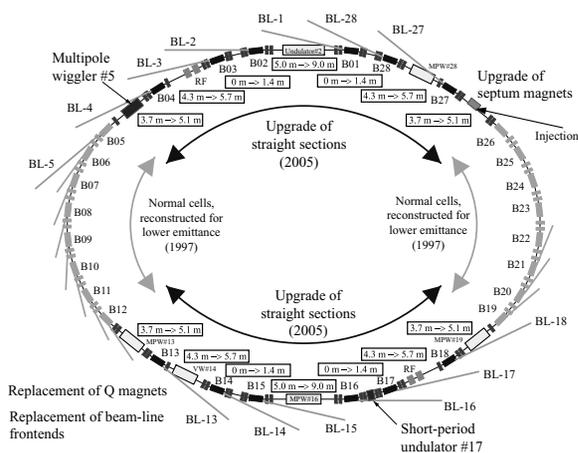


図1 PF リング直線部増強計画の改造範囲

### 第3節 挿入光源増強計画の概要

PF 2.5GeV リングには総計 10 カ所の直線部があり、この内 1 カ所は入射に利用され、2 カ所は RF キャビティを設置してあり、残りの 7 本(BL-2, 5, 13, 14, 16, 19, 28)の直線部には挿入光源が設置されている。これらの直線部の 2004 年度当初の利用状況を表 3.1 に示す。PF の挿入光源、挿入光源利用ビームラインには他の施設では余り見られないいくつかの特徴がある。

まず、PF では世界に先駆けて挿入光源の整備を進めてきた。このため、2.5GeV リングでは BL-5 以外の多くの挿入光源は挿入光源技術が開発途上にあった 1980 年代に設置されている。この 20 年程の間の挿入光源技術の進展はめざましく、最新の設計と比較すると見劣りがする部分もあることは否めない。

二番目に、建設当時は挿入光源を利用出来るビームラインが数少なかったこともあって、特定の研究目的に限定せず、エネルギー域で役割分担する汎用的な性格のビームラインが整備された。

三番目に、PF のいくつかのビームライン(BL-13, 16, 旧 28)ではアンジュレーター光を利用するビー

表 3.1 2004 年度当初の挿入光源と利用状況

ビームライン	有効直線部長	挿入光源 $\lambda_u \times N$	主たる用途 (エネルギー域)	挿入光源設置年
BL-2	5 m	planar undulator 6cm $\times$ 60	軟 X 線分光 (A: 1740 ~ 5000eV) (C: 250 ~ 1400eV)	1983
BL-5	3.7 m	MPW 12cm $\times$ 21	構造生物	2003
BL-13	3.7 m	planar undulator/MPW 18cm $\times$ 13	レーザー加熱高圧 X 線回折 表面敏感 XAFS (4 ~ 30keV) 軟 X 線光電子分光、XAFS (70 ~ 1000eV)	1988
BL-14	4.3 m	vertical wiggler 5 T	結晶構造解析 精密 X 線光学 医学応用、高温高圧 X 線回折 (5.1 ~ 100keV)	1982/1989
BL-16	5 m	planar undulator/MPW 12cm $\times$ 26	X 線回折、汎用 (4 ~ 25keV) 軟 X 線分光 (40 ~ 550eV)	1987
BL-19	3.7 m	revolver undulator 5cm $\times$ 46 7.2cm $\times$ 32 10cm $\times$ 23 16.4cm $\times$ 14	スピン分解光電子分光 軟 X 線発光分光 (10 ~ 1200eV)	1988
BL-28	4.3 m	elliptical undulator/MPW 16cm $\times$ 12	真空紫外・軟 X 線・X 線域での円偏光利用実験 (30 ~ 250eV、2 ~ 10keV)	1989

ムラインと同じ光源を利用しながらマルチポールウィグラー(MPW)光を利用するビームラインが併設されてきた。これは一方が立ち上げを行っている間、他方で実験を行えるという利点もある。しかし、X線を利用する場合、実験ハッチが必要となり、特に数少ないMPWを多くの利用研究で利用出来ることを目論んだため、比較的大きな実験ハッチを建設することとなった。またMPW光を利用する多くの場合、放射線遮蔽のためにビームラインハッチの建設が必要となり、対になるアンジュレーター光を利用するビームラインの設置、実験スペースに制約をもたらした。

PF-ARは1999～2000年度にかけて行われた高度化によりビームの安定性が大幅に改善され、スケジュール通りの運転も確立し、物質科学の研究用途にも利用することが可能となってきた。これに伴いNW2(時分割X線回折・XAFS)、NW12(構造生物)ビームラインが整備され、東工大腰原教授のERATOプロジェクトでNW14(時分割X線回折)ビームラインも2005年夏に設置されることとなってきた。また、PFリングの直線部増強に伴い、新たに四力所の真空封止型アンジュレーターを設置しうる短直線部が生み出され、アンジュレーター/MPWでタイムシェアして利用しているX線のアクティビティを移設・発展させることが可能となってきた。

このため、最近振興調整費で建設されたBL-5、世界で唯一の鉛直型ウィグラーを光源とし、その偏光特性を生かした利用研究のなされているBL-14以外の**5本の中長直線部をアンジュレーター利用専用として挿入光源、ビームライン、実験装置を整備することが挿入光源ビームライン増強の第一の目的**である。これら5本のビームライン整備に当たっては、挿入光源を設置できる直線部長が長くなるため、従来より長い挿入光源を設置したり複数の挿入光源を設置することが可能となる、アンジュレーター光利用専用とすることで過大な熱負荷を避け、空間的制約の厳しいBL-19以外ではタイムシェアして利用可能な二つのブランチラインを整備し、二ブランチの内一本には、専用実験装置を設置する等研究目的に依拠した実験ステーションの整備をすることで、装置入替に伴うロスタイムを縮減し、物質科学研究者にも利用し易くする、他のブランチは必要に応じて、装置を入れ替えることで多様な研究の可能性を確保する、二つのブランチでタイムシェアして利用することで、ベーキング等によるロスタイムを可能な限り短縮し、ビームの利用効率を上げることが可能となると期待される。

次に、直線部増強によって新たに生み出される**四力所の短直線部に真空封止型のアンジュレーターを設置して、軟X線からX線領域の研究に供することが第二の目的**である。真空封止型のアンジュレーターのデザインに依って約1～20keV程度のエネルギー域をカバーすることが可能となる。従来のMPWや高エネルギー光源に設置されたアンジュレーターを光源とするビームラインでは熱負荷対策のために、水冷グラファイトアブソーバーを設置し、このため10keV付近より低エネルギー側では強度の減少が避けられなかった。2.5～3GeVで運転されるPFに設置されたミニポールアンジュレーターでは過大な熱負荷から解放され、研究対象の多いこのエネルギー域では実効的に最も明るい光源となりうる。2000年末に運転を開始したSLS(Swiss Light Source, 2.4 GeV)をはじめ、建設中のDIAMOND(3GeV)、Soleil(2.75GeV)、Australian Synchrotron(3GeV)等最近設計された多くの放射光施設では中程度のエネルギーの光源から真空封止型のアンジュレーターを用いて発生したX線を利用することが常識とな

ってきている。直線部増強後の PF リングの直線部を表 3.2 に示す。この内、B26 - B27 は入射に利用され、B03 - B04 および B18 - B19 は RF キャビティが設置されていて直ちに挿入光源を設置することは困難である。

これら二つの目的を実現するに当たっては、以下に示す既存のステーションで行われている研究アクティビティの移転等が余儀なくされる。

BL-1A、1B、1C

BL-2A

BL-3A、3B、3C1、3C2、3C3

BL-13A、13B1、13B2

BL-15A、15B1、15B2、15C

BL-16A1、16A2

BL-17A、17B、17C

この内、BL-17 へのミニポールアンジュレーターを光源とするビームライン建設に伴い、BL-17A、17C については BL-18B へ移転、統合し、17B は閉鎖する。また、BL-16A1、16A2 についてはミニポールアンジュレーターを光源とする BL へアクティビティを移設し、BL-16 をアンジュレーター専用化する。

限られたリソースの中で、高性能の挿入光源ビームラインを整備し、既存の偏向電磁石を利用する研究の全てを継続することは容易ではないが、アクティビティの高いものについては、移転を余儀なくされる場合も研究の継続、発展を出来るよう複雑な多体問題を解き、最適解を見出していくことが必要である。2001～2002 年に掛けて行われた外部評価やビームラインのカテゴリー分け、各ビームラインの利用状況、研究成果の出版状況等はこれらを判断するための重要な資料となる。

第 4 節では中長直線部を、第 5 節では短直線部を利用する研究提案を掲載する。また、これらの提案から利用エネルギー域、光子束等を抜粋したものを表 3.3 に記す。

表 3.2 増強後の直線部

直線部	長さ	
B01 - B02 B15 - B16	5.0	9.0
B03 - B04 B13 - B14 B17 - B18 B27 - B28	4.3	5.7
B04 - B05 B12 - B13 B18 - B19 B26 - B27	3.7	5.1
B02 - B03 B14 - B15 B16 - B17 B28 - B01	0.0	1.4

表 3.3 ビームライン・研究提案一覧

題名	エネルギー	偏光特性	光子束	エネルギー分解能 E/ΔE	ビームサイズ	その他
レーザー励起時間分解ビームラインの提案 In-situ放射光電子分光を用いた遷移金属酸化物ヘテロ界面の電子状態研究	50 - 1500eV 300 - 2000eV	可変偏光	$10^{13} - 10^{15}$ ph/s /0.01%b.w. 高flux	>10000	<100 $\mu\text{m}^2$	
時間分解X線磁気円二色性による表面磁性ダイナミクスの研究	200 - 1000eV	円偏光(10Hz)	$10^{13}$ ph(エネルギー分散モード) $10^{11}$ ph/s(集光モード)	1000	1 × 0.1(エネルギー分散モード) 1 × 1 $\mu\text{m}^2$ (集光モード)	tapered undulatorで 50eVバンド幅の光(エネルギー分散モード)
顕微XAFS法を用いた有機機能性材料の評価	70 - 1000eV	直線偏光	$10^9$ ph/s/0.01%BW	3000	50nm	
時間分解内殻電子分光による表面ダイナミクスの研究	100 - 1200eV	直線偏光	$10^{13}$ ph/s	1000	0.1 × 0.1	tapered undulator エネルギー分散方向の 回転
生体軟X線イメージング	100 - 1000eV	直線偏光	> $10^{12}$ ph/s/ $\text{mm}^2$	>5000		ビーム位置の安定性
複雑物質発光分光	30(90) - 1200(1000) eV	可変偏光(Fig8)		>10000	0.1 × 0.01	エネルギー軸の安定性
多電子励起分子の探索とその量子ダイナミクスの解明	10 - 40eV(NIM) 30 - 100 eV	直線偏光	$10^{13}$ ph/s $10^{12}$ ph/s	10000	0.5 × 0.1	
原子分子の多重電離過程 超低エネルギー電子-分子衝突実験						
機能性物質の超高分解能光電子分光	10 - 40eV	直線偏光		$\Delta E = 2\text{meV}$		角度分解、試料温度3K まで
強相関物質の角度分解光電子分光	30 - 60eV	直線偏光				広角度で同時に光電子 を取り込める高分解能 角度分解光電子分光装 安定で、高次光が少ない こと。C-K端付近の測 定可能なこと。角度分解 光電子。有機系試料の 取扱。
有機薄膜の高分解能角度分解光電子分光	40 - 850eV	直線偏光	$10^{10} - 10^{11}$ ph/s	3000 - 30000	<0.1mm	
軟X線内殻吸収と共鳴磁気散乱の磁気円・線二色性及び自然円二色性の研究	400 - 1500eV	交流スイッチング 可変偏光ア ンジュレーター				10Hzで偏光可変
高速可変偏光アンジュレーター(BL-16)放射光を利用した自然円二色性の研究	100 - 2000eV	交流スイッチング 可変偏光ア ンジュレーター				
気秩序を持たない物質の温度可変磁気円二色性	250 - 1250eV	スイッチング可 変偏光アンジュ レーター		10000		
利用計画提案書(BL16 スピン分解光電子分光I)	200 - 1000eV	スイッチング可 変偏光アンジュ レーター	$10^{15} - 10^{16}$ ph/s/0.1%BW			
構造生物研究用mPU-BL	6.5~7.8keV 11~13keV		$10^{10}$ ph/s	$10^4$ 台	0.02 mm × 0.02 mm	
構造物性研究用mPU-BL	3.5~10keV		$10^{13}$ ph/s	$\Delta E \sim 1\text{eV}$	1 × 1	
X線反射率利用研究用mPU-BL	4~10keV				0.05 × 0.05 ~ 0.1 × 0.1 0.01 × 0.01( $\mu\text{-XR}$ 実験時)	0.05mrad以下の平行ビーム
軟X線分光分析研究用mPU-BL	結晶分光) 2~8keV 回折格子) 1~ 2keV		結晶分光) $10^{10}$ ph/s (2~3keV) 高分解能結晶分光) $10^7$ ph/s 回折格子) $10^{10}$ ph/s	結晶分光 5000 高分解能結晶分光 $10^9$ 回折格子) $\Delta E < 0.5\text{eV}$	結晶分光) <10 $\mu\text{m}^2$ 回折格子) 0.1 × 1	
X線位相光学研究用mPU-BL	3~8keV		$2 \times 10^{10}$ ph/s	5000	6(H) × 2(V)	平行性の高いビーム



## 第4節 ビームライン整備案Ⅰ 中長直線部利用提案

### 4.1 概要

前節に記したように、直線部増強によって利用可能な直線部が5m級以上となった中長直線部五カ所に最新の技術を投入して、挿入光源、ビームライン、実験装置を整備しようとするものである。利用可能となる5カ所の直線部の直線部長と当初案としての用途を次ページに示す。この案は2001年5月に開催された「アンジュレーター放射光による先端研究の展開」[1]、その後に関連するコミュニティでまとめられた「極紫外・軟X線放射光源計画デザインレポート」を参考に、2003年度末にPFと東京大学物性研究所のメンバーから構成されるタスクフォースで検討したものである。

関連するユーザスグループに対して提案書を依頼し、以下の提案を頂き、行頭に示した節に記した。掲載は原稿受理順である。参考のため、依頼文と依頼時に添付したアンジュレータースペクトル計算を掲載する。

- 4.2 レーザー励起時間分解ビームラインの提案
- 4.3 In-situ 放射光電子分光を用いた遷移金属酸化物ヘテロ界面の電子状態研究
- 4.4 時間分解 X 線磁気円二色性による表面磁性ダイナミクスの研究
- 4.5 顕微 X A F S 法を用いた有機機能性材料の評価
- 4.6 時間分解内殻電子分光による表面ダイナミクスの研究
- 4.7 複雑物質発光分光
- 4.8 生体軟 X 線イメージング
- 4.9 多電子励起分子の探索とその量子ダイナミクスの解明
- 4.10 原子分子の多重電離過程
- 4.11 超低エネルギー電子 - 分子衝突実験
- 4.12 機能性物質の超高分解能光電子分光
- 4.13 強相関物質の角度分解光電子分光
- 4.14 有機薄膜の高分解能角度分解光電子分光
- 4.15 高速可変偏光アンジュレーター(BL-16)放射光の利用研究提案：  
軟 X 線内殻吸収と共鳴磁気散乱の磁気円・線二色性及び自然円二色性の研究
- 4.16 高速可変偏光アンジュレーター(BL-16)放射光を利用した自然円二色性の研究
- 4.17 磁気秩序を持たない物質の温度可変磁気円二色性
- 4.18 利用計画提案書(BL16 スピン分解光電子分光 )

[1] 柳下明、柿崎明人編、「アンジュレーター放射光による先端研究の展開」KEK Proc. 2001-21 (2001).

[2] 極紫外・軟 X 線放射光源計画検討会議世話人会、加速器仕様策定 WG、ビームライン仕様策定 WG、利用計画 WG 編、「極紫外・軟 X 線放射光源計画デザインレポート」(2202)

表 4.1 中長直線部の利用案

## 極紫外・軟 X 線領域の挿入光源ビームライン整備案

### BL-02 高強度・高分解能軟 X 線ビームライン

*ID02(9.2m): undulator 100 ~ 1200eV*

A . 表面化学反応 / 材料プロセスのリアルタイム光電子分光(Scienta)  
表面化学 G / 固体分光 II-G

B . 軟 X 線原子分子分光 / 複雑物質発光分光 / 生体軟 X 線イメージング  
原子分子科学 G / 固体分光 II-G / 放射線生物 G

### BL-16 放射光磁性ビームライン

*ID16(9.2m): Helical undulator 200 ~ 1500eV 高速偏光 SW*

A . ナノ磁性体の光電子顕微分光(PEEM) / スピン分解光電子分光 I  
量子ナノ分光 G / 固体分光 I-G

B . 表面磁性ダイナミクス(Scienta) / MCD・NCD  
表面化学 G / 固体分光 II-G

### BL-13 高分解能 VUV ビームライン

*ID13(5.1m): undulator 10 ~ 600eV*

A . 機能性物質の超高分解能光電子分光 (Scienta)  
固体分光 I-G

B . 原子分子分光 / 角度分解光電子分光  
原子分子科学 G / 固体分光 I-G

### BL-19 物性研究ビームライン

*ID28(5.1m) Helical undulator 30 ~ 1000eV*

表面・界面二次元光電子分光(DIANA) / レーザー励起時間分解 /  
スピン分解光電子分光 II

固体分光 I-G

### BL-28 ナノ構造評価ビームライン

*ID28(5.7m) undulator 30 ~ 1000eV*

A . 有機薄膜・複雑系の光電子分光(ARPES)  
表面化学 G

B . 量子ナノ構造の光電子分光 / バルク敏感光電子分光(Scienta)  
量子ナノ分光 G / 固体分光 I-G

## PF 挿入光源 BL 増強計画デザインレポートの利用計画提案書執筆のお願い

PF リングの直線部増強計画を視野に入れて、2001 年 5 月 7、8 日に、合同ユーザーグループ・ミーティング「アンジュレータ放射光による先端研究の展開」を開催し、その報告は KEK Proceedings として出版されました<sup>1)</sup>。その後、機構の援助を受けつつ PF として直線部増強のためのリング改造計画を進め、2005 年 3 月から 9 月の間にリングの改造を行うことが可能になりました。この間の事情は PF シンポジウムで議論され、PF ニュースの記事に記されていますので、詳細はご参照下さい<sup>2)</sup>。

PF としてはこの間、機構外の計画との干渉を避けるため、「構造生物学研究設備増強」としてリングの改造、X 線用ビームライン整備の予算要求を行ってきましたが、関係者の努力にもかかわらず本計画実現の見込みが付かずに、早いもので 3 年が過ぎてしまいました。情勢の変化を考慮し、物質構造科学研究所は「PF リング挿入光源ビームライン増強」として平成 17 年度の新規の特別研究経費として予算要求し、計画の早期実現に向けて決意を新たにしています。この予算要求には、VUV-SX 領域をカバーするアンジュレータ・ビームライン 5 本、X 線用ミニポール・アンジュレータビームライン 4 本が含まれております。このような計画の実現にはその効果や技術的実現可能性を明快に説明し、コミュニティの強い支持があることを示すことが重要です。そこで、近日中にデザインレポート(第一版)を出版することを企画しました。

3 年前のミーティングの後、何回か PF 内で議論を重ね、現時点では直線部増強後のアンジュレータ専用のビームラインは BL-2、BL-13、BL-16、BL-19、BL-28 の 5 本となっています。その概要は昨年 8 月 5 日に PF ユーザーミーティング、PF シンポジウム等で報告した通りです<sup>3)</sup>。アンジュレータの数が 5 本と限られているために、全てを専用実験ステーションとすることは困難です。そこで、実験スペースが狭い BL-19 を除いて、アンジュレータ・ビームラインは二本のブランチビームラインに分割し、

- 可能な限り専用ステーションの数を増やし、装置の入替を少なくすること、
- 一つのステーションには専用実験装置を配置することで利用の拡大を図る、
- 他方のステーションには特殊な実験装置を接続することも可能にして、研究の発展性を確保する、
- 一方で実験を行っている間に他方のブランチでは装置の立ち上げを行うことによって、実質的な利用可能時間を拡大すること、

等ミーティングで提案された要望を最大限尊重して、可能な限り専用ステーションの数を多くする案を作成しました(資料 1 参照)。

昨年度より着手した BL-28 高分解能光電子分光ビームラインの整備<sup>4)</sup>、今年度より着手する BL-17 ミニポールアンジュレータラインの整備はこの「PF リング挿入光源ビームライン増強」の魁と位置付けています。

資料 1 にはビームライン毎に計画しているエネルギー範囲、研究内容、対応するユーザーグループ名を示してあります。ユーザーグループによっては研究課題が複数のビームラインにわたっています。この案で問題がなければ可能な限りビームライン毎に纏めますので、研究課題の概要は、PF 内担当スタッフ、関係ユーザーグループ

と打ち合わせの上まとめて下さい。但し、状況の変化等のため要求仕様に変更がある場合等はこの案に拘る必要はございません。

資料2にはレポート作成の参考にしていただくために期待されるスペクトルを示しました。ここに示したスペクトルは現状の技術ではハンドリング出来ない程の高い熱負荷を与えるケースも含まれています。今後、各ビームラインでの要求仕様、その優先度に基づき最適化を図る必要があります。

ミーティング後三年が過ぎていきますので、研究の動向が変わってきたケースもあることと思います。ユーザーミーティング、PFシンポジウム等で議論してきた積もりですが、より良いビームライン配置案もあり得ます。また、本計画を実施する前に、今一度コミュニティー構成員で確認し、早期実現を期するためにも、デザインレポートをまとめることは重要であると考えます。

については、最近の動向・将来の展望を考慮に入れ、改めて直線部増強により新設されるアンジュレータからの放射光を利用した研究課題の概要を以下の要領で執筆お願い致します。また、ビームライン配置変更案についてはデザインレポートとは別にご連絡下さい。

- 1) 世話人：柳下明、柿崎明人、「アンジュレータ放射光による先端研究の展開」.
- 2) 前澤秀樹、Photon Factory News, 21 (1) 7 (2003)、野村昌治、ibid 19 (3) 8 (2001)、小林幸則、ibid 18 (2) 17 (2000).
- 3) 松下正、Photon Factory News, 21 (3) 5 (2003)、野村昌治、ibid 22(1)7 (2004).
- 4) 小野寛太、Photon Factory News, 21 (2) 8 (2003).

## 記

研究課題の概要（3～6ページ程度）では次の項目は、必ず記述してください。

- ・サイエンス（目指すサイエンスの概説）
- ・概要（どのような実験装置を用いて、何をどこまで明らかにするのか）
- ・位置付け（独創性、国際競争力など）
- ・計画する研究に必要とされる光の仕様、その優先度
- ・需要見込み

高エネルギー加速器研究機構  
物質構造科学研究所 放射光科学研究施設  
野村 昌治  
〒305 茨城県つくば市大穂1-1  
tel 029-864-5633  
機構内PHS 029-864-5200音声案内 4360  
FAX 029-864-2801  
masaharu.nomura@kek.jp

## 利用計画提案書の執筆要領

### 1. 書き方

文書作成にあたっては MS Word を使用し、黒色・横書きとし、編集者には MS Word ファイルで提出する（編集段階で部分的に変更する可能性があるため、PDF 化しないこと）。専門用語以外は原則として常用漢字・新仮名遣いを用いる。できるだけ日本語を使うこと。

### 2. 術語について

日本語として定着している術語はそれに従う。日本語に充分定着していないと思われるものはカッコ内に原語を付記する。専門分野にしか通用しない略語には説明を付ける。また、単位については原則として SI 単位を用いる。

### 3. 字体の指定

- 特に著者として指定がない場合は、原則として本文全角文字はフォントを「MS 明朝」か「平成明朝」とし、スタイルを「標準」とする。数字や欧文はすべて半角とし、フォントを「Times」・「Times New Roman」か「Helvetica」とし、スタイルを「標準」とする。本文中で斜体にすべきもの（物理量を表す記号・変数・物理量や番号を表す添え字など）はスタイルを「斜体」とする。物理量を表わすギリシャ文字は「斜体」にする。ベクトルは「太文字」とし、「斜体」にしない。
- ギリシャ文字や特殊文字には「Symbol」を使用する。
- どうしても上記フォントだけでは対応できない場合は、編集者まで連絡すること。
- フォントサイズは「標準」で 10 ポイントとする。

### 4. 書式

用紙サイズ：A4 判縦置き、余白：上下左右各 2.5cm、行間：1.5 行（フォントを平成明朝にしたとき、この書式に従うと横 45 文字×縦 36 文字になります）。

### 5. 数式

MS Office の Value Pack に入っている数式エディタを利用すること。

### 6. 脚注

関係する本文の語に\*<sup>1</sup>、\*<sup>2</sup>、\*<sup>3</sup>、等と通し番号を付け、同じページの下に罫線で区切って記載する。

### 7. 引用文献

- 引用文献は必要かつ十分であるように留意する。私信のような一般の人が入手しにくい文献は引用を出来るだけ避け、その代わりにそれらの出所と具体的内容を本文中又は脚注に簡素に記すことが望ましい。
- 文献の引用は Nomura,<sup>1)</sup> Iwazumi,<sup>2,3)</sup> などのように通し番号を付け、引用文献の項目に一括して示す。一つの番号には一つの論文が引用されることが望ましい。
- 引用文献の記載方法は科学研究費補助金申請書類のフォーマットに準拠する。具体的には「(論文名、著書名、著者名、学協会誌名、巻(号)、最初と最後のページ、

発表年(西暦)について記入してください。) (以上の各項目が記載されていれば、項目の順序を入れ替えても可。著者名が多数にわたる場合は、主な著者を数名記入し以下を省略(省略する場合、その員数と、掲載されている順番を○番目と記入)しても可。))。

#### 8. 表

表は表 1、表 2 のように通し番号を付け本文中に配置し、題名・説明文をすぐ近くに記述する。題名・説明文は全て和文とする。他の文献から引用する場合には引用文献を記載する。表中の文字は原則として「MS 明朝」・「平成明朝」・「Times」・「Times New Roman」・「Helvetica」・「Symbol」を使用する。

#### 9. 図・写真

図及び写真は図 1、図 2 のように通し番号を付け本文中に配置し、説明文をすぐ近くに記述する。図及び写真のファイル形式は GIF・JPEG・EPS・PDF 等通常よく見かける形式なら対応可能。題名・説明文は全て和文とする。図・写真中の説明文及び軸の名称は日本語とし、文字は原則として「MS 明朝」・「平成明朝」を使用する。但し、「 $E-E_0$  (eV)」など簡潔な日本語にならない場合は「Times」・「Times New Roman」・「Helvetica」・「Symbol」を使用して構わない。カラーの図・写真の利用を推奨する。図を他の文献から転載または修正して転載する場合には必ず図毎に出典を明記すること。転載する図・写真中の説明文・軸の名称も日本語に変換したものを提出することを前提とするが、無理な場合には説明文・軸の名称の日本語訳を明示した上、編集者に変換を依頼する旨連絡すること。

#### <原稿提出先>

ビームライン毎に編集担当スタッフを置きましたので、該当編集担当者に MS Word の原稿ファイルをメールの添付書類として送付してください。尚、高エネ研のメールボックスは1メール 2Mbyte 以下である必要があるため、巨大なファイルになる場合には分割して送付してください。

締め切り：9月30日

送り先 : BL-2 : 間瀬一彦、 BL-16 : 小出常晴、 : BL-13 : 伊藤健二  
BL-19 : 柳下 明、 BL-28 : 小野寛太

(各研究課題毎に資料 1 に記したビームライン担当者にお送り下さい。なお、ビームライン配置の変更提案等は野村までお送り下さい。)

## 資料1

## 現在想定されている挿入光源ビームラインでの研究課題一覧

2004.7.1

ビームライン (編集担当者)	ブランチ	研究課題	ユーザーG	想定される光エネルギー範囲(eV)	想定される偏光特性、挿入光源、直線部長	備考
BL02 (間瀬)	A	表面化学反応	表面化学	100-1200	直線偏光 Planar-undulator 9.2m	
		材料プロセスのリアルタイム光電子分光	固体分光 II			
	B	軟X線原子分子分光	原子分子科学			
		複雑物質発光分光	固体分光 I			
		生体軟X線イメージング	放射線生物			
BL13 (伊藤)	A	機能性物質の超高分解能光電子分光	固体分光 I	10-40	直線偏光 Figure-8型? 5.1m	直入射型分光器
		高分解能原子分子分光	原子分子科学	30-600		斜入射型分光器
	B	原子分子分光	原子分子科学			
		角度分解光電子分光	固体分光 I			
BL16 (小出)	A	ナノ磁性体の光電子顕微鏡(PEEM)	量子ナノ分光	200-1500	高速可変偏光 Helical-Undulator 9.2m	特に右回りと左回り円偏光を高速でスイッチングすることを狙う
		スピン分解光電子分光I	固体分光 I			
	B	表面磁性ダイナミクス(SCIENTA)	表面化学			
		磁気円二色性および自然円二色性	固体分光 I			
BL19 (柳下)	A	表面・界面二次元光電子分光(DIANA)	固体分光 I	30-1000	可変偏光 5.1m	ブランチは1本
		レーザー励起時間分解	固体分光 I			
		スピン分解光電子分光II	固体分光 I			
BL28 (小野)	A	量子ナノ構造の光電子分光	量子ナノ分光	30-1000	直線偏光 Figure-8型? 5.7m	
		バルク敏感光電子分光	固体分光 I			
	B	有機薄膜・複雑系の光電子分光(ARPES)	表面化学			

注) 右3列については、2001年5月に行われたPF研究会「アンジュレータ放射光による先端研究の展開」で提案された研究課題をベースにまとめたものです。

## 直線部増強計画で期待されるアンジュレータスペクトル

デザインレポート執筆の際に参考にして戴くために、アンジュレータのスペクトル(輝度で示してあります)を山本樹さんに検討していただきましたので添付します。実際にはそれぞれのビームラインで行われる研究に合わせてアンジュレータの設計を詰めて行く必要がありますが、時間的な制約もありましたので今回はおおよその感触をつかんでいただくためのスペクトルであるご理解ください。以下、山本さんから戴いたそれぞれのFigureの説明です。

Figure 1. BL2(直線長8m)を想定したFigure8(8の字)アンジュレータおよびPlanarアンジュレータのスペクトル

- 1) F8アンジュレータ(周期長: 80mm、周期数: 100)のスペクトルを緑で示す。低エネルギー側から0.5次と1次のスペクトルを示す。実質的エネルギー範囲は40-600eV。0.5次は垂直偏光、1次は水平偏光。高エネルギー側までカバーする件についてはさらにパラメータを詰める必要あり。
  - 2) Planarアンジュレータ(周期長: 100mm、周期数: 80、最大トータルパワー: 1.3kW)のスペクトルを赤で示す。低エネルギー側から1次、3次、5次のスペクトルを示す。実質的エネルギー範囲は80-1500eV。
  - 3) Planarアンジュレータ(周期長: 80mm、周期数: 100、最大トータルパワー: 3.6kW)のスペクトルを青で示す。低エネルギー側から1次、3次、5次のスペクトルを示す。熱負荷の問題はかなり重要であるが、今回は詳細な検討をしていない。この問題がクリアできれば80eV-2keVまで使用可能。
- 注: 今回の検討では低エネルギー側で熱負荷が大きいが、周期長を長くすることで熱負荷を下げることは可能である。この場合は、Revolver型等の採用によって高エネルギーをカバーする周期長の短いものと組み合わせることも一つの解となる。

Figure 2. BL13(直線長4m)を想定したF8アンジュレータおよびPlanarアンジュレータのスペクトル

- 1) F8アンジュレータ(周期長: 100mm、周期数: 40)のスペクトルを緑で示す。低エネルギー側から0.5次と1次のスペクトルを示す。実質的エネルギー範囲は10-500eV。低エネルギー側は真空封止タイプにすれば実現可能であるが、最小ギャップ値についての検討が必要。
  - 2) Planarアンジュレータ(周期長: 240mm、周期数: 16、最大トータルパワー: 0.59kW)のスペクトルを青で示す。低エネルギー側から1次、3次、5次のスペクトルを示す。10eVから600eVはカバーできる。
  - 3) Planarアンジュレータ(周期長: 100mm、周期数: 40、最大トータルパワー: 0.65kW)のスペクトルを赤で示す。低エネルギー側から1次、3次、5次のスペクトルを示す。120eVから1keV以上までカバーできる。
- 注: Revolver型等を採用することで、2)と3)を合わせて、10-600 eVを高輝度でカバーすることが可能。

Figure 3. BL16(直線部8m)を想定した可変偏光アンジュレータのスペクトル(注: 2台の3.5m長アンジュレータで右回り、左回り円偏光を発生させる)

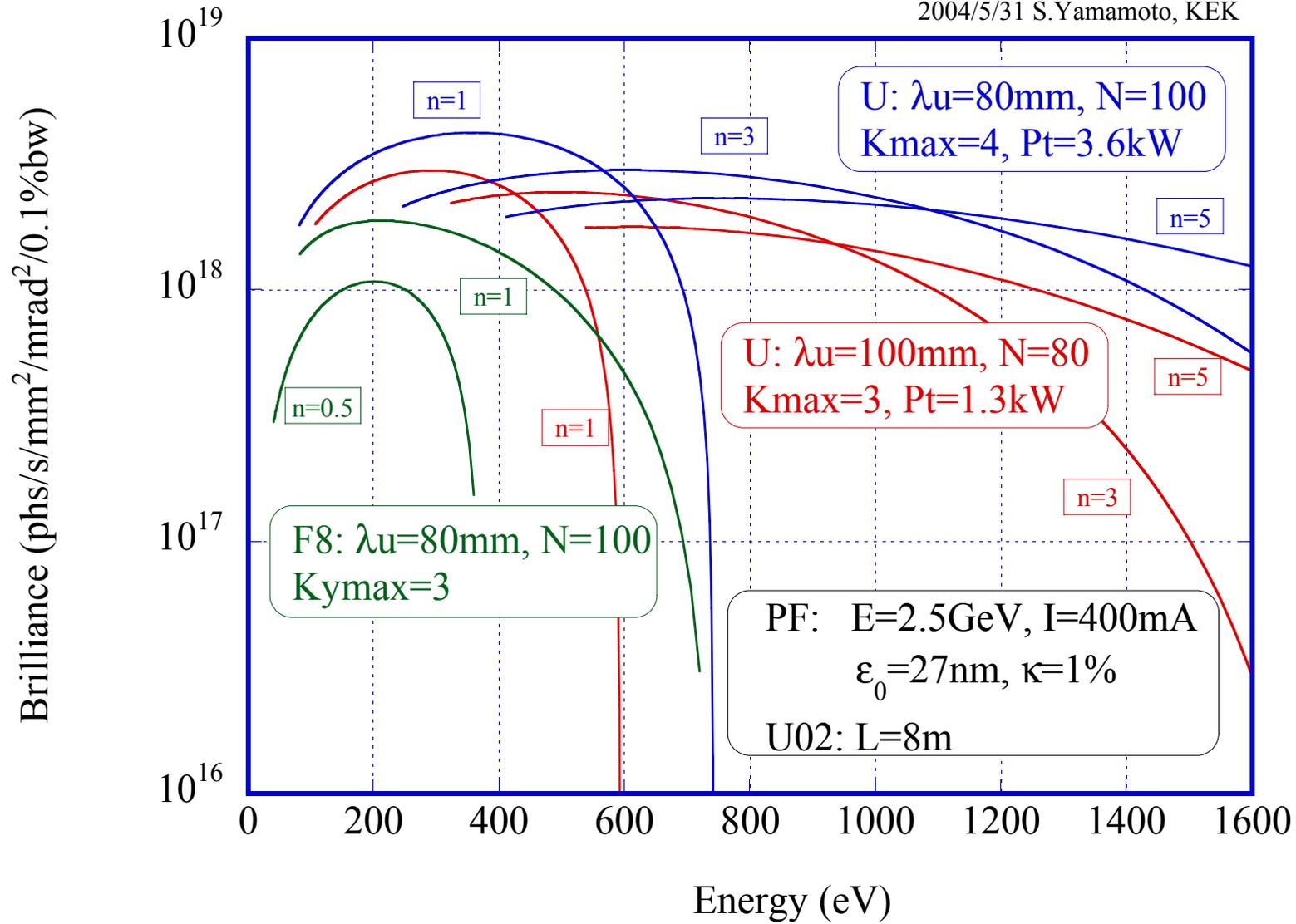
- 1) Helicalアンジュレータ(周期長: 60mm、周期数: 58、縦磁場と横磁場の比: 1、最大トータルパワー: 1.7kW)のスペクトルを青で示す。実質エネルギー範囲は180eV-800eV。円偏光度は100%。
- 2) 楕円偏光アンジュレータ(周期長: 60mm、周期数: 58、縦磁場と横磁場の比: 2、最大トータルパワー: 1.1kW)のスペクトルを赤で示す。低エネルギー側から1次、3次、5次のスペクトルを示す。実質エネルギー範囲は250eV-2000eV。円偏光度は緑で示すように80%が保証される。

Figure 4. BL19(直線部4m)を想定した可変偏光アンジュレータ(注: 1台のアンジュレータで(楕)円偏光、直線偏光を出す)のスペクトル

- 1) Helicalアンジュレータ(周期長: 160mm、周期数: 25、縦磁場と横磁場の比: 1、最大トータルパワー: 0.7kW)のスペクトルを青で示す。実質エネルギー範囲は30eV-300eV。円偏光度は100%。
- 2) 楕円偏光アンジュレータ(周期長: 160mm、周期数: 25、縦磁場と横磁場の比: 2、最大トータルパワー: 0.69kW)のスペクトルを赤で示す。低エネルギー側から1次、3次、5次のスペクトルを示す。実質エネルギー範囲は30eV-800eV。円偏光度は緑で示すように80%が保証される。

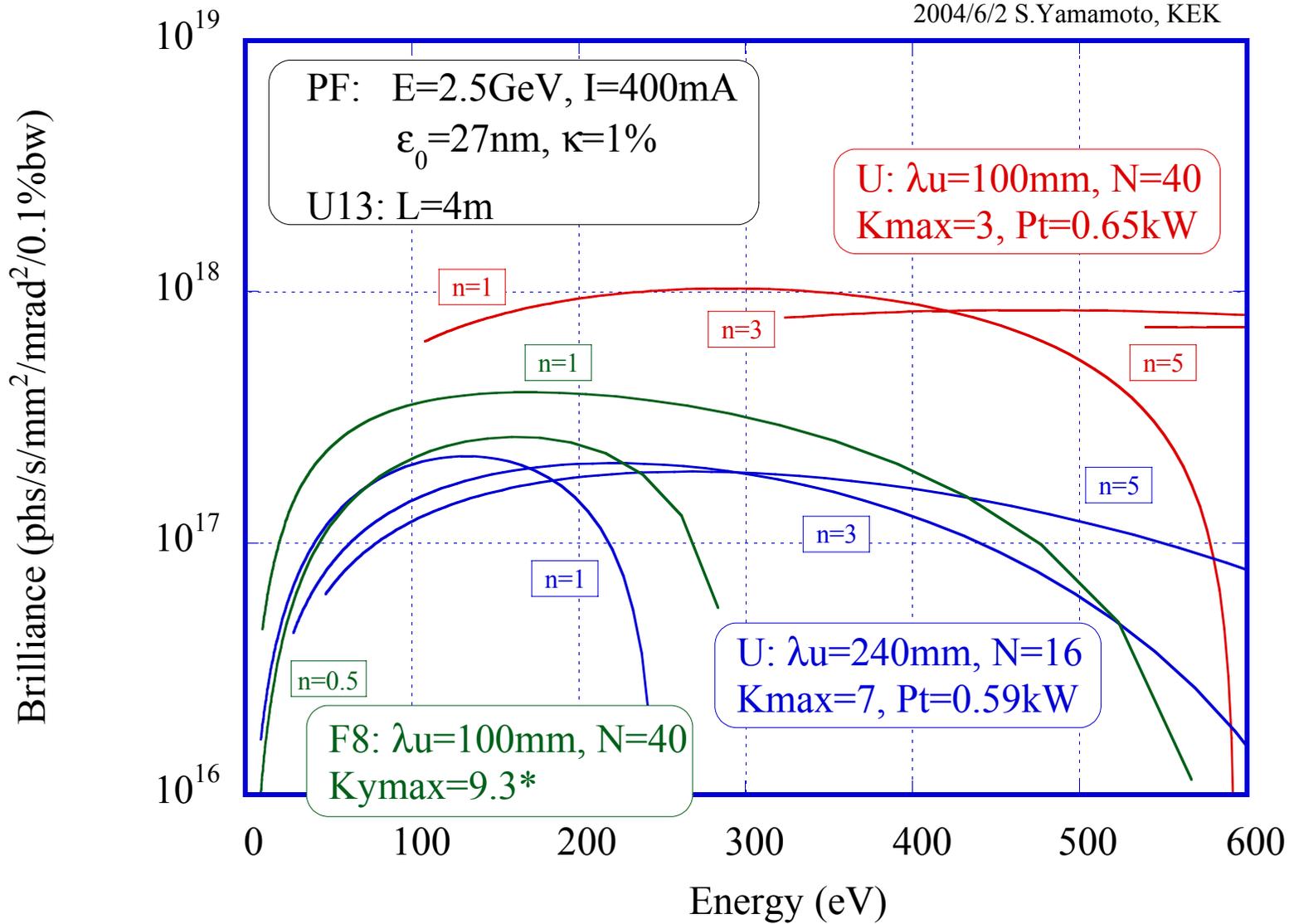
# Figure 1 Beamline 2

2004/5/31 S.Yamamoto, KEK

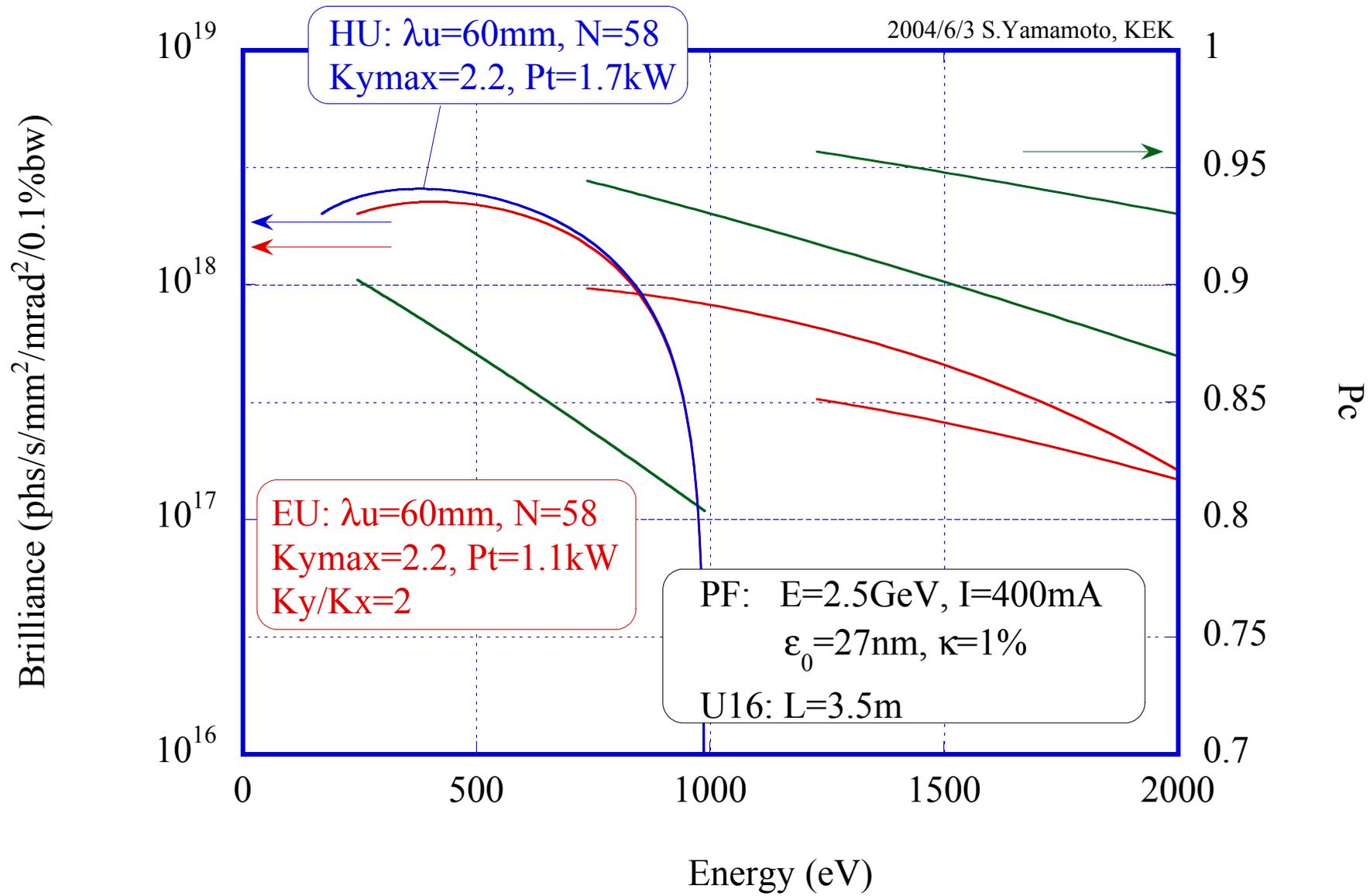


### Figure 2 Beamline 13

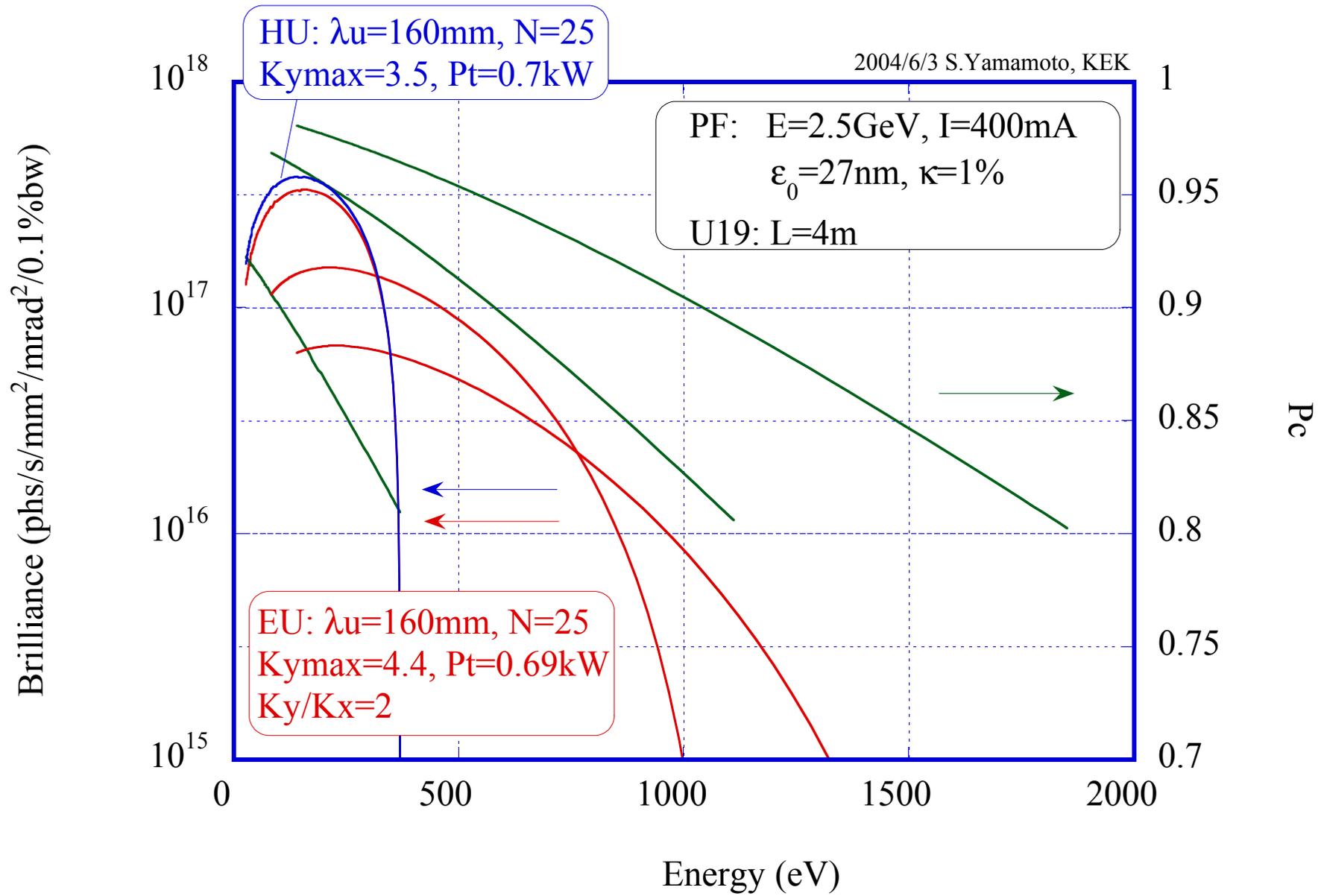
2004/6/2 S.Yamamoto, KEK



**Figure 3 Beamline 16**



**Figure 4 Beamline 19**



## 4.2 レーザー励起時間分解ビームラインの提案

佐賀大学シンクロトロン光応用研究センター

鎌田 雅夫

### 4.2.1 はじめに

放射光の特徴には、高輝度性、指向性、エネルギー連続性、清浄性、偏光性などに加えてパルス性がある。このパルス性に注目した実験は SOR-RING 当初より行なわれ、PF, UVSOR などのシングルバンチ運転から、AR 利用や SPring-8 と発展して、いまや、高繰り返し周波数を持つ約 100 ps の超短パルス性を有する放射光は、広い光子エネルギーに渡って動的過程を明らかにする研究を行なう上で必要不可欠のものとなっている。

また、パルス性放射光とパルス性レーザーを組み合わせたポンププローブ法による研究も世界的に興味が集まっている。放射光とレーザーは、ほぼ半世紀前に産声を上げて以後、共に優れた光源として発展し、今日では基礎科学研究だけでなく応用面でもなくてはならないものになっているが、この2つの光源の優れた特徴を組み合わせた研究が行われたのは、1980年に V. Saile がドイツの DORIS からの放射光と窒素レーザーを組み合わせて、希ガス Kr 薄膜の励起状態からの全光電子収量検出を行い、真空紫外領域での励起子構造を測定したのが最初である<sup>1)</sup>。その後、先駆的な優れた研究報告が有りながら、多くの人々の興味を集めるには多少の時間を要した。その理由としては種々考えられるが、放射光もレーザーも当時は高価で精密な実験装置であり、自由に使いこなすには手間の掛かる光源であったことや、ビームラインやマシンタイムの制限の中で両者の利用ノウハウを熟知してシステムを組み上げるには文化の異なる両分野の研究者の協力体制が必要であったことなどが挙げられる。最近では、私共はじめ国内外の放射光施設で、レーザーとの組み合わせ実験が進行あるいは計画中であり、今後多くの興味ある成果が報告されるものと期待される。<sup>2)</sup>

一方、異なる分野で盛んに新しい超短軟X線パルス光源の開発が計画あるいは進行しており、それらを用いた新しい利用研究の試みが行われるようになってきた。レーザーは強力な短パルス光源として、物質と光の相互作用のダイナミクスを知る上で大きな貢献をしているが、その利用可能な波長域を真空紫外線・軟X線領域にも広げつつあり、軟X線領域でのレーザーあるいは超短パルス光源の開発と利用計画が進行中である。さらに加速された電子と光の衝突やレーザープラズマ、ならびに線型加速器による SASE や電子回収型リングなど、種々の方式による超短軟X線パルスの開発研究や計画が進行している。これらのパルス光源の利用と開発は、最近ドイツ DESY、BESSY、アメリカ BNL、SLAC など急速に発展しつつある分野であり、すでに国際的なワークショップが開かれたり、実験システムの構築が進められている。一方日本では、いままで異なった分野で各人が孤軍奮闘してきた感が歪めない。

このような中で、放射光、特にアンジュレーターの高輝度性とパルス性を最大限に活かした研究のために、PFの長直線部において新しいビームラインの設計・建設とその利活用を実現することは極めて重要である。

#### 4.2.2 . 放射光と他の光源について

真空紫外線・軟X線領域では、超短パルス光源の開発研究が世界的規模で進展している。それらの現状と将来展望を踏まえながら、放射光利用の新しいビームライン設計を考える必要がある。比較対象の光源としては、X線レーザー、プラズマ軟X線、レーザー高調波、自由電子レーザー、SASE、電子線などがある。それぞれ特徴を有した有用な光源であり、ピークパワーやパルス幅で優れた性能が期待できるものもあるが、これらはどちらかと言えば、高パワーの低繰り返し周波数の光源であり、パルス強度の安定性や試料への損傷などに注意する必要がある。また、高パワー低繰り返しに応じて、超短パルス軟X線利用のための測定法、検出器、解析法などの開発も求められる。これに対して、放射光は、低パワー高繰り返しの光源であり、高いS/N比のデータ集積が用意に得られることから、放射光ユーザーの継続的発展という視点からも、放射光パルス利用を考える方が有利であると思われる。また、単にトップデータとしての光源性能の比較を行なうよりも、利用を念頭に置いた場合の利便性や安定性などを考えると、放射光パルスは断然の優位性があることは論を待たないであろう。

光源としての重要な性能として、輝度、偏光、パルス幅、繰り返し周波数、コヒーレンスなどがあり、可視領域でのレーザー分光では極超短パルスやコヒーレンスを重視した研究が展開されている。軟X線領域での極超短パルスやコヒーレンスに着目した研究は魅力的ではあるが、それらを主目的とした利用については、次期光源計画に夢を託すこととして、本提案では、実現可能なアンジュレーターによる高輝度性、可変偏光性、パルス性を重視し、それに利便性、安定性、真空紫外線・軟X線領域での波長選択性、指向性、清浄性などにおいて、他の光源の追従を許さない優位性を持ったビームラインを考えた。

#### 4.2.3 . 期待される研究成果や研究課題など

我々は、いままで、レーザーと放射光の組み合わせにより、以下に示すような研究課題の発展が可能であることを提唱してきた。また、その内の幾つかについては試行錯誤を行ない、成果も得つつあるので、強力なアンジュレーター光が実現できれば、大いなる発展に繋がると期待される。

表1 . 放射光とレーザーの組み合わせ方法

##### 1) 放射光作用、レーザープローブ分光

- a) 内殻励起状態と物性の解明
- b) 内殻励起状態の脱励起
- c) 放射光励起光化学反応
- d) 放射光刺激脱離、欠陥生成

##### 2) レーザー作用、放射光プローブ

- a) 光誘起現象、構造相転移、色相転移、磁気相転移
- b) 過渡的な光誘起現象、光化学反応、光誘起電荷移動

- c) 価電子緩和励起状態、高密度励起状態、
- d) 光プロセス、レーザーアブレーション、成膜過程

### 3) 放射光とレーザーの同期作用

- a) 2光子分光法の新たな展開（共鳴効果、実レベル励起、内殻準位）
- b) 多電子遷移過程、サテライト解明、物性評価
- c) 非線形効果、パラメトリック効果
- e) カスケード過程、中間状態分光

放射光とレーザーの組み合わせ方法は、大別すると、1)放射光が作用した状態をレーザーでプローブする、2)レーザーが作用した状態を放射光でプローブする、3)両者を同時に作用させる、の3通りがある。たとえば、1)では作用とプローブの両スペクトルの2次元図やポンプ  $v$  s プローブの時間差によるデータを基にして、内殻励起状態の脱励起ダイナミクスについてのより詳しい理解が得られることが期待される。また、放射光励起による脱離や分子生成、欠陥形成などの放射光化学反応のダイナミクスについても、時間情報を基にした新しい展開が期待される。2)については、レーザー照射によって構成原子や電子間に照射前とは全く異なる新しい秩序が発生し、新しい物質相が現れるという光誘起現象（光学的性質、磁気的特性の変化や結晶構造の変化など）が最近報告されるようになってきたが、それらの解明に放射光プローブが有効である。またミクロな光化学反応過程のダイナミクスも放射光を用いた光電子や XAFS、蛍光などをプローブとすることにより明らかになるものと思われる。3)については、2光子分光法が内殻準位やワイドギャップの価電子帯に適用できれば、異なる対称性の電子状態への遷移が可能となるため、従来のやり方とは異なって、部分状態密度やエネルギー準位の直接的な比較が可能になる。また、2光子分光法の高エネルギーへの拡張によって、実レベルとの共鳴効果やカスケード過程などが明らかになることが期待される。さらに、内殻励起に伴う多電子過程やサテライトの理解にとって有用な実験結果を提供することも期待される。

レーザー作用 + 放射光プローブの例として、我々がやっているレーザー励起した GaAs 表面の内殻光電子スペクトル測定による半導体表面の光起電力効果（Surface PhotoVoltage;SPV）の実験を紹介する。<sup>2)</sup>

図1に、UVSORにおける実験配置の概略図を示す。用いた試料は、Zn ドープの p 型 GaAs(100)である。放射光は、平面回折格子型分光器（PGM）で分光した後、試料に入射された。光電子は自家製の半球型電子エネルギー分析器でエネルギー分析した。電子蓄積リングからの RF 信号は遅延回路を介して、モードロック Nd:YAG レーザーに送られ、モードロッカーの制御回路の駆動に用いられた。レーザーの繰り返し周波数はリングの周回周波数と同じく 90.115MHz である。図2は、そのようにして測定した GaAs の SPV 効果の時間依存性を示したものである。ナノ秒以下でわずかな変化が見られ、表面での励起キャリアの移動によると思われるが試料の表面条件に敏感であり、表面状態も含めた考察が必要と考えている。分子研 UVSOR では約 1 . 5 から 1 1 ナノ秒の範囲が測定可能であるが、PF では放射光のパルス幅が

約100 psと思われるので、レーザーとの同期が保証され、繰り返し周期が単バンチ運転などで大きくなれば、100 ps程度から数マイクロ秒程度までの範囲で同様の実験が原理的には可能になる。

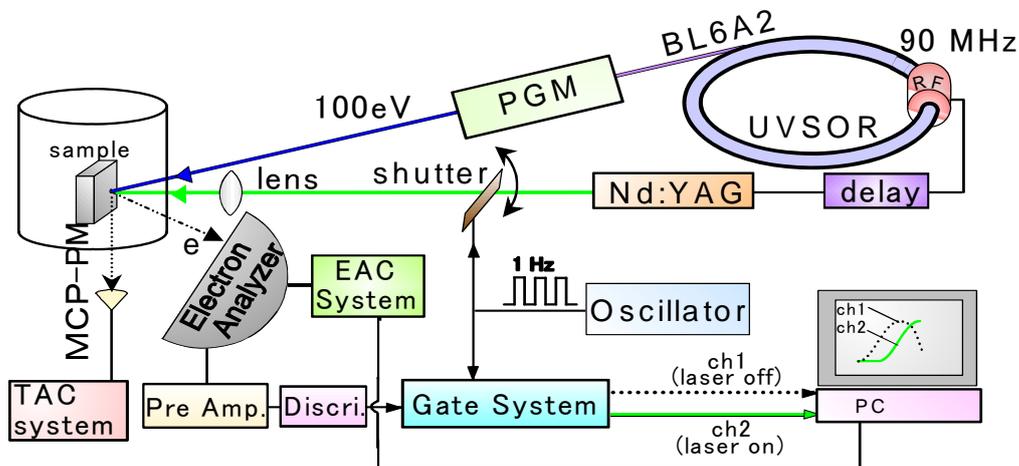


図1 . UVSORにおけるレーザーと放射光組み合わせ実験システムの模式図

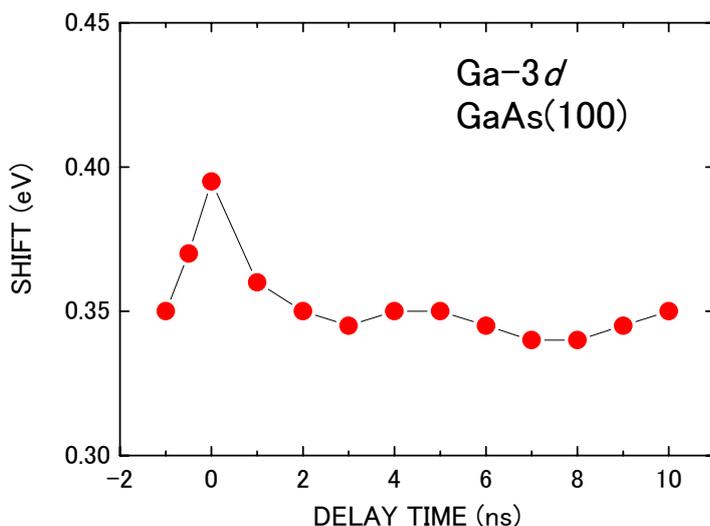


図2 . SPV効果の時間依存性

また、パルス性放射光利用のみによっても、数多くの興味ある研究課題がある。たとえば、機能性物質における過渡現象や光誘起現象ならびに量子ドット系での綴じこめ効果や緩和現象など、可視領域で行なわれてきた励起状態分光が内殻領域まで拡大することによって、一層の発展が期待される。また、強相関系物質での価数揺動ダイナミクスや表面光化学反応、生体分子系の蛍光過程や光応答など、興味ある研究課題が考えられる。さらに、アンジュレータによる高輝度化により高いポーズ縮退度が実現することで、2光子分光、2光子光電子、非線形

分光なども可能になると期待される。

さらに、放射光ポンプ+放射光プローブの可能性も期待され、内殻励起状態の内殻励起分析によるダイナミクス研究という新分野が切り開かれる。

#### 4.2.4 . 国内外の事情

真空紫外線・軟X線領域の超短パルス光源の開発研究ならびに利用研究は、ドイツやアメリカを中心として、世界的にも高い関心があり、すでに2000年夏ベルリンで国際サテライト会議(Laser and Short Wave Length Light)が開かれた。また、2001年夏にはスエーデンで、アメリカスタンフォード大学のLindau主宰の国際サテライト会議が開かれた。また、2003年のSRI(アメリカ)、2004年のVUV(オーストラリア)などの国際会議などにおいて、超短パルス光の開発とそれらを用いた先駆的研究の報告がなされるようになってきた。日本国内では、2001年1月に分子科学研究所で“真空紫外線・軟X線パルスの利用と将来展望”についての研究会が開かれ、2001年3月には、東大弥生会研究会でパルス光源の開発と利用についての研究会が行われた。さらに、2001年11月下旬には東京大学物性研究所で“新しいコヒーレント光源の利用研究と将来の展望”の研究会が開かれ、2002年10月には、高エネルギー加速器研究機構で「フェムト秒パルス放射光源の開発と新しいサイエンスの展開」研究会が開かれている。さらに2002年9月の日本物理学会で「超短軟X線パルスの発生とその利用」についてのシンポジウムが開催され、2003年11月には東京大学物性研究所で“新しいコヒーレント光源の利用研究と将来の展望”の研究会が開かれた。このように世界ならびに日本国内での高まりがある中で、日本において拠点となるビームラインの必要性が高まっている。

すでにARにおいて、腰原らによって、時間分解X線回折ビームラインによる光誘起相転移現象を解明する計画が進行している。また、SPring-8において、レーザー利用のX線実験システムが構築されている。一方、軟X線利用ビームラインに関しては、その多くは他の実験との兼用であり、本格的な時間分解実験に特化したアンジュレーター利用の軟X線利用ビームラインはまだ実現していない。上述のUVSORの組み合わせ実験システムはビームライン再配置のため現存していないので、佐賀SLにおいて、レーザー利用の時間分解ビームライン計画を進めているが、本研究分野の広がりや地域性を考えると、関東圏に時間分解実験用のアンジュレーター利用軟X線ビームラインが必要と思われる。

#### 4.2.5 . 設備ならびに装置

アンジュレーターに関しては、実現可能な光子エネルギーは、おおよそ50 eVから1500 eVの範囲であり、可変偏光と期待する。

分光システムとしては、ビームラインの長さにも依るが、入口スリットなしのVLS PG Mタイプの高分解能軟X線分光器により、分解能10,000以上が可能と期待される。

これにより約 $10^{13-15}$  p/s/0.01% band width がKBミラーシステムにより約 $100 \mu\text{m}^2$ 以下で

可能になると期待される。

これに組み合わせて、パルス性の高繰り返しレーザーシステムならびに測定システム（光電子系ならびに蛍光系）および試料準備システムなどが必要となる。

それらをおおよそ見積もると以下ようになるが、今後の検討が求められる。

アンジュレーターおよびビームダクト	約 2 - 3 億円
分光器および光学素子	約 3 億円
レーザーシステムおよびクリーンブース	約 1 億円
測定システム	約 2 億円
試料準備システム	約 1 億円
計	約 9 - 10 億円

#### 4.2.6 . 利用者

提案者は九州在住なので、実質的な利用段階での主たるメンバーは、関東圏の研究者が中心となると思われる。V S X 計画のレーザー組み合わせサブグループ（代表：末元 物性研教授）や上記研究会の参加者を考えれば、利用者数は、十分と予想されるが、実現に向けてはこれらの研究者の方々との議論・協力が求められる。（\*）

#### 参考文献

- 1) V. Saile: Appl. Optics 19, 4115 (1980).
- 2) 極限状態を見る放射光アナリシス（尾嶋編；日本分光学会、測定法シリーズ 40, 2002）

#### \*追補

諸般の事情により、関係者との検討を行なう時間的な余裕が有りませんでした。更なる将来発展のための次世代光源計画ならびに現存する放射光施設の有効活用および佐賀ビームライン利用計画などを含めた総合的な検討を十分行なうことが出来なかったことをお詫びします。したがって、本提案は私的なものであり、今後関係者間で活発な意見交流ならびに検討が行なわれることを期待いたします。

### 4.3 *In-situ*放射光電子分光を用いた遷移金属酸化物ヘテロ界面の電子状態研究

東京大学大学院工学系研究科

組頭広志

#### 4.3.1 サイエンスの概要

強相関遷移金属酸化物は、Mn 酸化物の巨大磁気抵抗効果、銅酸化物の高温超伝導・巨大非線形光学効果、V系の金属-絶縁体転移等の様々な異常物性を示すことから盛んに研究されている。近年、レーザー分子線エピタキシー（レーザー-MBE）法の発展によって、これらの遷移金属酸化物においても原子レベルで平坦な薄膜の作製が可能となってきた。さらに、この製膜技術を用いることにより、遷移金属酸化物のヘテロ界面を利用した新規物質開発が精力的に進められている。当然の事ながら、これらの新規物質開発においては、強相関酸化物の薄膜表面および超格子界面の評価が必要不可欠となる。特に、電子間の相互作用が非常に強い強相関電子系酸化物では、表面や界面という境界条件の変化が相関の強い電子に対して強烈な環境変化となり、それらがスピンの軌道・電荷の自由度に与える影響を理解することは、異常物性を制御するために極めて重要な要因となる。また逆に、電子状態が構造によってどのように変化するかを調べることで、つまり、ドーピング・バンド幅・次元依存性といった電子論的パラメーターと発現する物性との相関関係を明らかにすることにより、遷移金属酸化物の示す特異物性の発現機構を特定することが可能である。遷移金属酸化物の物性起源が電子相関にある以上、遷移酸化物における「表面・界面」研究は、単に従来の半導体デバイスにおける表面・界面評価という問題にとどまらず、「表面・界面における新規物理現象」といった新しい研究課題になると考えられる。そのため、遷移金属酸化物薄膜、及び超格子の表面・界面に発現する電子状態を研究することは、「酸化物エレクトロニクス」といった新しい材料開発の観点のみならず、固体物理学の発展のためにも非常に意義深いと考えられる。

#### 4.3.2 概要（どのような実験装置を用いて、何をどこまで明らかにするのか）

光電子分光法は、固体表面・界面の電子状態を直接観測できる非常に強力な実験手法である。

しかしながら、「表面敏感」な測定手法のため、測定用試料の取り扱いには細心の注意を払わなければならない。特に、酸化物薄膜・超格子においてはよく定義された表面を作り出す定石がないため、その電子状態を正確に測定するためには、作製した試料を大気に曝すことなく光電子分光装置に搬送してその場 (*in situ*) 測定を行うことが絶対条件となる。この *in situ* 測定を可能とするために当研究室で建設・改良を行った「コンビナトリアルレーザー-MBE + *in situ* 光電子分光複合装置」の概略図を図1に示す。装置は、「レーザー-MBE槽」、「試料評価槽」、「光電子測定槽」の主に3つの部分からなっており、互いに超高真空下で連結されている。レーザー-MBE槽において反射型高速電子線回折装置 (RHEED) で成長状態をモニターしながら表面を原子レベルで制御した薄膜・超格子を作製し、試料評価槽において低速電子線回折装置 (LEED) やオージェ電子分光法 (AES) で表面の結晶性および清浄性を評価した後、光電子測定槽に搬送する。本装置は KEK-PF の放射光ビームラインに接続して測定可能な様にコンパクトに設計されている。

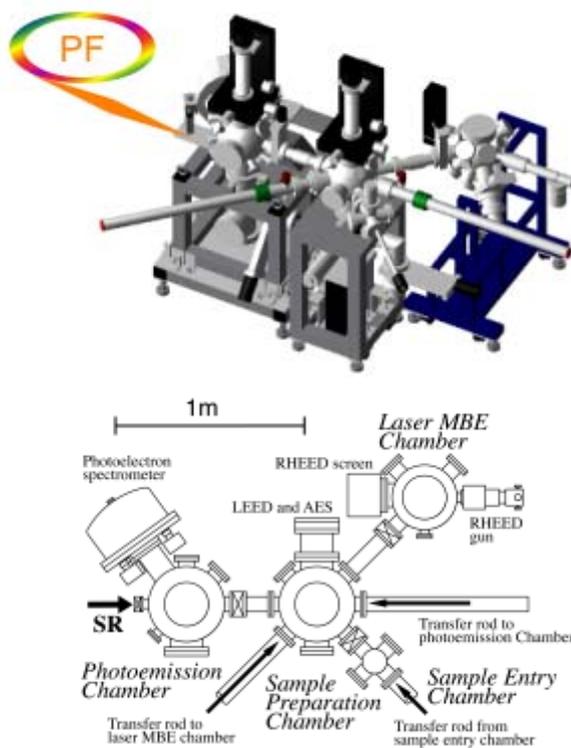


図1. S型課題において建設・改良を進めてきた「レーザー-MBE + *in situ* 光電子分光複合装置」の概略図。レーザー-MBE槽において作製された酸化物薄膜・超格子は超高真空下を光電子分光槽へ搬送することにより、その場 (*in-situ*) 測定が可能である。本装置は KEK-PF の放射光ビームライン BL1C および BL2C に接続され、*in-situ* 放射光測定可能。

本装置を用いることにより、

劈開性を持たない3次元物質の角度分解光電子分光測定

基板応力を利用した2軸性圧力下での光電子分光測定

自然界には安定に存在しない薄膜の光電子分光測定

人工格子構造を利用した新規物質の光電子分光測定

等のこれまで不可能だった測定が可能となる。これにより、従来のBulk試料の光電子分光測定による電子状態測定に、「構造」、「圧力」、「次元性」といった新たなパラメーターを加えることが可能となる。特に、ナノ・ドット(0次元)、ナノ・ワイヤー(1次元)、量子井戸(2次元)構造や様々な組み合わせのヘテロ界面を作製し、次元性が電子状態に与える影響を調べることで、強相関酸化物の「構造制御」による物性解明・物質開発といった新しい研究展開が可能である。

#### 4.3.3 位置づけ(独創性、国際競争力)

類い希な機能を持つ遷移金属酸化物の超格子を作製し、新たな物性を発現させる(または、その特異な物性を制御する)試みが行われ始めている。これは、近年レーザーMBE法に代表される酸化物ヘテロエピタキシー技術の発展によるところが大きく、酸化物単結晶育成技術と同様、この分野においても日本は世界を大きくリードしている。この酸化物薄膜における物性探索を強力に推し進めるためには、その表面・界面の電子状態を明らかにする必要がある。その目的のためには、レーザーMBE装置と光電子分光装置を超高真空下で連結した装置が必要である。しかしながら、現在のところそのような装置は、当研究室においてS1課題(97S1-001:代表者 尾嶋正治)、S2課題(02S2-002:代表者 尾嶋正治)を通じて建設・改良を進めてきた「レーザーMBE-光電子分光複合装置」のみであり、この分野に関する先駆的な研究成果が期待できる。本装置は、すでに定常運転状態にあり、いつでも使用可能である。加えて、これまで培った知見に基づき、さらに高分解能・高スループットでの電子分光が可能な装置の設計を行っている。また、Photon Factoryのリングの特性として、軟X線領域(200~1200 eV)の光の強度は、十分な国際競争力

がある。これは、遷移金属酸化物の電子状態を明らかにするために、広く用いられている軟 X 線を用いた共鳴光電子分光 (2p-3d 共鳴光電子分光)、X 線吸収分光 (XAS) 測定を行うために最適な光のエネルギーである。本研究においては「高性能ビームライン」、「製膜装置」、「高分解能光電子分光装置」を高いレベルで融合する必要があるが、日本のお家芸である酸化物ヘテロエピタキシー技術と高分解能ビームライン・高分解能光電子分光装置との接点に、国際競争力の高い研究展開が見込まれる。

#### 4.3.4 計画する研究に必要とされる光の仕様、その優先度

300~2000 eV (高分解能軟 X 線光電子分光および 2p-3d 共鳴光電子分光、XAS 測定が 300~1200 eV、および作製した超格子の表面・界面の化学結合状態の評価 (0 1s、遷移金属 2p 等の内殻スペクトルとその表面感度依存性測定のため) として 600 eV~1800 eV)。本研究においては、「高スループット」と「高分解能」といった相反する条件を達成するため、光の輝度よりはむしろ、高フラックスが重要である。

本研究においては、図 1 に示したような複合実験装置の設置・調整、及びレーザー-MBE による *in-situ* 測定用試料の製作条件最適化に時間がかかるといった「特殊な実験装置」を用いるため、専用ステーションへの実験装置の設置を希望する。

#### 4.3.5 需要見込み

半導体における研究過程がかつてそうであったように、「強相関電子系」と呼ばれる遷移金属酸化物の研究においても今後、これまでのバルク結晶を用いた研究から、構造を自由自在に制御できる超格子を用いた研究に移行していくものと思われる。そのため、作製した薄膜をその場 (*in-situ*) で測定する研究手法は、「酸化物エレクトロニクス」の発展と相まって、今後、遷移金属酸化物研究の主流になってゆくものと考えられる。特に、遷移金属酸化物薄膜・人工格子の電子状態の組成・膜厚 (次元性)・ヘテロ構造といった電子論的パラメータを変化させた時の電

子状態の変化と物性変化との相関関係を特定し、物質設計にフィードバックするといったアプローチは新機能材料開発には極めて有効な手法であり、多くの需要が見込まれる。また、薄膜作製時には高分解能光電子分光装置のみを切り離して使用可能であり、高分解能ビームラインを使用した通常の持ち込み試料( Bulk 酸化物等 )の高分解能光電子分光測定モルーションで可能である。

## 4.4 時間分解 X 線磁気円二色性による表面磁性ダイナミクスの研究

東大院理・雨宮健太・近藤寛，分子研・横山利彦

【目的】 磁性薄膜の特異な性質とその重要性は一般に広く認識されており，磁気記録素子への応用や磁気抵抗効果といった例をあげる必要も無いであろう。こうした薄膜の磁性を研究するにあたり，X線磁気円二色性(XMCD)は，元素選択性，高感度，そしてスピン・軌道磁気モーメントに対する定量性，といった利点から，今や必要不可欠な手法として標準的に利用されている。ところが，XMCDスペクトルを得るためには 50 eV 程度のエネルギー幅にわたってスペクトルを測定する必要があり，しかも左右円偏光に対する吸収スペクトルの差をとって初めて定量的な議論が可能になるという事情から，測定時間はどうしても数分以上が必要であった。また，上述のような興味深い性質の発現には，薄膜の表面・界面が重要な役割を果たしていることは以前から指摘されていたにもかかわらず，これまでの XMCD 測定では試料全体の平均値しか得ることができず，深さ方向の情報は推定することしかできなかった。

そこで最近我々は，まずエネルギー分散光を用いることによって X 線吸収スペクトルを一度に測定する手法を開発し，10 秒オーダーの時間分解 XMCD 測定を可能にした<sup>1)</sup>。これを用いて測定したスペクトルの一例を図 1 に示す。これは Ni 薄膜上に吸着した水素原子の脱離過程における薄膜の磁化変化を追跡したもので，低温では面直方向に磁化されていた薄膜が水素の脱離に伴って面内磁化へと転移する様子を示している。ところがこの過程において，高エネルギー側のピークの方が先に変化していることから，転移の途中で何か特殊な中間状態を経由していることが予想される。ところが，現時点では偏向電磁石ビームライン PF-BL-7A でしかエネルギー分散モードでの測定が行えないため，XMCD といっても片方の円偏光でしか測定が行えず，これ以上の情報を得ることは難しい。

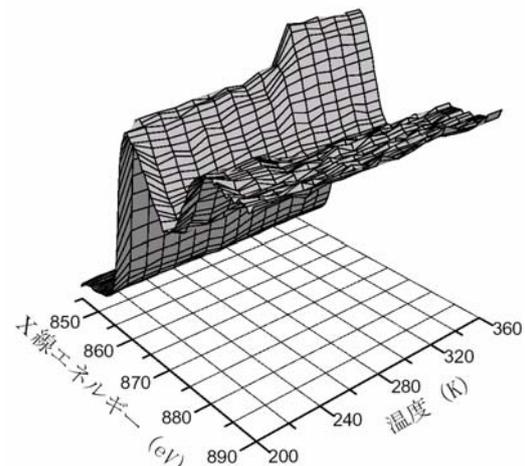


図 1 : Cu(100)上に成長した Ni 薄膜に 200 K で水素を吸着させた後，試料を加熱しながら測定した XMCD スペクトル。

一方我々は，電子の実効的な脱出深度が，その出射角によって異なることを利用して，深さ方向に分解能を有する XMCD の測定法も開発した<sup>2,3)</sup>。この手法を用いて Fe/Ni/Cu(100)薄膜に対して測定したスペクトルの例を図 2 に示す。Fe が 5 原子層の場合には表面敏感なほど正方向の XMCD が強く，

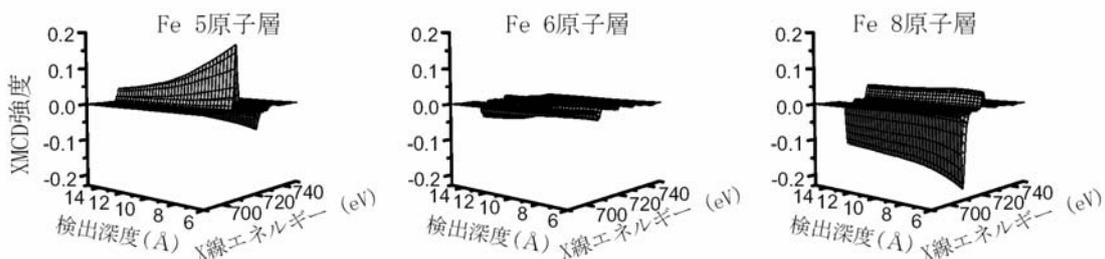


図 2 : Cu(100)上の Ni 薄膜(6 原子層)上に成長したいくつかの膜厚の Fe 薄膜に対して，様々な検出深度で測定した XMCD スペクトル。

6原子層で一旦ほぼXMCDが消えた後、8原子層になると負のXMCDが現れ、やはり表面敏感なほど強い。これはFeの膜厚に応じて表面の磁化が振動することを明白に示しているが、これがそれぞれの原子の磁気モーメントが振動しているのか、それとも磁気モーメントの絶対値は変わらずに回転しているだけなのかを区別することはできない。これは後者の場合は右回りと左回りの磁区が1対1で存在し、平均すると前者と変わらないからである。この磁区の問題は、上述の水素脱離に伴う中間状態についても生じ、磁区を選別できる方法が望まれる。

このような状況をふまえ、本課題はこれら2つの手法を円偏光スイッチングが可能なアンジュレータ光源と組み合わせることによって、より時間分解能および精度の高いXMCD測定を、深さ分解も含めて行うことを目的とする。さらにX線ビームを集光することによって特定の磁区に対する時間および深さ分解XMCD測定を行い、例えば分子吸着によって深さ方向の磁性が時間変化していく様子をとらえることも目的とする。

【実験概要】 エネルギー分散モードを用いた場合の実験装置の概略を図3に示す。50 eV程度のエネルギー幅の光を、試料上で1 mm程度の幅に分散させて照射する。試料上のそれぞれの位置(X線エネルギーに対応)においてX線の吸収に伴って放出されるオージェ電子をイメージング機能を有する電子エネルギー分析器で別々に取り込むことによってXMCDスペクトルを一度に得ることができる。さらに10 Hz程度で円偏光を反転させることにより、秒以下のオーダーでXMCDの差スペクトルを得ることができる。このモードの利点はXMCDスペクトル全体を一度に得られることであるが、そのためには、アンジュレータにテーパーをかけるなどして、50 eV程度のエネルギー幅を一度にカバーすることが必要である。また、ビームラインとしては可変偏角の不等刻線間隔回折格子分光器が望ましく、出射スリットを通常の条件で用いることで単色光での測定が、出射スリットを開いて用いることでエネルギー分散モードでの測定ができる。

一方、集光モードでは磁区を選別するために $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ 程度に集光した単色X線を試料に照射する。この場合は高速で時間分解を行うとスペクトル全体を一度に測定することはできないが、磁区間の平均化によって失われた情報を得ることができる。なお、測定原理としては、やはりX線の吸収に伴って放出されるオージェ電子を検出する。電子の平均自由行程は比較的短いため、図4に示すように表面すれすれ方向に放出される電子は表面付近の情報しか含

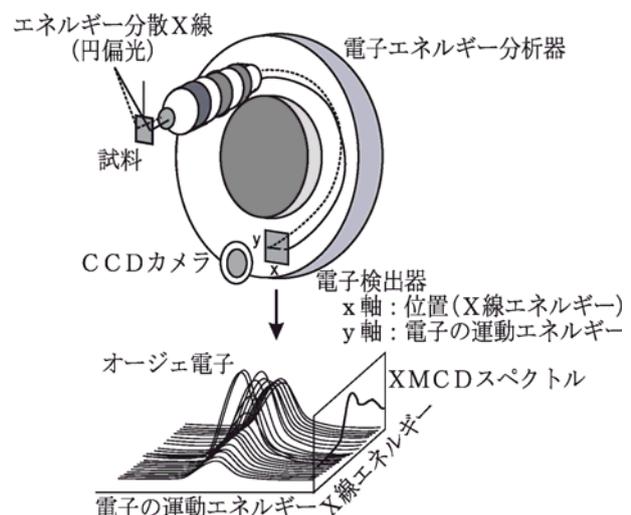


図3：エネルギー分散モードにおける時間分解XMCD測定の模式図

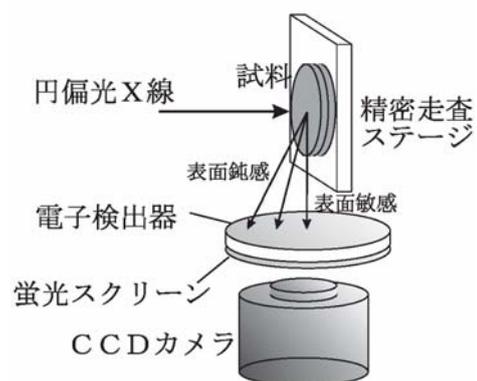


図4：集光モードにおける、時間および深さ分解XMCD測定の模式図

まないので、斜め方向に放出されるものは比較的深い部分の情報も含む。これを利用することで、試料の深さ方向の磁気的情報を得ることができる。電子検出器、蛍光スクリーン、CCDカメラからなるイメージング型の電子検出システムを用いることで、あらゆる出射角の電子を一度に取り込むことができるため、X線のエネルギーをピークトップに固定するなどすれば、深さおよび時間分解が一度に実現できることになる。

なお、これらの2つのモードの検出器は同じ実験装置に同時に組み込むことができるため、光源と出射スリットの条件をわずかに変えるだけで、同じ試料に対してどちらのモードでも測定が可能であり、相補的な情報を得ることができる。

【位置付け】 エネルギー分散光を用いたX線吸収スペクトル測定手法は我々が開発したものであり、すでに表面反応のカイネティクスの研究に応用して特徴ある研究成果を得ている<sup>4,6)</sup>。一方、深さ分解XMCDの測定法も我々の開発したものであり、磁性薄膜の深さ方向の情報を直接的に知るユニークな手法として確立されている<sup>2,3,7,8)</sup>。本研究課題はこれら独自の手法を融合させるとともに、集光モードも加えることによってさらに発展させて表面磁性ダイナミクスの研究に活かそうとするものであり、世界のどこの組織でも行っていない極めて独自性の高い研究課題である。

【光の仕様】 本研究課題を遂行するにあたり、次のような光の仕様が求められる。

エネルギー範囲：200～1000 eV

光強度： $\sim 10^{13}$  photon/s (エネルギー分散モード),  $\sim 10^{11}$  photon/s (集光モード)

エネルギー分解能： $E/\Delta E = 1000$

光の大きさ：1 (エネルギー分散方向)  $\times$  0.1 mm<sup>2</sup> (エネルギー分散モード), 1  $\times$  1  $\mu$ m<sup>2</sup> (集光モード)

偏光特性：円偏光(10 Hz程度でスイッチング可能)

その他：アンジュレータにテーパーをかけることで50 eV程度の幅の光が一度に得られること。

優先順位が特に高いものは円偏光スイッチングおよびテーパー機能であり、時間分解XMCD測定を行う上で必須の仕様である。次に重要なのは光の大きさ(集光モードにおいて磁区を識別するため)、および光強度(時間分解能を上げるため)である。

【需要】 エネルギー分散光を用いたXMCD測定、および深さ分解XMCDの測定はともに、すでにルーチンで行える状況であり、本課題における実験装置立ち上げによって、秒オーダー以下の高速XMCDを、前者では試料全体の平均として、そして後者では深さ方向の情報も含めて、ルーチンで測定できるようになる。これは、世界的に見ても例を見ないものであり、PFのユーザーを始め表面磁性研究者にとって非常に魅力的な実験装置になると考えられる。さらに、磁区を選別した深さ分解および時間分解測定は、大多数の磁性研究者が夢見てきたことであり、集光モードを用いることでこれが実現すれば、極めて高い需要があることは疑いない。

#### 【参考文献】

- 1) K. Amemiya, H. Kondoh, T. Yokoyama, T. Ohta (他3名) *Jpn. J. Appl. Phys.* 40, L718-720 (2001).
- 2) K. Amemiya, T. Yokoyama, T. Ohta (他2名) *J. Phys. Condens. Matter* 15, S561-571 (2003).
- 3) K. Amemiya, T. Ohta, T. Yokoyama (他3名) *Appl. Phys. Lett.* 84, 936-938 (2004).

- 4) H. Kondoh, K. Amemiya, T. Yokoyama, T. Ohta (他 4 名) *Physica Scripta*, in press.
- 5) M. Nagasaka, H. Kondoh, K. Amemiya, T. Ohta (他 3 名) *J. Chem. Phys.* 119, 9233-9241 (2003).
- 6) I. Nakai, H. Kondoh, K. Amemiya, T. Ohta (他 3 名) *J. Chem. Phys* 121, 5035-5038 (2004).
- 7) K. Amemiya, T. Ohta, T. Yokoyama (他 3 名) *Phys.Rev. B* 70, 195405 (2004).
- 8) K. Amemiya, T. Yokoyama, T. Ohta (他 5 名) *Physica Scripta*, in press.

## 4.5 顕微XAFS法を用いた有機機能性材料の評価

表面科学 UG、名古屋大学大学院理学研究科 大内幸雄

千葉大学工学部、奥平幸司

### 4.5.1 . はじめに

有機機能性材料の開発研究の現状を顧みると、基本的には化学の要諦すなわち新規物質・化合物群の合成法の進展とそのことを可能にした分子・原子レベルの評価法の確立に立脚している。科学的手法の進歩自体は材料研究分野の進展に大きな飛躍をもたらしたが、材料の基本特性は分子・原子レベルの一次構造のみならず、それらが集合/分離して形成される2次構造・高次構造の存在そのものに依存することが多い。分子のオーダーがオングストロームからナノメートルの領域にあるとすると、問題となる高次構造は10ナノからミクロンまでの範囲に存在する。高分子材料の例えば強度を考えると、分子骨格の構造が基本となることはいうまでもないが、それらが結晶か非晶質であるか又はそれらの混合状態にあるかで具体的な強度が一桁ほども変わる場合がある。機能性材料の研究はこのような高次構造の評価と制御に立脚しており、これまでも各種の顕微システム(従来は電顕が主体であったが、)を用いた評価が行われてきた。

放射光を用いた材料研究は主として評価の部分を担当している。これまでVUV-SX領域における材料関連の研究を考えると、高分子材料や低分子有機化合物の表面/界面の構造をNEXAFSやEXAFSによって巨視的な均一性を仮定して検討してきたといつてよい。ところが現実の材料では相分離、粒界などによる不均一な構造によって機能を発現しており、準微視的な評価、すなわち相分離境界面や粒界上での構造変化を評価することが重要である。残念ながら日本の放射光コミュニティではこの分野の対応に遅れをとっているように思われる。本提案はVUV-SX領域にアンジュレーター光源を設置するにあたり、顕微鏡システムの構築を提案するものである。

### 4.5.2 . 展開するサイエンス

高分子表面結晶構造化度とガラス転移点

高分子は通常、異方性を持つ結晶部と等方的な非晶質が混在した状態で存在することが多く、その割合(結晶化度)は高分子フィルムの力学的特性を大きく左右する。薄膜を形成させた場合、その表面においては結晶

化度がバルク部分と大きく異なることが十分予想され、それは期待される薄膜の力学特性に差異をもたらす可能性が高い。分子・原子分解能を有すると言われる通常の STM や AFM では結晶領域と非晶領域の選別は難しい。LFM では可能かもしれないが、注意深い解析が必要であり易しい事ではない。VUV - SX 領域における nm オーダーの顕微の特色は、放射光の直線偏光性を用いた 2 色性による可視化が可能なことであり、これは分子・原子分解能を有すると言われる通常の STM や AFM には見られないものである。高分子フィルム上の結晶部と非晶部の可視化が可能になれば、電顕でしか得られなかったトポイメージを超える事が出来るだろう。構造異方性は有機材料における重要なパラメーターであり、放射光の直線偏光性に立脚した顕微 NEXAFS 分光は、まさに高分子にとって望まれた顕微手法であると言える。

このほか

「ブロック共重合体表面の解析」

「高分子表面における官能基の配向マッピング」

「固体表面に吸着した分子の集合形態と配向の同時決定」

など注目すべき課題が多く残されている。

#### 4.5.3 . 提案するラインの仕様

顕微の手法

基本は、Fresnel zone plate lens によるスキャン型の顕微を行う。Deflection mirror によってビームを 2 本に分けて共有し、Scanning photoemission microscopy (SPEM) および Scanning Transmission X-ray microscopy (STXM) の 2 種類の顕微を行う。SPEM は基板上に作成された有機機能性薄膜の顕微を行い、STXM は基板に乗らない小片や薄片の顕微に用いる。この場合、試料上の光は

エネルギー領域：70 - 1000 eV

エネルギー分解能： $E/\Delta E=3000$

偏光特性：直線偏光

フォトン数： $10^9$  photons/sec/0.01%BW

スポットサイズ：50nm

を期待する。その他高次光が少ないこと。強度、偏光度、ビーム位置が安定していること、炭素 K 吸収端に

においてフォトン数が減少しないこと。

#### 4.5.4 . 測定装置

分解能のスペックだけでなく、顕微鏡システムは他の装置との併用による相乗効果を期待すべきであろう。

下記に記したシステムの他、

「測定用超高真空槽、試料作製用超高真空槽、生体試料槽、透過試料槽、試料移送機構、超高真空対応ゴニオメーター、低速電子回折装置、高分解能光電子分光装置」

光電子顕微鏡や走査プローブ顕微鏡（STM、AFM、ケルビン法など）、顕微ラマンなどのシステムにどれだけ近いかが成果を左右するだろう。又、試料作成に関連するグリーンブース・電子顕微鏡による予備観察・グローブボックス・化学実験室などの充実も欠かせない。

#### 4.5.5 . ユーザーグループ及びマシンタイムなど

顕微はもはや特定の分野における手法ではなく、化学、物理に共通する一般的な手法である。表面化学 UG は大なり小なり顕微鏡システムの恩恵を受けうる。又、材料評価の分野では企業研究者なども含めた潜在的なニーズがあるので、グループ外のユーザーの申請も期待されるところである。

## 4.6 時間分解内殻電子分光による表面ダイナミクスの研究

東大院理・近藤 寛・雨宮健太、分子研・横山利彦

【目的】 固体表面の電子状態や原子・分子の吸着状態を調べるうえで X 線光電子分光 (XPS) の果たしてきた役割は大きい。様々な状態をできるだけよく見分けるためには高エネルギー分解能で XPS スペクトルを測定することが望ましい。そのため、XPS の研究のほとんどは、静的な表面に対して十分時間をかけてスペクトルを測定するやり方で行われてきた。しかし、近年、第 3 世代放射光施設のアンジュレータービームラインでは、表面における動的過程を高速 XPS で追跡する試みが盛んに行われるようになってきている。現在、固体表面系に対して報告されている最も速い XPS の測定は、ELETTRA・アンジュレータービームラインにおける 100 ms/spectrum である<sup>1)</sup>。これは金属基板の XPS スペクトルの測定であるが、単分子層レベルの吸着種に対しては、BESSYII における 1.5 s/spectrum が最も速い測定になる<sup>2)</sup>。XPS の高速化は、アンジュレーターによる高い photon flux と二次元検出器による効率の良い検出によって可能になった。我々は偏向電磁石のビームラインである PF・BL-7A において、光電子分光と類似した内殻電子分光法である NEXAFS の高速化を試みてきたが、エネルギー分散光を用いることによって、偏向電磁石ビームラインでも高速 XPS と同等の速度で NEXAFS の測定を行えるようになった。これを用いて、秒オーダーで進行する表面反応のリアルタイム観測を行ってきた<sup>3-5)</sup>。先に述べた高速 XPS も我々の手法も、ともに表面吸着種を見分けながらそれらの量の時間変化を調べることによって、いわゆる反応のカイネティクスに関する情報を得るのに用いられている。しかし、反応の理解には反応中間体や反応中に現れる過渡的な分子吸着状態に関するダイナミクスの情報が必要不可欠であり、これらの情報を得るためにはより時間分解能の高い手法によるアプローチが必要である。

最近、我々はパルス分子線を用いた繰り返し過程の時間分解光電子分光の測定による表面ダイナミクスの研究を BL-7A において開始した。これは、ビームラインの入射スリットの下流にパルス電流で駆動するチョッパーを挿入して、X 線をミリ秒オーダーの時間幅のパルスにし、これに同期したパルス分子線を用いることで、分子線到着をトリガーとする表面プロセスを調べる研究である。予備的な実験結果であるが、10 ms の時間分解能で捉えることができたエチレンの過渡的吸着状態の XPS スペクトルを図 1 に示す。この実験では、Rh(111)基板の上にエチレンもしくはエチリジンを単層吸着させ、そこへエチレンのパルス分子線 (パルス幅: 5 ms) を導入し、パルス X 線のタイミングを変えて測定した。青で示したのは分子線到着前、赤で示したのは分子線到着時の C1sXPS スペクトルである。どちらの表面でも、分子線到着時にピーク強度が増加する。差スペクトル (緑線) をとると、増加する成分は高結合エネルギー側にシフトしていることがわかる。

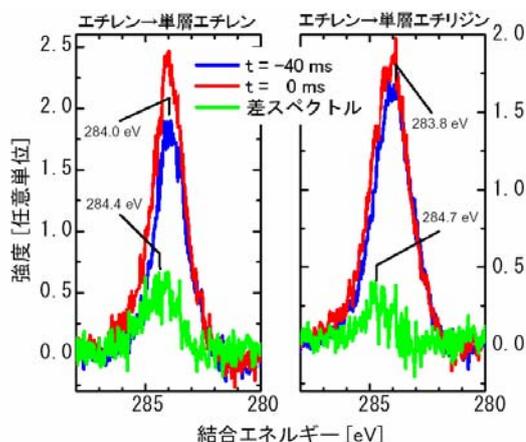


図 1: Rh(111)上の単層エチレン (左) と単層エチリジン (右) へのエチレン(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)分子のパルス分子線をトリガーとした時間分解 C1sXPS スペクトル。時間分解能は 10

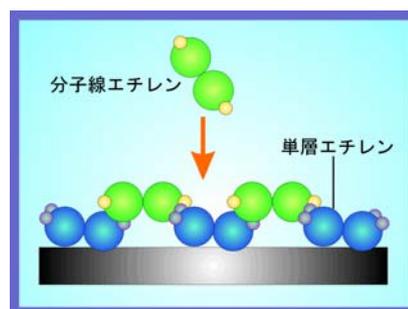


図 2: 単層エチレンへの分子線エチレンの過渡的吸着状態の模式図。

このことは、図2に模式的に示すように、分子線として飛来したエチレン分子は、もともと吸着していた単分子層の上に一時的に束縛された吸着状態をとることを示唆している。分子線として固体表面に導入された分子がどのように散乱されるかについては多くの研究があるが、このように表面に一時的に滞在している状態を分光法で直接調べた例はなく、その振舞ほとんど知られていない。今後、より高い時間分解能で測定することによって、その詳しい振舞が分かる可能性があり、さらに系によっては反応中間体を直接捉えることも可能かもしれない。

本研究課題では以上のような経緯を踏まえ、これまで我々が実験に用いてきた偏向電磁石ビームラインよりも photon flux が大きいアンジュレータービームラインにおいて、マイクロ秒オーダーで固体表面の時間分解内殻電子分光(XPS および NEXAFS)を測定するシステムを立ち上げ、これを用いて未開拓の過渡的 surface 種のダイナミクスを明らかにすることを目的とする。このような研究は、分子と固体表面の相互作用の基礎的理解を深めるとともに、表面反応の素過程の理解にも大きく寄与できる可能性があると考えられる。

**【実験概要】** 実験装置の概略を図3に示す。これまで BL-7A では、メカニカルチョッパーによってミリ秒オーダーの X 線パルスを作り出していたが、このような機械的な方法ではこれ以上短いパルスを作ることが困難である。一方で、シングルバンチ運転によるパルス X 線はこの実験にとってパルス幅とパルス間隔が短すぎるので使用できない。そこで、X 線はマルチバンチ運転のビームをそのまま使い、パルス分子線に同期して検出系にゲートをかけることにする。時間分解 XPS と時間分解 NEXAFS は検出系が共通であり、静電半球型アナライザ - を通過した光電子もしくは Auger 電子を MCP によって増幅して蛍光板に当て、CCD カメラで検出する方法を用いる。通常の CCD カメラをゲートがかかる Gated CCD カメラにするだけで時間分解実験ができる。一方、ビームラインの方は、可変偏角の不等間隔回折格子分光器が望ましく、XPS の場合には出射スリットを通常の条件で使い、エネルギー分散型 NEXAFS の場合には出射スリットを開いて用いる。NEXAFS の場合にはエネルギー分散方向を電子アナライザと合わせるために、ビームライン末端に分散方向を 90° 回転させるミラーを追加する必要がある。図4に測定のタイミングを示す。Gated CCD カメラのゲートの遅延時間を分子線パルスのトリガー信号を基準にして変えて測定することによって、分子線到着から引き起こされる表面ダイナミクスの時間発展情報を得ることができる。XPS からは過渡種の電子状態や寿命、NEXAFS からはさらに過渡種の配向状態に関する情報を得ることが期待できる。このようなアプローチによって、吸着へのプリカ - サ - や長寿命の反応中間体の振舞を捉えることを目指す。

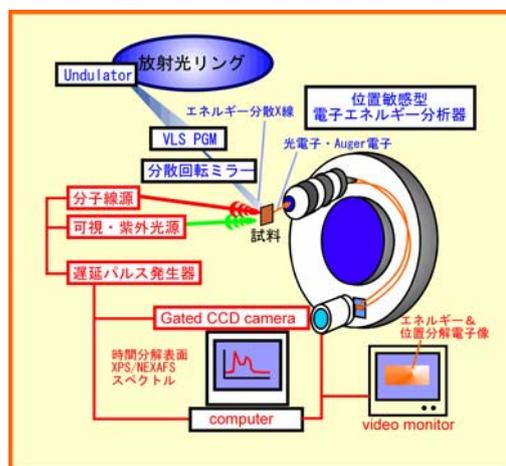


図3：時間分解内殻電子分光のセットアップの模式図

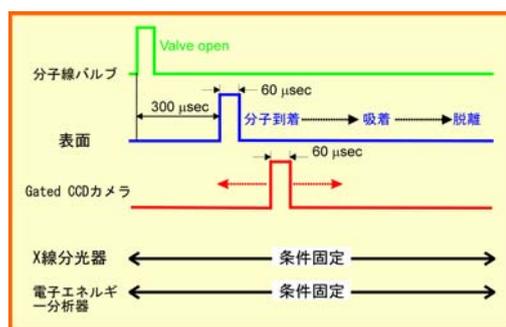


図4：時間分解内殻電子分光の測定タイミング

図4に測定のタイミングを示す。Gated CCD カメラのゲートの遅延時間を分子線パルスのトリガー信号を基準にして変えて測定することによって、分子線到着から引き起こされる表面ダイナミクスの時間発展情報を得ることができる。XPS からは過渡種の電子状態や寿命、NEXAFS からはさらに過渡種の配向状態に関する情報を得ることが期待できる。このようなアプローチによって、吸着へのプリカ - サ - や長寿命の反応中間体の振舞を捉えることを目指す。

**【位置付け】** エネルギー分散光を用いる高速 NEXAFS の測定手法は我々が開発したものであり、すでに表面反応のカイネティクスの研究に応用して特徴ある研究成果を得ている<sup>3-5)</sup>。本研究課題はこの研究をさらに発展させて表面ダイナミクスの研究に活かそうとするものであり、他の研究グループに類似する研究を進めるグループはない。パルス分子線に誘起される固体表面の現象に対して時間分解で内殻電子分光を行う試みも我々が知る限り他に例を見ない。そのような意味で、世界のどこの組織でも行っていない極めて独自性の高い研究課題である。

**【光の仕様】** 本研究課題を遂行するにあたり、次のような光の仕様が求められる。

エネルギー範囲：100 ~ 1200 eV

photon flux : ~ 10<sup>13</sup> photon/s

エネルギー分解能： $E/\Delta E = 1000$  (@10<sup>13</sup> photon/s)

光の大きさ : 0.1 × 0.1 mm<sup>2</sup>

偏光特性 : 直線偏光

その他 : ・アンジュレーターにテーパーをかけられること  
・エネルギー分散方向を 90° 回転させられること

優先順位が特に高いものは の photon flux である。時間分解能を上げるために最も重要な仕様である。次に重要なのは のオプション仕様である。これらはエネルギー分散型 NEXAFS を測定する上で重要である。

**【需要】** エネルギー分散型 NEXAFS はすでにルーチンで測定できる状況であり、本課題における実験装置立ち上げによって、一スペクトル当たりミリ秒オーダーで高速 NEXAFS および高速 XPS をルーチンで測定できるようになるはずである。これは、世界的に見てもトップクラスの高速測定であり、PF の表面化学ユーザーグループを初め、国内の表面反応研究者にとって非常に魅力的な実験装置になると考えられる。さらに、本研究課題の中心になるマイクロ秒オーダーのパルス分子線誘起固体表面時間分解実験はこれまで実験が行われていないので、全く未知の現象が捉えられる可能性がある。本研究課題によってこの時間領域で興味深い現象が捉えられる可能性を示すことができれば、内外の関連する研究コミュニティのこの方向の研究を大きく加速するような強いインパクトを与えるものと考えられる。

#### 【参考文献】

- [1] A. Baraldi L. Rumiz, M. Moretuzzo, M. Barnaba, (他 6 名) *J. Vac. Sci. Technol.* **A20**, 683-687 (2002).
- [2] M. Kinne, T. Fuhmann, C. W. Whenlan, J. F. Zhu (他 5 名) *J. Chem. Phys.* **117**, 10852-10859 (2002).
- [3] H. Kondoh, K. Amemiya, T. Yokoyama, T. Ohta (他 4 名) *Physica Scripta* in press.
- [4] M. Nagasaka, H. Kondoh, K. Amemiya, T. Ohta (他 3 名) *J. Chem. Phys.* **119**, 9233-9241 (2003).
- [5] I. Nakai, H. Kondoh, K. Amemiya, T. Ohta (他 3 名) *J. Chem. Phys.* **121**, 5035-5038 (2004).

## 4.7 複雑物質発光分光

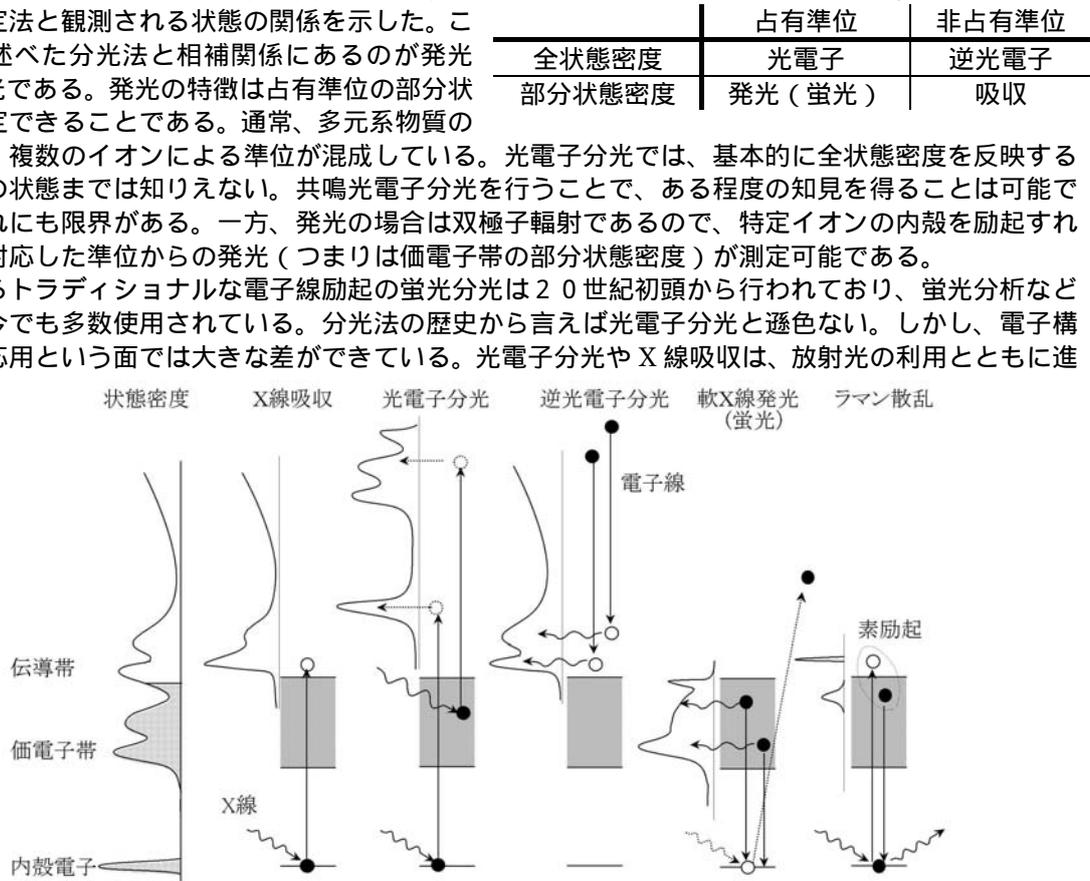
弘前大学 手塚泰久  
物性研 辛 埴

### ● サイエンス

電子構造の研究は、物質科学の中で重要な一分野である。電子構造の研究で最もポピュラーな光電子分光は、古くから多数の研究が行われ、最近も高分解能化や高エネルギー励起でバルク敏感な測定など、進歩が著しい。光電子分光が占有準位の電子構造を測定するのに対して、非占有準位の研究には逆光電子分光や X 線吸収が主に用いられている。これらの測定法のうち、光電子分光と逆光電子分光はそれぞれ終状態と始状態が連続準位であるので、遷移に関する選択則が働かず、スペクトルは全状態密度を反映する。一方、X 線吸収は双極子遷移であるので、始状態に選ばれた内殻から遷移可能な状態の部分状態密度を反映する。これらの分光はそれぞれ補完関係にあり、これまで多くの研究がなされてきた。

表に測定法と観測される状態の関係を示した。ここで、既に述べた分光法と相補関係にあるのが発光（蛍光）分光である。発光の特徴は占有準位の部分状態密度が測定できることである。通常、多元系物質の荷電子帯は、複数のイオンによる準位が混成している。光電子分光では、基本的に全状態密度を反映するので、混成の状態までは知りえない。共鳴光電子分光を行うことで、ある程度の知見を得ることは可能であるが、それにも限界がある。一方、発光の場合は双極子輻射であるので、特定イオンの内殻を励起すれば、それに対応した準位からの発光（つまりは価電子帯の部分状態密度）が測定可能である。

いわゆるトラディショナルな電子線励起の蛍光分光は 20 世紀初頭から行われており、蛍光分析などへの応用は今でも多数使用されている。分光法の歴史から言えば光電子分光と遜色ない。しかし、電子構造研究への応用という面では大きな差ができています。光電子分光や X 線吸収は、放射光の利用とともに進



各種分光のエネルギーダイアグラム。

歩し、20 世紀後半に大きな成果をあげている。しかし、発光は光電子に比べて測定効率が極めて悪く、第一世代や第二世代初めの放射光施設では測定ができるような状況ではなかった。ようやく可能になったのは、第三世代の放射光施設の挿入光源ができた後である。つまり、放射光を使った発光分光の歴史は高々 10 年程度しかない。発光は、始まったばかりの新しい分野であるといえる。

発光分光は、上の表が示しているように、光電子や X 線吸収と同程度に重要な測定である。しかし、強度が弱いがために、分解能や測定強度は 20 年前の光電子分光のレベルであるといわざるを得ない。これは、測定の重要度に比して、十分な投資がなされていないことが一因であると考えられる。設備に対する投資然り、人的投資然りである。現時点でも日本国内で 3 ~ 4 台、世界的に見ても 10 台に満たない数の装置しか稼動していない状況である。発光分光は、高輝度光源の出現を待って始まった分光であり、今

後の光源の進展によって寄与を大きく受ける測定法である。より高輝度な光源を用いることで、大いなる進展が期待できる。

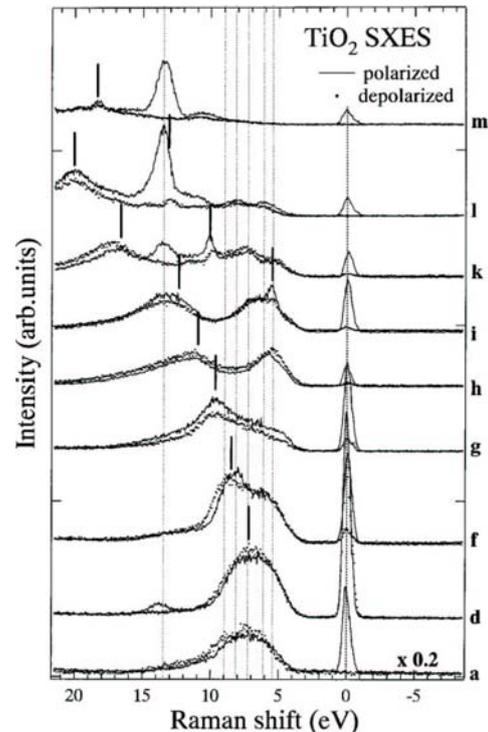
上に述べた各分光法は、全て一次光学過程である。(放射)光を物質に入射した場合、発光が起きるが、その中には一次過程の蛍光と二次過程のラマン散乱(光散乱)が含まれている。ラマン散乱は、フェルミレベル付近の素励起に関する知見を与えてくれる。つまり、エキシトンであったり、d-d 励起やCT 励起による素励起が観測される。理論的には励起光のエネルギーに関係なく観測されるものであるが、強度が弱いこともあって、ほとんどの場合内殻共鳴の時に観測される。これも、高輝度の光源を用いて初めてできる実験の一つである。

レーザーによるラマン散乱同様に、軟 X 線ラマン散乱でも、偏光依存の測定が可能である。検知側での偏光を選択することは現状では難しいが、入射光の偏光に対して polarized と depolarized の方向で検知すれば、ある程度の偏光依存性が測定可能である。既に BL-2C で実験が行われ、顕著な偏光依存性が観測されている(図参照)。この場合、入射光の偏光は固定で、検知器を回転させて測定している。この場合、サンプル上での励起光スポットが横長であるので、分光器を回転したときと同じ条件での測定が不可能であるという欠点がある。現在 SPring-8 では、8 の字アンジュレータを用いて、光源側で偏光を変えるタイプの装置が稼動しつつある。この場合、励起光の条件は同じであるので、偏光依存の測定にはより適していると言える。

発光の大きな利点の一つは、**サンプルの導電性が必要ない**ことである。つまり、誘電体などの物質も測定が可能であるし、DNA やタンパク質などの測定も可能である。この点は、導電性物質に限られる光電子分光や吸収分光に無い利点である。最近、誘電体の分野で電子構造を議論するような現象が多く見つかっている。たとえば、極低温の  $\text{SrTiO}_3$  などに見られる量子常誘電相での光誘起相転移や同位体効果などが最近のトピックスであるが、これらの現象には Ti-O 間の混成が重要な役目をしている。また、酸化物高温超電導体の母材が誘電体であるの言うまでも無い。更に、Ti 酸化物の薄膜は以前から触媒として重要な物質であるが、ロケットのエンジンの被覆としても注目されている。これらは、一例であるが、これまで電子構造の測定から除外されていた絶縁体の研究に関しては、発光の測定が極めて需要になるはずである。

もう一つの大きな利点は、**バルク敏感**であることである。励起も検知も光を用いているので、電子に比べて進入深さが深い。光電子の測定には清浄表面が必要であり、その事が測定物質の範囲を狭め、新たなユーザーの参入を妨げてきた一面がある。しかし、発光分光はバルク敏感であるので、特別な清浄化が必要なく、基本的には大気中からサンプルを導入するだけで測定が可能である。軟 X 線を用いるので、ある程度の高真空は必要であるが、真空の立ち上げは比較的簡単である。これらの利点は、測定対象のサンプルの範囲を広げると共に、ユーザーの範囲も広げる可能性を持っている。

共鳴発光分光の研究対象となる内殻は、共鳴光電子と同じである。Si 2p(100eV), P 2p(135eV) B 1s(188eV), C 1s(284eV), N 1s(410eV), O 1s(543eV)あるいは、遷移金属の 2p(400 ~ 950eV)、希土類金属の 3d (100 ~ 190eV)などが主な対象となる。これ以外にも、ビームラインの設計によっては、遷移金属の 3p(30 ~ 75eV)や希土類金属の 3d(850eV ~)なども、研究の対象になりうると考えられる。上に上げた準位の中でも、Si 2p や O 1s、遷移金属の 2p の共鳴実験は、これまでも多くの研究なされ、今後も共鳴発光



$\text{TiO}_2$  の  $\text{Ti}2p$  共鳴ラマン散乱。0eV に観測されているのが弾性散乱。縦の棒線は蛍光。何本もの細い縦線で示されているのが、電荷移動励起によるラマン散乱。顕著な偏光依存性が観測されている[1]。

実験の中心であると思われる。つまり、発光実験で重要なエネルギー範囲は 100 ~ 1000eV である。

光電子とのコインシデンス実験も、有効性が指摘されつつまだ行われていない実験の一つである。発光強度がコインシデンスの実験を可能にするレベルに達していない。これも、今後の高輝度光源の利用に期待される分野の一つであろう。この実験には強度以外にも困難が付きまとう。まじめに光電子を測定しようと思うと、超高真空が必要となる。そのことによって、発光の簡便性の一つを失うことになる。発光分光器は本質的に超高真空にしづらい面があるが、コインシデンス分光をやろうとするなら、分光器の設計を根本的に見直す必要があるかも知れない。

発光の欠点は、強度が弱いことと、分解能が悪いことである。既に述べたように発光分光の進展を妨げた大きな理由である。現状では、分解能が  $E/\Delta E \sim 1000$  程度で、一つのスペクトルに数十分から数時間かかっている。昨今の進展目覚ましい光電子分光と比較すると、一時代前のスペックであると言わざるを得ない。発光の強度は、励起光の輝度に大きく依存する。高分解の測定では発光分光器のスリットは 20  $\mu$ m 程度に絞ってあるので、そのサイズのスロットにいかにか強い光が来るかによって、測定される発光の強度が決まってくる。強度が強くなれば更にスリットを絞って分解能を上げることが可能である。

## ● 概要

現在、PF で発光分光器は 2 台稼働している。物性研の BL-19B はスタンダードな発光分光器で 30 ~ 1200 eV をカバーしている。スリットを広めに設定しているので、明るい一方で分解能は悪い。もう一台は BL-2C の発光分光器で、偏光依存性の測定が可能となっている。入射光を軸にして、分光器全体が回転する機構で、励起光の偏光に対して、polarize と depolarize の配置で測定が可能である。スリットを絞ってあるので、高分解能の実験が可能である。SPring-8 で立ち上げ中の高分解能分光器を除けば、世界最高レベルの分解能で測定が可能である。

将来的にこれらの分光器を一本化するとすれば、それぞれの分光器のニーズをまとめる必要がある。分解能の点はスリット幅で決まるので、スリットが可変になるように分光器を新たに作り直せば対応可能である。一方、偏光依存性は簡単ではない。現在、BL-2C の分光器は差動排気のロータリーフィードスルーを用いて、真空を保ったまま回転が可能な機構になっている。しかし、重量のある分光器を回転させているので、経年による劣化が激しい。回転部分だけでなく、回転時に振られる検知器やポンプ、あるいはそれらの付け根の部分などにも影響が及んでいる。現在はメンテナンスを簡略化する目的で、回転機構は取り外している。人手と予算が割けるのであれば話は異なるが、それが不可能な現状では、余計なトラブルを回避するために、このような大掛かりな装置はやめるのが賢明であると思われる。

さらに、発光分光器を回転させる場合には、発光点の形状が対称であるのが理想であるが、励起光のスロットは通常出口スリットの方に長くなっている。その結果、検知する方向によって強度が著しく変化するという欠点になっている。

SPring-8 では、8 の字アンジュレータを用いることで、分光器を動かさずに偏光依存の測定が可能となっている。光源側で偏光が変更されると、測定器の構造がシンプルになり、トラブルが減ると共に、装置の自由度が増すので、多様な測定が可能となる。また、上記のような偏光を変えることで強度が著しく変化するようなことはなくなる\*。PF の改造でも 8 の字アンジュレータの採用が望ましい。ただ、今回示された 8 の字アンジュレータではエネルギーが低すぎるので、1000eV 程度の光が可能な 8 の字アンジュレータを希望する。

## ● 位置付け

発光の分野自体はまだまだ始まったばかりの測定法であり、やるべきことが多々ある。先端の研究に絞って言えば、先に述べたように SPring-8 で新しい分光器が立ち上がりつつある。しかし、汎用の装置は PF にある 2 台の装置だけである。現状では、とにかく一つでも多くの装置を作るべきであると考えられる。ビームラインの再編計画では、発光分光の装置は一本化される事になっているが、十分なマシンタイムが確保されることが望まれる。

\* 8 の字アンジュレータの特性から、偏光を変えたときに全く強度が変化しないとは考えられないが、桁違いの変化は無いであろう。

汎用の装置が PF の 2 台である現況では、新しいビームラインでの装置で、汎用性を排除する事は考えにくい。しかしあえて特徴を出すとするれば、500eV 以下のエネルギー領域であると考え。状況は他の測定と同様であると思われるが、500eV 以上の領域では明らかに SPring-8 の方が有効である。具体的には、Si 2*p*, N 1*s*, C 1*s*, O 1*s*あるいは、前期遷移金属の 2*p*、希土類金属の 4*d*などがあげられる。

#### ● 計画する研究に必要とされる光の仕様、その優先度

発光分光器の分解能は高々  $E/\Delta E \sim 1000$  程度である。今後高分解能を目指すのも一つの解ではあるが、装置の汎用性、光源の高輝度化に限界があることを考えると、あまり得策とは思えない。つまり、特に高分解能にする必要は無く、現在 BL-2C に設置してある分光器程度の分解能があれば、とりあえずは十分である。将来的には、励起をもっと細かくすることのニーズが発生すると思われるが、他の測定ほどには分解能を必要としていないのが現状である。それよりは、同じ分解能でより小さいスポットにより強い光が照射されることの方が重要である。

発光分光器の分解能はスリットサイズで決まる。分解能を上げようとするればスリットを絞らざるを得ず、結果として強度が犠牲になる。つまり、発光分光の効率を上げるためには、スポットサイズを小さくすることが最も重要である。現在の BL-2C におけるスリットサイズが 20  $\mu\text{m}$  であることを考えると、更なる高分解能を目指すためには、スポットサイズは 10  $\mu\text{m}$  以下であるのが望ましい。ただし、光強度を落としてスポットサイズを小さくするのでは意味が無いので、高輝度のスポットである事が望まれる。

エネルギー範囲：	90eV ~ 1000eV (理想的には 30eV ~ 1200eV)
分解能：	全範囲で $E/\Delta E \sim 10000$ 以上
スポットサイズ：	縦 10 $\mu\text{m}$ 以下、横 100 $\mu\text{m}$ 程度 (横幅は小さいほうが良いが縦ほど厳密で無い)
偏光：	可変 (8 の字アンジュレータ)
その他：	エネルギーが時間的に変動しないことが望ましい。

#### ● 需要見込み

現在、BL-2C の発光分光器では、少なくとも 10 グループのユーザーが活動している。多くの重複もあるが、BL-19B でも 9 グループが活動しており、PF 全体としては 13 ~ 4 のグループが存在するものと思われる。これに、活動を休止している旧ユーザーや潜在的なユーザーを加えれば 20 程度のグループ数に上るとと思われる。

発光の実験は、清浄表面が重要でなく、基本的に測定時の超高真空も必要ない。表面敏感な光電子分光などに比べて、比較的簡単にできる実験である。また、サンプルの導電性も必要なく、絶縁体の測定も可能である。これらのことは、多くの潜在的ユーザーが使用可能であることを示している。装置自体が使いやすい状態であれば、多くのユーザーが集まることが予想される。

ただ、発光実験の最大の欠点は、弱い強度である。現在の装置では一つのスペクトルを測定するのに最低でも 10 分、平均して 1 時間程度必要である。長いものになると半日程度かかるものもある。このような状況では、ユーザーが増えようにもマシンタイムが十分に確保できないことが予想される。また、発光分光器は発光点との位置関係でエネルギー校正が無視できないほどにずれるので、分光器を移動することはなるべく避けたい。分光器を移動しないことがデータの信頼性を上げ、ひいては発光実験の成果を上げることに繋がると考える。更に、専任スタッフが存在せずユーザーが装置のメンテナンスをしている現状が今後も変わらないとするならば、立ち上げ等の作業はできるだけ少なくしていただきたい。理想としては、ビームライン (あるいは実験ステーション) を占有できることが望まれる。振り分けミラー等で装置を替えられるのが理想であると考え。

---

[1] Y. Harada, T. Kinugasa, R. Eguchi, M. Matsubara, A. Kotani, M. Watanabe, A. Yagishita, and S. Shin, *Phys. Rev.* **B61**, 12854 (2000).

## 4.8 生体軟 X 線イメージング

東海大学・工学部 伊藤 敦

物質構造科学研究所・PF 小林 克己

### 4.8.1 はじめに - 軟 X 線イメージングの特徴

生命の基本単位である細胞は、10nm-1 $\mu$ m の微細構造からなる機能性構造体である。従って、生命活動の本質を理解するには、このようなサブミクロン構造の存在形態を機能と関連させて明らかにすることが必要である。電子顕微鏡は高分解能ではあるが、水を含んだ生理的な状態の細胞を観察することは難しい。一方、光学顕微鏡は、サブミクロン構造を明らかにするには分解能が不足している。軟 X 線顕微鏡観察に期待されるのはこの部分にある。軟 X 線顕微鏡観察の特徴をまとめると以下のようになる。

- 1) 数ミクロンから数十ミクロンの厚い試料をそのまま観察できる。
- 2) 水を含む状態で観察できる。とくに水と生体分子の吸収係数の差が大きい波長領域(炭素の K 吸収端 4.5nm から酸素の K 吸収端 2.3nm にわたる範囲で、“水の窓”とよばれる)を利用するとコントラストのよい画像が得られる。
- 3) 分解能は顕微鏡の光学系にもよるが、現在 10-500nm にある。従って光学顕微鏡と電子顕微鏡の間に位置し、数十 nm の分子複合体(超分子、染色体の微細構造など)の観察に有効と考えられる。
- 4) X 線顕微鏡特有な観察方法として、元素の吸収端を利用した元素マッピング、吸収端近傍の吸収微細構造(XANES)のピークが化学結合に特有であることを利用した分子マッピングが行われている。構成物質の X 線吸収特性を利用したイメージングは、スペクトロマイクロコピーと呼ばれている。軟 X 線領域では、この手法は C, N, O, P, S などの軽元素にも有効であり、蛍光 X 線を利用した方法にくらべての大きな特徴となっている。

### 4.8.2 展開するサイエンスと位置づけ

本計画の目的は、主に C, N, O など軽元素で構成される生体試料の高分解能ナノイメージング分析

を行うための装置開発とそれを用いて医学・生物学への応用への展開を図ることである。イメージング分析とは、微細構造観察のみならず、ナノ領域の元素分析、化学結合分析などスペクトロマイクロコピーも含む。このような軟 X 線顕微鏡を用いた化学状態分布解析は、厚い試料そのままを対象にして、軽元素のイメージングを 100nm 以下の高分解能で可能とする唯一の手法として認められている。 実際海外の放射光施設では、米国、ドイツにすでにマイクロビームを走査する方式のスペクトロマイクロコピー用軟 X 線顕微鏡装置が複数常設されており、生命科学や高分子化学、環境科学など広範な分野で軽元素分布解析がルーチンに行われている。しかしながら、国内には常設、非常設を問わず一台も存在しない。早急な整備が強く望まれる。

具体的な課題例として以下のようなテーマが挙げられる。

- 1) 染色体、分子モーター、分裂装置など、機能をもった分子複合体（分子機械）の構造解析。これらの高分解能観察には、CT による 3 次元観察法、XANES ピークを利用して構成分子を識別する化学マッピング（例えば DNA とヒストンタンパク質）などを合わせて取り組む。
- 2) 生体機能維持に重要な Ca, P, S などの微量軽元素の細胞内分布、病的細胞内における高分解能元素分布（例えばアルツハイマー細胞における Ca あるいは Ca 化合物の分布、Fe など重金属元素の分布など）解析。
- 3) 生体とポリマーの複合体の分布解析。例えば人工関節、人工血管などでも組成の違いから両者を区別することによってそれぞれの分布と相互作用の状態が観察可能となる。

なお、本装置は、生体試料ばかりでなく有機高分子試料、土壌などの環境試料にも適用できるため、生命科学以外の多くの分野からの利用が期待される。

#### 4.8.3 実験装置概要

開発する装置は、X 線顕微鏡の種々のタイプのうち、海外の放射光施設にて化学状態分析に実績のある走査型軟 X 線顕微鏡が、高輝度アンジュレータの活用の点でも最適である。この顕微鏡装置に、厚い試料が分析可能という利点を最大限に生かすために CT 装置を組み込む。さらに、走査型のマイクロビームを光軸方向に移動させる機構を設けて、投影型（点光源からの発散ビーム中に試料をおき拡大投影像をえる方式）による観察も可能とする。投影型は、広い視野と深い焦点深度により 3 次元

観察にとくに有効であることが知られている。投影型によって目的とする視野を定めてひきつづき 3 次元観察、さらにその部分に対して走査型による微小領域化学分析を行うことが可能である。こうして先行する欧米の装置にない特徴を付加した分析顕微鏡建設を目標とする。

なお、試料まわりの設備として、複数回の露光において生理状態の構造を維持するための急速凍結装置、また、試料を準備するための細胞培養設備、細胞観察設備、試料調製設備などが必要である。

#### 4.8.4 ビームライン仕様

利用エネルギーは 100-1000 eV の範囲で、C, O, N, Ca, P, S, Fe 等の生体に重要な元素の K あるいは L 吸収端をカバーすることができる。分解能に関して、たとえば DNA のイメージングへの利用が期待される N 吸収端 XANES で観察される 2 つの共鳴ピークの分離は  $E/\Delta E$  が 1000 程度で可能であるが(我々の測定) Buckley らによれば、カルシウム L 吸収端における XANES の吸収ピークの高さは X 線のエネルギー分解能に大きく依存し、5000 程度以上は必要であるという推定がある(Buckley et al., *Rev. Sci. Instrum.*, **66**, 1322, 1995)。従って、分解能を高くすれば、観察画像のコントラストをさらに強調できるという理由から、光源のエネルギー分解能としては 5000 以上を目標とする。

ビーム強度は、50nm 分解能での観察には約  $5 \times 10^{13}$  photons/mm<sup>2</sup> 程度が必要となる (Sayre et al, *Ultramicroscopy*, **2**, 337, 1977 の方法を我々の場合に適用して求めた)。以上をまとめると次のようになる。

エネルギー範囲 : 100-1000 eV

エネルギー分解能 :  $E/\Delta E > 5000$

ビーム強度 :  $> 10^{12}$  photons/mm<sup>2</sup>/sec (試料位置での推定値)

偏光特性 : 直線偏光

その他に、ビーム位置が安定していることを付け加えたい。ビームの変動は視野内の光強度変化につながり、特に定量的な分析の場合問題となるためである。

## 4.9 多電子励起分子の探索とその量子ダイナミクスの解明

東京工業大学大学院理工学研究科化学専攻 河内宣之

### 4.9.1. 目指すサイエンス

多電子励起分子とは、2 個以上の電子が同時に励起された分子のことである。したがって、その分子の第 1 イオン化ポテンシャル以上のエネルギーをもつことになり、イオン化連続状態と結合している。多電子励起分子では、励起された電子の原子核からの平均距離が大きくなり、クーロン引力は、格段に小さくなる。その分、電子どうしのクーロン斥力が重要となり、決まった分子軌道に電子をはめ込むという一電子平均場近似が、あやしくなると予想される。また、状態どうしが、密に存在するので、Born-Oppenheimer 近似(BO 近似)の破綻も予想される。このように多電子励起分子は、基底電子状態や、低い電子的励起状態で威力を発揮する一電子平均場近似や BO 近似が破綻すると予想される、極めて興味深い研究対象である。多電子励起分子の存在を実験的に確かめ、それが示す量子ダイナミクスを正しく理解することは、上記二つの近似を越える新しい枠組みの構築を促すことになる。すなわち、多電子励起分子とは、新しい物理化学を打ち立てる可能性を秘めた、魅力ある対象である。一方、多電子励起分子を物理の立場から眺めると、取り扱いにくい問題の典型とされる、クーロン力の支配する有限量子系に他ならない。このように多電子励起分子とは、化学と物理の融合した現代的な問題であるといえる。ところが、ほとんどの分子について、2 電子励起状態の存在そのものが、未だに曖昧としている。3 電子以上の電子が励起した状態については、なおさらである。多電子励起分子の探索とその量子ダイナミクスの解明は、実験的にも理論的にも、まさにこれからの重要課題である。実験上の問題は、多電子励起分子を如何に高感度で観測するかである。

### 4.9.2. これまでの研究の流れ

最近、我々のグループは、多電子励起分子の研究において、大きな貢献を成し遂げた。たとえば、 $\text{CH}_4$  の 2 電子励起状態が、一電子平均場近似から予想されるよりもはるかに大きな役割を、励起水素

原子生成において果たすことを、見出した。<sup>1)</sup> 図 1 に、CH<sub>4</sub>の光励起に起因する Balmer-βけい光放出断面積を入射光子エネルギーの関数として示す。

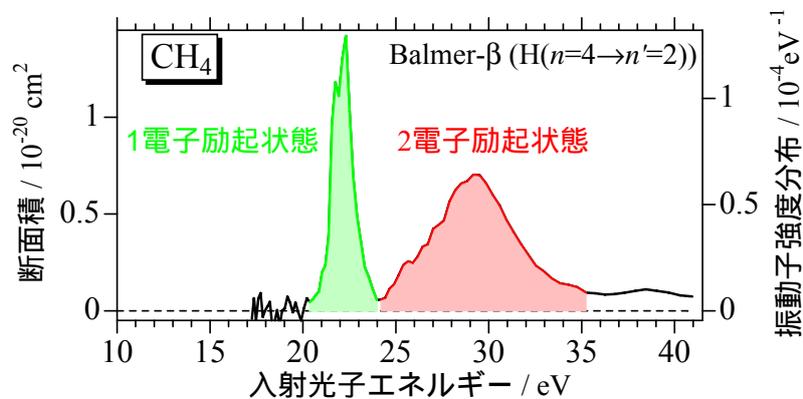


図 1 CH<sub>4</sub>の光励起に起因する Balmer-βけい光放出断面積と入射光子エネルギーの関係

緑(左)のピークが1電子励起状態に由来し、赤(右)のピークが2電子励起状態に由来する。一電子平均場近似からは、“1光子吸収による2電子励起は、1電子励起に比べてずっと弱い”が導かれる。ところが図1は、明らかにその予想に大きく反している。このエネルギー領域では、一電子平均場近似が破綻しているらしい。我々の方法のポイントは、イオン化の寄与を含まない Balmer-βけい光放出断面積を入射光子エネルギーの関数として測定したことにある。すなわち妨害となるイオン化の寄与を排除したことにより、中性の2電子励起状態の姿を浮き彫りにすることができた。それでは、このような実験をより高エネルギー領域にまで拡張してはどうであろうか? 例えば、3電子励起状態を観測することができ、一電子平均場近似が破綻していることを示す、より確実な証拠をつかむことができるかもしれない。ところが実際には、そうはならないであろう。というのは、そのようなエネルギー領域では解離性イオン化、例えば  $H(n=4) + CH_3^+$ 、の寄与が支配的になり、多電子励起状態に起因する共鳴ピークが隠されてしまうことが、容易に想像されるからである。このような困難さを克服し、魅力ある多電子励起分子研究の切り札として我々が提案するのが、(1光子吸収, 多光子検出)実験である。

#### 4.9.3 . 提案と期待される展開

多電子励起状態を高感度で観測するための鍵は、妨害となる解離性イオン化過程の寄与を排除した断面積を、入射光子エネルギーの関数として測定することにある。図1の手法では、一つの光子のみ

を測定したので、解離性イオン化の寄与が紛れ込む余地があった。それを排除するためには、中性解離種から放出される光子を同時計測すればよい。すなわち、(1光子吸収、2光子検出)実験である。我々は、その実現に向けての第1段階として、非分散型(1光子吸収、2光子検出)実験を開始した。<sup>2)</sup>その実験装置の概略を図2に示す。入射放射光の電気ベクトル上に互いに向き合うように配置された二つの真空紫外光検出器により、二つの中性解離原子から放出される二つの光子を同時計数し、2光子放出の2重微分断面積を入射光子エネルギーの関数として測定する。この方法によれば、解離性イオン化のしきい値を超えてなお、その妨害を排除しつつづけることができる。

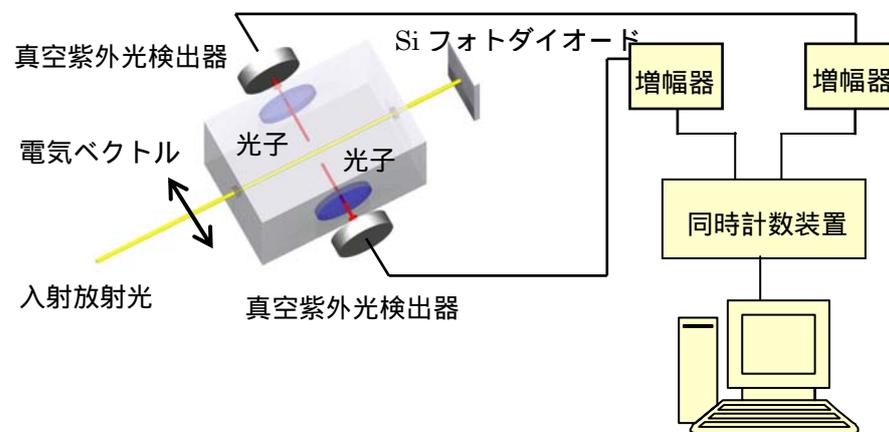


図2 非分散型(1光子吸収、2光子検出)実験の概略

ただしこの手法でも、万能ではない。というのは、さらにエネルギーを上げつづけると、中性解離原子がけい光を放出するだけでなく、解離イオンもけい光を放出する過程が、起こり始めるからである。そこで提案するのが、分散型(1光子吸収、2光子検出)実験である。図2においては、真空紫外光検出器の感度曲線により、いわば粗く分光するだけであったが、それらを二台の真空紫外分光器(2次分光器)に置き換え、けい光を分散させる。そして時間分解型位置敏感検出器により、光子が到着した位置とその時間を知る。もちろんこの位置は、けい光波長を与える。このようにして(波長、時間)データを得る。最後に、二つの(波長、時間)データの同時性を2次元同時計数システムによって判断する。このようにすれば、波長の観点で、中性解離原子のけい光と解離イオンのけい光を区別できるので、二つの中性解離原子の放出する2光子放出の2重微分断面積を入射光子エネルギーの関数として測定できる。2原子分子に対しては、イオン化の寄与が紛れ込む心配は、いかなるエネルギー領域において

も、全くない。多原子分子においても、紛れ込む程度は、非分散型(1光子吸収, 2光子検出)実験に比べて、ずっと減少する。もちろん非分散型(1光子吸収, 2光子検出)実験とは異なり、大強度の挿入光源の使用が必須である。また二台の2次分光器が、入射放射光の電気ベクトルに対して、鉛直面内で回転することができるようにしておけば、放出される2光子の角度相関の測定も可能となる。もちろん入射放射光の電気ベクトルの向きが可変であれば、ずっと実験がやりやすくなる。この角度相関の測定は、多電子励起分子の量子ダイナミクスの解明において、重要な役割を果たすであろう。分散型(1光子吸収, 2光子検出)実験により、おそらく3電子励起分子、4電子励起分子、、、が、次々と見出され、それらの存在をめぐって、理論研究も格段に進歩するであろう。そして、多電子励起分子の量子ダイナミクスという、新しい物理と化学の分野が誕生する可能性が秘められている。

#### 4.9.4. 必要とされる放射光

本提案では、価電子の多電子励起を対象としている。2光子放出過程のしきいエネルギーは、おそらく20eV付近あるいはそれ以上にありそうである。ただし本実験の成否は、二台の2次分光器の念入りな調整にかかっているが、その調整は、けい光放出断面積の大きな10-20eVの領域で行う必要がある。結局、必要とする光子エネルギーの範囲は、10-100 eVである。したがってBL13のA, B両ブランチを使用する必要がある。特にそれらのはざまのエネルギー領域が重要となりそうである。表1に2001年5月の合同UGミーティングの議論およびその後の進展も含めて、本提案で必要とされるビームラインの仕様を示す。

表 1 分散型(1光子吸収, 2光子検出)実験からの BL13 に対する要求

分光器	光子エネルギー	光量とエネルギー分解能	その他
直入射 (A ブランチ)	10 - 40 eV	$10^{13}$ 光子/秒(分解能 $10^4$ )	直線偏光(電気ベクトルの向き可変)、 スポットサイズ
斜入射 (B ブランチ)	30 - 100 eV	$10^{12}$ 光子/秒(分解能 $10^4$ )	0.1mm(縦)×0.5mm(横)以内、フォーカ ス位置可変にして、実験装置の串刺し 常時設置に対応可能

## 5 . 引用文献

- 1) Single-hole one-electron superexcited states and doubly excited states of methane in the vacuum ultraviolet range as studied by dispersed fluorescence spectroscopy, M. Kato, K. Kameta, T. Odagiri, N. Kouchi and Y. Hatano, *J. Phys. B*, **35**, 4383-4400 (2002).
- 2)  $(\gamma, 2\gamma)$  studies on doubly excited states of molecular hydrogen, T. Odagiri, M. Murata, M. Kato and N. Kouchi, *J. Phys. B*, **37** (2004)3909-3917.

## 4.10 原子分子の多重電離過程

物質構造科学研究所放射光科学研究施設 伊藤健二

原子分子は私たちが日常出会う物質の基本構成要素であり原子分子の物理化学的性質を詳細に理解することは、身の回りに存在する物質の物性を正しく把握するためまた新物質を設計・創製するためにも非常に重要である。さらに原子分子の励起状態あるいは電離状態であるイオンのダイナミクスを研究することは、高層大気、星間雲、惑星大気、プラズマなどの物理化学系を正しく理解するためには必要不可欠な知見を与える。このような理由から、地道にしかし確実に、原子分子に関する基礎研究は行われている。最近では、放射光利用技術の進歩に伴い、赤外から X 線領域の強力な放射光による原子分子の励起・電離過程、その後続過程について精密な研究が行われている。たとえば、内殻電子の光電離過程およびその後続過程を考えてみる。対象の内殻電子の結合エネルギーより大きなエネルギーの光を吸収すると、内殻電子は余剰エネルギーを持ち光電子として放出される。それと同時に内殻ホールが形成される。内殻ホールは短寿命（フェムト秒のオーダー）で外殻の電子により埋められる。その際の余剰エネルギーは蛍光として放出されるか、他の外殻電子に移りオージェ電子として放出される。光電子とオージェ電子を放出した原子分子は 2 価イオンであるが、オージェ過程により 2 個の電子が同時に放出される場合も考えられる。この場合は 3 価イオンとなる。これらの 2 価あるいは 3 価イオンは、内部エネルギーによってはさらに 2 回目あるいは 3 回目のオージェ過程を引き起こすこともあり、このようにして内殻電子の光電離過程からさらに高い電荷を有する多価イオンが生成すると考えられる。多価イオン生成過程を研究する手段として有効なのはオージェ電子分光である。多価イオン生成で観測されるオージェ電子スペクトルは希ガス原子の場合でさえ大変複雑であり、単純なスペクトル解析から電子の相関について情報を得ることは困難で、中間状態あるいは終状態のエネルギー状態および生成ダイナミクスに関する知見を得ることは非常に難しい。そこで、本申請ではこの困難を克服するために、多価イオン生成過程で放出される電子のコインシデンス測定（同時測定ともいう）により、始状態から終状態までのオーバーオールな反応過程を明らかにすることを目的とする。すなわち、終状態にいたるまでに放出される電子同士の関連付けから中間状態を明らかにすると共に終状態生成の有効な過程を発見することを目的とする。ここでいうコインシデンス測定とは、例えば N 重電離過程において、N 個の電子が 1 イベントから放出されたことを認識して測定することである。さらに、ここに申請する測定手段は、オージェ過程を含まない 1 光子吸収で 2 個あるいは 3 個の電子が同時に電離される過程（直接二重、三重電離過程）にも適用することができる。電気双極子遷移では 1 光子吸収では 1 個のみの電子の遷移が可能であるが、電子相関によりこのような多重電離が起きると解釈されている。このような多重電離により放出される二電子間の角度相関に関する報告はあるが、エネルギー配分に関する詳細な測定はない。ここで重要なのは、N 重電離過程における N 個の電子のコインシデンス測定を行うことである。このために高い捕集効率を有する磁気ボトル付飛行時間型電子エネルギー分析装置を製作する。光源としては、大強度でパルス特性を有する放射光を用いる。始状態から終状態に至る経路は複数で終状態は単一ではないことも予想され、ここで提案する方法により原子分子の N 重光電離過程の鳥瞰図が得られることになる。また、終状態が生成される重要な過程が一目瞭然であることは付け加えるまでもないことである。多価重イオンの産業利用の

可能性が指摘されているが、ここで提案している研究は必要な多価イオンの選択的生成に大きな寄与をすると期待される。

ここで述べた研究を遂行する一つの方法として、磁力線により生成する電子をすべて検出する、いわゆる磁気ボトルが上げられる。図1は、その概略を示す。ガスノズルから噴出する試料ガスと単色化された放射光の衝突点で生成する電子は強い磁力線(約5000ガウス)に巻きつけられて飛行管へと導かれる。長さ2mの飛行管内はソレノイドによりおよそ10ガウス程度の

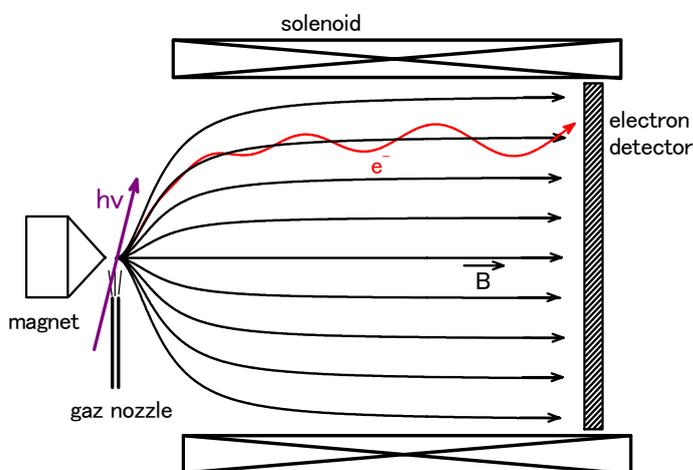


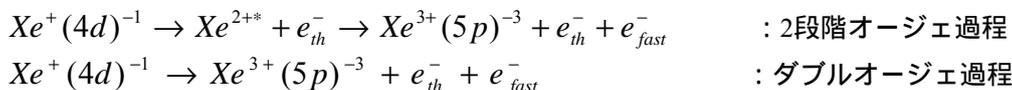
図1. 強力磁場を用いた電子捕集システムの概略

均一弱磁場に保たれており、また電界フリーである。飛行管の末端には電子検出器によりが設置される。このようにして電子を集める装置は磁気ボトル(Kruit & Read, *J. Phys.* **E16**, 313 (1983)) と呼ばれている。この装置は強い磁場により全立体角に放出される電子を検出することが可能である。さらに磁場の勾配を大きいいため、電子の初速と飛行管内での速度はほぼ等しい。従って、電子の飛行時間を測定することにより電子エネルギーを求めることができる。

ここで展開できる研究内容をもう少し詳細に述べることにする。

### 1) 原子の多重電離過程の研究

3個の電子の同時測定は技術的にも非常に難しく、原子分子過程への適用例は皆無に近い。私たちは、しきい電子とオージェ電子の同時測定法を用いてXeの4dホール状態の崩壊過程に関する研究を行った(*Phys. Rev. Lett.*, **87**, 053001 (2001)および*J.Phys.***B35**, 3265-3295 (2002))。残念ながら、



次の二つの過程を絞りきることができなかった。ここで、 $e_{th}^-$ はしきい電子である。 $e_{fast}^-$ は速い電子でそのエネルギーは $Xe^+(4d)^{-1}$ と $Xe^{3+}(5p)^{-3}$ のエネルギー差 $E_{I3}$ になる。ダブルオージェ過程では電子エネルギーはゼロから $E_{I3}$ にわたり分布すると考えられるが、しきい電子とオージェ電子の同時測定法ではこのようなスペクトルを観測することができない。本申請の測定法を用いることによりこの二つの過程を識別できることが可能となる。ダブルオージェ過程は2段階オージェ過程より優先的に起きるといふ理論的予測もあるが、申請者の知る限り実験的検証は行われていない。また、ダブルオージェ過程からの電子のエネルギースペクトルに関する信頼性の高い測定も行われていない。従って、(1)光電離によりXeの4dホール、Krの3dホールを生成し、3電子の同時測定からこれらの内殻空孔状態の崩壊過程により放出される電子のエネルギースペクトルを測定し、(2)2段階オージェ過程とダブルオ

ージェ過程の識別を行う。

放射光利用研究技術の発展に伴い、原子の内殻光電離から3価以上の電荷を有する多価イオンが生成することが知られるようになったが、その中間状態についてはほとんど知られていない。これは多価イオンに至るまでに放出される電子を同時に観測することが困難であったことに尽きる。従って、(3)主として希ガス原子をターゲットとし内殻光電離から終状態である多価イオンに到達する間に放出される電子を全て同時に測定し、(4)中間状態および終状態を明らかにし、(5)多価イオンの異なる生成経路およびその分岐比を求めると同時に多価イオン生成の重要な経路を示す。

## 2) 分子の多重電離過程の研究

分子多重電離では解離が同時に起きるため、電子のエネルギースペクトルは非常に複雑なものになることが予想される。多くの分子では30 - 40eVで2電子を放出する過程が開ける。二原子分子  $AB$  で表すと、この二重電離過程では

- (1) 直接二重電離過程： $AB + h\nu \rightarrow AB^{2+} + 2e^{-} (\rightarrow A^{+} + B^{+} + 2e^{-})$
- (2) 段階的二重電離過程その1： $AB + h\nu \rightarrow AB^{+*} + e^{-} \rightarrow AB^{2+} + 2e^{-} (\rightarrow A^{+} + B^{+} + 2e^{-})$
- (3) 段階的二重電離過程その2： $AB + h\nu \rightarrow AB^{+*} + e^{-} \rightarrow A^{+} + B^{*} + e^{-} \rightarrow A^{+} + B^{+} + 2e^{-}$

などが起きると考えられる。従来の研究では、これらの過程の重要性を指摘するだけのものが多く、これらの過程に関する定量的な研究は少ない。測定される電子スペクトルは、(1)の過程ではゼロから  $[h\nu - E(AB^{2+})]$  まで広がりを持ち、(2)では  $[h\nu - E(AB^{+*})]$  と  $[E(AB^{+*}) - E(AB^{2+})]$  の二つのピークを示す。(3)でも  $[h\nu - E(AB^{+*})]$  と  $[E(B^{*}) - E(B^{+})]$  の二つのピークを持つが、後者は入射光エネルギーが変化しても変わらない。このように、本申請で提案している実験装置で観測される電子スペクトルから、二重電離過程に関する詳細な知見が得られる。さらに、内殻光電離過程を視野に入れ、“1) 原子分子の多重電離過程の研究” で述べたような研究に発展させる。分子では多くの場合、解離生成物がエネルギーを持っていくことを考慮すると、入射光エネルギーと全電子のエネルギー総和の差から直接的に終状態の結合エネルギーを求めることはできない。しかしながら、全ての電子を同時に測定することにより、従来では困難であった貴重な情報が入手可能になることは間違いのないことである。すなわちオーバーオールな電子分光により分子の光電離過程のダイナミクスを解明することが可能となる。

## 4.11 超低エネルギー電子 - 分子衝突実験

東工大院理工<sup>A</sup>、上智大理工<sup>B</sup> 北島昌史<sup>A</sup>、田中 大<sup>B</sup>

### サイエンス

10 meV のエネルギーの電子は、その de Broglie 波長が  $122 \text{ \AA}$  にもなり、それは原子・分子のサイズと比較すると極めて長いものであり、このような“超”低エネルギー電子と原子・分子の衝突ダイナミクスは量子論に支配されることが予測される。このエネルギーは、温度に換算すると 115 K に相当し、このことから、“*Cold Collisions* (冷い衝突)”という言葉が最近使われるようになってきている。これら超低エネルギー領域の電子の振る舞いは放射線科学(特に生体分子損傷メカニズム)、放射線生物学、惑星上層大気、星間ガス、プラズマを理解するために本質的であることは周知のことである。

従来、数 eV 以下の低エネルギー領域の電子と原子・分子の相互作用はスウォーム法、アフターグロー法、パルスラジオリシス法等で研究されてきた。それらの方法では、個々の衝突現象が標的粒子の熱運動エネルギーに依存するボルツマン因子で平均化されているため、いわゆる *single collision* (一回衝突) の事象を直接測定していることにはならないのである。一方、*single collision* 条件下の実験では、一般に比較的簡単に各励起素過程の現象を直接測定することが可能である。また、電子と標的粒子との衝突エネルギーが標的粒子の温度で支配されているスウォーム実験に対し、*single collision* 条件下では標的粒子の温度と衝突エネルギーとは独立であることも大きな特徴である。しかしながら、これまでは、数 100 meV が実際に実験可能な衝突エネルギーの下限であると考えられていた。それは、電子発生源として使われる熱電子放出法に起因する、空間電荷制限、エネルギー分解能と電子ビーム強度の相反関係等々、実験における本質的な限界があるからである。

これまで最も一般的な電子ビーム源は熱フィラメントであり、フィラメントからの放出電子を静電型エネルギー選別器を通して電子ビームのエネルギー幅を抑えていたが、この手法では 10 meV 以下のエネルギー幅で気体分子との衝突実験を行えるだけの強度を得るのは極めて困難であった。これに替わる手法として考案された光電子を電子ビーム源として用いる方法は比較的長い歴史を持ち、Gallagher らが He-Cd レーザーを光源に準安定状態の Ba 原子のイオン化による方法をはじめて報告したのが 1974 年である<sup>1)</sup>。Chutjian らは He ランプからの光を分光器により分光した真空紫外光を用いて基底状態の Kr 原子を光イオン化し、その光電子と SF<sub>6</sub>, CCl<sub>4</sub> の衝突による負イオン生成断面積を測定し 1985 年に報告している<sup>2)</sup>。これらの実験に対し、近年のレーザーや放射光の著しい発達は、光電子を電子ビーム源とする方法で非常に低エネルギーでエネルギーの揃った電子ビームを制御する実験技術が確立されつつある。Field らは、放射光からの単色化真空紫外光により Ar を光イオン化し、数 meV から数 100 meV の超低エネルギー電子衝突実験を *single collision* 条件下行う方法を確立している<sup>3)</sup>。

このようなエネルギー領域での電子 - 分子衝突では、多くの分子について数 eV 領域の 100 倍から 1000 倍以上という非常に大きな電子付着断面積が報告されており負イオン生成や電子エネルギー緩和

過程を知るうえで重要である。さらに、弾性散乱断面積がエネルギーの低下とともに急激に増大し、従来の理論で予想されるよりもはるかに大きな値を示すなど興味深い過程が多く存在する<sup>4,5)</sup>。

ところで、これらの新しい実験手法は従来の実験手法では到達し得なかった超低エネルギー領域で非常に高い分解能での実験を可能にしたが、電子衝突全断面積測定のみで散乱電子の角度分布やエネルギー分布についての測定例は報告されていない。これは、光電子生成のための光源の輝度からくる制限によるものである。本提案はPF増強計画により新設されるアンジュレーターからの高強度光を利用することで、大強度で単色性の良い超低エネルギーの電子ビームを生成し、超低エネルギー電子・分子衝突における散乱電子の角度分布およびエネルギー分布を測定することにより角度微分断面積を得るものである。それぞれの衝突過程における角度微分断面積を得ることは、これまでの全断面積測定の結果に基づいて構築されてきた *Cold collision* の理解から新たな段階へと進めることになり、このことにより *Cold collision* の全貌が解明されるものと期待される。

### 概要

実験装置の概略図を図1に示す。装置は、電子ビーム源となる光電子を生成するイオン化領域と生成した光電子を引出して電子ビームとする引出レンズ、電子を標的分子と衝突させる衝突領域、散乱電子のエネルギー選別を行う飛行時間型エネルギー分析器および2次元位置敏感型検出器から構成されるものを用いることを計画している。イオン化領域では電離しきいエネルギー近傍の高分解能単色化放射光により希ガス等を電離する。生成した  $0eV$  近傍の光電子を引出レンズ系でビームとし衝突領域に収束させ、ノズルより噴出する分子線と衝突させる。散乱された電子は飛行時間型エネルギー分析器により検出され、その散乱角は検出器上の検出位置により計測される。近年の位置敏感型検出器の性能向上と大容量の記憶メディアの登場で、散乱電子の角度およびエネルギーの2次元測定が容易になりつつあることから、放射光のシングルバンチモードを活用することで、飛行時間型エネルギー分析器と2次元型検出器を用いて、超低エネルギーから数  $eV$  までの領域での  $1meV$  以下の高分解能の角度微分断面積測定が可能である。

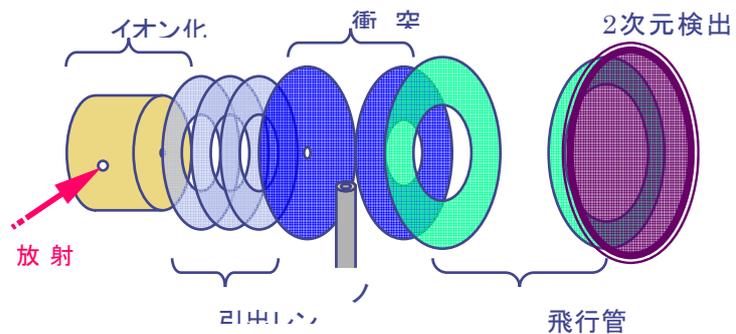


図1 超低エネルギー電子衝突実験のための実験装置の概略

表1 必要と考えられる光の仕様

仕様	
エネルギー	10-25eV
スポットサイズ	100×20μm
位置変動	<10μm
分解能	<1meV at 15.76eV
安定度	<0.2meV
フラックス	10 <sup>14</sup> photons/sec

この手法では、真空紫外領域での大強度で波長可変の光源が必要であり、光電子から得られる電子ビームのエネルギー幅は入射光のバンド幅およびスポットサイズに依存する。また、回折格子、ミラー等の熱負荷や振動によるビーム位置の変動に対しても非常に敏感になるため、実験装置とビームラインのアラインメント等について放射光施設側のバックアップが不可欠である。本実験で必要と考えられる光の仕様を表 1 に示した。BL13 を想定して計画されている周期長 100mm のプラナー型もしくはフィギュア 8 型の挿入光源で十分達成可能である。また、BL13 に想定されている直入射分光器との組み合わせが最適であると考えられる。

### 位置付け

放射光を用いて、光電子を電子源とした電子衝突実験は、現在 Field らが、ASTRID (Aarhus University, Denmark)において 580 MeV リング + アンジュレーター + 斜入射分光器という組み合わせで実験を行っている<sup>4)</sup>。ASTRID は小型の多目的リングで専用の放射光リングでは無いため、光源としての性能は国内の放射光専用リングに比べて見劣りするが、挿入光源を使用していること、分光器を含めて専用ビームラインとして設計・製作されているところは注目される。彼らの実験のエネルギー分解能は~1 meV という値が報告されており、これは超高分解能の光電子分光実験に匹敵する値であり、超低エネルギーの電子 - 分子衝突であるだけでなく、非常に分解能の高い実験であることでも注目される。

Field らの実験は透過減衰法による測定であり超低エネルギー領域での電子衝突の全断面積を測定しているが、より本質的な情報を与える角度微分断面積の測定は行っていない。これは、一つには、光源の光量が不足しているため、高分解能の角度微分断面積測定には安定した高輝度光源が不可欠である。本提案は、PF 増強計画により新設されるアンジュレーターからの高強度光を利用することで、従来不可能であった超低エネルギー電子 - 分子衝突における衝突過程ごとの角度微分断面積測定を系統的に行うことである。

量子効果が支配する超低エネルギー領域における電子 - 分子衝突過程は、実験で得られた全断面積とこれまでの理論で予測された結果と異なる系がいくつも報告されており、その詳細メカニズムは未だ解明されてはいない。本提案で得られる研究結果は、量子効果が支配する *Cold collision* の解明に本質的に必要なものである。

### 参考文献

- 1). C. Gallagher and G. York, *Rev. Sci. Instrum.* **45** 662 (1974)
- 2). A. Chutjian and S. H. Alajajian, *Phys. Rev. A* **31**, 2885 (1985)Field, S. L. Lunt, and J.-P. Ziesel, *Acc. Chem. Res.* **34**, 291 (2001)
- 4). Field, N. C. Jones, J.-P. Ziesel, and T. A. Field, *Phys. Rev.* **A64** 22708 (2001) ;*Few-Body Systems*

**31** 191 (2002)

5). N. C. Jones, D. Field, J.-P. Ziesel, and T. A. Field, *Phys. Rev. Lett.* **93** 093201 (2002)

## 4.12 機能性物質の超高分解能光電子分光

東京大学大学院新領域創成科学研究科 藤森 淳

### 1. はじめに

超伝導，巨大磁気抵抗，金属 絶縁体転移など，強相関電子系に特有な物性や機能を担っているのは，それらの物性が発現する温度（通常は低温）における，フェルミ準位近傍の低エネルギースケールにおける電子状態である．これらの電子状態を直接観測し，その温度依存性，運動量依存性，物質依存性等を明らかにすることは，機能性物質の設計・創成につながり，物質科学に於いて非常に重要な役割を果たすことが期待される．本利用研究は，フェルミ準位近傍の電子構造の微細構造を，非常に高いエネルギー分解能を持つ光電子分光実験によって明らかにするものである．研究対象は，超伝導，巨大磁気抵抗，金属 絶縁体転移を示す超伝導酸化物，有機導体，重い電子系などの強相関物質で，フェルミ面の各部分における光電子スペクトルを超高分解能で測定する．したがって，本研究は，強相関系のバンド構造とフェルミ面を系統的に研究する「角度分解光電子分光」と相補的であり、並行して実行されるべきものである。

### 2. 実験および装置の概要

励起光のエネルギー範囲：10 - 40 eV

偏光：直線偏光

測定装置：高分解能角度分解光電子分光装置

エネルギー分解能：2 meV

角度分解能：+/- 0.1 度

試料温度：3 ~ 350 K

### 3. 研究内容

#### 3.1 超伝導体

高分解能光電子分光はここ 10 数年の間に，銅酸化物高温超伝導体の研究手段として飛躍的に発展した (1)．なかでも，高温超伝導体の超伝導ギャップが d 波の対称性をもっていることを最初に明確に示し，また理想的な d 波からのずれを明らかにしたのも高分解能角度分解光電子分光であった．これらの成功には，高温超伝導体の臨界温度が高く，超伝導ギャップが大きかったのが幸いしたが，他の超伝導体では一般にギャップが小さく，必ずしも光電子分光が威力を発揮できるとは限らない．広範な超伝導体を研究対象とし，物質科学により深く貢献するには，さらに高い分解能が必要である．

本利用研究では，1 ~ 2 meV に迫る超高分解能と液体ヘリウム温度以下の試料冷却により，通常超伝導体を含む低い臨界温度を持つ超伝導体のギャップの温度依存性と運動量依存性を詳細に測定することを目指す．研究対象は，Co 酸化物超伝導体 (図 1)，合金系超伝導体 (MgB<sub>2</sub>, A15 型化合物

など), 有機物超伝導体, フラーレン超伝導体, 重い電子系超伝導体, 遷移金属ダイカルコゲナイドなどである. 本利用研究では, 超伝導ギャップ(図1)ばかりでなく, 超伝導発現機構と深く関係していると考えられるフェルミ準位付近の微細構造として, フォノンや磁気励起によると考えられるキック構造, フェルミ準位付近の高い状態密度, 重い電子系超伝導体における近藤ピークとfバンドの分散なども詳細に調べ, 超伝導機構の解明を目指す.

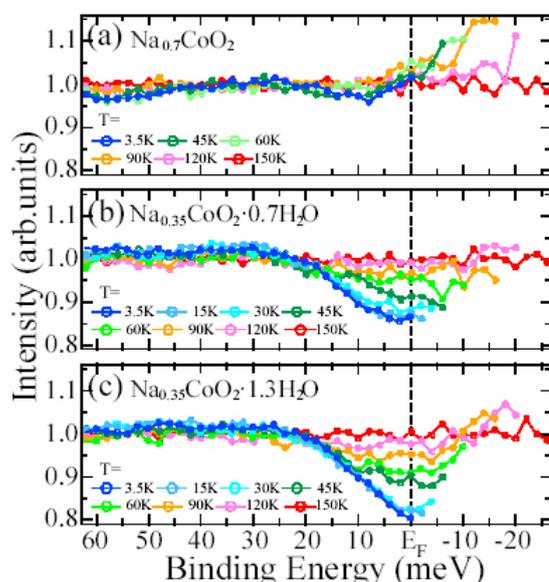


図1 コバルト水和酸化物超伝導体(c)と関連物質(a), (b)のフェルミ準位近傍の高分解能光電子スペクトル (2). 数十K ~ 数Kで開く数 meV の超伝導ギャップの形状を正確に測定することによって, 超伝導オーダーパラメータの対称性を調べることができる. このスペクトルはレーザーを光源としているが, 放射光を用いて同程度の分解能を得ることが可能である.

### 3.2 磁性体

近年, ナノ磁性体や巨大磁気抵抗を示す酸化物や磁性半導体に大きな関心が集まっており, ナノテクノロジーの中核技術の一つとして, 酸化物エレクトロニクス, スピンエレクトロニクスの創成の期待が高まっている. 従って, 実用に耐える新物質・新材料開発と, その指針を与える物性発現機構の解明が急務となっている. しかし, 磁性酸化物, 磁性半導体においては, 従来の強相関物質の延長線での電子構造研究だけでは不十分で, 電子 - フォノン相互作用, ランダムネスの効果, 不均一性も絡まった電子状態の解明が必要になっている. このためには, 超高分解能光電子分光により, 電子 - フォノン相互作用やランダムネスの効果が電子状態にどのような影響を及ぼしているかの情報を得て, 物性発現機構(とくに, 伝導機構, 磁気 - 伝導結合機構, 伝導と結合した強磁性発現機構)を解明する必要が高まっている.

本利用研究では, 高いエネルギー分解能と超低温から室温にいたる温度可変性を利用して, 巨大磁気抵抗物質のフェルミ準位付近の電子状態を詳細に調べることを行なう.(図2は, 最近行われたGaMnAsのフェルミ端の検出であるが, 目的達成のためにはさらに高い分解能が必要である.) 電子 -

フォノン相互作用の効果，ランダムネスのもとでの電子状態など，基礎物理学的における未解決の重要課題であり，材料利用にも深く関わる電子状態の本質を明らかにすることを目指す．

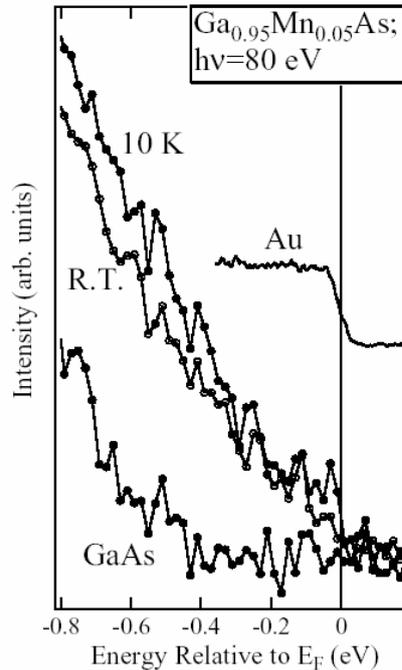


図2 希薄磁性半導体 GaMnAs のフェルミ準位近傍の光電子スペクトル  
 (3) .低温で微弱なフェルミ端が現われ ,室温では消えることを示している .  
 さらに高い S / N 比と分解能により , 温度依存性 , 組成依存性の詳細な情報  
 が得られる .

#### 4 . 重要性と需要見込み

強相関物質の物性発現機構の解明には、フェルミ準位近傍の微細な電子状態の情報が必要であることは常識となっている。したがって、超高分解能で光電子スペクトルの測定が可能な本利用研究ビームラインは、非常に多くの利用需要と成果が期待される。本ビームラインに近いものとしては、広島大学放射光科学研究センターの直入射分光器ビームラインが最も高性能で成果を挙げている。また、実験室光源（ヘリウムランプ、レーザー）とも競合するが、本ビームラインでは、これらに比べてやや高いエネルギー領域までカバーし、高効率で多くの情報を得ることを必要とする研究が行なわれる。

#### 参考文献

- (1) A. Damascelli, Z.-X. Shen and Z. Hussain, *Rev. Mod. Phys.* **75**, 473 (2003).
- (2) T. Shimojima, T. Yokoya, T. Kiss, A. Chainani, S. Shin, T. Togashi, C. Chen, S. Watanabe, K. Takada, T. Sasaki, H. Sakurai, and E. Takayama-Muromachi, cond-mat/0406632.
- (3) A. Fujimori, J. Okabayashi, Y. Takeda, T. Mizokawa, J. Okamoto, K. Mamiya, Y. Saitoh, Y. Muramatsu, M. Oshima, S. Ohya, M. Tanaka, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* in press.

## 4.13 強相関物質の角度分解光電子分光

東北大学大学院理学研究科 高橋 隆

### 1. はじめに

高温超伝導体を初めとする強相関物質の物性発現機構に、電子状態を波数にまで分解して測定できる角度分解光電子分光 (ARPES) の果たしてきた役割は非常に大きい。例えば、高温超伝導体の超伝導ギャップとその  $d$  波対称性の直接観測や、 $f$  電子系物質における「重いバンド」の形成過程の観測など、枚挙に暇がない。角度分解光電子分光の最も大きな長所は、上述したように、結晶固体の「バンド分散」を実験的に決定できることである。本利用計画研究は、物質の「バンド構造」や「フェルミ面構造」の実験的決定を通じた、強相関物質の機能 (超伝導、磁性、金属-絶縁体転移、等) 発現機構解明の研究を行うものである。なお本利用研究は、フェルミ準位近傍の極微細電子構造を研究する「機能性物質の超高分解能光電子分光」と相補的であり、並行して押し進められるべきものである。

### 2. 験および装置の概要

励起光のエネルギー範囲 : 30 - 600 eV

偏光 : 直線偏光

測定装置 : 広角度で同時に光電子を取り込める高分解能角度分解光電子分光装置

### 3. 研究内容

#### 3.1 $f$ 電子系強相関化合物

4  $f$  または 5  $f$  電子を最外殻に持つランタノイドまたはアクチノイド化合物の示す特異な物性 (電気物性、磁性、超伝導、等) は、その  $f$  電子と伝導電子との相互作用の結果生ずるものであると考えられている。これまでのこれらの物質の光電子分光研究は主に「角度積分型」が主流であり、状態密度における  $f$  電子のエネルギー位置や密度が主な研究対象となっていた。また、これらの実験結果は、 $f$  電子がエネルギー分散を持たないとする SIAM (single-impurity Anderson model) で解析が行われてきた。しかし、重い電子 (heavy fermion) の起源は、低温で  $f$  電子の作る幅の狭い準粒子バンド形成に起源を持つと考えられる。この  $f$  電子間のコヒーレンスに起因した準粒子

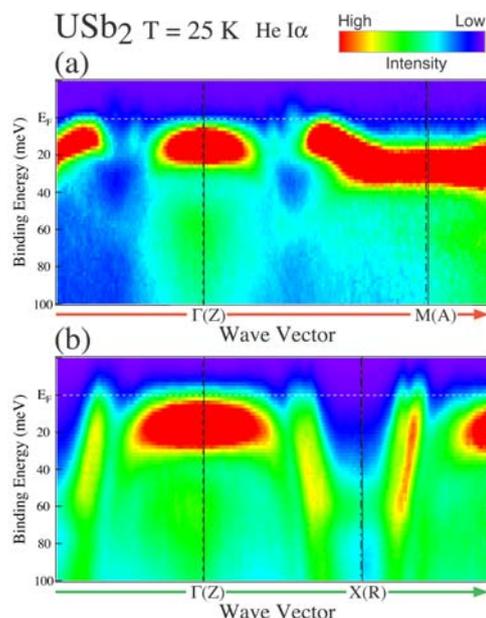


図1 ARPES から決定した  $USb_2$  のフェルミ準位近傍のバンド構造

子バンドを ARPES で直接観測することは、heavy fermion 物質の示す特異な物性発現の機構を解明する上で重要である。特に、(1) 温度変化に伴って伝導帯に形成される「高温フェルミ面」から

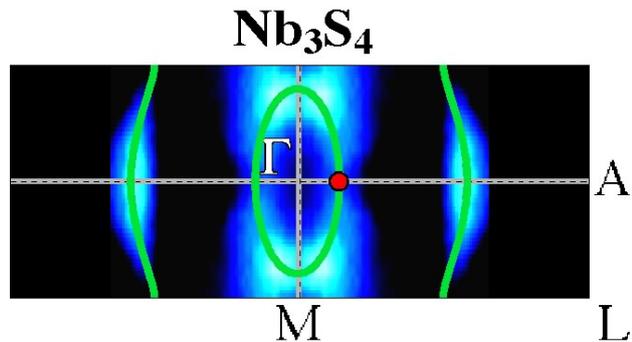
c-f 混成バンドにより形成される「低温フェルミ面」への変化、(2)それに伴う有効質量の変化や、(3) c-f 混成ギャップの形成(近藤絶縁体)の出現は、dHvA 等の実験では観測することが困難であり、ARPES による研究が強く望まれている。

一般に、角度分解光電子分光が行われているエネルギー領域(20-40 eV)においては、f 電子(とりわけ 4 f 電子)の光励起断面積は価電子帯を構成する他の電子軌道に比べかなり小さく、f 電子の分散そのものを観測することは難しい。20 eV 付近のエネルギーを用いてウラン化合物(USb<sub>2</sub>)について行われた角度分解光電子分光<sup>1)</sup>の結果を図1に示す。4 f 電子に比べ相対的に大きい 5 f 電子の光励起断面積のため、5 f 電子のバンドがフェルミ準位( $E_F$ )近傍に観測される。注目すべきは、 $E_F$  近傍で、下から分散してきた Sb-5p バンドと  $E_F$  近傍の U-5f レベルが交差する付近で、バンド間相互作用により、U-5f レベルが上方に“折り曲げられ、エネルギー分散を示し、 $E_F$  を横切っている”ことである。これは、U-5f レベルが Sb-5p バンドとの混成によりエネルギー分散を獲得して、「重いフェルミ面」形成に寄与していることを示している。この実験結果は、局在的 f レベルと遍歴的バンドの混成による「重いフェルミ面」形成の最初の角度分解光電子分光による直接観測の例である。同様な実験を 4 f 電子系で行うためには、高分解能 4d4f 共鳴 ARPES が有効と考えられる。本利用ビームラインは、その測定には最適の設計となっている。

また、多くの f 電子系物質は 3 次元的結晶構造を持ち、そのバンド構造の ARPES による精密決定には  $k_z$  (ARPES 測定の際の光電子波数の表面垂直成分)を正確に考慮する必要がある。このためにも、広い範囲(40 – 600 eV)で励起光のエネルギーを変えることが不可欠であり、本利用ビームラインはその仕様を満たしている。

### 3.2 超伝導電荷密度波物質

超伝導と電荷密度波(CDW)状態が共存・競合していると考えられている興味深い物質がいくつか見出されている(NbXc<sub>2</sub>, Nb<sub>3</sub>Xc<sub>4</sub>, Xc = S, Se, Te 等)。この「共存・競合」関係を解明するには、その CDW 状態の



nesting vector を正確に決める必要がある。図2に室内光(HeI)を用いて測定した

Nb<sub>3</sub>S<sub>4</sub>の2次元的フェルミ面<sup>2)</sup>を示す。外側のフェルミ面でCDWが、内側のフェルミ面で超伝導が発現していると考えられる。しかし、HeIを用いて決定されたこれらの“2次元的”フェルミ面は、実際は3次元的であると考えられ、超伝導とCDWの「共存・競合」を議論する上では、上述した  $k_z$  を変えた放射光を用いた測定が不可欠となっている。

### 3.3 高温超伝導体

酸化物高温超伝導体の機構解明は最終段階にさしかかっている。対立する議論の決着には、フェ

ルミ準位近傍の詳細なバンド構造や微細なフェルミ面構造が不可欠となっている。多くの銅酸化物高温超伝導体は、2枚または3枚の  $\text{CuO}_2$  層を含んでいるため、層間の相互作用によるバンドの bi-layer または tri-layer 分裂が起きている。実験的に、これらの分裂した各バンドの ARPES スペクトル強度は大きな励起光（エネルギー、偏光）依存性を持つことが知られており、正確なフェルミ面決定には偏光を指定し、エネルギーを大きく変化させた ARPES 測定が必要となる。

さらに高温超伝導体研究に残された課題として、「電子-ホールの対称性・非対称性」の問題がある。これまでのほとんどの高温超伝導体の ARPES 研究は、Bi 系超伝導体に代表される「ホールドープ型超伝導体」であった。高温超伝導体のもう一つの大きな領域を占めている「電子ドープ型」については、様々な理由により研究が遅れている。高温超伝導がホールと電子で対称的かどうかは、機構解明の基本的な問題であり、早急に解決されねばならない問題である。電子ドープ系はホールドープ系に比べ一般的にその結晶表面が真空中で不安定であり、高輝度放射光を用いた迅速な ARPES 測定から、そのバンド構造およびフェルミ面構造を決定する事が急がれている。

また、最近発見された「水を含んだ Co 系酸化物超伝導体」 $\text{Na}_x\text{CoO}_2+y\text{H}_2\text{O}$  ( $x=0.35, y=1.3$ ) の超伝導機構に大きな注目が集まっているが、最近その母物質  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  のフェルミ面が ARPES により決定された<sup>3)</sup>。しかし、その結果には、多くの理論がその超伝導発生の基礎としているブリルアンゾーン K 点近傍の小さなフェルミ面が観測されていない。このフェルミ面は 3 次元的性格を持っているため、 $k_z$  の効果から観測されていないのかどうかを決着させることが現在の課題となっている。

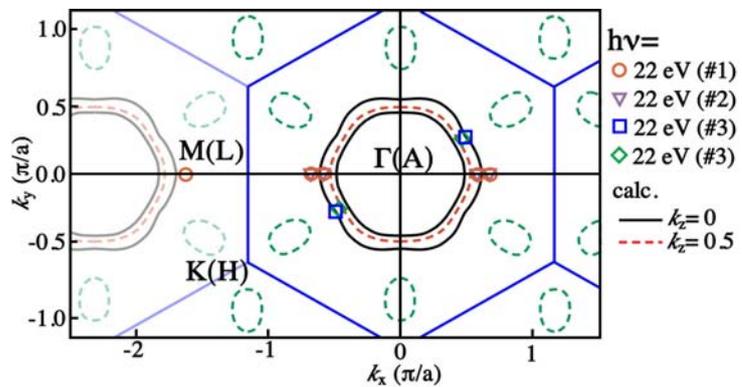


図3  $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$  のフェルミ面。実線と点線は計算。ARPES から求めた  $k_F$  (Fermi vector) を赤または青丸で示している。

#### 4 . 重要性と需要見込み

このように、強相関物質の物性発現機構解明には、正確なバンド構造とフェルミ面形状の決定が不可欠であり、本利用研究ビームラインはそれに応えるものであり、多くの利用需要と成果が期待される。

#### 参考文献

- (4) T. Takahashi, *Surface Review and Letters* **9** (2002) 995-1006.
- (5) T. Dobashi, T. Sato, and T. Takahashi, to be published.
- (6) H.-B. Yang, S.-C. Wang, A. K. P. Sekharan, H. Matsui, S. Souma, T. Sato, T. Takahashi, T. Takeuchi, J. C. Campuzano, R. Jin, B. C. Sales, D. Mandrus, Z. Wang, and H. Ding, *Phys. Rev.*

*Lett.* **92** (2004) 246403-1-4.

#### 4.14 有機薄膜の高分解能角度分解光電子分光

表面科学 UG、千葉大学工学部、奥平幸司

##### 1 どのようなサイエンスを行うか

有機分子は、単純な構造を持つメタンから、複雑で生体機能を司るたんぱく質まで非常に多岐にわたり、その種類は数百万にもものぼる。近年、有機分子をもちいた有機デバイスが、注目されている。これらの有機デバイスには、実用化段階に入っている有機 EL デバイスをはじめ、有機太陽電池、有機トランジスタ等があり、その多様性、高機能性から現在主流となっている無機デバイスに代わる将来の素子として大きな期待が寄せられている。有機デバイスは、其れを構成する有機分子が基本的に電気を流しにくい性質をもっているため、電荷移動および電荷注入効率の向上が有機デバイスの性能を決定付ける大きな要因となっている。

有機分子薄膜の電荷の移動機構には不明な点が多いが、分子間の波動関数の重なり合いが関連するホッピング伝導の役割が大きいことが指摘されている。無機薄膜の構成要素が点と考えられる原子であるのに対して、有機分子は 3 次元的な構造を持っている。そのため分子の並び方によって分子間の相互作用は大きく変化し、電荷移動が影響を受けることが予測される。また、高い配向性を持つ膜を利用することにより、有機分子間の波動関数の重なり合いをうまく制御し、分子間相互作用に基づくバンド構造が形成されることが報告されている。<sup>1)</sup> さらに分子の最高占有軌道(HOMO)の高分解能光電子スペクトルから、分子内双極子を持つ有機分子からなる膜の表面分子配向(表面での電荷分布)に関する議論がなされている。<sup>2)</sup> 振動準位をとらえることができる高分解能光電子スペクトルからは、固体膜中における振動励起の電子励起へのカップリングの存在が示唆されている。分子間相互作用に基づくバンド構造、振動励起のカップリングは、電荷移動機構に大きな影響を与えられ、興味深い研究対象であるが、そのためには、光電子スペクトルの高分解能化が重要である。ここでプローブとして放射光を使うことにより、その波長可変性から(膜垂直方向の)バンド分散に関する情報を得ることができる。またその偏光性から特定の方向の振動励起を選択励起することが期待される。さらに極低温角度分解紫外光電子スペクトルの測定は、スペクトルの高分解能化だけでなく、伝導機構に関する新たな知見を与えてくれる。以上のように放射光を用いた高分解角度分解紫外光電子スペクトルは、高機能有機デバイスの開発に有効な情報を与える手法である。一方、これを用いることで基礎科学の面においても、物質内の伝導機構に関する新たなサイエンスの展開が期待される。

これらの測定には、分子配向が制御された系を用いることが重要である、そのためには有機薄膜の分子配向を定量的に決定する必要がある。有機デバイス等に用いる高機能な分子は、巨大で複雑な構造ものが多く、分子配向の定量的な見積もりは困難であったが、近年、放射光を用いた角度分解紫外光電子スペクトルや、軟 X 線吸収スペクトルを用いて、フタロシアニン、新しい有機超伝導体である C<sub>60</sub> 等の分子配向や電子状態の決定がおこなわれてきた。<sup>3),4)</sup> これを利用する

ことで、より複雑な系(金属と相互作用している系等)の分子配向を決定することは、金属/有機界面での電子構造を知る上で重要である。このような金属/有機界面は、有機デバイスの電荷注入において、もう一つ重要な要素である。これは有機デバイスを構成する有機分子と、デバイスを作製する上で必然的に必要となる電極として用いられる金属との界面の問題である。近年、有機/金属界面における、有機-金属間相互作用により発現する新たな電子状態に関する研究が進み、この相互作用が有機デバイスの特性に大きな影響を与えていることが明らかになっている。<sup>5)</sup> 例えば、分子内双極子をもつ有機分子と金属界面で、巨大表面電位が観測され、<sup>6)</sup> これによる大きな真空準位シフトが界面での電荷注入に大きな影響を及ぼすことが考えられる。このような界面での電子状態を知るには、表面敏感な測定法である電子分光法は有効である。さらに放射光の波長可変性を利用して、金属の特定の電子準位を選択的に励起することで、有機-金属相互作用に関するより詳細な理解が可能となる。

最初に述べたように、有機分子の種類は膨大である。その中で、デバイスの特性向上に寄与すると考えられる特定の機能(高い極性(分子内双極子)、金属等と高い反応性を持つ官能基)を有する有機分子を選択する必要がある。新たな物質を用いることで、新たな電子状態の発現が期待できる。試薬は必ずしも市販されているものでは対応できず、新たに合成する必要があることも考えられる。このような物質を扱うことができるシステムを構築する必要がある。

## 2. 提案するラインの仕様

有機分子は炭素、酸素、窒素等を主要な構成元素としている。そのため、伝導機構に大きな影響をもつ価電子帯は主に主に 2p 軌道から成り立っている。これらの軌道からの光電子放出強度を考えると、励起波長は 60eV かそれ以下が望ましい。一方、軟 X 線吸収スペクトルは、光電子スペクトルからでは分からない非占有準位に関する知見を与える。非占有状態は、キャリアが電子の場合伝導機構に直接関与する。さらに軟 X 線吸収スペクトルから、その単純な遷移則を利用することで容易に分子配向に関する情報を得ることができる。そのため炭素、窒素、酸素(フッ素)等の K-edge 領域の軟 X 線吸収スペクトルの測定も必要である(エネルギー領域は最大 850eV)。本研究では、振動励起まで考慮に入れた実験を行う。測定装置側のアナライザーだけでなく、ビームライン側の分光器も高分解能であることが重要である(励起波長 60eV で分解能 10meV の場合  $E/\Delta E=6000$ )。有機物に関しては、高強度の光照射による分解等の問題があり、試料部ではあまり高強度の光は必要ない。しかしながら上述した分解能向上のためにスリットを絞ることを考慮し、高輝度な光源が望ましい。ブームラインの特性としては

エネルギー領域：60(可能なら 40eV) - 850 eV

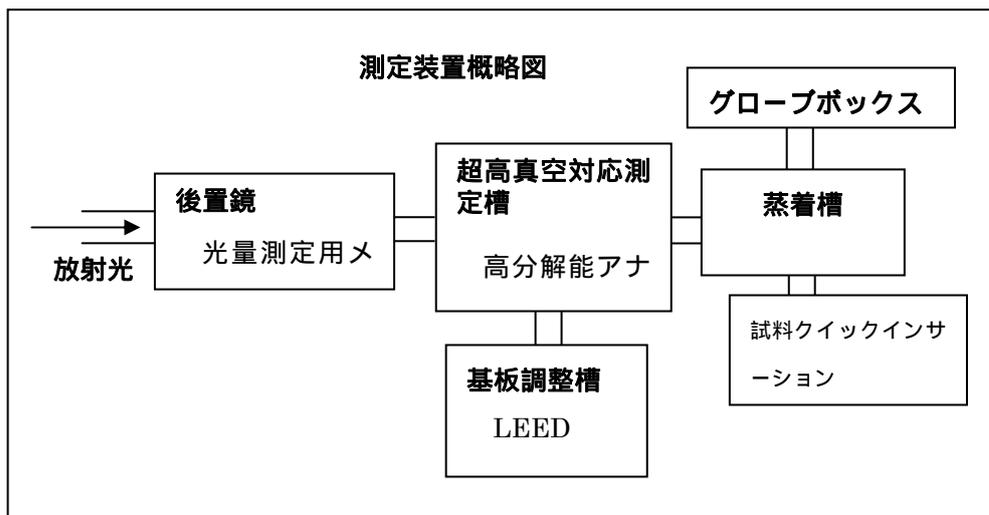
エネルギー分解能： $E/\Delta E=3000-30000$

偏光特性：直線偏光

フォトン数： $10^{10} \sim 10^{11}$ photons/sec/300mA

スポットサイズ：100  $\mu$ m

を期待する。その他高次光が少ないこと。強度、偏光度、ビーム位置が安定していること、有機系の物質を測定する場合、炭素 K 吸収端付近の光は非常に重要である。そ



のため炭素 K 吸収端においてフォトン数が減少しないこと。

### 3.測定装置

ビームラインに要求される高分解能のスペックに加え、測定装置には有機物を扱う上で重要ポイントがある。有機物は一般に水や酸素によって容易に影響を受け、その性質が変化してしまう。このことは、特に高い反応性を持つ物質を扱うときに注意する必要がある。本測定装置では、幅広い有機物に対応した実験ができる必要がある。一般に有機合成は Wet な環境で行う。これまで有機系を扱うことができるビームラインでは、真空蒸着して試料を作製することができる非常に限られた範囲の有機物しか取り扱うことが出来なかった。本測定装置には、窒素気流下で種々の合成を行い、それを測定チャンバーに移行することができるグローブボックスを含めた試料合成+試料搬送機構が重要である。また測定装置への汚染等を考えると、蒸着で試料を作製する場合でも、測定チャンバーで試料作製をすることは望ましくない。そのため蒸着槽から測定槽に、大気に触れさせること無く移動させる超高真空中での試料の搬送機構が必要になる。前述したように本実験では角度分解測定を行い、また温度も極低温まで下げることが必要である。試料の搬送、角度分解測定(入射角、光電子放出角、試料アジマス角の変更)、低温測定等の条件に合った試料先端部を持つマニピュレーターが必要になる。さらに単結晶金属等、清浄化に時間がかかる試料を使用する場合、基板清浄化にマシンタイムを消費しないように、測定とは別に(同時進行で)基板清浄化ができる種々の基板評価(低速電子回折装置等)をもつ基板準備槽が必要になる。以上まとめると測定装置の構成要素は、「測定用超高真空槽、試料作製用超高真空槽、グローブボックス、基板準備槽、試料移送機構、超高真空対応ゴニオメーター、低速電子回折装置、高分解能光電子分光装置」である。(図参照)

### 4.ユーザーグループ及びマシンタイムなど

光電子スペクトルの場合、分光器とアナライザーのトータルの分解能で 10meV 以下の高分解能化をめざす。この高分解能と放射光の特色である直線偏光、波長可変性を利用してあらたな電

子状態に関する知見を得ることをめざす[測定手法(物理面)からのアプローチ]。これは、現在放射光を用いているユーザーグループにとって、広く受け入れられるものである。一方これまで有機物質を扱うことができるビームラインでは、蒸着法等によって試料作製が可能な比較的限られた物質のみ扱うことができた。本ビームラインでは、常設されたグローブボックスを利用することで、広範囲の物質まで視野に入れ、Wet な合成反応を必要とする物質も扱うことができるシステムをめざす[物質(化学面)からのアプローチ]。以上のようなアプローチから、これまで放射光の利用をしたことのない新たなユーザーの参入につながることを期待できる。さらに 0.1eV の分解能での光電子スペクトルや軟 X 線吸収スペクトルでも、十分材料評価が可能である。分解能を落とすことで、測定時間が短縮化され、より多くの物質の材料評価が可能となる。このような材料評価の分野では企業研究者なども含めた潜在的なニーズがあるので、グループ外のユーザーの申請も期待されるところである。

#### 5.参考文献

- 1) H. Yamane, et al., *Phys. Rev. B*, **68** (2003) 033102.
- 2) S. Kera, et al., *Surf. Sci.*, **566-568** (2004) 571.
- 3) K. K. Okudaira, et al., *J. Appl. Phys.*, **85** (1999) 6453
- 4) S. Hasegawa et al., *Phys. Rev. B*, **58** (1998) 4927
- 5) H. Ishii, et al, *Adv.Mat.*,**11** (1999) 605.
- 6) E. Ito, et al, *J. Appl. Phys.*, **92** (2002) 7306.

## 高速可変偏光アンジュレーター(BL-16)放射光の利用研究提案：

### 4.15 軟X線内殻吸収と共鳴磁気散乱の磁気円・線二色性及び自然円二色性の研究

小出常晴 (物構研PF)

#### 1. 序

固体内及び固体表面の電子状態の研究は、この約20年間にドラスティックに発展した。第1は言うまでもなく、銅酸化物における高温超伝導の発見とその起源解明、及びそれに刺激された遷移金属酸化物全体に関する研究の飛躍的な進歩である。今日これらの研究分野は「強相関電子系」<sup>1,2)</sup>と総称され、固体物理における新たな概念の創造さえも期待される。第2は、カーボンフラーレン・ナノチューブの発見・応用、及び清浄な固体表面や人工格子・多層膜・超薄膜・ナノクラスター・ナノワイヤーの人工製作と特性評価の発展である。この分野は「ナノサイエンス・ナノテクノロジー」<sup>3-5)</sup>として、21世紀の科学・技術における最重要な柱の一つとされる。ところが最近、この2つの分野は、切っても切れない程に密接な関連のあることが、益々認識されつつある。即ち、高温超伝導体や超巨大磁気抵抗ペロブスカイトMn酸化物において、ナノスケールのストライプ構造や空間的相分離状態が見出され、これらが物質の電子状態に本質的な役割を果たすことが明らかになってきた。空間的構造と電子状態がもはや切り離せないのである。また逆に、ナノスケール物質が新たに製作されると、バルク固体では観測されなかった新規な現象が次々に見出された(垂直磁気異方性、トンネル磁気抵抗など数多い)。ナノスケール物質では、表面・界面の原子の割合が、バルクに於けるより遥かに大きいから、表面・界面原子が物性を支配する。従って、表面・界面原子に対して、元素を特定し軌道を選択して、電子状態とナノスケール構造の相関を研究することが極めて重要になる。さらに、それらのダイナミクスを研究する重要性は言を待たない。

本利用計画提案書は、97年10月のPF研究会「円偏光軟X線放射光を利用する磁性研究の展望」<sup>6)</sup>、99年1月のPF研究会「円偏光軟X線放射光を利用するカイラル対称性物質の研究展望」、および2001年5月の合同ユーザーグループミーティング「アンジュレーター放射光による先端研究の展開」<sup>7)</sup>における軟X線可変偏光の利用計画提案に基づき、さらに最近のサイエンスと放射光技術の発展<sup>8,9)</sup>を考慮したものである。この提案書はまた、98~99年の2年間に11回行われた「軟X線可変偏光アンジュレータービームライン・ワーキンググループ検討会」、および2004年10月から行われている「新BL-16検討会」での結果も考慮している。

以下では、交流的スイッチング(~10 Hz)の可変偏光アンジュレータービームライン(BL-16を想定)からの、軟X線域の左右円偏光および縦横直線偏光を利用する具体的研究を提案する。

#### 2. スピントロニクス磁性体の軟X線内殻励起磁気円・線二色性

強・フェリ磁性体および反強磁性体の主要構成元素である3d遷移金属の $2p_{1/2,3/2}$   $3d$  ( $L_{2,3}$ )内殻励起は400~950 eV域に、希土類金属の $3d_{3/2,5/2}$   $4f$  ( $M_{4,5}$ )内殻励起は、900~1500 eVの軟X線域に入る。これらのエネルギーを有する左右円偏光を利用すれば、強・フェリ磁性体における軟X線内殻磁気円二色性(XMCD)の実験が、また水平/垂直直線偏光を利用すれば、反強磁性体における軟X線内殻磁気線二色性(XMLD)の測定が可能である。これらの実験結果にXMCD総和則<sup>10,11)</sup>及びXMLD総和則<sup>12)</sup>を適用することにより、磁性の大部分を支配しているフェルミ順位近傍の3d状態または4f状態の、スピン磁気モーメントと軌道磁気モーメントを元素選択的に分離決定できる。さらに、角度分解モードのXMCD測定を行えば、2次元強磁性体のスピン磁気モーメント、面内と面直の軌道磁気モー

メント、面内と面直の磁気双極子モーメントの5つを分離決定することも可能である<sup>13)</sup>。スピントロニクス磁気モーメント、軌道磁気モーメント、及び磁気双極子モーメントの分離決定能力は、他の多くの実験手法では得られない、放射光を利用した内殻磁気光学の最大の長所である。

研究対象は、(1) 界面・表面における磁気モーメントの増大や振動を示す、磁性ナノクラスター<sup>13)</sup>・ナノ細線<sup>14)</sup>や磁性人工格子・超薄膜などのナノスケール磁性体<sup>8,9)</sup>、(2) 超巨大磁気抵抗(CMR)効果を示すMn酸化物<sup>5,6,15)</sup>や、強磁性と共存する磁性超伝導体などを中心とする強相関ペロブスカイト型遷移金属酸化物、及び(3) 室温強磁性を示す $Zn_{1-x}Co_xO$ <sup>16)</sup>、 $Ga_{1-x}Mn_xAs$ <sup>17)</sup>、 $Ti_{1-x}Co_xO_2$ <sup>18)</sup>などの希薄磁性半導体化合物、が興味深い。これらは全て、何らかの形でスピントロニクス<sup>19)</sup>への候補物質という共通性を有するからである。従って、これらの物質のミクロな磁気状態の解明は、基礎物理の観点のみならず、応用と直結する点でも重要である。(1) に関しては、磁性体の次元が3次元バルク固体から、2次元、1次元、さらに擬0次元へと減少する時に、磁気モーメントの異方性と大きさがどう変化するかを明らかにする点が興味深い。ナノスケール周期構造を有する試料の作製には、物質の自己組織化を積極的に利用するのが良い。図1は、Au(111)再配列表面上に自己形成した擬2次元CoナノクラスターのSTM観察による構造と、角度分解XMCD測定の模式図を示す<sup>13)</sup>。図2は、角度分解XMCD測定結果の一例<sup>13)</sup>を示す。(2) に関しては多くの研究の可能性がある。例えば、ペロブスカイトMn酸化物において、電荷・軌道の秩序構造と相分離、金属/非金属相転移、強磁性/反強磁性/常磁性相転移など、いろいろの相転移現象が観測される。これらの相転移は、組み合わせられて起こることが多いから、軌道、磁性、及びトランスポート(電気伝導)の相関という観点からアプローチするのが、重要かつ興味深い。ここに内殻磁気光学は、スピントロニクスと軌道モーメントの分離決定能力により、d軌道の配置の直接的情報を与えるから、磁性だけでなく、軌道と電気伝導の研究も可能にする。図3に、ペロブスカイト酸化物 $La_{1-x}Sr_xMnO_{3+\delta}$ のMn  $L_{2,3}$ 内殻XMCDを、図4に同じ試料のOK内殻XMCDを示す<sup>15)</sup>。OK内殻XMCDの場合に、S/N比の向上が望まれるのは明らかであろう。さらに、(1)と(2)を組み合わせた強磁性体/超伝導体/強磁性体/...の人工格子における界面電子状態・磁気状態の研究が興味深い。既に磁性人工格子において、層間振動交換相互作用が観測されている。果たして、超伝導クーパーペアは、強磁性層間の磁性を媒介できるだろうか？単純に考えれば答えは直ちに「No」である。しかし、最近のある理論は、巧い条件を与えれば可能、という予言をしている。実験上の困難は、超伝導電子のコヒーレンス長を破らずに、超伝導層をできるだけ薄くしなければならないことである。

測定手法に関して、左右円偏光や水平垂直直線偏光の交流的スイッチングとロックイン検出を利用すれば、極めて微小なXMCDやXMLD信号を、高精度で検出することができる。X線領域においては既に、ダイヤモンド移相子を用いた直線偏光から左右円偏光の変換が実用化されているが、軟X線領域では性能の良い移相子はまだ実用化されておらず、挿入光源の交流的スイッチングが最も有望である。実際この手法は、最近SPring-8のBL-25SUで実現された<sup>20)</sup>。超希薄な系、特にナノスケール磁性体<sup>13,14)</sup>においては、軟X線吸収スペクトル(XAS)自体が、非常に大きなバックグラウンドの上に弱い内殻吸収構造を示すのみである。さらにXMCDやXMLD信号は、偏光に依存するXASの差であるから、偏光の交流スイッチングとロックイン検出の組み合わせが望まれる。メタ磁性転移の研究など高磁場を必要とする実験では、高磁場方向を固定し光子ヘリシティを短時間に反転できることが強く望まれる。さらに、強磁性/常磁性の転移温度(キュリー温度  $T_C$ )近傍や、反強磁性/常磁性の転移温度(ネール温度  $T_N$ )近傍では、XMCDもXMLDも極めて小さくなるが、それらを高精度で測定できれば、磁気相転移に関する新たな情報が得られると期待される。

左右円偏光利用XMCD測定と水平垂直直線偏光利用XMLD測定を組み合わせると、研究領域は一気に広がる。その一例は、強磁性体/反強磁性体界面における交換バイアス効果の起源解明である<sup>21)</sup>。交換バイアスは、磁気記録のためのスピン・ピン止め効果があり、基礎

物理と応用の両面から重要である。マイクロメートル程度の微小磁性体試料にパルス磁場を印加して、時間分解 XMCD (ポンプ・プローブモード) 測定<sup>22)</sup>を行えば、ナノ秒オーダーでの磁化反転ダイナミクスを研究することができる。この手法は、スピンバルブやトンネル接合のような人工格子の磁化反転メカニズムの解明に、威力を発揮するだろう。また、多くの強相関電子系化合物の母物質は、反強磁性体が圧倒的に多く、正孔ドーピングした系も反強磁性相が多い。従って、水平垂直直線偏光を利用する XMLD 実験によって、強相関電子系化合物<sup>5,6)</sup>の電子状態・磁気状態を直接研究する道が拓かれるだろう。

### 3. カイラル対称性生命体分子の軟 X 線域自然円二色性 (具体的研究例は中川氏の提案書を参照されたい)

DNA やたんぱく質などの生命体を構成する分子は、左巻き又は右巻きのホモカイラリティ (ホモキラリティ) を有する。このカイラリティは、生命の起源に係わる本質的重要性がある、と広く認識されているが、その相関はほとんど解っていない。円偏光放射光を利用する軟 X 線内殻励起自然円二色性 (Soft X-ray Natural Circular Dichroism = XNCD) 実験は、極く最近開発されつつある、生命体分子のカイラリティを研究するための強力な手法である。

従来、 $\sim 7 - 8 \text{ eV}$  以下の低エネルギー円偏光を用いた自然円二色性 (NCD) 測定による、生命体分子のカイラリティ研究が数多く行われてきた<sup>23)</sup>。近年 Goulon らは、カイラル対称性を持つ単結晶試料に対して、X 線域における  $L_{1,2,3}$  内殻や  $\text{Nd } L_{\beta}$  内殻 XNCD スペクトルの測定に成功した<sup>24,25)</sup>。これに対して C, N, O, F 等の軽元素の  $1s - 2p$  ( $K$ ) 内殻励起は  $280 \sim 700 \text{ eV}$  の軟 X 線域に入る。従って、軟 X 線左右円偏光を利用すれば、生命体分子の化学結合に直接関与する軽元素の  $2p$  軌道を光遷移の終状態とする、XNCD の測定が可能になる。実際、中川氏らは極く最近、生体アミノ酸の一種であるセリンとフェニルアラニンの、 $O K$  内殻及び  $N K$  内殻吸収における XNCD スペクトルの観測に初めて成功した<sup>26,27)</sup>。最も重要かつ興味深い (誰でも考える) XNCD の研究対象は言うまでもなく、カイラル構造で有名な DNA である。C, N, O 等の軽元素は DNA の骨格を形成する化学結合に直接関与しているから、これらの元素の  $1s - 2p$  内殻吸収 XNCD を研究すれば、DNA のカイラル構造と電子状態の相関に関する直接的情報が得られる、と期待される。図 5 の左に、超平坦アルミナ表面に配列させたリング状の DNA 分子を示す<sup>28)</sup>。右図のように (理想的に) DNA の螺旋軸方向に円偏光を照射して、吸収の XNCD を測定すれば、このような情報が得られるだろう。

XNCD は、電気双極子 ( $E1$ ) 遷移と電気四重極子 ( $E2$ ) 遷移の干渉、または電気双極子 ( $E1$ ) 遷移と磁気双極子 ( $M1$ ) 遷移の干渉に起因すると考えられるから、本質的にそのシグナルは小さい ( $\sim 10^{-2} - 10^{-3}$ )。中川氏のグループ<sup>26,27)</sup>は左右円偏光を用いたが、ロックイン検出を利用しない直流測定であったため、 $S/N$  比はまだ十分に良くはない。従って、円偏光の交流的スイッチングとロックイン法の組み合わせ検出が、非常に重要である。また、磁場を用いる XMCD や XMLD 測定は、円偏光の回転の向きを固定して磁場の向きを反転する方法でも可能であるが、XNCD 測定では円偏光の回転の向きを反転することが必須である。物理的メカニズムに関しても、Goulon らの単結晶における X 線域 XNCD は、 $E1$  遷移と  $E2$  遷移の干渉効果としてほぼ理解されるのに対し、アミノ酸の軟 X 線域 XNCD は  $E1$  遷移と  $M1$  遷移の干渉効果とも解釈され得る。従って、そのメカニズムもまだ不明である。

本 XNCD 実験の提案は、3 つの段階的目的を有する: (1) 円偏光の交流的スイッチングとロックイン法の組み合わせ検出による高精度の XNCD 実験、(2) 生体分子の軟 X 線域 XNCD のメカニズム解明、及び (3) 軟 X 線域 XNCD 測定による生体分子カイラリティと生命の起源に関する知見を得ること、である。研究対象は、文献<sup>23)</sup>から容易に解るように膨大であるが、軟 X 線測定に適した試料を如何に準備するかも、大きな研究課題である。

#### 4. 軟 X 線共鳴磁気散乱円二色性

本節では、円偏光軟 X 線を利用した共鳴磁気散乱実験に焦点を当て、ナノスケール構造と電子状態の研究の可能性を提案する。

X 線回折・散乱を利用した実験研究は長い歴史を有し、膨大な物質の原子構造を解明するのに寄与した。特に、放射光の利用により、X 線共鳴散乱・回折実験が可能になった。これらは、X 線の波長 ( $\sim 1 \text{ \AA}$ ) が固体内の原子間隔と同程度であることに大きく負っている。これに対し、波長が X 線より 1 けた程度長い ( $\sim 1 \text{ nm}$ ) 軟 X 線を利用した共鳴散乱・回折実験研究は極めて少なかった。しかし、最近 nm オーダーの周期構造を持つ (磁性) 人工格子・ナノクラスター・ナノワイアーを作製することが可能になり、それらを対象に軟 X 線共鳴 (磁気) 散乱・回折実験が新しい手法として期待され始めている。さらに強相関電子系において、電荷と軌道に関する相分離ストライプ構造が見出されたことは、この新手法の期待を高める。この実験手法は、入射光がインコヒーレントかコヒーレントかによって、与える情報の豊富さが異なる。当然ながら後者は前者を含む。

図 6 は、超平坦アルミナ表面のステップに作製した磁性ナノワイアーの AFM 像を示す。ナノスケールでは直線的ステップであるため、ストライプ状の磁性ナノワイアーができていく。図 7 (a) は、超巨大磁気抵抗効果で有名なペロブスカイト型 Mn 酸化物における、高分解能電子顕微鏡観察による電荷秩序ストライプ構造を示す<sup>28)</sup>。図 7 (b) は推測される電荷秩序分布を、図 7 (c) は図 (a) の特定領域をスキャンした反転強度分布を示す<sup>28)</sup>。これより、ストライプ構造の周期 (1.65 nm) は、正に軟 X 線の波長である。これと類似の相分離縞状パターンは、銅酸化物高温超伝導体でも見出されている。このような系に対し、図 8 (a) に示す軟 X 線共鳴磁気散乱実験を行えば、相分離ストライプ構造に関する情報が得られるだろう。ここに、ストライプの周期が軟 X 線の波長と同程度だから、斜入射散乱測定ではストライプと入射光を同一面内に配置するのが良い。何故なら、ストライプに直交する方向へ入射すると、実効的にストライプの周期が短く見えるから。この図のストライプの場合は、入射面内の角度より、それと直交する角度に関する散乱強度分布 ( $q_x$  依存性) を検出する方が、得られる情報は多いだろう。さらに、磁氣的構造に対しては、磁場を印加して軟 X 線円偏光を利用すれば、図 8 (b) 上図のような光子ヘリシティに依存する散乱プロファイル ( $I_+$ ,  $I_-$ ) 及び散乱の磁気二色性 (図 8 (b) 下図) が得られると期待される。実際、Dürr らは FePd 薄膜の強磁性クロージャードメイン構造に対して、このような実験が実際に可能であることを示した<sup>29)</sup>。一般的には、図 8 (b) 下図の 1 次散乱ピークにおける磁気二色性は主に吸収の XMCD に、2 次散乱ピークにおける磁気二色性は主に吸収の XMLD に対応する (簡単のため図 8 (b) では円偏光入射の場合のみを示した)。これらの偏光依存散乱プロファイルの解析から、ストライプドメイン構造やスピン依存電子状態に関する情報が得られると期待される。例えば図 7 の電荷ストライプのモデルが正しいならば、 $\text{Mn}^{3+}$  の領域には  $3d_{eg}$  電子がいるが、 $\text{Mn}^{4+}$  の領域には  $3d_{eg}$  電子がない。さらに  $\text{Mn}^{3+}$  領域と  $\text{Mn}^{4+}$  領域では、スピン磁気モーメントの値が異なる。従って、円偏光散乱プロファイルはそれらを反映するはずである。この研究提案は、必ずしも新しいコヒーレント光源を必要としない。

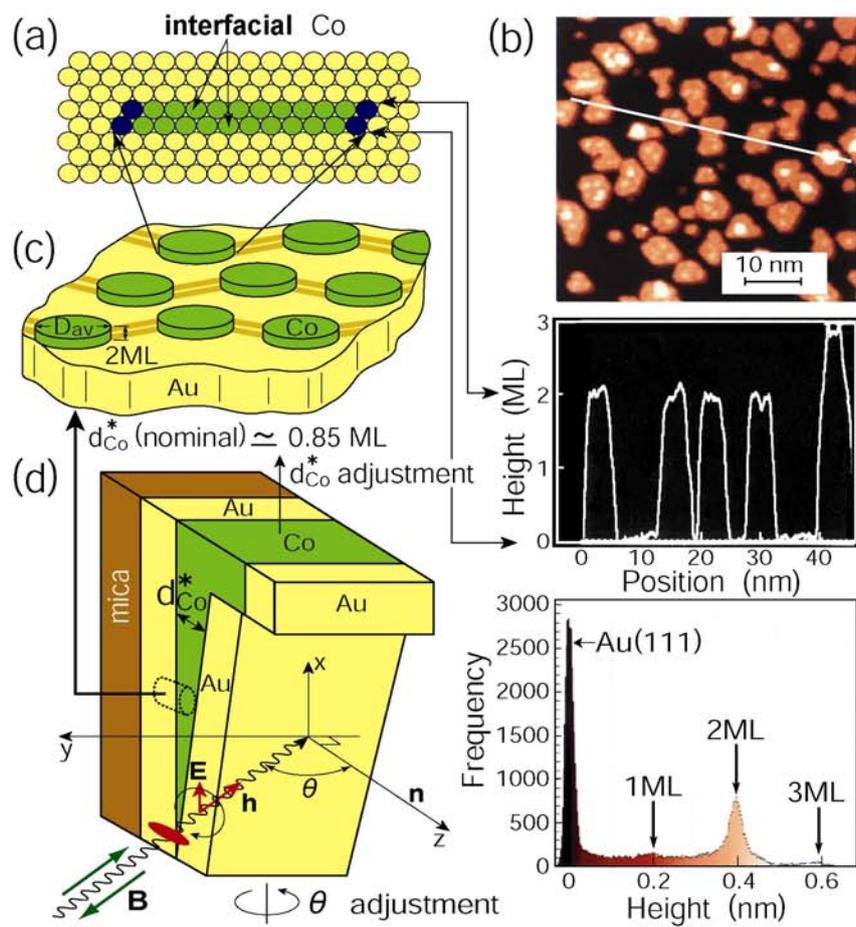


図1.(a)(c) Au(111)表面上に自己形成したCoナノクラスターの模式図、(b)STM観察(上)、STM像の白線に沿った高さ分布(中)、高さ分布ヒストグラム(下)、(d)試料の構造と角度分解磁気円二色性の実験配置。

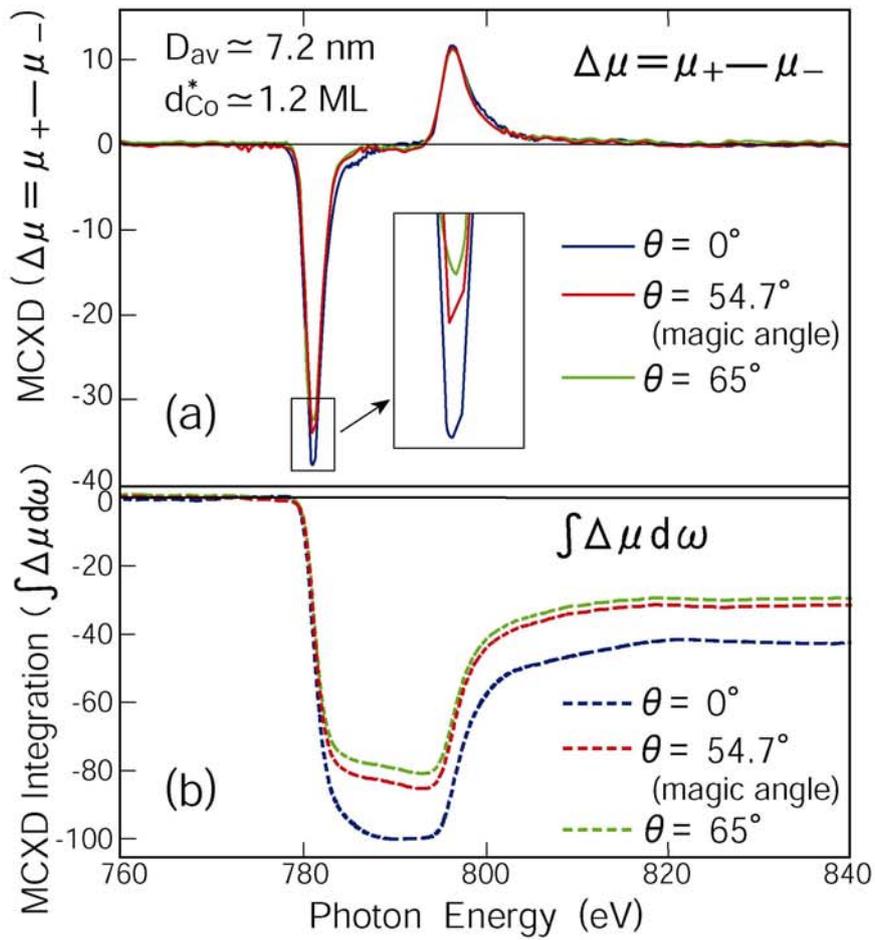


図2. Au(111) 表面上に自己形成した  $D_{av} = 7.2 \text{ nm}$  の Co ナノクラスターに対する (a) 角度分解 Co  $L_{2,3}$  内殻 XMCD、及び (b) XMCD スペクトルのエネルギー積分。このサイズの Co クラスタは強磁性相関であるから、室温で測定された。超常磁性クラスターの場合は、高磁場、低温での測定が必要である。その場合は、左右円偏光の交流スイッチングが強く望まれる。

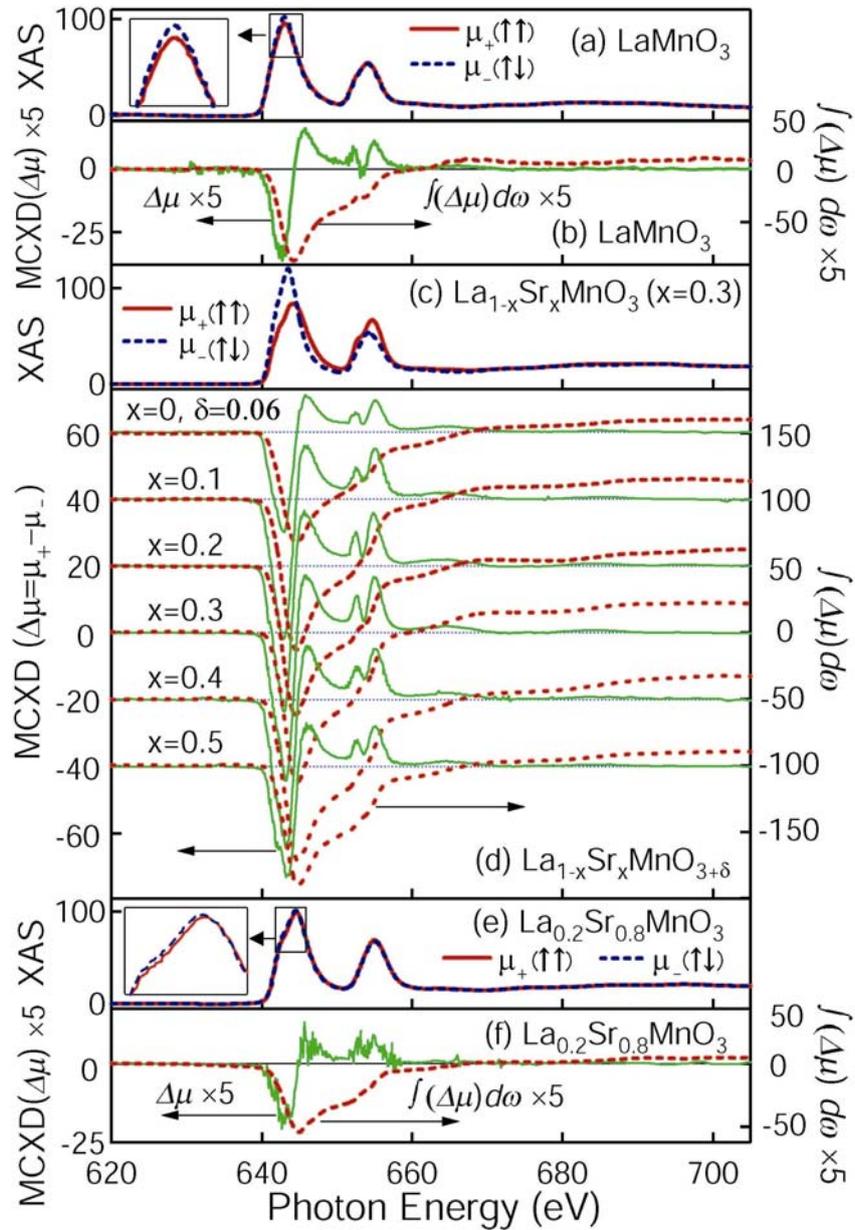


図3. ペロブスカイトMn酸化物  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ の(a) (c) (e) ヘリシティ依存 Mn  $L_{2,3}$ 内殻XAS、及び(b) (d) (f) Mn  $L_{2,3}$ 内殻XMCD。反強磁性体と言われていた  $\text{LaMnO}_3$  と  $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{MnO}_3$  においても、弱強磁性成分に起因する弱いXMCDが、初めて観測された。円偏光の交流的スイッチングによるS/N比の向上が望まれる。

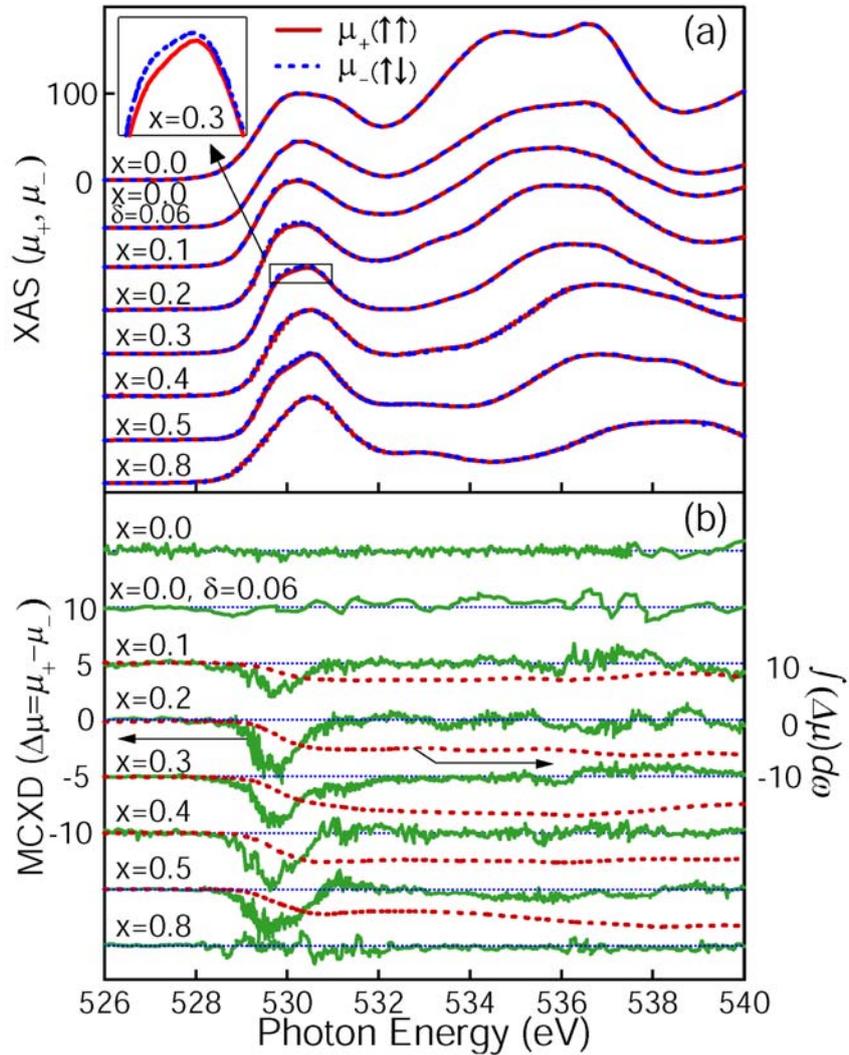


図4.ペロブスカイトMn酸化物  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ の(a)ヘリシティ依存OK内殻XAS、及び(b)OK内殻内殻XMCD。 $x = 0.2-0.5$ の強磁性金属相で明瞭なXMCDが観測されたが、 $x = 0.1, 0.0(\delta=0.06)$ の強磁性絶縁体相に転移すると、XMCDは急激に弱くなる。この金属/絶縁体転移に伴う磁性の変化を詳細に研究するには、円偏光の交流的スイッチングによるS/N比の向上が望まれる。

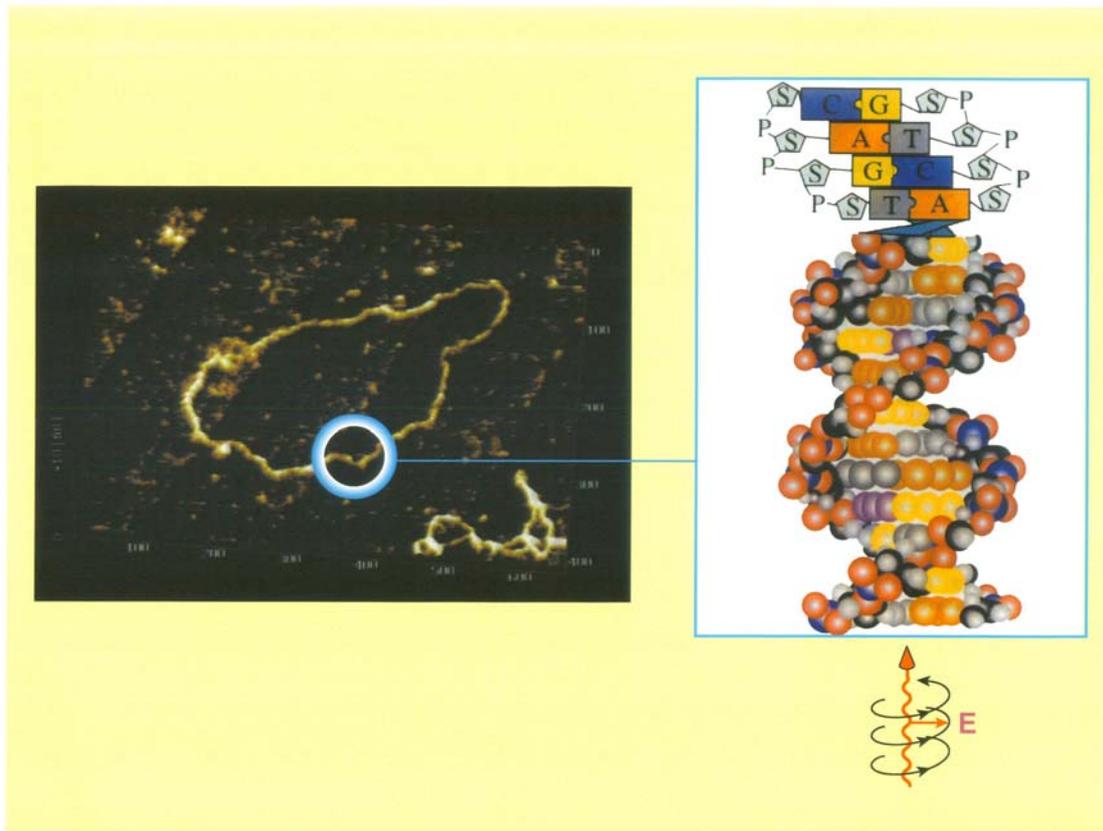


図5. (左) 超平坦アルミナ表面のテラス上に配列させたリング状のDNA分子 (文献 28 より; 吉本護氏の御提供による)。 (右) DNA分子の螺旋軸方向に円偏光を入射すれば、 $1s \rightarrow 2p$  吸収の円二色性が期待される。

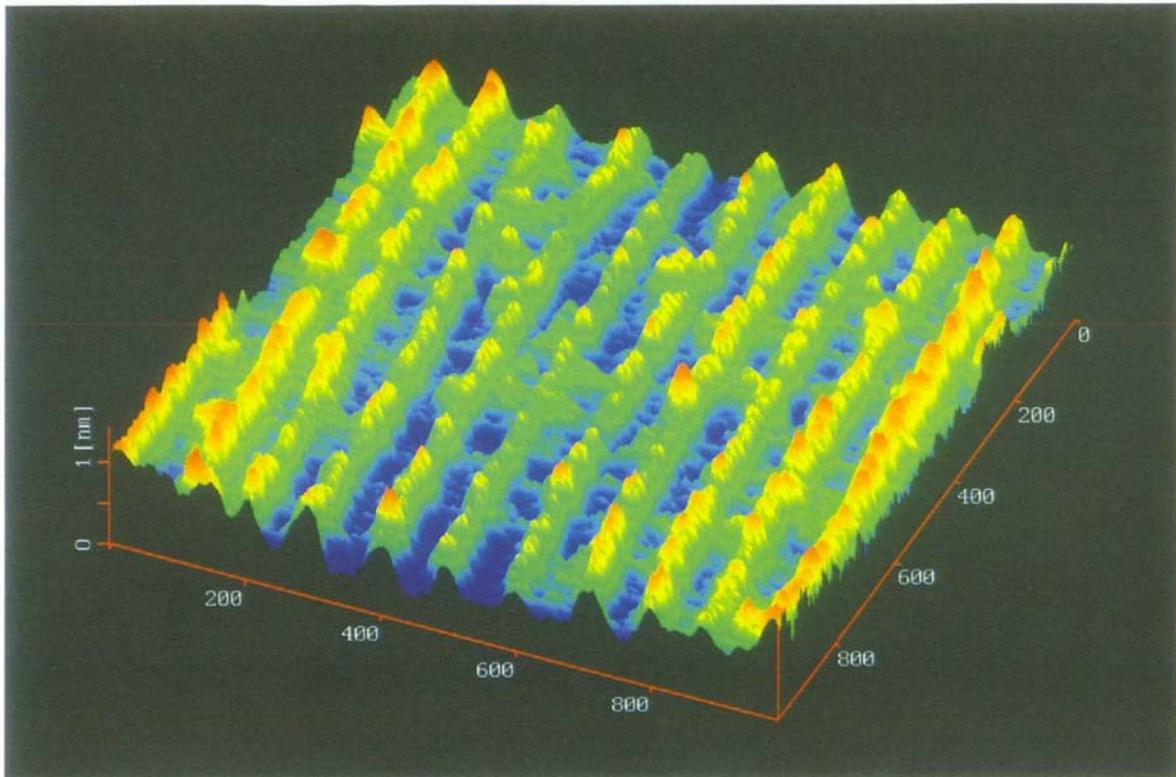


図6. 超平坦アルミナ表面のステップに作製した磁性ナノワイヤーのAFM像（吉本護氏の御提供による）。このようなナノ構造に対して偏光軟X線共鳴磁気散乱実験を行えば、磁気状態とナノ構造の相関に関する情報が得られると期待される。

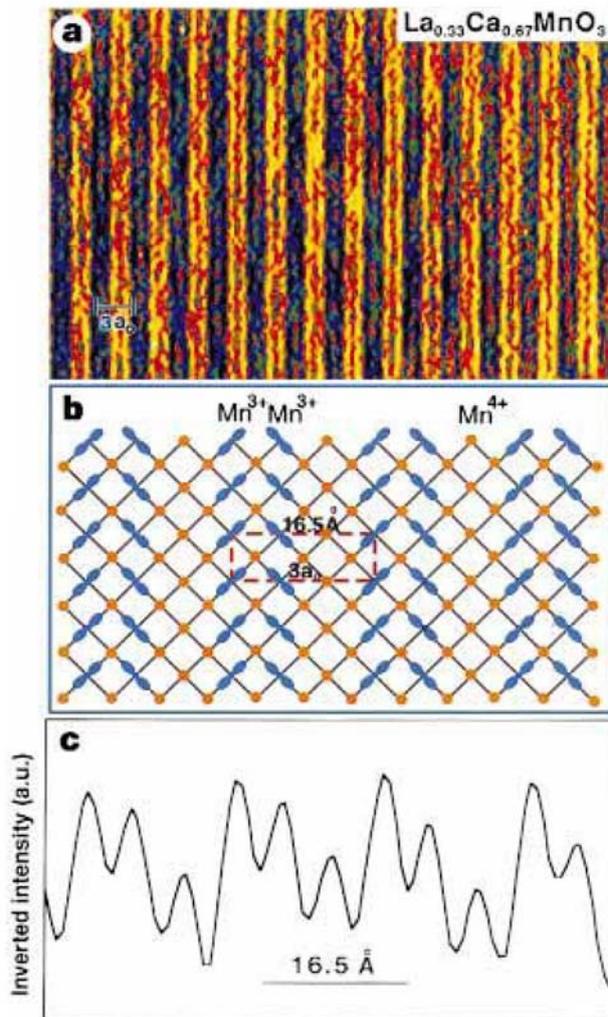


図7 . (a) $\text{La}_{0.33}\text{Ca}_{0.67}\text{MnO}_3$  の電子顕微鏡観察によるストライプ構造,(b) 推測される電荷秩序分布、及び(c) 図(a)の特定領域をスキャンした(逆)強度分布(文献 29 より)、ストライプの周期が  $1.65\text{nm}$ ( ~ 軟 X 線の波長) に着目されたい。

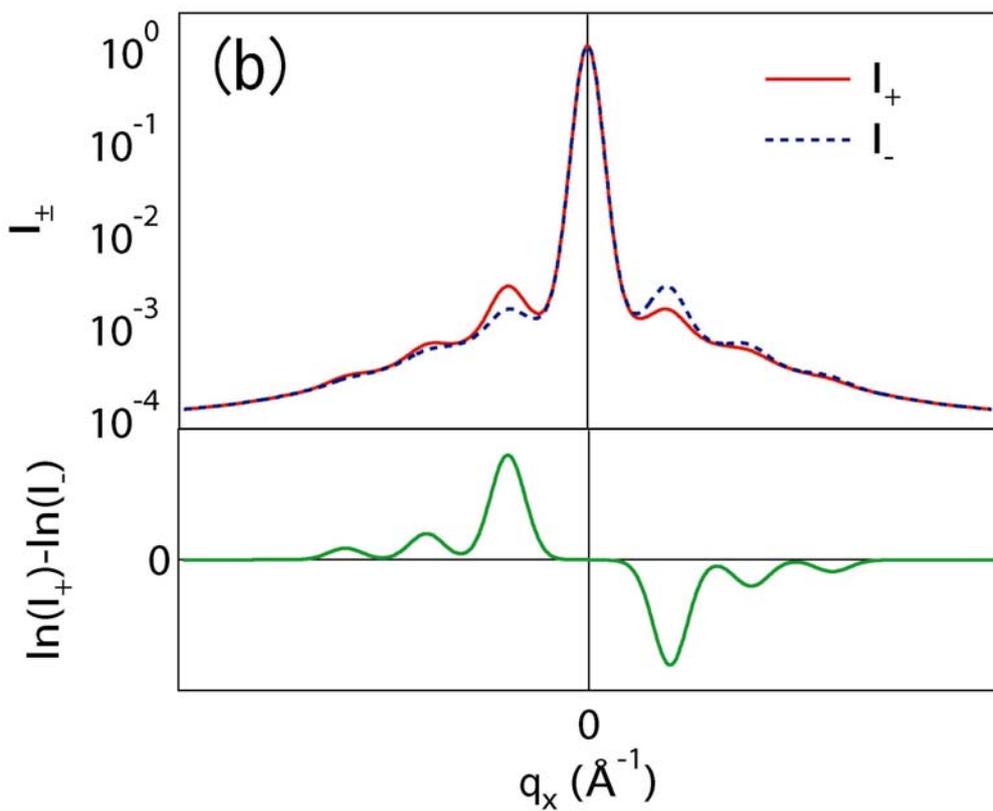
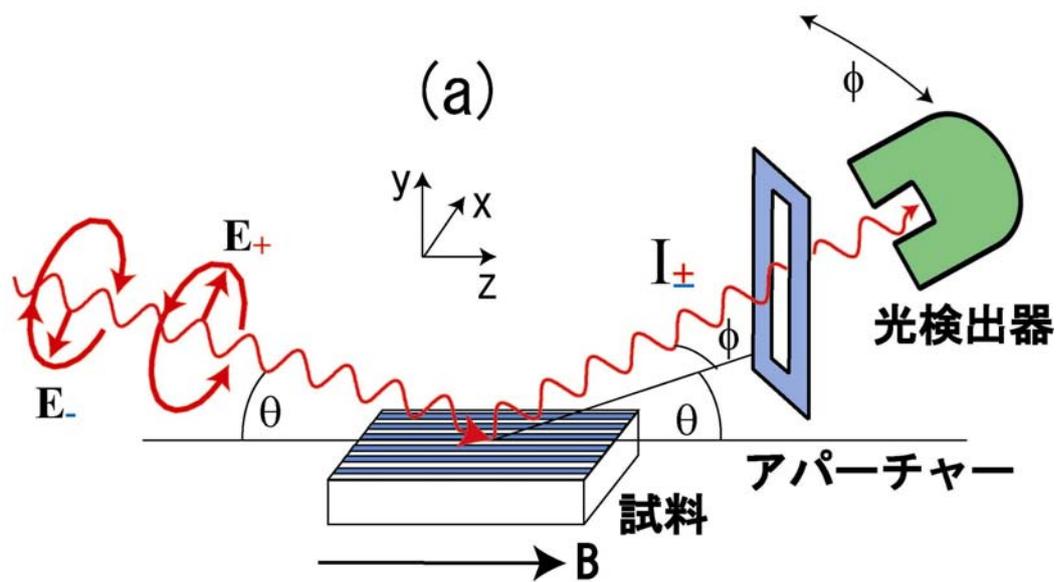


図8 . (a) 円偏光軟 X 線共鳴磁気散乱実験の概念図。試料はナノスケールのストライプ状のドメインを持つとする。散乱光は、アパーチャーによって角度分解された後に検出される。ここでは、x 方向への角度 ( ) 分解を示す (文献 30 の場合)。y 方向にもアパーチャーを狭めれば、( , ) 角度分解ができる。(b) 軟 X 線共鳴磁気散乱における磁気二色性。1 次散乱ピークの二色性は主に XMCD に、2 次散乱ピークの二色性は主に XMCD に起因する。

## 参考文献

- 1) M. Imada, A. Fujimori, and Y. Tokura, Rev. Mod. Phys. **70**, 1039 (1998), “Metal-Insulator Transitions.”
- 2) Y. Tokura (Ed.), “Colossal Magnetoresistive Oxides” (Gordon and Breach Science, Amsterdam, 2000).
- 3) H. Haberland (Ed.), “Clusters of Atoms and Molecules I and II” (Springer, Berlin, 1994).
- 4) J. L. Moran-Lopez (Ed.), “Physics of Low Dimensional Systems” (Kluwer Academic/Plenum, New York 2001).
- 5) J. S. Miller and M. Drillon, “Magnetism : Molecules to Materials I, II, III, and IV” (WILEY-VCH, Weinheim, 2001-2003).
- 6) 城 健男、小出常晴 (編集) “円偏光軟X線放射光を利用する磁性研究の展望”、KEK Proceedings 97-18 (1997).
- 7) 小出常晴、“軟X線円偏光利用ナノ構造・広義カイラル対称性物質の研究”、  
in “アンジュレーター放射光による先端研究の展開”、柳下明、柿崎明人 (編集) KEK Proceedings 2001-21 (2001) .
- 8) K. C. Prince, M. Kiskinova, and G. Comelli (Eds.), ” Surface Review and Letters Vol. **9**, No.1 and 2 (2002), ”The Proceedings of the 13th International Conference on Vacuum Ultraviolet Radiation Physics.
- 9) T. Warwick, J. Arthur, H. A. Padmore, and J. Stöhr (Eds.), AIP Conference Proceedings Vol.**705** (2004), ”Synchrotron Radiation Instrumentation.”
- 10) B. T. Thole et al., Phys. Rev. Lett. **68**, 1943-1946 (1992), “X-Ray Circular Dichroism as a Probe of Orbital Magnetization.”
- 11) P. Carra et al., Phys. Rev. Lett., **70**, 694-697 (1993), “X-Ray Circular Dichroism and Local Magnetic Fields.”
- 12) “Magnetic Linear X-Ray Dichroism as a Probe of the Magnetocrystalline Anisotropy,”  
G. van der Laan, Phys. Rev. Lett. **82**, 640-643 (1999).
- 13) T. Koide et al., Phys. Rev. Lett. **87**, 257201-1-4 (2001), “Direct Determination of Interfacial Magnetic Moments with a Magnetic Phase Transition in Co Nanoclusters on Au(111).”
- 14) P. Gambardella et al., Science **300**, 1130-1133 (2003), “Giant Magnetic Anisotropy of Single Cobalt Atoms and Nanoparticles.”
- 15) T. Koide et al., Phys. Rev. Lett. **87**, 256404-1-4 (2001), “Close Correlation between the Magnetic

Moments, Lattice Distortions, and Hybridization in  $\text{LaMnO}_3$  and  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ : Doping-Dependent Magnetic Circular X-Ray Dichroism Study.”

- 16) A. Fujimori et al., *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* (in press).
- 17) Y. Ishida et al., *Physica B* (in press).
- 18) Y. Matsumoto et al., *Science* **291**, 854 (2001), “Room-Temperature Ferromagnetism in Transparent Transition Metal-Doped Titanium Dioxide.”
- 19) M. Ziese and M. J. Thornton (Eds.), “Spin Electronics” (Springer, Berlin, 2001).
- 20) T. Muro et al., “Circular Dichroism Measurement of Soft X-Ray Absorption Using Helicity Modulation of Helical Undulator Radiation,” in “The Proceedings of the 14th International Conference on Vacuum Ultraviolet Radiation Physics” (to be published).
- 21) F. Nolting et al., *Nature* **405**, 767-769 (2000), “Direct Observation of the Alignment of Ferromagnetic Spins by Antiferromagnetic Spins.”
- 22) M. Bonfim et al., *Phys. Rev. Lett.* **86**, 3646-3649 (2001), “Element-Selective Nanosecond Magnetization Dynamics in Magnetic Heterostructures.”
- 23) G. D. Fasman (Eds.), “Circular Dichroism and the Conformational Analysis of Biomolecules” (Plenum Press, New York, 1996).
- 24) L. Alagna et al., *Phys. Rev. Lett.* **80**, 4799-4802 (1998), “X-Ray Natural Circular Dichroism.”
- 25) J. Goulon et al., *J. Chem. Phys.* **108**, 6394-6403 (1998), “X-ray natural circular dichroism in a uniaxial gyrotropic single crystal of  $\text{LiIO}_3$ .”
- 26) M. Tanaka et al., *Phys. Scripta* (in press).
- 27) K. Nakagawa et al., “Natural circular dichroism of amino acid films observed in soft X-ray and VUV region using polarizing undulator,” *The Proceedings of the 14th International Conference on Vacuum Ultraviolet Radiation Physics* (to be published).
- 28) K. Yoshida, M. Yoshimoto et al., *Biophys. J.* **74**, 1654 (1998).
- 29) S. Mori et al., *Nature* **392**, 473 (1998), “Pairing of charge-ordered stripes in  $(\text{La,Ca})\text{MnO}_3$ .”
- 30) H. A. Dürr et al., *Science* **284**, 2166 (1999), “Chiral Magnetic Domain Structures in Ultrathin FePd Films.”

## 4.16 高速可変偏光アンジュレーター (BL-16) 放射光を利用した 自然円二色性の研究

中川和道 (神戸大学)

### 1. 背景とサイエンス

自然円二色性 (NC D) の研究は、長い間、可視光および紫外線 (UV) 領域に限られてきた。近年のアンジュレーターの進歩とくに円偏光スイッチング可能なヘリカルアンジュレーターの登場を背景に、自然円二色性測定は急速な進展をとげ、軟 X 線・硬 X 線へとその測定範囲を拡大し新しいサイエンスを生み出しつつある。

まず特筆すべきは ESRF の J. Goulon ら [1-4] による金属イオンの自然円二色性の初測定であろう。彼らは Ti 有機物錯体を試料に Ti の L 殻の軟 X 線領域 (約 457 eV) で自然円二色性を初めて検出した [1]。この実験はブルックヘブン研究所 NSLS U4-B において有名な Dragon 分光器を用いて 1991 年に行われ 1993 年の XAFS 7 国際会議 (神戸) で発表された。Goulon らはその後、左円偏光アンジュレーターと右円偏光アンジュレーターとを直列に組み合わせた新しいアンジュレーター HELIOS を ESRF に組み込み、イタリアの理論グループと組んで理論計算と実験との有意義な連携のもとに P の K 殻 (約 2.15 keV) から Co の K 殻 (約 7.7 keV) にわたる幅広いエネルギー範囲で X 線円二色性 (XNC D) の初データを理論の裏付けを得ながら次々と発表した [2-4]。

Goulon らが得た新しいサイエンスは、円二色性が生じる機構であった。従来可視光から紫外線領域で主体的な役割を演じてきた E1M1 機構 (電気双極子遷移 (E1) と磁気双極子遷移 (M1) との干渉項) に代わって、硬 X 線領域では E1E2 機構が支配的であることを証明してみせたのである。もちろんそこにはこれらの金属錯体の対称性に由来する選択則もあるが、原子と相互作用する電磁波の波長が原子のサイズと同程度になる硬 X 線領域では、エネルギーが高くなるとともに E1E2 機構の寄与が増大する事情は理解できよう。

以上、UV での研究成果と硬 X 線領域での研究成果を統一的に見ると、そこには、両者の中間エネルギーである軟 X 線領域での円二色性は果たしてどういう機構で生じるのかという問題があることが分かる。E1M1 機構が支配的な UV 領域から E1E2 機構が支配的である硬 X 線領域への中間に位置する軟 X 線領域での円二色性を観測し、E1M1 機構の計算と E1E2 機構の計算のどちらが実験を再現できるかを吟味すること、あるいは E1M1 機構から E1E2 機構へと主体が交代するエネルギーがどのあたりになるのか、それは理論的に説明可能なのかどうかを調べることは、円二色性とは何か、という本質的な問題に迫ることであり、未知の問題であるだけにサイエンス上の意義は大きい。

最近、我々のグループ [5-7] は、Spring-8 の BL23SU において、生体分子 (アミノ酸) の軟 X 線 CD の検出に世界で初めて成功した。アミノ酸は右向きのカイラリティーをもつ分子 (D 体アミノ酸) と左向きのカイラリティーをもつ分子 (L 体アミノ酸)、両者が同じ割合で混合したラセミ体の 3 種類が存在する。UV 領域での CD 測定結果の豊富な蓄積から、D 体の CD は L 体の CD と符号

が反対で絶対値が等しいこと，ラセミ体はC Dを示さないことがよく知られている．我々はアミノ酸蒸着膜を試料として用い，酸素K殻領域（約 530 eV）と窒素K殻領域（約 405 eV）でD体とL体に対し互いに符号が反対で絶対値が等しいN C Dを検出し，ラセミ体ではN C Dがあらわれないことを見出した．観測されたC Dピークのエネルギー位置は，Agren のグループによる E1M1 機構にもとづく計算結果[8, 9]と主要な部分でよい一致を示した．しかしアミノ酸のC Dに関して E1E2 機構にもとづく計算はまだなされておらず，実験と計算の不一致の原因はまだ明らかでない．図 1 にアミノ酸の一種であるフェニルアラニンの吸収スペクトルを示す．緑色のエネルギー領域は現在，円二色性測定が可能なエネルギー領域である．

## 2．概要

ここでは上記のサイエンスを実現できる実験装置と，何をどこまで明らかにするかについて述べる．

まず実験装置としては，ロックインアンプが使える周波数でスイッチングが可能な円偏光アンジュレータがまず必要である．これに関しては Spring-8 の BL25SU で先駆的な試みが行われており，現在 10 Hz のスイッチングに成功した．次に，微弱なC D信号を検出する検出装置が必要である．Goulon ら [2-4]はX線発光を検出するため，半導体検出器を装置に組み込んで使用した．中川らは最も単純なドレイン電流法で測定を行ったが，その経験から，次世代の研究においては電子分光の手法でC Dを検出することが重要であるとの認識にいたった．10 Hz の光電子分光は容易ではないが，この手法を提案したい．

明らかにすべきものは，サイエンスの立場からは何といてもC Dが生じる機構が E1M1 から E1E2 へと移り変わるエネルギー領域を実験によって明らかにすることによってC Dとは何かを明らかにする．そのためには，アンジュレーターのエネルギー範囲は高いエネルギーへと広がるものが望ましい．PのK殻エネルギーである 2.2 keV がひとつの目安になるものと思われる．

また，測定のターゲットは，生体分子に軸足は置きながらもそのみにはこだわらず，カイラル結晶（水晶の Si のK殻（1.8 keV））など興味ある物質は全て測り，低エネルギーから高エネルギーまで，元素を系統的にスキャンしていくことが大切である．

## 3．独創性，国際競争力

現在N C Dを測ることができるのは，E S R Fと Spring-8 のみである．とくに有機物，生体物質のN C Dは日本の独壇場であり，試料の作成法からいろいろノウハウまで，今のうちならば世界に先駆けて新しいサイエンスを切り拓くことができ，国際競争力は極めて高い．

## 4．需要見込み

現在，多くの化学者や分子物理学者が円二色性の科学に踏み込んでいないのは，ひとえに装置がないことによる．装置ができることにより，需要が爆発的に拡大することが期待できる．早稲田大

学の円二色性グループを始めとする結晶光学の研究者，生体分子科学の研究者の参入も大いに期待できると考えられる．

#### 5．国内での住み分けと，つくばにこの研究拠点を形成する意義

図1に示すように，軟X線での自然円二色性測定はSPRING-8の独壇場である．しかし，100～400 eVはまさしく空白の領域であり，ここをカバーするという戦略が望まれる．さらに，つくばにはVUV領域での円二色性測定を精力的に推進し世界最短波長記録の更新を目前にしている産総研TERASグループがごく身近に存在する．すなわち，産総研TERASで4～40 eVを，PFで100～2000 eVを分担すれば，つくば地域は，幅広いエネルギー領域にわたって円二色性が測定できるという世界でも唯一の円二色性測定拠点地域としてそのつよみを獲得できることとなる．

#### 6．文献

- [1] J. Goulon et al.,  
Detection Limits for Natural Circular Dichroism of Chiral Complexes in the X-ray Range.  
JJAP Vol. 32, Suppl. 32-2, 1993, pp. 284-289.
- [2] J. Goulon et al.,  
Instrumentation Developments for X-ray Linear and Circular Dichroism at the ESRF beamline ID12A.  
J. Synchrotron Rad. 5(1998)232-238.
- [3] J. Goulon et al.,  
X-ray Natural Circular Dichroism (XNCD) in Gyrotropic crystals.  
Proc. SPIE 3773(1999)316-325.
- [4] B. Stewart et al.,  
Circular Dichroism at the Edge: Large X-ray Natural CD in the 1s → 3d Pre-Edge Feature of  $2[\text{Co}(\text{en})_3\text{Cl}_3] \cdot \text{NaCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .  
J. Am. Chem. Soc. 121(1999)10233-10234.
- [5] M. Tanaka et al.,  
First Observation of Natural Circular Dichroism for Biomolecules in Soft X-ray region Studied with a Polarizing Undulator.  
Physica Scripta, 2004, (in print).
- [6] K. Nakagawa,  
First observation of natural circular dichroism for biomolecules in soft X-ray region studied with a polarizing undulator.  
Spring-8 Research Frontier 2003, Spring-8, 2004, pp. 73-74.

- [7] K. Nakagawa et al.,  
 Natural Circular Dichroism of Amino Acid Films Observed in Soft X-ray and  
 VUV region Using Polarizing Undulator.  
 The proceedings of the 14-th International Conference on Vacuum  
 Ultraviolet Radiation Physics (to be Published).
- [8] O. Plashkevich et al.,  
 Theoretical Study of X-ray Circular Dichroism of Amino Acids.  
 Chem. Phys. 232(1998)49-62.
- [9] L. Yang et al., J. Synchrotron Rad. 6(1999)708.

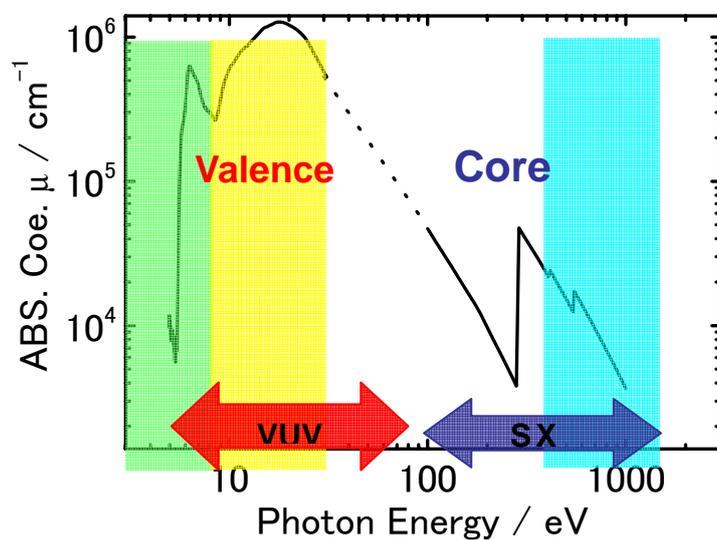


図1 . フェニルアラニンの吸収スペクトル (中川グループ  
 の測定と Henke らの原子吸収断面積データにより作成). 着色の  
 部分は現在, 円二色性が測定可能なエネルギー領域 (緑: 市販

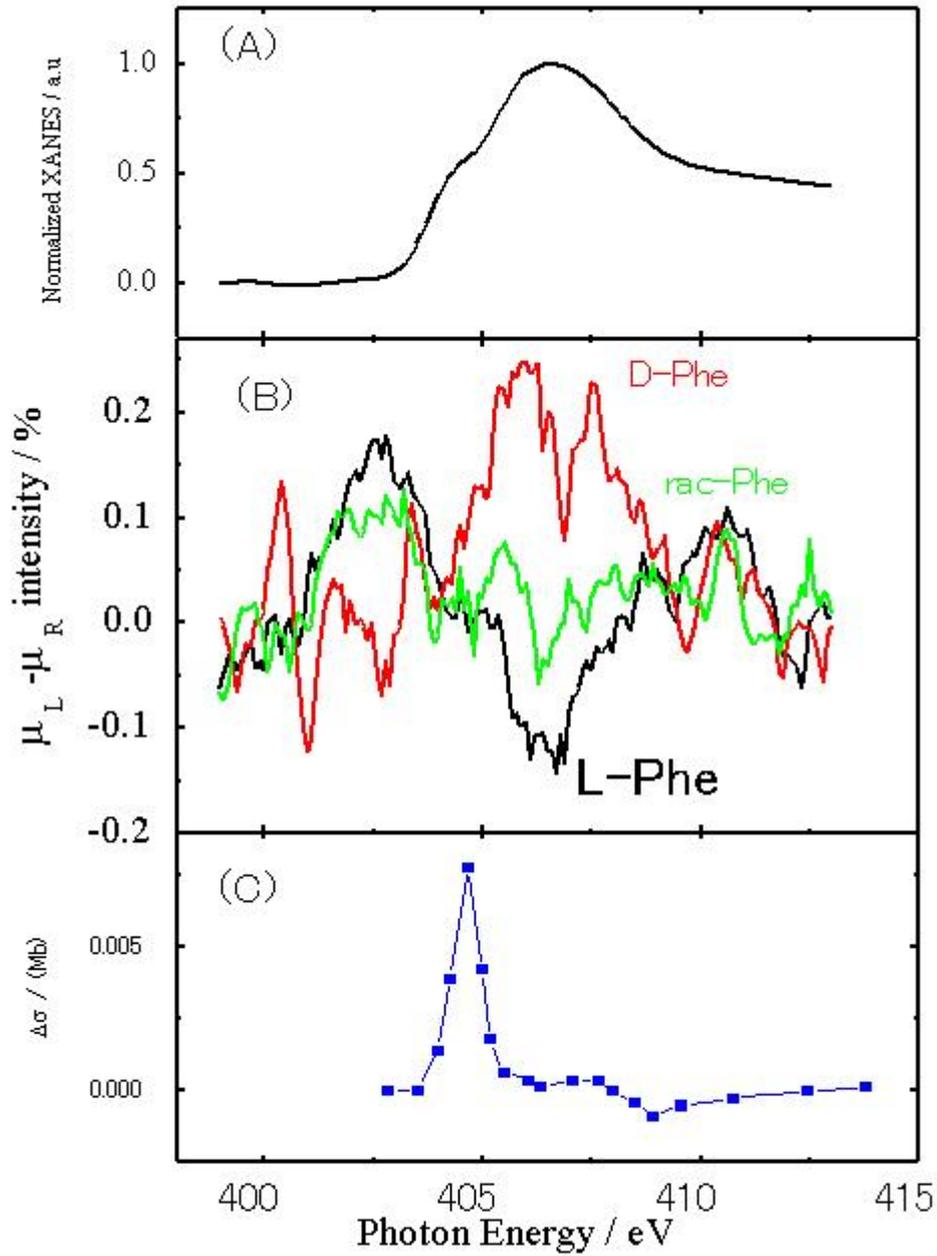


図2 . フェニルアラニン蒸着膜の酸素 K 殻領域での吸収スペクトル (A), 軟 X 線自然円二色性スペクトル (B) (文献 6) . および Yang らによる計算結果 (文献 9) .

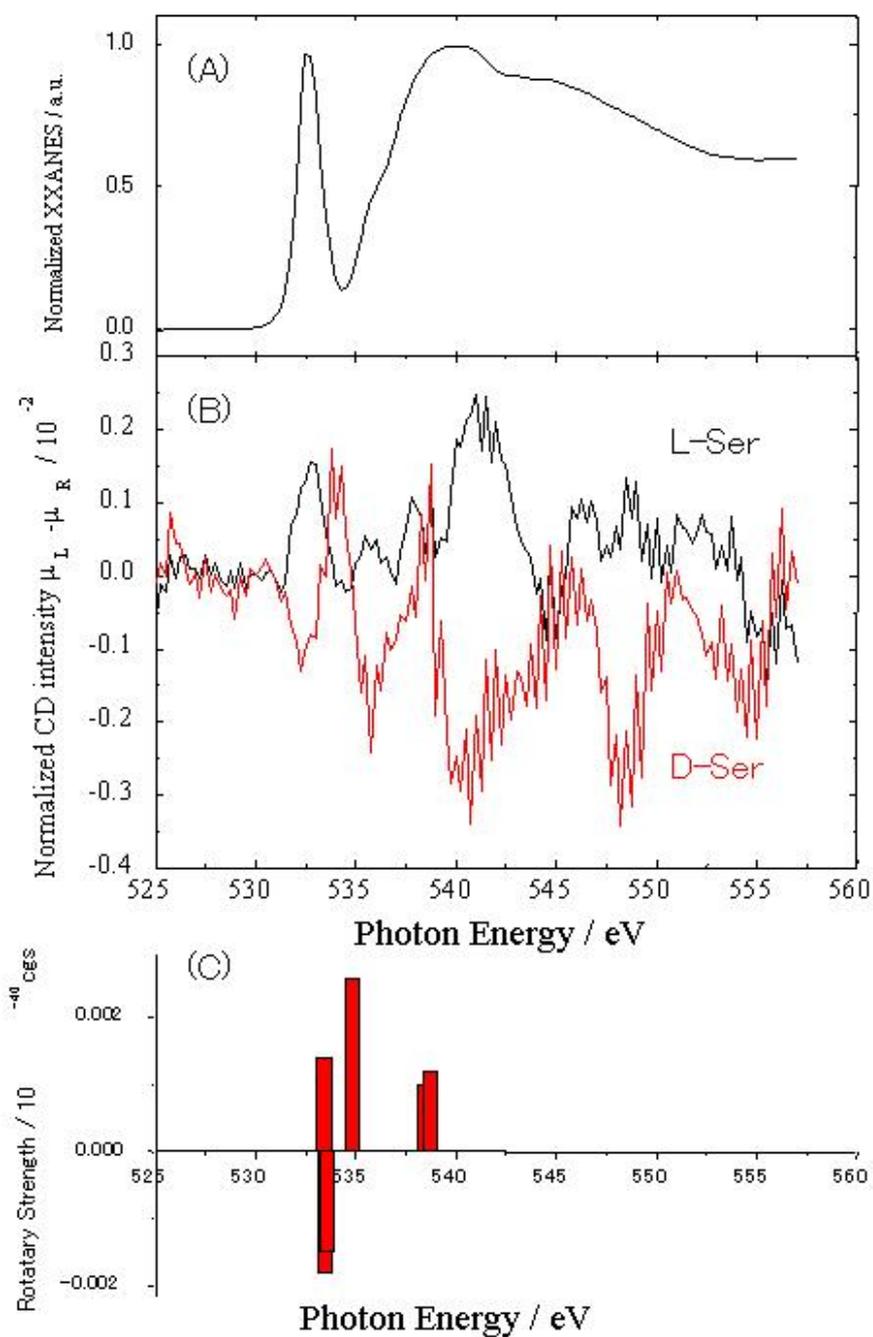


図3．セリン蒸着膜の酸素K殻領域での吸収スペクトル(A), 軟X線自然円二色性スペクトル(B)(文献6). およびYangらによる計算結果(文献8).

## 4.17 磁気秩序を持たない物質の温度可変磁気円二色性

東京都立大学・大学院理学研究科 宮原恒昱、石井廣義、高山泰弘

### 1. 研究の背景

軟X線放射光を用いた内殻励起磁気円二色性(MCD)の歴史をみると、当初から、強磁性やフェリ磁性など比較的MCD強度が(吸収強度で規格化したとき)大きな値を示す物質が研究対象の中心をなしてきた。常磁性状態を含めた比較的小さいMCDを検出する研究が発展してきたのはごく最近のことである。これに対し硬X線領域のMCDでは、遷移金属の1s-4p遷移に伴うMCDとか、希土類元素の2p-5d遷移に伴うMCDは小さいにもかかわらず、研究対象になってきた。硬X線の場合、磁性を直接担う3d電子や4fを直接観測するための適当な内殻準位がなかったからに他ならない。

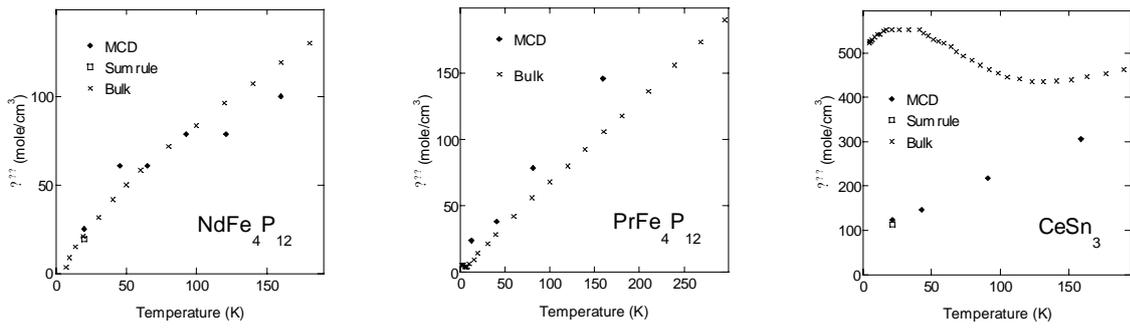
一方、バルクの磁性体研究では、常磁性状態や「近藤状態」など、磁気秩序を持たない場合を含めて、帯磁率の温度依存性を測定するのは基本中の基本と言ってよい。しかし、バルクの帯磁率測定では元素や軌道を選択した測定は不可能であるから、放射光MCDの有用性は明らかである。

ただし放射光MCDの場合、それなりの工夫と一定の開発が必要である。第一に、 $10^{-3}$ 程度の小さいMCDを精度よく測るには、光源が高輝度であるとともに、何らかの変調法、特に入射光の偏光をスイッチすることは極めて有用である。また第二に、磁性研究では試料の温度変化を大きくとれることも重要である。特に極低温を実現する場合は、試料まわりのクライオスタットのサイズが大きくなる可能性があるから、適切なクライオスタットの開発と、40mm程度の比較的広い磁極間隙をもつ磁石の開発は、結合して統一的に行う必要がある。

### 2. 研究の目的

磁性物理学においては、20年近く研究されながらその実態やメカニズムが未だに解明されていない問題がある。その一つは「高密度近藤効果」とよばれる状態で、希薄な不純物磁気イオンにたいして成立する希薄近藤効果が、周期的に並んだ各磁性イオンに対して成立しているように見える現象である。希薄近藤効果とは、簡単に言えば、ある温度以下で、磁性イオンのスピンの他伝導電子と1重項をつくる傾向が生じて、局在スピンの量子ゆらぎをおこす現象である。一方、素性のよく知られたRKKY相互作用は、局在スピンの十分低温では止まっていることを前提とするから、同じように交換相互作用が基礎にあっても、近藤効果とRKKY相互作用は競合的な現象といえる。

「高密度近藤効果」に見える現象は、Ce、PrやYbを含む化合物・合金にあまりにも普通に見られる現象であるので、むしろその電子論的解釈は、個々の物質の特異な物性の後ろに隠れて、あまり詳細に論じられない傾向があった。しかし、申請者らは最近、CeSn<sub>3</sub>, CeRh<sub>2</sub>, CeNi, YbAl<sub>3</sub>などの4f磁気モーメントの振る舞いが、「近藤温度」より低温ではバルク帯磁率と著しく異なることを見出し、高密度近藤効果の解釈について新たな問題を投げかけたところ、多くの磁性研究者の関心を引くことになった。図1には、バルク帯磁率の逆数の温度依存性が4f局所帯磁率の振る舞いと似ている場合、やや異なっている場合、著しくことなっている場合の典型的な例を示す。



その結果、この問題（バルク帯磁率と4f局所帯磁率の不一致）は、

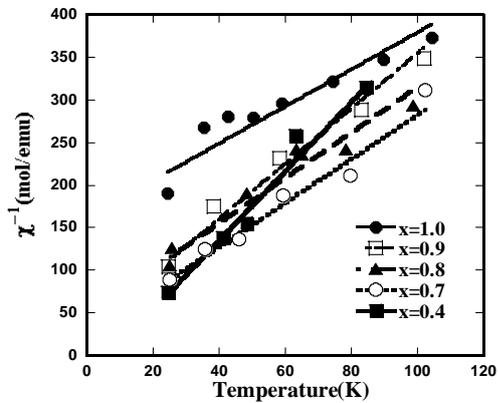


図 2

単に「高密度近藤」効果の解釈にとどまらず、充填スクッテルダイトなど、希土類元素を含む種々の化合物・合金の電子状態の基礎を解明する上で、避けて通ることのできない問題となってきた。

そこで、申請者らは  $\text{CeNi}$  や  $\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{Ni}$  についても同様な測定をおこなったところ、4f局所帯磁率の温度依存性は図2のように Curie-Weiss 則に従うものとなった。直線の傾きから求めた磁気モーメントは  $1.8\mu_B$  前後であり、原子モデルで期待される  $2.55\mu_B$  より小さいことを見出した。また Ce が高濃度のときは Weiss 温度は負であった。

このことは、隣り合う4f電子間になんらかの反強磁性的相互作用が働いていることを示唆する。しかもこの相互作用は、一方を上向き、他方を下向きに固定したものではなく、互いにスピンの相関を保ちながら揺らいでいると想像される。もしそうならば「高密度近藤」効果とは、4f局在スピンの4f以外の伝導電子と各サイトで1重項を作っているという描像は再検討されねばならない。ただし、このことを確認するためには、貴金属中に3d磁性イオンを希薄に溶かし込んだような、典型的な希薄近藤効果を示す物質の局在モーメントがMCDでどのように観測されるかについても研究しなければならない。また、充填スクッテルダイトなど、新規な物性を示しながらも近藤効果を示す物質についても系統的な測定が必要である。

以上のように、近藤効果など磁気秩序を示さない多様な物質群について内殻励起MCDの温度依存性を測定して磁気モーメントを評価し、SQUIDなど、バルク帯磁率との差異を明らかにしてその原因を探り、「高密度近藤効果」などの真のメカニズムを探るのが本研究の目的である。

### 3. 研究方法とハードウェア

この研究では、特に微小なMCDを精度よく測定する必要があることから、ハードウェアとして以下のような条件が要請される。

高輝度挿入光源による変調可能な軟X線円偏光の発生

光子エネルギー範囲は250 eV - 1250 eV程度まで。円偏光度は必ずしも完全である必要はなく80%程度でもよいが、既知である必要がある。また円偏光の向きは1 Hz程度でスイッチングできることが必要である。

分解能 $10^{-4}$ 程度の分光光学系

光源の円偏光の向きが変調されたときに光子エネルギーのシフトが生じないことが特に重要である。また、このときしばしば分光器からの出力強度が変調される場合があるが、これにより吸収に比例した偽のMCD信号が現れる可能性がある。したがって、偏光の向きが変調されても分光器の出力が安定していることも重要な条件となる。アンジュレータを直列に配置して円偏光を変調する場合は、光源の位置も変調されるので、分光器上流の光学系において、分光器に入力される光子数が変調を受けないような設計が要請される。

以上に加えて、測定システムには以下の条件が要請される。

測定試料を10 K程度(できれば4 K)まで冷却できること

冷却のための放射シールドを考慮すると、試料回りが大きくなる可能性がある。その場合は電磁石を用いるなどの工夫により、40 mm程度の磁極間隙が必要となる。

清浄な試料面を得るために、劈開や破断のできる試料準備槽が付属していること

光電子全収率測定でもしばしば表面敏感な場合がある。そのため試料面は常に清浄でなければならない。また当然に、測定槽の真空度は $10^{-8}$  Paよりよいことが望まれる。

#### 4 . 参考文献

Interpretation of difference between bulk magnetic susceptibility and “local magnetic susceptibility detected by core excitation magnetic circular dichroism: T. Miyahara and H. Shiozawa  
J. Elec. Spectr. & Related Phenom. 136(2004)117-123

Local Magnetic Susceptibility in Rare-Earth Compounds: H. Shiozawa, T. Miyahara, K. Obu, Y. Takayama, H. Ishii, T. D. Matsuda, H. Sugawara, H. Sato, T. Muro, and Y. Saitoh, J. Phys. Soc. Jpn. Vol. 72(2003) 2079-2084

Measurement of temperature dependence of “localized susceptibility”: H. Shiozawa, T. Miyahara, H. Ishii, Y. Takayama, K. Obu, T. Muro, Y. Saitoh, T. D. Matsuda, H. Sugawara, H. Sato, Nucl. Instr. & Meth. B 199(2003)318-322

Precursor Nonmagnetic States of  $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$  and  $\text{CePd}_3$  Detected by Core Excitation MCD  
T. Miyahara, H. Ishii, K. Obu, M. Shinoda, Y. Takayama, T. Muro, T. D. Matsuda,  
H. Sugawara, and H. Sato, Surf. Rev. & Lett. Vol.9, No.2(2002)831-835

Magnetic Circular Dichroism of X-Ray Emission for Gadolinium in 4d-4f Excitation Region:  
Y. Takayama, M. Shinoda, K. Obu, C. Lee, H. Shiozawa, M. Hirose, H. Ishii, T. Miyahara and J. Okamoto  
J. Phys. Soc. Jpn. Vol.71, No.1(2002)340-34

MCD study on materials without magnetic order

T. Miyahara, H. Ishii, Y. Takayama, M. Hirose, K. Maruyama, K. Obu, M. Shinoda,  
T. Muro, Y. Saitoh, T. D. Matsuda, H. Sugawara, and H. Sato  
J. Phys. Soc. Jpn. Vol. 70, No. 10 (2001) 2977-2981

#### 4.18 利用計画提案書 (BL16 スピン分解光電子分光 I )

奥田太一 (東大物性研)

##### サイエンス (目指すサイエンスの概要)

本利用計画では、内殻光電子をプローブとしたスピン分解光電子分光を行うことにより、(1)磁性体 / 磁性体もしくは磁性体 / 非磁性体表面 (界面) のスピンのカップリングを含めた構造決定や、(2)巨視的には磁性をもたない遷移金属、希土類金属化合物 (反強磁性体、常磁性体、無秩序磁性体構造) の価電子帯のスピン情報を得ることを目的とする。

(1)磁性体 / (非)磁性体表面 (界面) などの構造を磁性体同士のスピンのカップリングを含めて決定することは、基礎科学的な興味のみならず、新しい磁気記憶媒体などを設計する上でも重要である。このような系の磁気的な情報を得る方法としてスピン分解電子顕微鏡 (SPSEM)、磁気力顕微鏡 (MFM)、X線光電子顕微鏡 (X-PEEM)、スピン偏極走査トンネル顕微鏡 (SPSTM) など様々な手法が有る。しかしながらこれらの手法ではその空間分解能の制約から磁気ドメイン構造については詳細な情報が得られるものの、各原子同士の磁気的なカップリングを知ることは通常難しい。SPSTM では原子分解能でスピンの解析ができたという実験報告も一例だけあるが<sup>1)</sup>、測定は難しく汎用的な手法とは言い難い。また、STM を用いた場合は原理的に表面第一層の構造や電子状態に関する情報しか得ることができないため、第二層以下の界面構造などについての知見を得ることも通常は不可能である。そこで本利用計画では以下に述べる光電子回折法 (Photoemission diffraction : 以下 PD) をスピンを分解して行うことにより、表面のみならず界面の原子構造をスピンのカップリングも含めて解析することを目的とする。

PD は、物質から放出される光電子波が隣接する原子により散乱を受けることにより生じる回折を利用して物質の構造を解析する手法であるが、光電子をプローブとすることから通常は表面や界面に敏感な手法である。また PD では、特定内殻の光電子の回折を測定することから特定元素の周囲の構造を選択的に解析することが可能である。さらに、高エネルギー分解測定においては化学シフトしたピークの回折から表面や界面の原子を区別して構造解析するなど結合選択的な構造解析も可能となる。こ

のような理由から PD はこれまでに表面界面の構造解析に広く用いられてきた。

この光電子回折法をさらにスピンも分解して行うこと（スピン分解光電子回折、Spin polarized photoemission diffraction：以下 SPPD）によりスピン構造を含めた完全な表面界面の構造解析を行うことが原理的には可能である。SPPD は 1980 年代にその有効性が議論され<sup>2)</sup>、これまで主に磁性体表面の研究に使われてきている。磁性体内原子の内殻準位からの SPPD では、光電子のスピン分極は励起光を吸収した原子でのスピン軌道相互作用と吸収原子、散乱原子の価電子スピンとの交換相互作用によって生じる。従って磁性体/磁性体表面（界面、薄膜）のスピンを含めた構造解析に有効となる。一方非磁性体内殻においてはスピン分極は励起光吸収原子のスピン軌道相互作用により生じ光電子の散乱によって変化を受ける。非磁性体からの SPPD を調べることは磁性体からの SPPD を研究する際の予備実験として重要であるだけでなく、磁性体/非磁性体表面（界面、薄膜）のスピン構造の研究にも有効である。PD の解析は、高運動エネルギー（ $\sim 500$  eV 以上）の光電子の場合は主に前方散乱ピークが強くなるため比較的直感的に構造を解析することができる。この場合は吸着原子の吸着位置や、エピタキシャル膜の構造解析などには特に有効となる。一方低エネルギー（数百 eV 以下）の場合では後方散乱が重要になってくるため、多重散乱効果を取り入れた理論計算との比較が必要となる。この場合は光電子を放出する原子の下側の原子の情報を得るのにとくに有効となる。従って、表面界面などの構造解析を総括的に光電子回折法で行うためには励起光のエネルギーを数百～千 eV 程度にわたって変化させる必要があり、放射光利用が有用である。特に磁気散乱は 50-100 eV 程度の運動エネルギーで最も強くなるため特定の元素のスピンを効果的に解析するためには、放射光の利用が不可欠となる。

(2) 巨視的には磁性をもたない遷移金属、希土類化合物（反強磁性体、常磁性体、無秩序磁性体構造）の価電子帯のスピン情報を得ることは、局所スピン情報を得るという意味で興味深い研究課題である。しかしながら、通常のスピン偏極光電子分光では単磁区に磁化した試料を用いる必要があり、上記の様な物質についてスピン情報を得ることは不可能である。それを解決する方法として、円偏光励起とスピン分解光電子分光、および共鳴光電子分光の手法を組み合わせることでそのような情報を得ることができることが 1997 年に ESRF の軟 X 線ビームラインを用いて相次いで報告された<sup>1), 3)</sup>。つまり、スピン軌道分裂した内殻を円偏光をもちいて、遷移金属の価電子帯（d 電子準位）や希土類金属

の価電子帯 (f 電子準位) に励起することにより、共鳴により選択的に d 電子や f 電子の情報をスピンを分解して得ることにより、巨視的にはモーメントが打ち消し合っているような場合でも局所的なスピン情報を得ることができるわけである。この方法で、キュリー温度 ( $T_c$ ) 以上でも Ni の価電子帯に強いスピン偏極が存在し、スピン一重項と三重項が  $T_c$  以上でも以下でも分離していることなど遷移金属の磁性についての基本的な理解を深める重要な結果が報告されている<sup>2)</sup>。また、反強磁性体の CuO においても同様の手法で研究がなされ、価電子帯のうちフェルミレベル直下のみスピン一重項状態が観測され高温超伝導体における Zhang-Rice 一重項の安定性を裏付ける結果が得られるなど重要な研究成果があがっている<sup>3)</sup> (図 1)。上述のようにこのような研究においては、円偏光励起をもちいて共鳴光電子分光を行う必要があるため、遷移金属の 2p-3d 共鳴光電子を行うためには 700-900 eV 程度、希土類金属の 3d-4f 共鳴は千数百 eV、4d-4f 共鳴では数百 eV 前後に光エネルギーを調整する必要があり、円偏光軟 X 線のビームラインが不可欠となる。

### 概要 (どのような実験装置を用いて、何をどこまで明らかにするのか)

通常スピン分解光電子測定はスピン軌道相互作用を利用した Mott 検出器が使用される。その原理は、数十から数百 kV の高電圧により加速した光電子が Au などの重元素のターゲットにより散乱されるときに、光電子自身のスピンと軌道モーメントの相互作用によりアップスピンとダウンスピンで散乱強度に違いが生じる (Mott 散乱) というものである。Mott 検出器は高電圧を必要とするために装置が大きくなるという欠点があるが、ターゲットとなる Au 薄膜などは比較的取り扱いが楽なためこれまでスピン分析には多く用いられてきた。しかしながら、非弾性散乱した電子を利用するためその検出効率は低く、性能指数 (FOM: Figure of merit) は通常  $10^{-4}$  程度である。そのためスピン分解光電子分光の測定においてはアンジュレータ光源が不可欠となる。そして、たとえアンジュレータ光源

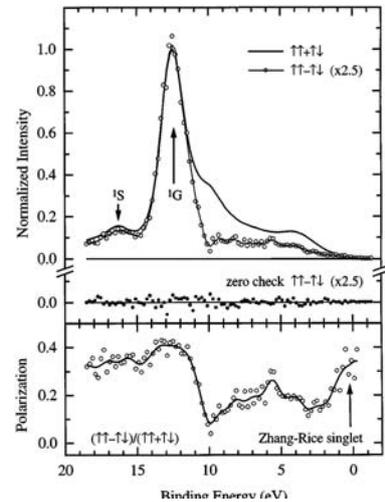


図 1 円偏光励起スピン分解共鳴光電子分光で観測された反強磁性 CuO の価電子帯のスピン偏極率。フェルミレベル直下に Zhang-Rice 一重項による高いスピン偏極率が観測された。Ref.4 から。

を用いたとしても非常に長い時間と労力を要することになる。

SPPDの実験においては、スピン分解光電子分光の測定を様々な角度で数多く行う必要がある(図2)。したがって、信頼性の高い実験データを得るためには通常の方法がアンジュレータ光源の利用であるが、現在の BL19 に設置されているアンジュレータ (2.3 m、輝度:  $10^{15} \sim 10^{16}$  phs/s/mm<sup>2</sup>/mrad<sup>2</sup>/0.1%bw)<sup>5)</sup>を用いた場合でも、一つのスペクトルを測定するのに数時間を要とする。従って、長直線部を利用したさらに高輝度のアンジュレータ光

を使うことが必要となる。計画中の BL16 の場合 9.2 m の長い直線部を利用することで、200-1000 eV 程度の範囲で  $10^{18}$  (phs/s/mm<sup>2</sup>/mrad<sup>2</sup>/0.1%bw)以上の輝度が見込まれており、集光が同程度と仮定しても現状の BL19 に比べて 100 倍程度の光量が期待され、光を絞ることができればさらに効率化が期待できる。

このように輝度の高い放射光源を利用することは重要であるが、測定装置の方でも効率化を行うことにより、さらに簡便に実験を行うことが可能となる。そのため現在、高効率でより簡便なスピン検出器の開発を行っている(図3)。このスピン検出器は、Kisker らによって提案され実現された VLEED (Very low energy electron diffraction) と呼ばれる検出器で<sup>6)</sup>、スピン交換相互作用を利用した検出器である。検出方法は、電子アナライザーでエネルギー分析された光電子を、磁化させた Fe のターゲットに約 10 eV の運動エネルギーで入射し、その反射電子強度のターゲットの磁化方向による非対称性を測定するものである。この分析器では電子線の(00)反射を利用するため強度の強い反射ビ

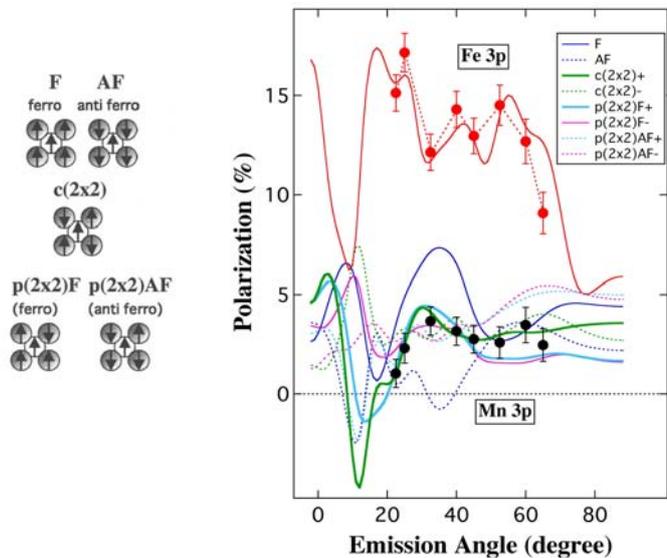


図2 SPPD 実験の例、Mn(1ML)/Fe(001)におけるスピン偏極度の角度依存性。各曲線は様々な Mn と Fe の磁気カップリング(左図)についての計算結果。カップリングを完全に決定するにはデータ点が不十分であった。

T. Okuda *et al.*, Surf. Rev. Lett. **9**, 901(2002).

ームをスピン解析に利用できる。その結果検出効率は  $FOM \sim 10^{-3}$  以上が実現されており、Mott 検出器に比べ数十から百倍高い。しかしながら、ターゲットとなる Fe 単結晶薄膜/Ag(001)の作成が困難で、かつ Fe の自然酸化による劣化のため通常半日程度に一度ターゲットを作り直す必要がある。このため、測定効率を上げることが難しくこれまであまり普及してこなかった。現在我々の開発中の装置では、ターゲットとして MgO(001)基盤上に成長させた Fe を用いることでターゲット作成を簡便化している。さらにこの Fe 単結晶薄膜を純度の高い酸素であらかじめ強制的に酸化させて Fe(001)p1x1-0の表面を作ることにより劣化の抑制を図っている。この Fe(001)p1x1-0 表面では、Fe(001)に比較してより高いスピン検出効率が有ることが予測されており、また表面がたとえ汚染されても 600 °C でアニールすることにより再生することが報告されているなど<sup>7)</sup>、VLEED のターゲットとしては最適である。現在、設計、組み立て、調整を行っており、近々スピン検出のテストを行う予定である。

エンドステーションとしてこの検出器を用い、高輝度アンジュレータと組み合わせて通常の数度分解光電子分光と同等のスループットで SPPD の測定を行う。或

る方位に沿った磁性体及び非磁性体内殻のスピン・角度分解光電子分光を行い、スピン分解光電子回折のデータを多重散乱を取り入れた理論計算と比較することにより、様々な磁性体/磁性体薄膜、磁性体/非磁性体薄膜などのスピンを含めた超格子構造を調べる。さらに、十分なスループットが得られれば、自動制御のマニピュレータにより極角および方位角を走査しながら内殻電子のスピン分解光電子回折パターンを観測することにより、スピン分解光電子ホログラフィーパターンを得る。得られたパターンをフーリエ変換することにより複雑な理論解析なしで直接スピン配列を含めた磁性体薄膜表面の構造解析も可能になると期待される。

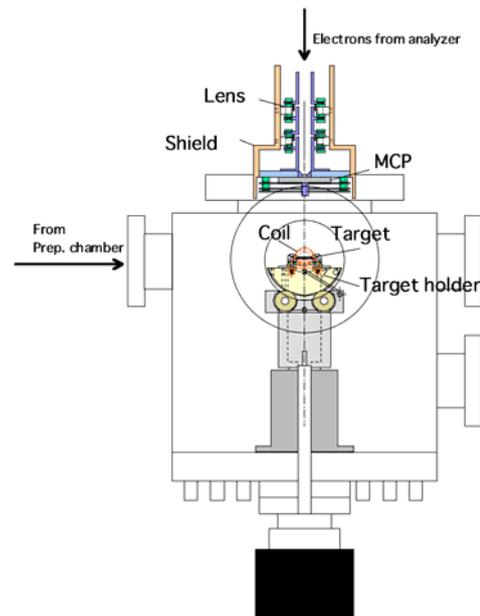


図 3 開発中の高効率スピン分析器の模式図。低速（約 10 eV）の電子はコイルで磁化された Fe ターゲットで反射され MCP で検出される。反射電子を使うため従来のモット検出器に比べ数十倍以上の検出効率が期待できる

一方、巨視的には磁性をもたない遷移金属、希土類化合物（反強磁性体、常磁性体、無秩序磁性体構造）の価電子帯のスピン情報を得る実験においては、SPPDの実験ほど測定効率は要求しない。ただし、精度の高い測定のためには偏光度の高い円偏光光源が必要である。遷移金属化合物や高温超伝導体に代表される遷移金属酸化物、希土類金属化合物だけでなく、超常磁性を示すナノクラスター、非常に微量な磁性体しか含まないような希薄な系などについてもこの手法をもちいて価電子帯の局所スピン情報を得たい。ナノクラスターや薄膜、希薄磁性体などの研究では磁性原子の絶対量が少ないことから高い光の強度と高効率スピン検出器はもちろんこの研究計画でも重要であることには変わりない。

#### 位置付け（独創性、国際競争力など）

スピン分解光電子回折は、1985年ごろ C.S.Fadley らによってその有用性が紹介されいくつかの実験結果が報告されている<sup>2)</sup>。しかし、先述のようなスピン分解光電子分光実験の難しさから特に米国では詳細な二次元角度分解光電子分光などに重心が移され、スピン分解での光電子回折はその後あまり多く行われていない様である。一方円偏光励起による巨視的には磁性を持たない物質のスピン偏極光電子共鳴実験は、90年台後半に ESRF の軟 X 線ビームラインを用いて初めて行われた。スピン分解光電子分光はこれまでドイツを中心としたヨーロッパ諸国が伝統的に強く、BESSYII などの高輝度光源を用いて精力的に実験が行われてきている。SPPD の研究も 90 年代に VLEED 装置を用いて先駆的な研究がいくつかなされた<sup>8)</sup>。しかし、先述のように効率の悪さから余り普及せず、その後はスピン検出よりも簡便な MCD を利用した研究の方が盛んになった感がある。一方、スイスの Zurich 大学グループはこれまで自動制御マニピュレータにより表面の二次元光電子分光を広く行い、フェルミ面マッピングや、光電子回折実験を数多く行ってきており、ホログラフィー実験についても行ってきた<sup>9)</sup>。さらに、最近スイスライトソース(SLS)において Mott 型スピン検出器を導入し、スピン分解の二次元光電子分光装置を立ち上げ実験を開始している<sup>10)</sup>。また、イタリアのグループが上記の Fe(001)p1x1-0 表面をスピン分析に利用する実験を始めている<sup>11)</sup>。これらの状況を考えるとヨーロッパにおけるこの分野の潜在能力は高く、SPPD、スピン分解光電子ホログラフィー実験も早晚再び活発に行われるようになることが考えられる。従って、VUV、SX 領域の高輝度光源が存在しない我が国がこの分野で当面の国際競争力を保つ

ためには既存光源を利用した輝度の高いアンジュレータと高効率スピン検出器の組み合わせが急務である。

### 計画する研究に必要とされる光の仕様、その優先度

本研究計画においてはアナライザーの焦点位置での photon 数が最も重要である。スピン検出の FOM ( $\sim 10^{-3}$ :VLEED、 $\sim 10^{-4}$ :Mott ディテクター) を考えるとスピンおよび角度分解光電子分光を通常の光電子分光と同等のスループットで行うためには、 $10^{15}\sim 10^{16}$  (phs/s/0.1%bw)以上の photon 数が必要である。先述のように磁気散乱は光電子の運動エネルギーとして百 eV 程度で敏感なので、観測する内殻の束縛エネルギーにもよるが、百～千 eV 程度の光のエネルギー領域にわたって上記の photon 数が確保されることが望ましい。また、円偏光励起スピン偏極光電子共鳴実験では、遷移金属の L 吸収端 (700-900eV 程度)、希土類金属の M (千数百 eV 程度)、N (百数十 eV 程度) 吸収端のエネルギーの光が必要となる。輝度としては  $10^{18}$  (phs/s/mm<sup>2</sup>/mrad<sup>2</sup>/0.1%bw) 程度が上記エネルギー範囲にわたって確保されることが期待される。また当然の事ながら優れた集光系により光を試料位置でできるだけ絞ることも重要である。

光の偏光は SPPD の実験においては、直線偏光、円偏光いずれでもかまわないが、磁性体/非磁性体のスピンを含めた構造解析においてはスピン電子源として非磁性体内殻のスピンを円偏光で励起して用いることが有効であるため円偏光が利用できることが望ましい。また、数の少ない表面の磁性体で散乱されるスピン偏極電子を観測するためには、円偏光の極性をスイッチングしロックイン測定を行うことにより、より精度良く実験が行えることも期待できる。さらに、円偏光励起スピン偏極光電子共鳴実験では円偏光がもちろん不可欠である。

### 需要見込み

現在、日本国内で放射光を用いたスピン分解光電子分光を行うことができるビームラインは KEK-PF BL19A (物性研ビームライン) のみである。広島大学放射光科学センターや SPring8 においてもスピン分解光電子分光装置を現在開発中であるが、常時利用できるようになるにはまだしばらくかかると考えられる。また、これらの装置はいずれも Mott ディテクターを利用したものであり SPPD のような八

ハイスループットを必要とする実験には十分とは言えない。従って新型のスピンの検出器と高輝度アンジュレータを組み合わせた本実験ステーションができれば国内で唯一の SPPD 実験を行うことができるビームラインとして十分需要が見込まれる。また、国内の理論グループも活発に SPPD やホログラフィーを研究を行っており、理論的なサポート体制も問題はない。円偏光励起スピン偏極光電子共鳴実験については ESRF で可能であり、SPring8 など国内でもスピンの検出器が開発できれば可能となる施設は存在する。しかし、上記の高効率スピン検出器とのくみあわせにより、より詳細なデータが得られればこれらの他施設に勝るとも劣らない成果が得られるものと期待される。海外においても現在のところハイスループットのスピンの分解光電子分光ステーションは存在せず、海外からのユーザーも期待される。

## References

- [1] S.Heinze *et al.*, Science **288**, 1805 (2000).
- [2] C.S. Fadley *et al.*, Surf. Rev. Lett. **4**, 421 (1997) and references therein.
- [3] B. Sinkovic *et al.*, Phys. Rev. Lett. **79**, 3510 (1997).
- [4] L .H. Tjeng *et al.*, Phys. Rev. Lett. **78**,1126 (1997).
- [5] A.Kakizaki *et al.*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., **A 311**, 620 (1992).
- [6] F.U. Hillebrecht, R. Jungblut, and E. Kisker, Phys. Rev. Lett. **65**, 2450 (1990).
- [7] R. Bertacco, M. Merano, and F. Ciccacci, Appl. Phys. Lett. **72**, 2050 (1998).
- [8] Ch. Roth, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **73**, 1963 (1994)., F. U. Hillebrecht *et al.*, *ibid.* **75**, 2883 (1995),
- [9] For example, P. Aebi *et al.*, Phys. Rev. Lett. **76**, 1150 (1996).
- [10] M. Hoesch *et al.*, Phys. Rev. B **69**, 241401(R) (2004).
- [11] R. Bertacco *et al.*, Rev. Sci. Instrum. **73**, 3867 (2002).

## 第5節 ビームライン整備案 II 短直線部

本節の原稿は2004年7月に受理したものです

### 5.1 位置付け

第1・2節で記載したように、PFリング直線部増強に伴い挿入光源設置可能な4カ所の短直線部が新たに出現し、そこに短周期で狭い磁極列間ギャップを有するアンジュレータ（以下ミニポールアンジュレータ：mPUと略記）を設置することにより1keVから15keV領域で輝度の高い放射光を得ることが可能になる。軟X線-X線にまたがるこのエネルギー領域は放射光研究施設を利用しているユーザーの約7割以上が利用しているエネルギー領域であり、輝度の高い光源の出現は多くのユーザーに福音をもたらすことが期待される。短直線部のビームライン（以下BLと略記）整備計画は放射光研究施設を利用する大部分の利用者にとって非常に身近で、かつ魅力的な近未来の将来計画と位置付けることができる。現在すでに放射光研究施設で研究を展開している多くの分野で輝度の高い光源を利用した新たな研究計画が考えられ、また輝度の高さを利用した全く新しい研究の展開も考えられるが、その中でもmPU光源利用を積極的に検討している5分野で計画されている利用研究・BLデザイン案等を次節以降に記載した。5.2節に構造生物研究グループの提案を、5.3節に構造物性研究グループの提案を、5.4節にX線反射率計を用いた研究グループの提案を、5.5節に軟X線分光分析研究グループの提案を、5.6節にX線位相光学研究グループの提案を紹介する。

ところで、直線部増強計画はBL整備の観点から見ると新たな可能性を切り拓くと同時に副作用も伴う。上記mPU光は既存のベンディングマグネット（以下BMと略記）を光源とするBLと干渉する場所に出てくるため、既存BM-BLを残したままmPU-BLを新設することは不可能である（但しmPU-BLの構成によってはそのすぐ横にBM-BLを新設することは不可能ではない）。また第4節で記載したように既存の5本の中長直線部がVUV-SX領域専用になるため、中長直線部で挿入光源をマルチポールウィグラーモードで利用していた大強度X線利用のアクティビティの移設先も確保しなければならない。これらの問題に対処する案を5.7節に記述する。

### 5.2 構造生物研究用 mPU-BL

#### 5.2.1 サイエンス

構造生物学研究用 mPU-BL では、以下の二つにターゲットを絞った実験を行い、X線解析の高速化・高度化を図り、構造生物学研究の世界を大きく広げる。

##### 1) 超微小結晶（ミクロンサイズ）の構造解析研究

現在世界各国で第3世代放射光施設が稼動し、10ミクロンサイズ程度までの結晶回折実験が可能となっているが、ビームサイズの問題や検出性能の限界、回折計の駆動機構の限界等の理由によりミクロンサイズもしくはそれ以下のサイズの試料の回折実験を行うには至っていない。特にビームサイズの問題は大きく、微小結晶からの弱い回折シグナルを測定するためにはバックグラウンドの低減化が肝要であり、ビームサイズの極小化によりS/Nの大幅な向上が期待できる。本提案では、mPU

の特徴をフルに活かしたミクロンサイズの集光X線を利用し、高精度回折装置、高感度2次元X線検出器と共に、ミクロンサイズの結晶からの微弱なシグナルを検出できるような超微小結晶構造解析用BLを建設する。構造解析を適用できる試料を増やし、構造生物学の世界を広げるだけでなく、ハイスループット化を大いに加速すると期待される。

## 2) 低エネルギーX線(7keV付近)を利用した構造解析研究

硫黄原子の異常分散効果を用いたX線タンパク質結晶構造解析は、1980年代にHendricksonやWangらによって試みられ[1,2]、比較的分子量の小さいタンパク質では効果的であることが評価された。しかし、分子量1万程度のタンパク質でも回折強度におけるパイフット差の割合が1パーセント未満と非常に小さいため、パイフット差を正確に検出することが難しく、1990年代後半になるまで、新規構造解析には適用される事が少なかった。しかし、近年のX線結晶構造解析における装置や手法の飛躍的な進歩により、非常に小さいシグナルでも構造解析が可能となったため、注目される手法となってきた。最近では44kDaのタンパク質の構造解析成功例が報告されており[3]、典型的なサイズのタンパク質であれば適用可能な手法となってきた。本提案では、低エネルギー(7keV付近)に特化したデザインの光学系を組み、mPUからの高輝度X線を試料結晶に照射し、非常に小さい硫黄原子の異常分散シグナルを正確に検出できるBLを建設する。硫黄原子はタンパク質中に天然に含まれるため、重原子置換体や類似構造がなくても新規構造解析ができるという利点から、この手法を汎用に適用することができるようになれば、タンパク質結晶の構造解析の速度は飛躍的に向上すると期待される。

### 5.2.2 デザイン概要

現在、放射光科学研究施設においては、BL-5、BL-6A、BL-18B、NW12と4本の構造生物学研究用BLが稼動している。これらのBLではいずれも、0.2mm×0.2mm程度のコリメータスリットを使用してX線ビームを整形している。現在のBLでは、10ミクロンサイズ程度までの結晶回折実験が可能であることから、ミクロンサイズの試料結晶の構造解析を成功させるためには、大雑把に見積もって0.02mm×0.02mmの範囲に十分量のX線光子が集光されていれば良いと考えられる。既存のBL-6Aでは $10^{10}$ photons/secのX線光子が試料位置に集光されており、典型的なタンパク質結晶であれば構造解析実験が可能であることから、最低でも同程度であれば十分量であると考えられる。現在タンパク質X線結晶構造解析に最も多く用いられているエネルギーは12.4keV付近であり、位相決定に用いられる主な重原子の吸収端もその付近に集中している。本提案でも11keV~13keVのエネルギー領域を利用できる事を最優先とする。エネルギー分解能は、MAD実験で大きな成果を挙げているBL-18Bで $>0.5 \times 10^{-4}$  ( $\Delta E/E$ )なので、同程度であれば問題ない。ビーム発散に関しても、他のBLと同等を目標とする。

硫黄原子の吸収端は5近傍であり、低エネルギーになればなるほど異常分散の効果は大きくなる( $\Delta f' = 0.56e@1.54\text{\AA}$ ,  $0.90e@2.0\text{\AA}$ ,  $1.06e@2.2\text{\AA}$ )。しかし、低エネルギーのX線では、吸収の効果も大きく、放射線損傷の影響も大きくなり、一般的にデータの質が悪くなる。成功例でもCuK $\alpha$ から2.0 $\text{\AA}$ 近傍での測定を行っている。このことから、6.5keV~7.8keVのエネルギー領域を利用できる事

を目標とする。

これら二つの仕様をまとめると、本提案の BL の目標仕様は以下のようになる。

ビームサイズ	: 20 $\mu\text{m}$ $\times$ 20 $\mu\text{m}$
フラックス	: $10^{10}$ photons/s
エネルギー分解能	: $10^{-4}$ ( $\Delta E/E$ ) 台
ビーム発散	: 1 mrad 以下
エネルギー範囲	: 11 keV $\sim$ 13 keV、 6.5keV $\sim$ 7.8keV (2.5 GeV 時)

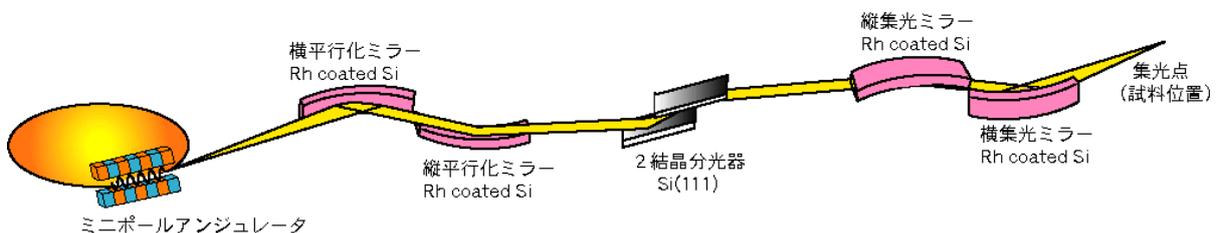
### 5.2.3 性能

P F リングに 17 年度に設定される短直線部に mPU を設置した場合のシミュレーションとして、レイトレース計算を行った。光源パラメータとしては以下のパラメータを使用した。

加速エネルギー	: 2.5 GeV
エミッタンス	: 27.1 nmrad
$\sigma_x$	: 0.58184 mm
$y_\sigma$	: 0.01043 mm
$\sigma_x'$	: 0.07179 mrad
$\sigma_y'$	: 0.02620 mrad
周期長	: 16 mm
周期数	: 31
K 値	: 1.050 (12.0keV)、1.185 (6.5keV)

BL の光学系については現在検討中であるが、代表例として、K-B ミラー光学系を用いた BL と、湾曲円筒ミラーを用いた BL の 2 種類について、シミュレーションの結果を示す (図 1、表 1)。比較のために、放射光科学研究施設の最新のハイスループット BL、NW12 と BL-5 のレイトレースの結果を載せた。

#### a) CaseA: K-B ミラー光学系



#### b) CaseB: 湾曲円筒ミラー光学系

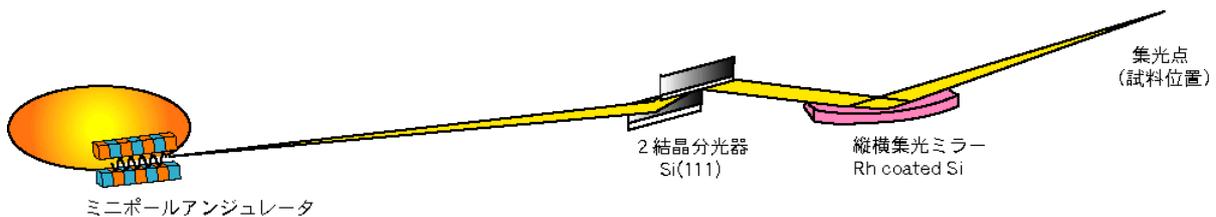


図 1 . 検討した光学系

表1 . レイトレースの結果

	Energy (keV)	$\sigma_x$ ( $\mu\text{m}$ )	$\sigma_y$ ( $\mu\text{m}$ )	$\sigma_x'$ ( $\mu\text{rad}$ )	$\sigma_y'$ ( $\mu\text{rad}$ )	$\Sigma E$ (eV)	Through Put	Flux (phs/s)
CaseA	12.0	118	11.1	393	105	0.518	0.0157	2.36E+12
CaseA	6.5	118	12.7	396	113	0.284	0.0079	5.92E+12
CaseB	12.0	190	44.8	239	89.5	2.160	0.0212	3.18E+12
CaseB	6.5	190	46.0	241	94.6	0.690	0.0110	8.29E+12
Ringエネルギー : 2.5GeV、電流値300mA、 ハーモニクス : 5次 ( 12.0keV )、3次 ( 6.5keV ) アブソーバー : Graphite 0.1mm + Be 1.0mm ミラー反射角 : 4.0mrad、ミラー全長 : 1.0m								
参考	NW12 : 0.3 mrad、 BL-5:0.5 mrad							
NW12	12.7	625	94.7	207	53.2	0.769	0.0053	5.54E+12
BL-5	12.7	419	88.7	290	92.2	0.778	0.0009	4.87E+12

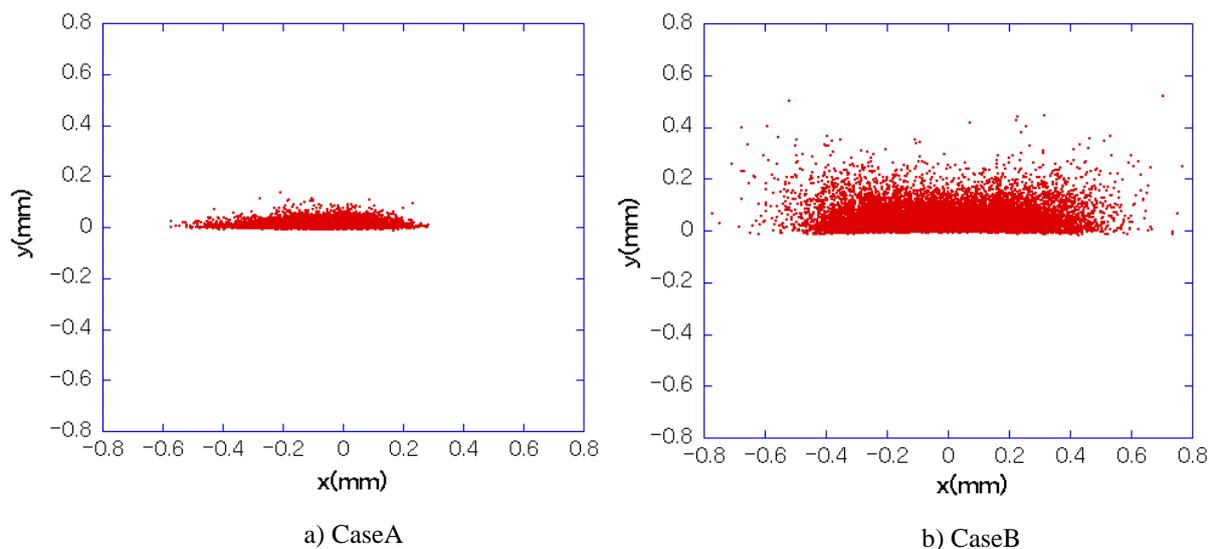


図2 . 集光点でのビームプロファイル

ミラーは、使用エネルギー範囲に吸収端のないロジウムを選択しており、高熱負荷が予想されるので、母材として熱伝導の良いシリコンを想定している。ミラーの反射角は 4.0 mrad 固定でカットオフは 15keV 付近に設定し、低エネルギーを利用した回折実験でも高次光が含まれないようなデザインとしている。

集光点でのビームサイズは、スリット等でのコリメーションが無い状態で、CaseA の場合に標準偏差で 118  $\mu\text{m}$ (H)  $\times$  11.1  $\mu\text{m}$ (V)、CaseB の場合でも 190  $\mu\text{m}$ (H)  $\times$  44.8  $\mu\text{m}$ (V)と、P F の最新の BL、NW12 や BL-5 と比較すると格段の極小化が図られる。特に、CaseA の場合は、水平方向で 1/6~1/4、

垂直方向ではほぼ 1/10 と一桁小さいビームサイズが実現可能である。また、得られる光子数は 1/2 程度であり、輝度が格段に上がっている事がわかる。この結果から、一桁小さいサイズのコリメーションを行っても、最新の BL と同等の光子数のビームを得られると考えられ、一桁小さい結晶試料、すなわちミクロン、サブミクロンサイズの結晶を利用した構造解析実験が可能になると期待できる。

CaseB のような一般的なシンプルな光学系を採用したとしても、ビームサイズの極小化を図ることができるので、予算が少ない状態でもこれまでの BL では解析することのできない微小結晶での構造解析が可能となると期待でき、構造生物学研究を大いに加速することができると考えられる。十分な予算が獲得でき次第、CaseA もしくはさらに改良の加わった BL 光学系に改造し、最終目標である、ミクロン、サブミクロンオーダーの結晶構造解析を実現化する。

6.5keV においてもほぼ同等の性能を示している。高調波を完全に除去して回折データの質を向上させると共に、マイクロビームを利用したバックグラウンドの低減化により S/N を向上させる事で、硫黄の異常分散効果のような微小なシグナルを検知する事が可能になると期待される。

#### 5.2.4 位置付け

1990 年代後半に第 3 世代放射光施設が各地で完成すると同時に、低エミッタンスビームから発生する高輝度放射光を利用した微小集光のタンパク質結晶構造解析 BL の提案がなされ、まず最初に ESRF で、10  $\mu\text{m}\phi$  ピンホールを利用した、マイクロ結晶用 BL-ID13 が建設された[4]。しかしその後は、世界的な網的構造解析プロジェクトの始動などにより、結晶解析実験のハイスループット化を目指した、100  $\mu\text{m}$  程度のミドルサイズのビームを利用するハイフラックス MAD-BL が主流となり、マイクロ結晶用 BL の建設はほとんどされる事がなかった。2000 年代に入り、3.5 世代放射光施設が本格的に稼動し始めると、マイクロ結晶をターゲットとする BL が注目され、各地でマイクロフォーカス BL が再度提案され始めた。例えば SLS では、BL-X06SA が 2002 年から稼動し、10  $\mu\text{m} \times 25 \mu\text{m}$  の集光サイズが実現されている[5]。本提案の mPU-BL では、これら世界最高レベルのマイクロ結晶用 BL とほぼ同等のビーム性能を有し、第 2 世代放射光施設でも十分ミクロンサイズの結晶を利用した構造解析を実現可能である事を示している。逆に、第 2 世代放射光施設特有の安定性を最大限に活かし、ユーザーフレンドリーな環境を整備する事で、十分世界の最先端と肩を並べる BL とする事が可能である。特に、日本では他に同等の集光性能を持つ BL は建設されていないので、唯一のマイクロ結晶用タンパク質結晶構造解析用 BL となる。

本 BL のもう一つの特徴である低エネルギー X 線を利用した構造解析に特化したタンパク質結晶構造解析用 BL は世界でも注目が集まっている。しかし、まだ完全に低エネルギーに特化してデザインされた BL はなく、微小集光の高輝度低エネルギービームが実現できれば大きなアドバンテージとなると考えられる。

#### 5.2.5 需要見込み

生物的に非常に重要な機能を果たす超分子複合体や、微量しか発現しない試料では、微小結晶しかできない場合が多い。通常の試料でも、結晶成長を待たなくても構造解析ができるので高速化が

図れる。また、S/Nの向上により、微弱な回折強度を測定する事ができ分解能の向上が見込まれる。さらに、硫黄原子はタンパク質中に天然に含まれるため、重原子置換体や類似構造がなくても新規構造解析ができるという利点から、この手法を汎用に適用することができるようになれば、タンパク質結晶の構造解析の速度は飛躍的に向上すると期待される。以上の分析から、これまで結晶のサイズや分解能、置換体の調整等の問題により構造解析を適用することができなかった試料でも解析可能になると考えられ、構造生物学の研究対象を大きく広げることが期待される。結果として研究分野の裾野を大きく広げ、さらに大きな需要喚起にも繋がるのではないかと期待する。

## 参考文献

- [1] W. A. Hendrickson, and M. M. Teeter, *Nature*, **290**, 107-113 (1981).
- [2] B.-C. Wang, *Methods Enzymol.* **115**, 90-112 (1985).
- [3] U. A. Ramagopal, M. Dauter, and Z. Dauter, *Acta Cryst. D***59**, 1020-1027 (2003).
- [4] P. Engström, S. Fiedler, and C. Riek, *Rev. Sci. Instrum.* **66**, 1348-1350 (1995).
- [5] C. Schulze-Briese, T. Tomizaki, C. Pradervand, R. Schneider, M. Janousch, W. Portmann, Q. Chen, G. Ingold, D. Rossetti, B. Frauenfelder, C. Zumbach, P. Hottinger, Ch. Brönnimann, and E.F. Eikenberry, *PSI scientific report 2001*, volume VII, 54-55 (2001).

## 5.3 構造物性研究用 mPU-BL

### 5.3.1 サイエンス

本 BL の目指す分野は以下ようになる。

#### 1) 共鳴 X 線散乱法を用いた電荷・軌道整列の研究

巨大磁気抵抗効果や巨大磁歪など特異な性質を示すマンガン酸化物において、電荷整列や軌道整列はその物性発現機構として重要な役割を果たしている。これらの一連の研究が PF において開発された「共鳴 X 線散乱実験による電荷・軌道整列の観察」[1,2]により大きな進展を遂げたことはよく知られている。また、その対象もマンガン酸化物に限らず、チタン、バナジウム、鉄、コバルト、ニッケル、銅など多くの遷移金属酸化物や  $RB_2C_2$  などの希土類化合物など多岐にわたり、大きな成果があがった。その結果、強相関電子系という物性分野で放射光 X 線を用いた回折分光の威力が認識され、一つの分野として確立した。この分野を支えるために、mPU から放射される強力な X 線を利用することができれば、更に次のような展開が期待できる。

#### 超格子薄膜などの体積の小さな系における電荷・軌道整列の測定

巨大磁気抵抗効果を素子材料として応用する場合、人工多層膜などが有力である。マンガン酸化物などの軌道・電荷秩序系における薄膜材料は基板から受ける強い応力のためバルク結晶とは異なる軌道・電荷秩序相を示す。また、その超格子薄膜における層間の界面では、電荷移動に伴う新しい軌道・電荷秩序相が出現する可能性がある。これらを実験的に観察することは次世代の電子素子開発において非常に重要である。薄膜材料では回折強度がバルクと比べてか

なり小さくなるため、軌道・電荷整列の観測のためには 3d 遷移金属の吸収端に相当する波長領域で強度の強い X 線が必要となる。

#### 強く乱れた系における電荷・軌道整列の測定

電荷・軌道・スピン整列系へのキャリアドーピングや磁性イオンの希釈は、その秩序の中に乱れを作り出す。このような乱れの中にもある種の電荷・軌道秩序が存在する可能性がある。高温超伝導体のストライプ秩序はその一例である。また、パーコレーション濃度までの希釈効果は、電荷・軌道整列状態においてフラクタルのような特徴的な構造を作り出し、新しい励起状態を内在することができる。このような乱れの中に生じる秩序を共鳴 X 線散乱により観測することを目指す。

#### 表面の電荷・軌道整列状態の測定

表面での電荷・軌道整列状態は結晶の内部のものとは異なる可能性がある。典型的な電荷・軌道整列系において、共鳴 X 線散乱による全反射測定を試み、その表面における新奇な電荷・軌道整列状態を探索する。

#### 電荷・軌道整列系の臨界現象

電荷・軌道整列は強く格子と結合し 1 次相転移をしばしば示すが、2 次的な相転移を示す場合も多い。このような系での臨界現象（秩序変数や相関距離の温度依存性）を詳しく調べることにより、系の電荷・軌道相互作用の異方性やポテンシャルレンジに関する知見を得る。

#### ナノスケール強相関係の電荷・軌道整列の測定

ナノスケール強相関係の研究は、応用研究はもとより基礎研究においても重要である。最近では、ゼオライトのようなナノスケールの細孔中で強相関物質を合成することができるようになってきた。このような系を用いて、電荷・軌道整列のサイズ効果を調べ、強相関電子系におけるナノスケールでの電子状態を研究する。

#### 2) 巨大電気磁気効果を示す磁性誘電体における超格子歪の研究

長周期の格子歪を持つ誘電体は寄生強誘電を示すことがある。すなわち、超格子歪みの波数が変化することによって自発分極の出現・消失や方向のフリップなどが起きる。これに関連して、近年、正弦波的な反強磁性が生じると、それがもとで倍周期の交換歪みを引き起こし、さらにそれが寄生強誘電を引き起こすという物質が発見された（この交換歪みは PF の放射光 X 線回折装置を使って測定された[3,4]）。この種の物質に外部磁場を印加するとスピン系が何らかの相転移を起こし、それに伴って強誘電の電気分極が敏感に応答する場合がある。この現象は従来の一次の電気磁気効果を超える巨大な電気磁気効果として、非常に注目を集めている。この巨大電気磁気効果を理解する上では、交換歪が磁場によってどのように変化するのかを測定することが最も重要であり、そのためには強磁場下での回折実験が不可欠である。

#### 3) X 線電気磁気効果の研究

強誘電と強磁性が共存する多重強秩序物質(multiferroics)やキラルな磁性体は電気磁気効果を示す。すなわち、外部磁場を印加することで電気分極が誘起される。この外部磁場を交流にし、X 線に相当する周波数にすると、方向二色性(X 線の方向の正負により、吸収が異なる現象)が予測されていた。実験的には、この X 線方向二色性を観測することはなかなか困難であったが、2003 年に PF で初めて

観測することに成功した[5]。現在、多重強秩序物質の研究が国内外で盛んに行なわれるようになってきており、今後はX線領域の電気磁気効果の研究も重要な柱になると考えられる。

#### 4) 磁性超格子の磁気構造の研究

スピントロニクス発展に伴い、磁性ナノ構造における磁気構造を調べたいという要求度は近年増してきている。回折実験の特徴を生かしやすい人工超格子を対象に、共鳴あるいは非共鳴のX線回折を用いて磁気構造を調べることができればスピントロニクス発展に大きく寄与できる。このような磁気構造研究の実現に向けて現在、磁気変調X線回折分光による磁気構造解析手法を開発中であり、今後の発展が期待できる。

#### 5.3.2 デザイン

主にエネルギー分光を含めた放射光散乱実験のためのBLと位置づけ、3keVから14keVの範囲のX線を利用する。具体的には、電荷、スピン、軌道などの秩序化を研究するため、それらに伴う超格子反射の観測、ならびに入射・散乱X線のエネルギー、偏光を選択した測定(共鳴X線散乱実験)を主眼とする。3keVから14keVの範囲で、3d遷移金属のK吸収端、4d金属のRu以上のL吸収端、5d金属や希土類のL吸収端が網羅される。

##### ・光学系

通常扱う試料の大きさは1mm前後であるのに対し、アンジュレータからの放射光をそのまま実験ハッチまで導入すると1cm以上の幅に広がってしまうため、集光光学系が必要である。また、単色X線を用いた実験を行うため、モノクロメータと高調波除去ミラーが必要である。以上の仕様要求から、3keVから14keVの範囲のX線を集光し、試料位置周辺で1mm×1mmの範囲を通過するフォトン数を最大にする事を目的とした光学系として、次のような光学系を組む。

平行化ミラー

窒素冷却2結晶分光器(Si111、平板)

集光ミラー

高調波除去ミラー

##### ・実験ハッチ、装置

実験ハッチはタンデムで二つ用意し、下流側に大型六軸回折計を常設、上流側は汎用ハッチとするが、基本的に大型二軸回折計を導入する。

- ・大型六軸回折計：この回折計は小型冷凍機や電気炉を取り付けることが可能であり、構造解析を目的としない散乱実験用の回折計としては標準的で、様々な応用が利く。検出器として現在使用しているシンチレーションカウンタの他に、CCD等の瞬時読み出し可能な2次元検出器を導入する。

- ・大型二軸回折計：強磁場下あるいは超低温下での電荷・軌道・格子整列の強度変化を測定できるような汎用性の高い、水平回転式の二軸回折計を用意する。

なお、各種大型アタッチメント類の導入を計画しているため、ハッチの大きさは上流下流共に3.5×3.5×3m<sup>3</sup>程度の大型のものが必要である。

### 5.3.3 性能

エネルギー領域 3keV～10keV の範囲で、エネルギー分解能 1eV 程度、 $10^{13}$ photons/s 前後の量の光子が試料位置に到達する。既存の BL16 と、アブソーバーを何も入れない状態での mPU のスペクトルを比較すると、8keV 近辺で mPU は BL16 と遜色ないフラックスを出し、それ以下では BL16 を大きく上回る。3keV 近辺で最大強度を出し、そこでのフラックスは BL16 の最大強度、9keV 近辺でのそれを 4 割程度上回る。逆に、高エネルギー側では BL16 に及ばない。10keV で比較すると BL16 を 2～3 割下回る。BL16 建設当時と異なり、全国的な放射光 X 線の利用という立場から見ると、現在では高エネルギー実験をするためには PF-AR や SPring-8 を利用できる状況になっており、この BL では比較的低エネルギー側に特化した設計が適切であると判断している。

### 5.3.4 位置付け

第三世代の放射光施設と競争するためには、比較的低エネルギー側の X 線に特化した研究での競争力を重視すべきであろう。これまで PF で構造物性グループが培ってきた電荷・軌道整列の研究はまさにその好例である。その経験をできるだけ生かし、さらに発展させるために設計した BL があれば、「高エネルギー側の利用を念頭に設計した BL で低エネルギー側を使う」より、ずっと使い勝手の良い BL ができるはずである。

具体的には、アナライザ用 3 軸ゴニオを設置することによる回折光の偏光解析と、ダイヤモンド移相子による入射光偏光装置を標準で設置し、また、冷凍機、ダイヤモンドアンビルセルなど試料周りのアタッチメントについては、これまで 16A2 で用いてきたものをそのまま使える設計にする。これにより、低エネルギーの X 線の利用者にとって使い勝手が良い BL ができる。また、強磁場下での回折実験の要望が巨大磁気抵抗のブーム以来非常に多いため、その実験が可能な BL の建設は競争力のさらなる向上につながる。この BL の特性を生かすために各種アタッチメント類の導入を計画する。

### 5.3.5 需要見込み

現在の 16A2 の利用者がそのまま移動すると仮定しても、現行では全体の BT の半分しか利用できないため、要求されている BT の半分程度しか配分できていない。一方、mPU の新しい BL では上下流の二つのハッチで全 BT を使用することにしても、今まで不可能であった条件下や測定方法での測定が出来るようになるため、ユーザー層の拡大や測定時間の延長などによって、全 BT の配分でさえぎりぎりになると予想される。例えば、強磁場下、および超高压の X 線回折実験の需要見込みは当面において 1 年当たりそれぞれ 5 週間程度と考えられるが、これまでの PF における構造物性研究課題の増加傾向を考えれば、成果が出て宣伝効果があればさらに需要が多くなると考えられる。

参考：本 BL に必要なアタッチメント類

#### ・移相子

7 軸回折計の上流側に 2 素子型の移相子を組み込むことにより、入射 X 線の偏光制御を行なう。水平方向の集光にある程度対応できるように 2 素子型とする。

必要な理由：軌道整列を観測するための共鳴 X 線散乱、磁性超格子を観測するための磁気共鳴散乱、X 線電気磁気効果の 3 つは、X 線の散乱や吸収が偏光についてテンソルとして振舞う。よって、mPU

からの X 線の偏光度・平行度の良さを生かして、移相子による偏光操作を本格的に取り入れる。

#### ・超伝導磁石

10T までの静磁場を発生できる超伝導磁石を用意する。

必要な理由：巨大電気磁気効果を理解する上で、交換歪が磁場によってどのように変化しているのかを測定することが最も重要である。この交換歪みに伴う超格子反射の強度は、BM 光源からの X 線を使った場合で数 cps から数十 cps であり、ここに超伝導磁石を導入して強磁場下での測定を行うことは難しい。少なくとも現状の PF の BL では不可能である。mPU からの X 線を用いて磁場下での回折を行うことのできる環境を整えることにより、初めて可能となる。

#### ・パルス磁場

最近では小型のパルス磁石を冷凍機に装着することにより、放射光を用いて H=30T までの強磁場中での構造を研究できるようになってきた。このシステムを導入することにより、H=10T 以上での磁場中相転移の研究を行うことができる。

#### ・1 K 冷凍機

放射光を使った低温実験は、照射効果による試料の昇温という問題のため困難を伴う。現状では He フロー型冷凍機を用い、ヘリウムをポンピングすることにより、T=2K までの温度に到達することはできるが、液体ヘリウムを一日あたり 100リットルも消費する。ヘリウム 3 を利用した J T 型の冷凍機を導入することにより、簡便に T=1K の実験を行うことができるようになる。

必要な理由：格子との相互作用が小さく、電子系の相互作用が主役となっている f 電子系では、そのエネルギースケールが小さい事が本質的である。小さいエネルギースケールは低い転移温度に直結するため、転移温度が 1K から 5K の間の物質は少なくない。これらの物質を通して電子系の性質を知るためには、1K までの実験は不可欠である。

### 参考文献

- [1] Y. Murakami, H. Kawada, H. Kawata, M. Tanaka, T. Arima, Y. Moritomo, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 1932-1935 (1998).
- [2] Y. Murakami, J. P. Hill, D. Gibbs, M. Blume, I. Koyama, M. Tanaka, H. Kawata, T. Arima, Y. Tokura, K. Hirota, and Y. Endoh, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 582-585 (1998).
- [3] T. Kimura, S. Ishihara, H. Shintani, T. Arima, K. T. Takahashi, K. Ishizaka, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **68**, 060403R-1-4 (2003).
- [4] T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima, and Y. Tokura, *Nature* **426**, 55-58 (2003).
- [5] M. Kubota, T. Arima, Y. Kaneko, J. P. He, X. Z. Yu, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 137401-1-4 (2004).

## 5.4 X 線反射率利用研究用 mPU-BL

### 5.4.1 サイエンス

本 BL は、「埋もれた界面の科学」と呼ぶべき新しい学問領域の研究拠点として発展することを希

望して提案に至ったものである。

これまでの表面科学の研究は、物質の最表面構造と物性に関するものが多い。薄膜界面に代表される表面に露出していない「埋もれた」構造は、諸現象の基礎科学的な理解の面でも、産業応用の観点でも、最表面構造に勝るとも劣らず重要であるが、研究の数が必ずしもあまり多くないのは、手段が限られていることによると考えられ

る。まさに「埋もれている」がゆえに、

表面に敏感なほとんどの研究手法

を使うことができないのである。

この点、X線・放射光は、最表面にも表面より深い領域にも応用可能な優れたプローブであり、「埋もれた」構造の研究に本格的に活用されることが望まれる。

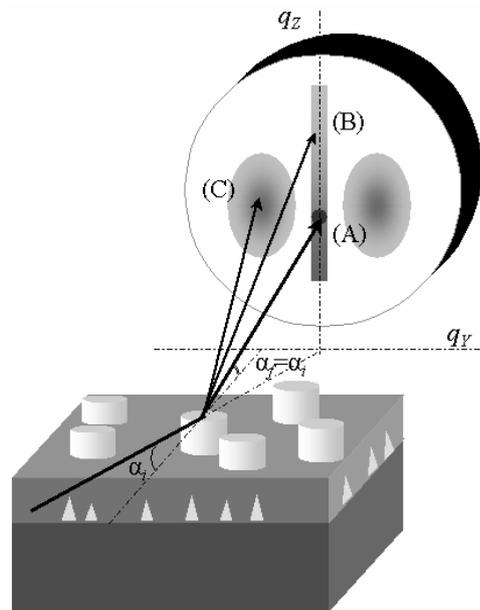
物質のX線に対する屈折率は1よりわずかに小さい値を持ち、平坦かつ平滑な物質表面に全反射臨界角  $\alpha_c$  よりも浅い角度で入射したX線は物質の外部で光学的な全反射を生じる。この近傍で角度を変化させると、X線の侵入深さが数ナノメートルから数100ナノメートル程度まで連続的に変化する。「埋

$$\vec{q} = \left( \frac{2\pi}{\lambda} (\cos \alpha_f \cos 2\theta_f - \cos \alpha_i), \frac{2\pi}{\lambda} (\cos \alpha_f \sin 2\theta_f), \frac{2\pi}{\lambda} (\sin \alpha_f + \sin \alpha_i) \right)$$

もれた」構造の解析は、このような条件を用いるとよい。このとき、図3に示すように、試料表面と入射X線のなす角と等しい角度で生じる強い反射スポット(A) (鏡面反射)の周囲に、弱い散乱X線(B) (C)が観測されることが知られている。いわゆるX線反射率測定は、単色X線を用い、視射角  $\alpha_i$  (入射X線と試料表面のなす角度)を変化させながら、(A)の強度(位置も  $\alpha_i$  の変化とともに変わる)をカウンターによって測定するのが一般的である。「埋もれた界面の科学」の研究においては、必ずしもそのような既成の技術に限定されるのではなく、(B)(C)をも含めてX線反射率と見なし、また  $\alpha_i$  を走査しない方法や、カウンターにかわる検出器の導入等、さらなる拡張を検討している。

1970年代に IBM のEsaki らが人工格子の概念を提唱し[1]、今日で言うところのナノ構造制御の基本的な出発点を築こうとした頃、同僚の Segmuller は多層構造の層や界面の評価技術としてX線反射率法の有用性に気づいた[2]。「埋もれた界面」の解析研究の第一歩はこうして踏みしめられた。わが国は、もともとX線反射率法関連の研究でよい伝統を有していて、1960年代に発見された全反射域での散漫散乱の異常ピークには日本人の名がつけられている。1980年代にはいり、KEK PF の運転が始まった後は、放射光を活用したX線反射率法に関していくつもの重要な研究がなされている。例えば、多層構造モデルに依存することなく層の厚みを精度良く決定できるフーリエ変換法の発案

図3 . X線反射率測定 の概念図



[3]や、層数の多い場合にも高精度の解析ができる二波長法・多波長法の発案[4]、薄い膜からの長周期の干渉効果を差分法で解析することによる半導体の極薄ゲート酸化膜の評価[5]等、国際的に見てもかなり高い水準の成果が多く出されている。このような研究を通して、放射光が「埋もれた界面」の研究に有用であることは、ある程度広く認識されるに至っている。

他方、現代では、X線反射率法の技術そのものは成熟しており、かつ、実験室系X線源を用いる場合でも、よく工夫して装置を準備すれば、およそ15分程度で反射率の全プロファイルを6~8桁にわたって取得し、薄膜の各層の厚さや界面ラフネス、密度傾斜、拡散等の評価を行うことが可能である。このことは、X線反射率法による「埋もれた界面の科学」の研究が実験室系X線源で十分達成可能であり放射光BLは不要であることを決して意味しない。放射光BLでは、後述するように、実験室系X線源等によっては実施困難な測定技術を中心に据える計画であり、X線反射率法という名称は同じであっても、行おうとする測定の実際上の内容や水準がかなり異なることを強調したい。放射光利用により量・質ともに大幅アップグレードした新しいX線反射率法を提案したいと考えるものである。

「埋もれた界面の科学」の研究領域は、ほとんどあらゆる薄膜を対象とするものであるが、例えば、金属・半導体・磁性体等の多層膜界面、保護層のついた量子ドット、接着界面等が挙げられる。更に具体的には、X線反射率ユーザーグループに集まる研究者が提案しているテーマとしては、例えば、次のようなものがある。

1. 電子デバイス用有機超薄膜の結晶状態とデバイス特性(九州大学 高原グループ)
2. 磁気デバイスにおける磁気結合効果の界面作用、時間応答性(日立 平野グループ)
3. 強い拘束を受けた合金薄膜中の相転移ダイナミクスとその応用(京都大学 奥田グループ)
4. 金属および金属酸化物ナノ粒子の分散構造と電子伝達系の機能(物質・材料研究機構 材料研究所 桜井グループ)
5. 薄膜/シリコン基板界面および絶縁膜中に埋め込まれたシリコン量子ドットの構造と電子物性との相関ならびに物性制御技術開発(福岡大学 香野グループ)
6. 有機デバイス創製のための界面ナノ構造のX線散乱その場観察技術の確立(産総研 吉田グループ)
7. 水面高分子単分子膜のナノ構造(京都大学 松岡グループ)

本BLにおける「埋もれた界面の科学」の研究においては、X線反射率法を「もっと精密に」、「もっと高速に」の2つの方向で進めてゆきたいと考えている。更に、前者については、「試料の場所による違い」にも留意するという意味あい(微小領域X線反射率、通称 $\mu$ -XR)と、先ほどの図において(A)のみならず(B)(C)を含めた解析を行うことにより、得られる情報の種類を増やそうという意味あい(拡張されたX線反射率、通称 ex-XR)があり、将来は、両方同時のセットで活用したいものであるが、BL建設時点では、それぞれを別の課題として検討することになる。これまでのX線反射率は、多層膜の層の厚さや界面のラフネスを決定する方法として用いられてきた。試料AとBのX線反射率の違いをラフネスの数値の違い、それをある理想的な界面からのずれの定量的な違いとして理解しようとするのは、もちろん間違いではなく、実際に多くの研究において役立ってきている。しか

し、時にラフネスとは何か？ という問い返しが必要である。本来、表面ラフネスは、タリステップ触針法により実測可能な物理量であるが、残念ながら、同様の方法による界面ラフネスの直接測定はできない。そこでX線反射率法が用いられるが、この方法では電子密度分布を観測しているため、物理的な界面形状と化学的な拡散、あるいは単純な密度傾斜を厳密に区別することは必ずしも容易ではない。そうでなくても、超薄膜では、時にラフネスが膜厚と同程度、もしくは膜厚よりも大きくなることがある。X線を含む光学的な手法において求められている界面ラフネスを再理解すべき時期が近づいている。Ex-XRの研究は、こうした問いに答えようとするものである。また、これまでのX線反射率法では、必ずしもストレートな解析が容易ではなかった課題、例えば、原子層制御で作製されている超薄膜や多孔質薄膜、層内に深さ方向の不均一構造を持つ薄膜等の構造、あるいは界面形状と拡散の定量的な区別のような問題を明らかにすることができよう。

他方、「もっと高速に」は構造が変化するものをリアルタイムに研究するもの(通称 q-XR)であり、場合によっては精密さをある程度犠牲にしても、変化の本質を研究することに重点を置くことになる。これまでX線反射率法は他の多くのX線技術と同様、スタティックな計測技術であった。q-XRは、従来の計測と一線を画し、化学反応や相転移のダイナミックな研究を行うツールをめざすものである。X線反射率では、臨界角はかなり正確に表面の密度を与えるので、臨界角に着目して、その変化を調べる研究は有力である。例えば、表面のマルテンサイト変態や、凝固・融解、表面吸着等の観察や、温度・光・電流等、外的な刺激による変化等、多くの応用が考えられる。また、薄膜の場合には、臨界角よりも高角側に現れる干渉縞に着目し、その周期の変化を時間変化として測定すれば、膜構造の変化を捉えることが可能である。このように、この技術は、いったん完成すれば、非常に魅力的なテーマが多く考えられるが、残念ながら、技術的な困難ゆえに、まだ完成度の高い装置は世界のどこにもない。非常にゆっくりの時間変化であれば、従来技術の改良、例えば、検出器の高速化くらいでもよいかもしれないが(実際、白色X線と高速の半導体検出器を組み合わせる研究はある)、1秒以下、具体的には30~100ミリ秒で反射率プロファイルを取得し連続的に変化を追うためには、根本的に異なる技術が必要になる。試料や測定系を一切動かすことなく、プロファイルを取得しなければならないからである。

「埋もれた界面の科学」の研究は、実は単にBLを作っただけでは不十分であり、特にex-XRの関連で、X線反射率法の拡張に関する理論的な検討をかなり本格的に進める必要がある。1990年代後半の欧米での研究の大半は、全反射条件近傍でのX線散乱の取り扱いのためにDWBA(Distorted Wave Born Approximation)を効果的に導入することに費やされ、これまで取り扱いの難しかった非鏡面反射率(等角でない配置で観測される微弱な散乱、図中の(B)(C))の定量的な議論については、それなりに成果も挙げた。しかし、直観的な解釈からは遠くなり、得られたデータをフィッティングして数値を得るまでは何も言えないことも多い。見通しはかえって悪くなったという見方さえあり、さまざまな材料解析に応用することは容易ではないのが実情である。また、最近、機運の高まっている小角散乱法との融合(反射小角散乱)では、これまでのところ、小角散乱法で実績のあるデータ解析手法をそのまま踏襲する傾向が強いため、モデルに依存したフィッティング解析に偏っている。量子ドットや不均一な格子構造、グラニューラー構造、ナノ粒子を分散制御させた各種ナノ構造等の解析では、モ

デルを精密化させる努力とともに、モデルに依存しない、従ってパラメータフィッティングを行わずに構造決定を行う新しい方法の開拓が必要である。BLをつくることと、こうした理論的研究を系統的に進めることは、意識的に結合されるべきである。

#### 5.4.2 デザイン

先述したように、「埋もれた界面」をキーワードとするあらゆるサイエンスを研究テーマとし、 $\mu$ -XR、ex-XR、q-XR の新規性のある3つの技術を中軸に据え、X線反射率に関連する総合技術を駆使し、提示された問題に対し実際にその場で答えを出す能力のあるBLをめざす。試料は水平置きを前提とする。従って、試料とビームのなす角度を変化させる回転軸は水平回転軸になる。試料位置で必要となるビームの性質を表にまとめた。

表2 . X線反射率測定に要求されるビームの性質

入射X線のエネルギー	最も頻度多く使用するのは 8 ~ 10 keV。高エネルギー成分の徹底的な除去が重要。磁性材料の多波長法反射率測定のと看、4 ~ 10 keV で可変であることが必要である。
平行性 (垂直方向)	mrad 以下、できれば 0.05 mrad 程度(8 keV) 容易に達成できると考えられる。
平行性 (水平方向)	mrad 以下、できれば 0.05 mrad 程度(8 keV) (ex-XR 実験のとき)
ビームサイズ	50 $\mu\text{m}$ $\times$ 50 $\mu\text{m}$ ~ 100 $\mu\text{m}$ $\times$ 100 $\mu\text{m}$ 10 $\mu\text{m}$ $\times$ 10 $\mu\text{m}$ ( $\mu$ -XR 実験のとき) さらに広面積の実験はもちろん容易にできるが、実験室系でも達成可能なものも多いと思われるため、重点は小さめのビームに置く。
ダイナミックレンジ	全反射領域では、ほとんど直接光に等しい強度を観測する。これを1とすると看、最低でも8桁下まで、できれば10桁下まで測定したい。 (ただし、q-XR 実験のときは、速度を優先し3 ~ 4桁でも妥協)

実験ステーションに整備する反射率計は3式検討している。

- 1 . 標準型反射率計
- 2 . 反応真空容器付反射率計
- 3 . 液体表面研究用反射率計

ほとんどの実験は1の標準型反射率計により実施する。このプロトタイプは最近製作され、2004年4月よりBL-16A1においてテストを行っている。プロトタイプ装置写真を示す。完成しているのは精密ゴニオメータ等、試料まわりだけであり、現在は上流側のスリットや高速シャッター(カメラシステムを検出器に使う場合はシャッターが必要)、下流側の検出器ステージ等は、他の実験のもの

を流用している。なお、試料を垂直回転軸配置にした同様のレイアウトの装置は、1995年以来、約10年にわたって動いており、1998年以後は、BL-14Aへの持ち込み実験でも実績がある。この部分には新規の技術要素の導入は特に必要ないと考えている。プロトタイプの大形化、さまざまな試料セルに対応するための耐荷重の改善は必要である。

$\mu$ -XRの実験のためには、 $\mu$ ビームを形成するための光学系が必要である。しかし、平行性を損なうと無意味になるので、角度発散の大きい集光は行うことはできない。最終的なビーム形成には、ピンホールまたはキャピラリオプティクスを採用することになるだろう。

ex-XRの実験のためには、従来と同じカウンターステージと検出器の組み合わせだけでなく、2次元検出器を採用することになるが、ダイナミックレンジを確保するために、検出器まわりに工夫が必要である。

q-XRの実験では、試料は動かさない。図4の調整機構は、測定開始前のみ使用する。この実験では、単色化された放射光の縦方向の発散を拡大する光学系を上流に設ける必要がある。

2の反応真空容器付反射率計は、q-XRの技術が完成したときの魅力的な応用を意図して、製作しようとするものである。もちろん、この反射率計での実験内容として、 $\mu$ -XRやex-XRも有力である。

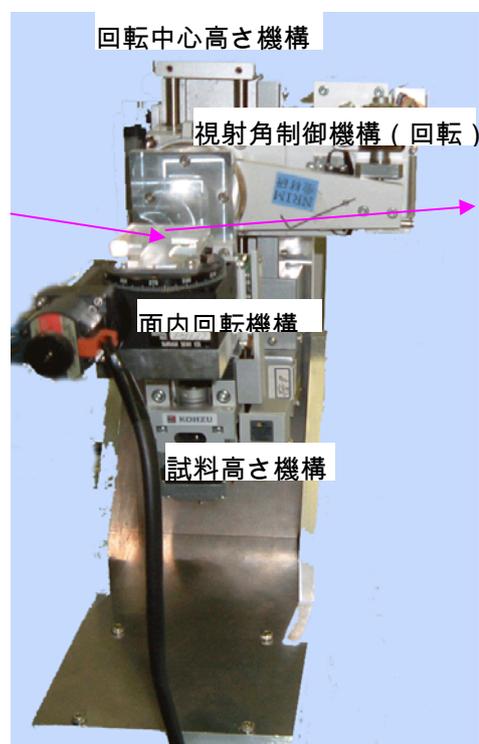
3の液体表面研究用反射率計はBL建設・たちあげが完了し、多くの研究が軌道に乗った後の拡張要素として位置づけている。液体表面の測定では、試料まわりとはいわば水槽である。ほとんど調整機構を持たせることができないため、長時間安定に水面を保つための工夫以外には特段に高度な技術が必要なわけではない。むしろ、まったく動かすことのできない試料に対し、どのようにして反射率のプロファイルを得るかという点で、光学系にかなり難しい技術が必要になる。

しかし、これはこのBLの構想では、q-XRとして完成させようとしているものとかかなり重複する。q-XRの測定において、測定時間を必ずしも30~100 msecのような短時間とせず、例えば、15~30分とし、その代わりに、測定する反射率の桁数を少なくとも6桁までは取れるようにするような実験になるであろう。

#### 5.4.3 性能

BLの性能を考えると、実験室系のX線反射率計、あるいは諸外国の放射光施設の反射率計を念頭に置くことが重要である。多くのユーザーは、1試料あたりの測定時間を1つの指標として注目するであろう。もちろん、測定の内容が大きく異なり、実験室系で短時間で得られるような、いわゆる普通のX線反射率を測定することを目的とするものではない。諸外国でも手がけていない新技術の研

図4 . q-XR 実験用調整機構



究も行おうとしている。しかし、それでも、必要な情報を得るのにかかる時間をできるだけ短縮し、スループットを上げることを目的意識的に追求すべきである。その意味では、光源性能や光学系の精度だけではなく、試料交換機構や調整機構の技術も非常に効いてくる。

これまでの実績では、通常のX線反射率の測定では、測定時間は1試料15分～30分である。これに対し、鏡面反射周辺の散漫散乱の測定では、1つのスキャンに約4時間を必要とし、もし5～6通りのスキャンであれば、1試料でまる1日、倍のスキャンを行えば2日である。長い測定時間の実験は、精密実験を行おうとするとき、入射強度の変動のある放射光は実験室系よりも不利である。ex-XRに関連する研究では、この点を考慮し、できるだけ測定時間を短縮する技術の開発を重視しなければならない。

#### 5.4.4 位置付け

わが国のX線反射率関連の研究は、もともと世界でもかなり高い水準にある。惜しむらくは、X線反射率およびナノ構造解析を主たるミッションとする専用実験ステーションが、わが国の2つの放射光施設のいずれにも整備されていないことである。諸外国の放射光施設では、X線反射率は人気のある技術の1つであり、常設の専用BLが整備されていて、タンパク構造解析、XAFS、小角散乱、粉末回折等と類似したルーチン解析中心の運用が行われている。本BL提案は、「埋もれた界面の科学」をターゲットとして、X線反射率を基調として、非鏡面反射、反射小角散乱を拡張統合しつつ、新しいリアルタイム計測技術を世界に先駆け確立することを意図しており、後発ではあっても諸外国と一風変わった新機軸を持つBLを拠点とする研究展開により、わが国の競争力を高めることができると考えている。X線反射率法は、実のところ、ナノテクノロジー関連研究とのマッチングが非常に良い。そこで、それも考慮し、さまざまな段階の応用研究に関しても、明快な答えを出し続ける運営を心がけたい。

本BLの提案に至るまでの経緯を振り返ると、2001年12月21日～22日にKEKキャンパス内において「X線・中性子反射率法による薄膜・多層膜の構造解析」についての研究会(PF研究会)を開催した。この会合は、これまで明瞭なコミュニティの存在しなかった反射率法の分野においてオールジャパンで初めて開催された会合である。その成果は、KEK Proceedings 2001-25 (Sakurai, Hirano 編)として出版された。さらに、2002年9月26日に、秋の応用物理学会(新潟大学)においてシンポジウム「X線中性子線反射率/散乱法による薄膜・多層膜の構造研究の新展開」、2003年7月21日～23日に、名古屋大学ベンチャービジネスラボラトリーにおいて「X線・中性子による薄膜ナノ構造および埋もれた界面の先端解析技術に関するワークショップ」を開催した(共催 文部科学省ナノテクノロジー総合支援プロジェクトセンター、プロシーディングスを Trans MRS Japan 2003年11月 Special Issue として発行)。さらに、2004年7月20日～21日には、KEKキャンパス内において「ナノサイエンス・テクノロジーと放射光/中性子反射率法」についての研究会(PF・KENS合同研究会)を開催予定である。これに先立ち、PF懇談会・X線反射率ユーザーグループが2002年3月18日に結成され、現在は全国の約50名の研究者が参加している。また、X線と中性子の相補利用やユーザーコミュニティの融合をめざしている。「埋もれた界面の科学」を旗印にし、今後、

ますます多くの有力な研究グループを迎え、コミュニティとしての競争力を一層高めてゆく考えである。

#### 5.4.5 需要見込み

先述の通り、提案主体になるPF懇談会・X線反射率ユーザーグループは約50名の研究者からなっている。これまでに開催したワークショップの参加者数も50名を少し超える人数で推移しており、現状での関係者は約50名と見てよいであろう。いったんBLが完成して、動き始めれば、その数は、おそらく、3～5倍にはなると想像する。

X線反射率ユーザーグループでは、BL完成後の運営やビームタイムの試算等も行っている。その際、件数としては大半をしめるであろうルーチン測定と、 $\mu$ -XR, ex-XR, q-XRの開発・高度化を含めた最先端の研究の大きく2つのカテゴリーに分類し、前者は、共同利用のユーザーの研究、後者は、BL運営や保守管理にも責任を持つ運営グループの研究者による研究を想定している。前者は、回転が速いことが重要であり、短時間の測定を頻度多く実施できることが望ましい(日帰りまたは1泊で実施)のに対し、後者は、まとまったビームタイムの配分が必要である。ルーチン測定に公開するビームタイムは、平日(火～金)の昼間に1件4時間単位で配分(当面は、標準型反射率計の通常測定モードのみで想定している。反応真空容器付反射率計や液体表面研究用反射率計の公開時は時間は変わるであろう)。ユーザーグループが養成し雇用するインストラクターをはりつけて、データ取得・解析を完全実施することとして、受け入れ可能なユーザー数の最大値は、1日4時間づつ2グループ受け入れるとすれば、1週間(火～金)ではのべ8件、1年間に25週の運転があるとすれば、のべでは200件になる。各グループの平均実験回数をPF-BLの標準(各シーズンに1度とすれば年3回)よりも多めの4～6前後とすれば、33～50研究グループ、1研究グループの参加者数が3～4名とすれば、約100～200名のユーザーをルーチン測定関連で想定することになる。この数は、先に想定した数とほぼ一致するので、年間を通して火～金の昼間の時間だけで、カバーできることになる。他方、金曜夜～月曜朝の連続60時間等を、BL運営グループの実施する先端研究に配分することとすれば、運営に協力する研究グループ数が5～6であるとき、1年25週で考えると平均4～5回あり、競争力を保てそうである。

#### 参考文献

- [1] L. Esaki et al., *Science* **183**, 1149 (1974).
- [2] Segmuller, *Thin Solid Film* **18**, 287 (1973).
- [3] K.Sakurai and A.Iida, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, L113 (1992).
- [4] K.Usami, T.Hirano, N.Kobayashi, Y.Tajima and T.Imagawa, *J. Mag. Soc. Jpn.* **24**, 551 (2000).
- [5] N.Awaji, Y.Sugita, S. Ohkubo, T. Nakanishi, S.Komiya, *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, L1013 (1995).

## 5.5 軟 X 線分光分析研究用 mPU-BL

### 5.5.1 はじめに

軟 X 線領域を利用する分光実験は、他に適当な光源がなかったことから、まさに放射光の利用と共に発展してきていると言えるだろう。3.5 keV 以下の軟 X 線領域には、図 5 に示すように軽元素の K 吸収端、3d 遷移金属から第 5 周期元素の L 吸収端、ランタノイドを含む第 6 周期元素の M 吸収端などが存在しており、比較的エネルギーの近いところ（すなわち、似たような実験条件）で様々な元素に選択的な測定ができるということが特徴である。また、硬 X 線に比べて高分解能を達成しやすいという利点もある。このうち、およそ 1 keV 以下のエネルギー領域は、通常 2.5 GeV で運転される PF リングに設置された従来型のアンジュレータでカバーでき、BL-2/BL-16/BL-13 等の実験ステーションで様々な特徴ある実験研究が展開されている[ 周期長の最も短い 6 cm の U#02 の 1 次光がカバーできる範囲は 970 eV 以下（実質的には 850 eV 以下）である ]。

蓄積リングの電子エネルギーを上げないで、1 次光のエネルギーを上げるためには、アンジュレータの周期長を短くする必要があり、それで十分な磁場強度を得るためには、gap を小さくできる、いわゆる mPU が不可欠となる。逆に周期長を短くすることは、短かめの直線部でも、ある程度の周期数を取ることができるということになる。仮に周期長を U#02 (6 cm) の 1/3 となる 2 cm とすれば、同じ周期数を得るのに必要な長さも 1/3 となる訳で、PF リング直線部増強計画における「短直線部 (1.4 m)」の利用としては、ちょうど良い。周期長 2 cm の mPU で得られる 1 次光のエネルギーは 3 keV 以下であり、最小 gap が 4.5 mm であるとする、およそ 1 keV までの範囲がカバーされることになる(図 6)。周期長をもう少しだけ長くするか、あるいは最小 gap 値をもう少し小さくできれば、1 次光と 3 次光のカバーする範囲が繋がって、1~8 keV 程度(5 次光まで含めれば 13 keV 程度まで)が利用可能となるであろう。軟 X 線マイクロ分光分析ステーションは、このような mPU の特徴を活かして軟 X 線領域のマイクロビームを作成し、様々な分光実験に利用しようとするものである。

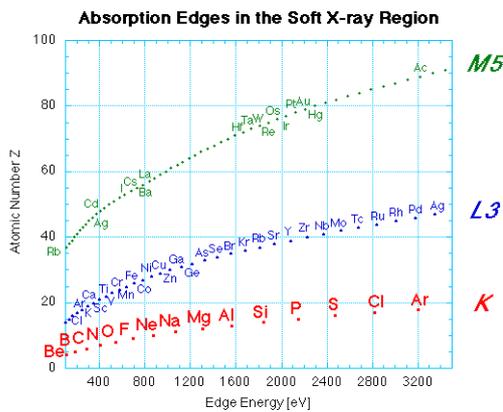


図 5 . 3.5 keV 以下の軟 X 線領域に存在する吸収端

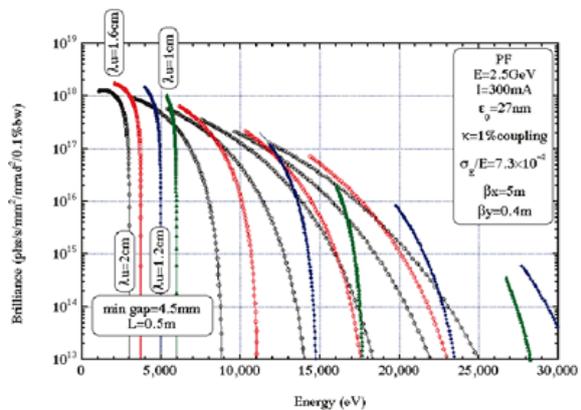


図 6 . 短周期アンジュレータの光源スペクトル

## 5.5.2 サイエンス

軟 X 線領域の利用という観点から考えると、前述のように様々な元素についての研究を行うことが可能であり、研究対象としては、原子・分子から有機物、半導体材料、触媒、鉱物、環境、生命体まで多岐にわたっている。実際に、このエネルギー領域をカバーする実験ステーションでは、これまで様々な研究が行われており、分野を特定することはできない。が、ここでは3つのトピックスを採り上げておきたい。

### 1) 軟 X 線吸収及び発光分光による微小・微量元素の状態複合分析

X 線を使う分光法の最大の特徴は“元素選択性”であり、特に X 線吸収分光 (XAS) 法は元素選択性による高感度に加えて化学状態による吸収エネルギーのシフト (ケミカルシフト) を利用できることから、物質中の微量元素の電子状態分析に幅広く応用されてきている。XAS 法が非占有電子状態 (伝導帯または空軌道) の情報を与えるのに対し、X 線発光分光 (XES) 法からは占有電子状態 (価電子帯) の情報が得られ、両者を組み合わせればバンドギャップを知ることができる。発光として観測される X 線には蛍光 X 線とラマン散乱があるが、軟 X 線領域では、いずれも量子収率が低く、従来の光源では長時間の積算を行ったとしても、分解能を犠牲にしたり、高濃度試料に対する測定しかできなかったりしている。

新挿入光源の高輝度特性を活かして従来は犠牲にしていたエネルギー分解能の向上もしくは低濃度試料に関する測定が実現できれば、XAS 法で得られる情報に加えて遷移する電子の中間状態に関する詳細な情報を含むことができるようになり、微量元素の電子状態分析をこれまでよりはるかに詳しく行うことが可能となる。このような測定は、半導体中にドーパされた微量元素や触媒中の微量元素あるいは固体表面に吸着した分子の電子状態研究への応用が考えられている。これら微量元素の電子状態をより深く知りその知識を応用することで、新しい半導体や触媒の開発に繋がることが期待される。

### 2) 軟 X 線顕微鏡による生体試料の観察

X 線顕微鏡は、主に水に対して透明で生体物質に対して不透明である、いわゆる“水の窓”領域 (炭素の吸収端 [280 eV] と酸素の吸収端 [540 eV] の間) を利用する軟 X 線顕微鏡を中心に発展してきたが、近年では物質中に含まれる特定の元素の吸収端でコントラストをつける硬 X 線領域の顕微鏡の進歩も著しい。それらに比べて、中エネルギー領域 (2~4 keV) には、生体試料に含まれる極めて重要な元素であるリン、イオウ、カルシウムなどの K 吸収端が存在するが、適当な高輝度光源が少ないなどの理由もあって、顕微鏡の利用はあまり進んでいない。

図 7 右は、PF の偏向電磁石光源を用いて開発が行われている密着型軟 X 線顕微鏡を用いた生体試料 (ヒト子宮頸がん由来 HeLa 細胞) の画像 [X 線エネルギー 2140 eV] である。光強度が不十分であるため、左の位相差光学顕微鏡像と比べて分解能がかなり劣っているが、1~4 の場所を選んでリン K 吸収端のスペクトルを調べると (図 8)、明らかな違いを見ることができる。DNA の吸収ピークを利用してイメージングを行えば、分裂期細胞における染色体中の DNA の分布を観察することが可能になると考えられる。

X 線顕微鏡に必要な空間分解能を 100~200 nm とすると、必要となる光量は  $10^{14} \sim 10^{15}$

photons/mm<sup>2</sup> ( 10<sup>8</sup>~10<sup>9</sup> photons/μm<sup>2</sup> )程度と計算される。乾燥試料を対象とする場合は必ずしも短時間で必要ということでもないが、ある程度の領域を走査することを考えれば1点あたり数秒程度で露光できれば能率的である。この光量は、新挿入光源ステーションにおいて2~3 keV領域でちょうど到達可能な値である。

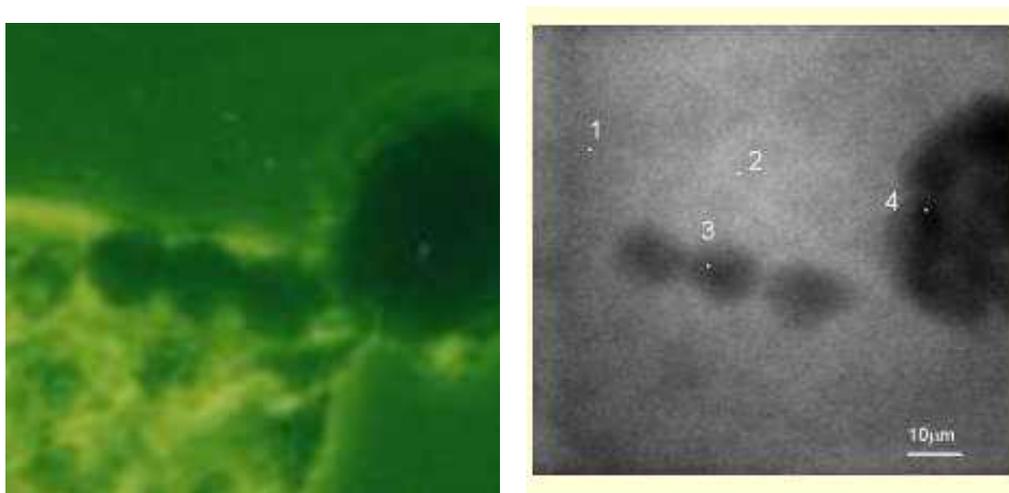


図7．ヒト子宮頸がん由来HeLa細胞の顕微鏡画像。左は光学顕微鏡による画像で、右がリンK殻吸収端付近の軟X線（2140 eV）による画像。右図中の1-4は、図4のスペクトル測定エリアを示す。

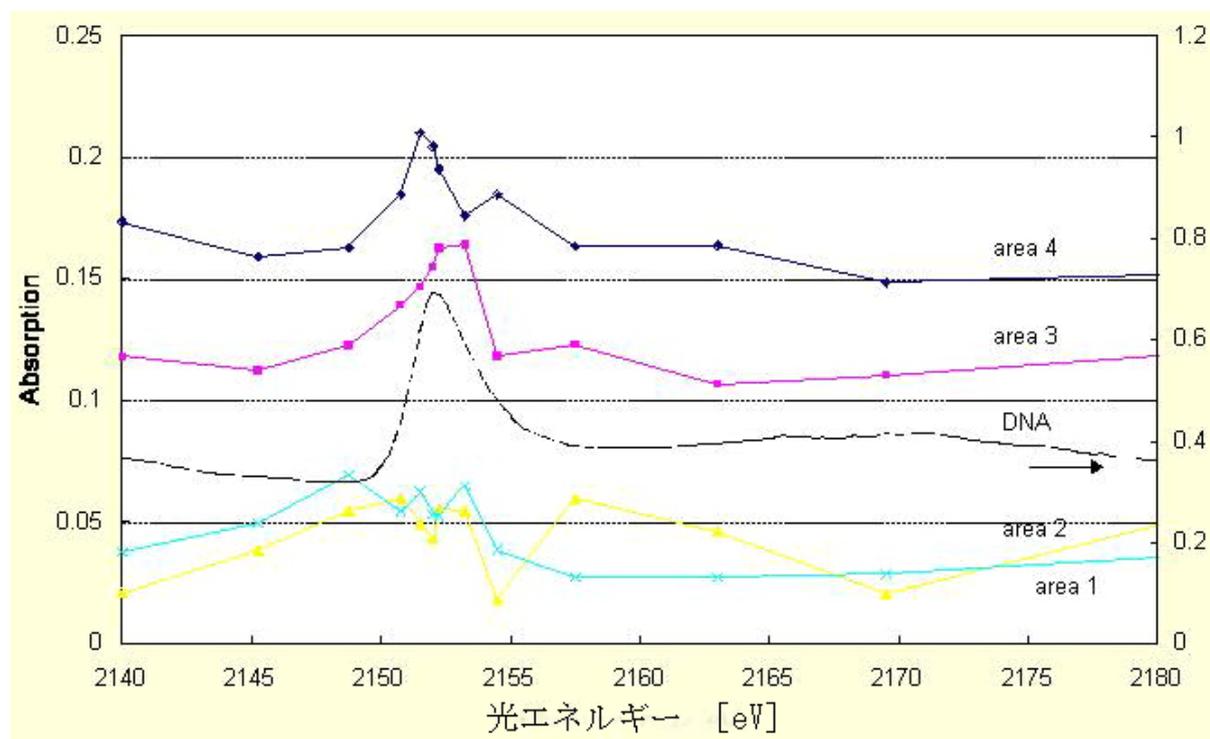


図8．図7右のエリア1-4におけるリンK殻吸収端付近の軟X線吸収スペクトル。DNAのスペクトルをあわせて示した。エリア3ではDNAに近いスペクトルが得られたが、エリア4ではスペクトル形状がやや異なっている。

### 3) 光電子放出顕微鏡による表面反応の観察

固体の表面で起きる触媒等の反応あるいは表面の構造相転移が均一に進行するのではないことが光電子放出顕微鏡 (PEEM) による実時間観察で明らかになりつつある。通常の PEEM では、紫外線ランプを光源に用いて、仕事関数の違いによる放出電子の量の違いを明暗の画像にしているが、光源として X 線を用いることによって画像の濃淡に元素選択性を持たせることが試みられている。特に PF の放射光を用いて開発が進められているエネルギー分散型 PEEM (EXPEEM) では、1 keV 以上の軟 X 線を入射して、放出される光電子のエネルギーを分離して検出することにより、容易に元素選別像を得ることが可能になる。図 9 は、タンタル基板上に金をパターン蒸着した試料の PEEM 像であるが、エネルギー選別せずに全電子を補足した場合 (左) で明るく見えている金が、タンタルの光電子を選別して検出すること (右) により周囲の金より暗く観察される様子を示す (中は金の光電子を選別して検出した場合)。

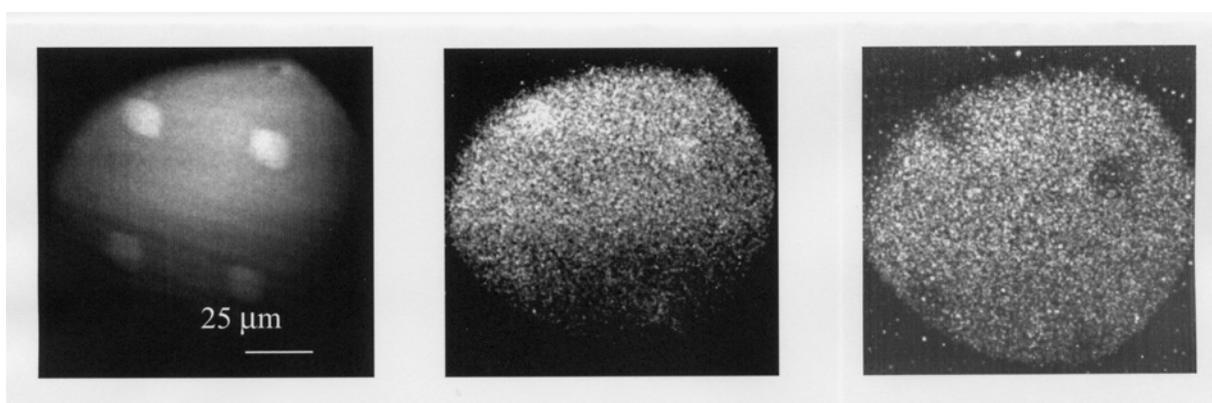


図 9 . タンタル板に金をパターン蒸着した試料の XPEEM 像。励起光のエネルギーを 2380 eV とし、全電子 (左)、金 3d<sub>5/2</sub> 光電子 (中)、タンタル 3d<sub>5/2</sub> 光電子 (右) を選別して検出した。

しかしながら、従来は強度が不足しているために、実時間観察には到っていない。従来の観察に必要なとされる時間から見積もると、新挿入光源ステーションで試料上での光子密度が向上すれば、ある程度の実時間観察が可能になることが期待できる。

#### 5.5.3 デザイン

BL は、2 keV 以上の領域を利用する結晶分光ブランチ A (吸収・発光分光分析ステーション及び軟 X 線顕微鏡ステーション) と 1~2 keV を利用する斜入射分光ブランチ B (光電子放出顕微鏡ステーション) の 2 分岐とし、振り分けミラーの抜き差しによって切り替えて利用するようにする。

##### 1) 結晶分光ブランチ (ブランチ A)

図 10 に、特に高エネルギー分解能を狙う場合の発光分光分析の配置を示した。分解能よりも光強度を優先する実験の場合に前置分光器を 2 結晶 1 段とすることができるようにする。

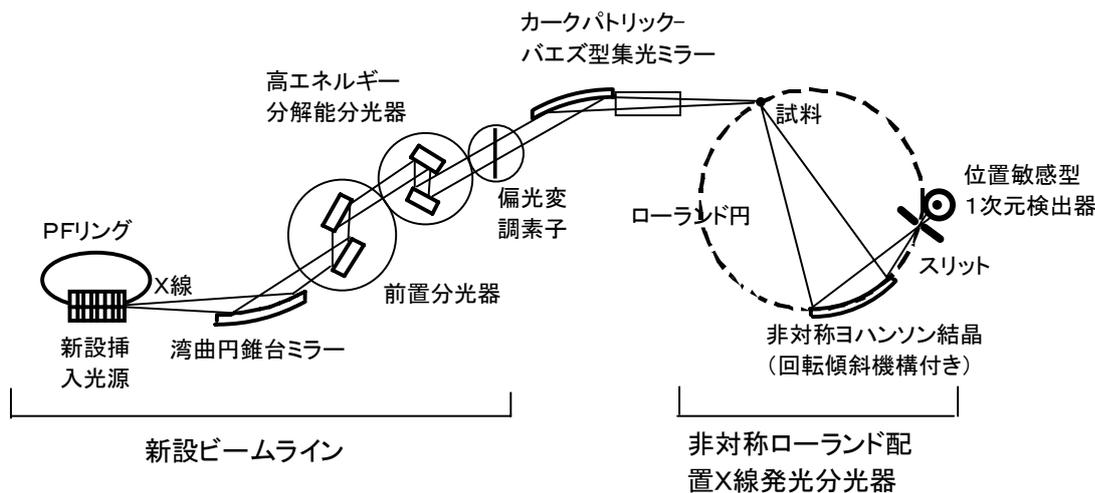


図10. ブランチA概念図

## 2) 斜入射回折格子分光ブランチ (ブランチB)

近年、光学素子作製技術の進歩と相まって安心して利用可能な不等間隔平面回折格子を用いた斜入射型分光器を設置する。利用するエネルギー領域が1 keV以上と限定されているので、偏角は一定とし、最上流の振り分けミラーの入射角を適切に設定することによって、高次光除去ミラーも不要と考えられる。特に高エネルギー分解能を狙うよりも強度を重視したいので入射スリットを置かず、また光学素子の枚数を減らし回折格子及び最終段の集光系を含めて4枚とする。

### 5.5.4 性能

#### 1) 結晶分光ブランチ

2~3 keV 通常モードで  $10 \mu\text{m}^2$  以内に分解能  $2 \times 10^{-4}$  で最大  $10^{10}$  photons/s、高分解能モードでは分解能  $10^{-6}$  で最大  $10^7$  photons/s (より高いエネルギー領域 3~8 keV では、強度がやや下がる)。

#### 2) 斜入射回折格子分光ブランチ

1~2 keV スポットサイズ  $100 \mu\text{m} \times 1 \text{mm}$  以内に分解能 (バンドパス) 0.5 eV 以内で最大  $10^{10}$  photons/s。

### 5.5.5 位置付け

1ないし2 keVから3.5 keVくらいまでの利用を想定して、放射光の位置付けを考えると、それはもう光源として独壇場であるということが挙げられる。もちろん、MgやAlをターゲットとするX線管は存在するが、特定のエネルギーのみしか利用できず、輝度も放射光には遠く及ばない。B、C、N、O、F、Neの第2周期元素の内殻(K吸収端)や3d遷移金属のL3吸収端は全て1 keV以下になるが、Na、Mg、Al、Si、P、S、Cl、Arの第3周期元素のK吸収端をはじめとして、多くの元素の内殻励起に関する分光研究(吸収、光電子、X線発光など)が1~3.5 keVの軟X線放射光によって実現されてきている。この領域のアンジュレータ光源BLは、SPring-8にも存在せず、中エネルギーリングならではの特徴ある存在となるであろう。

### 5.5.6 需要見込み

従来、このエネルギー領域のアンジュレータ光源マイクロビーム実験ステーションが存在していなかったため、需要を予測することは容易ではない。しかしながら、より高エネルギーの X 線アンジュレータマイクロ分光分析ステーション (SPring-8) 及びより低エネルギーの軟 X 線顕微鏡ステーション (LBL) における金属元素や C、N、O など第 2 周期元素に関わる研究の展開を見れば、この領域が利用可能になれば Na、Mg、Al、Si、P、S、Cl など第 3 周期元素を含む試料に使いたいという潜在的な需要は非常に大きいと考えられる。

## 5.6 X 線位相光学研究用 mPU-BL

### 5.6.1 はじめに

近年、X 線位相光学の研究が世界的に急速に進展している。PF においても、X 線干渉計による位相型 CT[1]、X 線コヒーレント散乱顕微鏡[2]、X 線フーリエ分光、角度分解 X 線撮像法[3]などの研究が行われており、多くの優れた成果が得られている。

X 線位相光学では X 線の強度だけでなく位相も取り扱う。そのため、X 線の強度情報だけを取り扱う通常の場合と比較して得られる情報の質と量が向上し、様々な新しい放射光利用研究が可能になる。その一例が位相型 X 線イメージング[4]である。従来の X 線イメージングでは試料による X 線の吸収

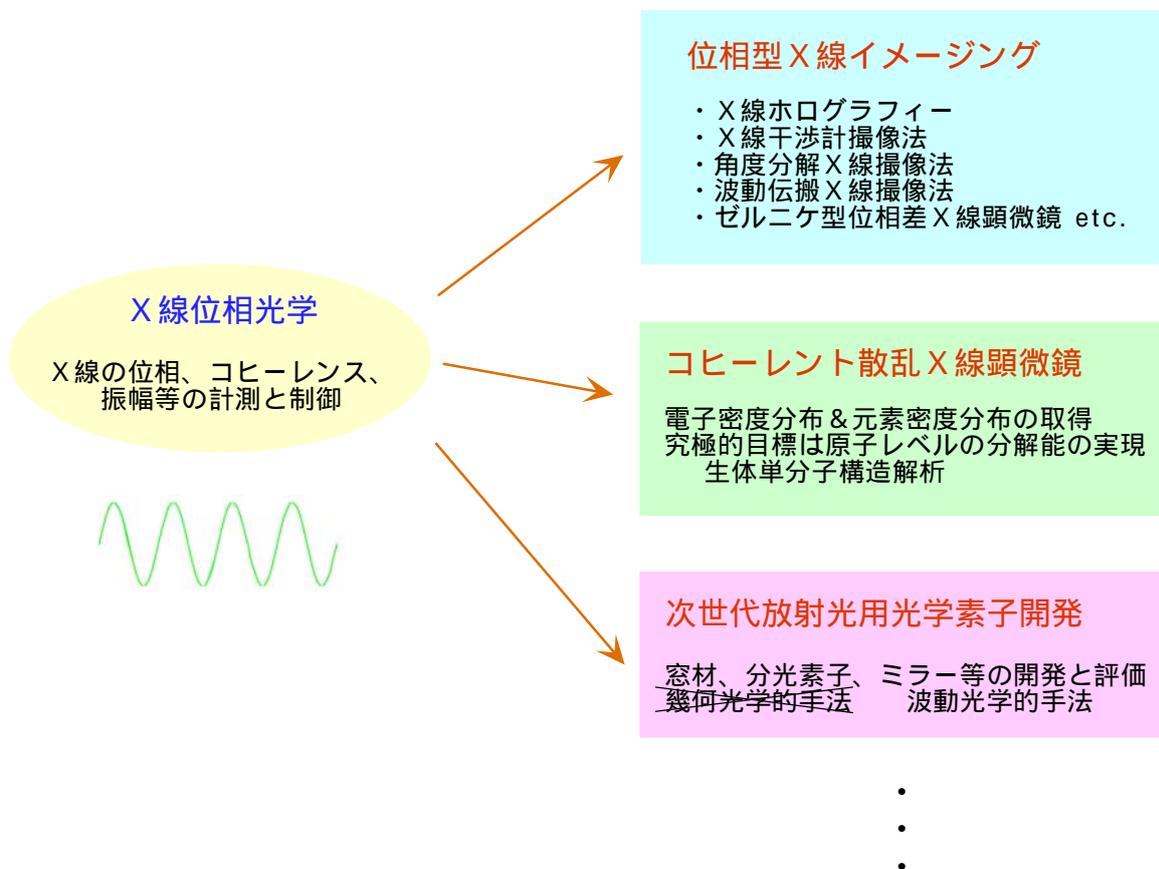


図 1 1 . X 線位相光学の応用例

(X線の強度情報)を利用して像を形成することが多かったが、位相型X線イメージングでは強度情報に加えて位相情報も利用するため、飛躍的に感度が向上する。また、X線コヒーレント散乱顕微鏡[5-7]もX線位相光学の重要な応用分野の一つである。今のところ二次元の場合で数nm、三次元の場合で数十nmという空間分解能が得られているが[6]、究極的目標は原子レベルの分解能を実現することである。もしこの目標が達成されれば、生体単分子の構造を原子レベルの分解能で解くことも可能になる[7]。

X線位相光学は応用上重要であるだけでなく、基礎科学としても重要である。これまでX線光学は放射光科学の基盤技術を支える重要な役割を果たしてきた。光源の進歩が続く限り、今後もX線光学の重要性は増していくであろう。特にX線の位相に関わる部分が大きな役割を果たすようになると思われる。現在、次世代放射光源としてX線自由電子レーザー(XFEL)[8-10]とエネルギー回収型直線加速器(ERL)[11-13]が世界各地で検討されているが、XFELでは完全にコヒーレントな光、ERLではほぼコヒーレントな光が得られるようになる。この高品質な光の輸送系を設計するには、従来の幾何光学的手法のかわりに波動光学的手法を導入し、光の伝搬の様子を光源から実験ステーションに至るまで追跡することが必要になる。また、現在よりも遙かに厳しい条件が課せられることになる、窓材、分光素子、ミラーなどのBLコンポーネントについても、波動光学に基づく設計と性能評価が不可欠になる。

このようにX線位相光学は放射光利用研究の新たな地平を切り拓く可能性を秘めているだけでなく、XFELやERLといった次世代放射光において基盤的役割を果たすことが予想される。X線位相光学のこの重要性と将来性を考慮すると、そのためのBLをPFに整備することには大きな意義があると思われる。そこでここでは、mPUを光源とするX線位相光学BLの提案を行う。

### 5.6.2 サイエンス

X線位相光学はX線の位相やコヒーレンスを主に扱うものであり、その応用先は多岐にわたる。ここではその中から位相型X線イメージング、X線コヒーレント散乱顕微鏡、次世代放射光用X線光学素子開発について取り上げる。

#### 1) 位相型X線イメージング

位相型X線イメージングの代表例としては古くからX線ホログラフィー等があるが、特に1990年代以降急速に発展している方法として、(i)X線干渉計を用いる方法(X線干渉計撮像法)、(ii)角度分解結晶を用いる方法(角度分解X線撮像法、図12)、(iii)波動伝搬を利用する方法(波動伝搬X線撮像法)の三つがある[4]。これらの方法はX線の位相情報を利用して画像を形成するため、従来の吸収を利用する方法よりも遙かに感度が高い。たとえば、X線干渉計撮像法の感度は従来の撮像法よりも約千倍高いため、生体の軟部組織を無造影で観察することができる[1]。この三つの撮像法のうち、波動伝搬撮像法は微小光源を必要とすることから主に第三世代の放射光施設で研究が進められてきた。それに対して、X線干渉計撮像法と角度分解X線撮像法は第二世代の放射光施設で盛んに研究が行われている。その理由の一つは、第二世代の放射光施設の方が第三世代よりも視野を広く取ることが容易だからである。PFでもこの二つの撮像法の研究が行われており、位相型X線CT[1]、分解能

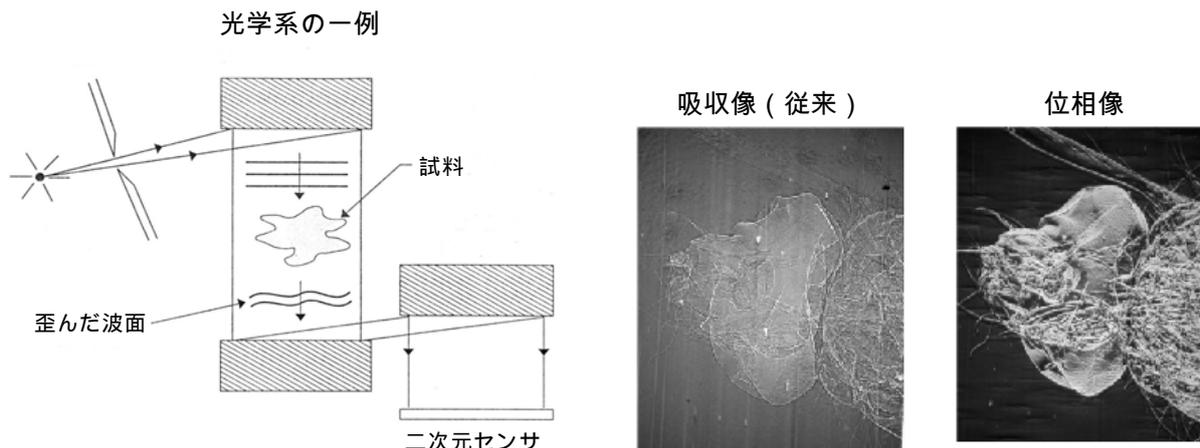


図 12 . 位相型 X 線イメージングの例 ~ 角度分解 X 線撮像法 ~  
従来の撮像法より感度が飛躍的に向上する[3]

可変型角度分解 X 線撮像法[3]、暗視野法などの開発に成功している。mPU を光源とする X 線位相光学 BL が実現すれば、画質の大幅な改善や試料のリアルタイム観察が可能になり、物質科学、材料科学、医学などの分野で新たな知見を得られるようになる。

## 2) X 線コヒーレント散乱顕微鏡

コヒーレントな X 線が周期を持たない試料に入射すると、連続的な散乱パターンが生じる。この散乱パターンをナイキスト周波数以上の周波数で観察し、位相回復アルゴリズムにかけることにより、試料像を得ることができる[5-7]。この X 線コヒーレント散乱顕微鏡は画期的なものではあるが、まだ誕生してから日が浅いため、改善や拡張の余地がたくさん残されている。たとえば、これまでは試料の電子密度分布しか得られず、元素を識別することはできなかったが、この弱点を克服するために異常分散を利用する方法が提案されており、シミュレーションでその有効性が示されている[2]。今後、それを実験的に実証することが必要である。また、X 線コヒーレント散乱顕微鏡の理論的基礎づけも急務である。現在のところ、位相回復アルゴリズムの有効性は経験的にわかっているだけで、その理論的裏付けはまだ十分ではない。位相回復アルゴリズムや実験方法の最適化を行うには、まず理論的基礎を確立し、次にそれによる考察を加えて行くのが最も効率的であろう。さらに、分解能の改善も重大な課題である。すでに二次元の場合で数 nm、三次元の場合で数十 nm という分解能が得られているが、最終目標は原子レベルの分解能を実現することである。それには、極微小試料の取り扱い方法の確立など、いくつかのブレークスルーが必要である。

現在、SPring-8 で X 線コヒーレント散乱顕微鏡の実験が行われているが、mPU を光源とする X 線位相光学 BL が PF にできれば、3keV 程度の軟 X 線を用いて実験を進めることが可能になる。輝度の点では SPring-8 に及ばないものの、生体単分子構造解析に向けた基礎研究に取り組むには十分である。

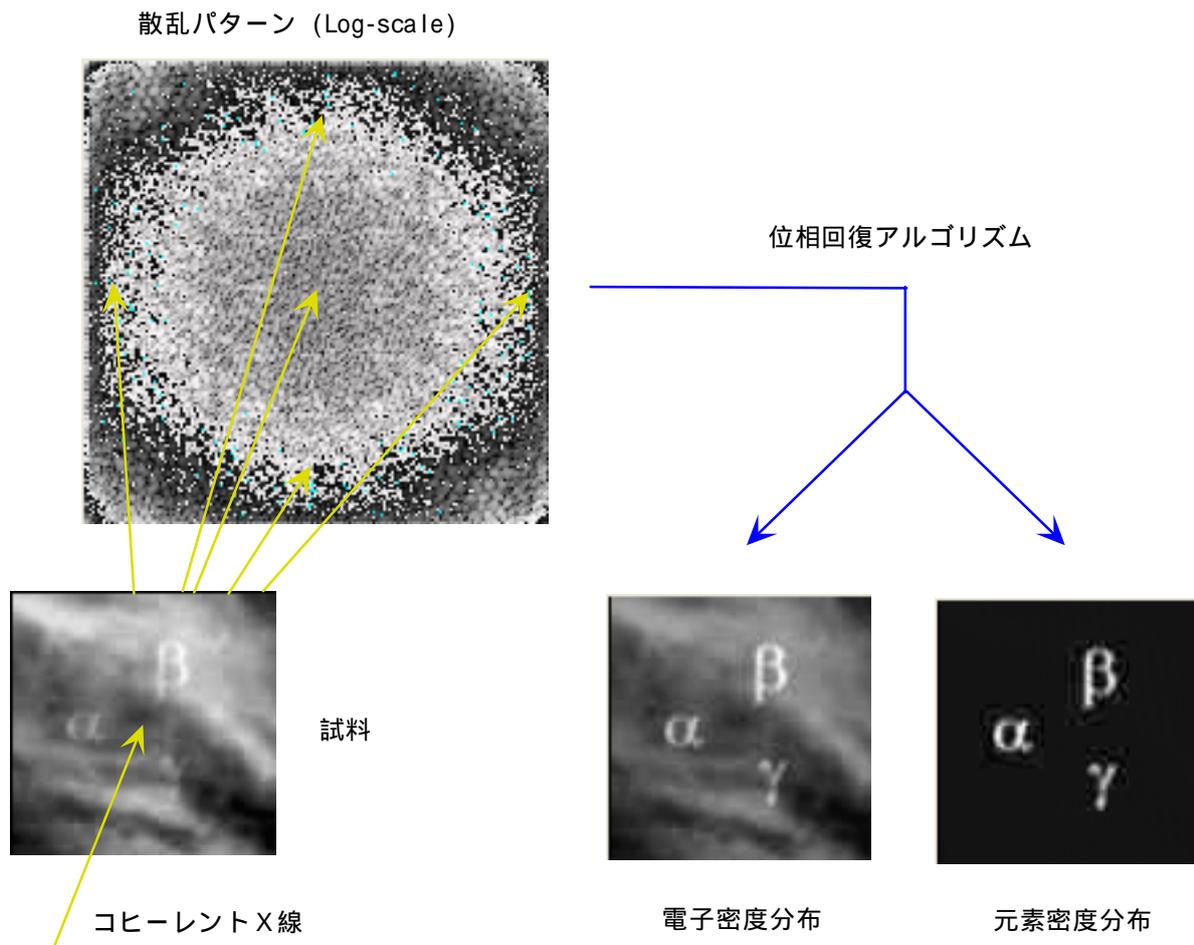


図 1 3 . X線コヒーレント散乱顕微鏡。散乱パターンから試料の電子密度分布が得られる。さらに異常分散を利用すれば、特定元素の密度分布が得られる[2]。

### 3) 次世代放射光用X線光学素子の開発

XFEL や ERL といった次世代放射光源では、垂直方向のエミッタンス  $y$  だけでなく水平方向のエミッタンス  $x$  も小さくなり、コヒーレンスが格段に向上する。そのため、輸送系の設計や評価を行う際には、従来の幾何光学的手法の代わりに波動光学的手法を用いることが必要になる。現在、X線波動光学の研究は、SPring-8 のような第三世代の放射光施設を中心として進められているが、PF のような第二世代の放射光施設でも将来に向けてこのような基礎研究を推進する必要がある。mPU を用いれば、PF でも X線波動光学の基礎研究を行うことが可能になり、次世代放射光用 BL コンポーネントの開発に取り組めるようになる。特に重要な課題はコヒーレンスの保存であるが、それには窓材、分光素子、ミラーなどの BL コンポーネントの品質の大幅な向上が必要である。また、ナノビーム生成のための光学素子・光学系の開発も、実用上非常に重要であろう。

#### 5.6.3 デザイン及び性能

X線位相光学の研究を進めるには平行性の高いビームが必要である。そこで図 1 4 に示すように、定位置出射型二結晶分光器からなるビームラインを提案する。基本性能を表 3 に示す。

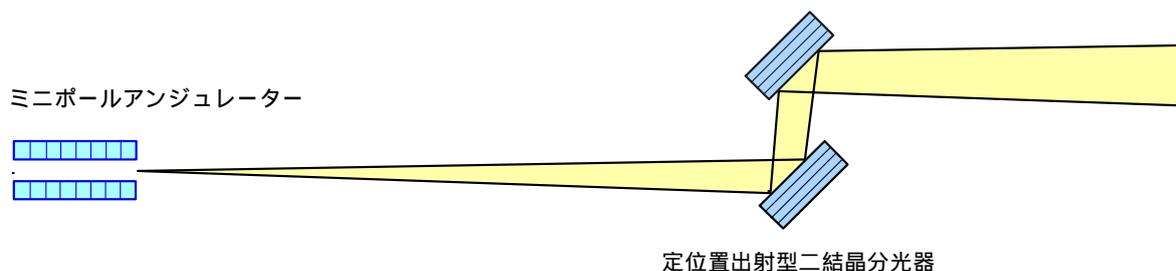


図 1 4 . X線位相光学 BL の概要

表 3 X線位相光学 BL の基本性能

光学系	2 結晶分光器 ( Si (111)、 Si (220) または InSb (111) )
エネルギー領域	3 ~ 8 keV
分解能	$E/E \sim 2 \times 10^{-4}$ ( 6 keV, Si (111) )
ビームサイズ ( 光源から 30m 地点 )	6 mm ( H ) x 2 mm ( V )
ビーム強度 ( 光源から 30m 地点 )	$2 \times 10^{10}$ photons/s ( 6 keV, 300 mA, Si (111) )

#### 5.6.4 位置付け及び需要見込み

本 BL で取り組むテーマの一部である、次世代放射光用 X 線光学素子開発と X 線コヒーレント散乱顕微鏡研究は基礎研究に属するものであり、あまり大きな需要は見込めない。しかし、XFEL や ERL といった次世代放射光源が実現した暁には、本 BL で得た知識と経験が大いに役立つようになると思われる。

本 BL ではこの他に位相型 X 線イメージングの研究を行う。特に角度分解 X 線撮像法と X 線干渉計撮像法に重点的に取り組む。この二つの撮像法は PF のような第二世代の放射光施設に適した方法であり、PF には多くのノウハウの蓄積もあるので、競争力を維持することは十分に可能である。また、試料を持って来ればすぐに画像が得られるユーザーフレンドリーな実験環境を整備すれば、大きな需要を見込むことができる。

#### 参考文献

- [1] A. Momose, T. Takeda, Y. Itai and K. Hirano : *Nature Medicine*, **2** (1996) 473.
- [2] K. Hirano : *Trans. MRS-J*, **28** (2003) 43.
- [3] K. Hirano : *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **36** (2003) 1469.
- [4] R. Fitzgerald : *Physics Today*, Vol.53, No.7 (2000) 23.
- [5] J. Miao, P. Charalambous, J. Kirz and D. Sayre : *Nature*, **400** (1999) 342.
- [6] J. Miao, T. Ishikawa, B. Johnson, E. H. Anderson, B. Lai and K. O. Hodgson : *Phys. Rev. Lett.*, **89** (2002) 088303.
- [7] J. Miao, K. O. Hodgson and D. Sayre : *PNAS*, **98** (2001) 6641.
- [8] J. Arthur : *Rev. Sci. Instrum.*, **73** (2002) 1393.

- [9] "LCLS the First Experiments", Ed. By G. K. Shenoy and J. Srohr, Stanford Linear Accelerator Center, Stanford (2000).
- [10] "TESLA Technical Design Report Part V: The X-ray Free Electron Laser", Ed. By G. Materlik and Th. Tschentscher, Deutsches Elektronen Synchrotron, Hamburg (2001).
- [11] S. M. Gruner et al.: *Rev. Sci. Instrum.*, **73** (2002) 1402.
- [12] "Study for a proposed phase I energy recovery linac (ERL) synchrotron light source at Cornell University", Ed. By S. M. Gruner and M. Tigner, Cornell University, New York (2001).
- [13] "Study Report on the Future Light Source at the Photon Factory ~ Energy Recovery Linac and Science Case", Ed. By T. Suwada and A. Iida, High Energy Accelerator Research Organization, Ibaraki (2003).