

実習 軟X線分光2 ビームライン：BL25SU

郭 方准

2003年5月26日

1 はじめに

原子配列の違いによって、物質の物理的及び化学的な性質は著しく異なることがある。同じ元素でできているダイヤモンドとグラファイトはその典型的な例である。原子配列の構造を知ることは、物質の性質を研究する基本である。ミクロ構造の観察は光学顕微鏡及び電子顕微鏡を使って行われるが、光学顕微鏡の分解能は光の波長レベルで限界に達し、原子像は観察できない。電子顕微鏡は原子を確認できても、立体的な構造は観察できない。ここで紹介する立体原子顕微鏡は、特殊な分析器と特殊な光を用いることにより、数十億倍に拡大して原子配列の立体写真を撮ることに世界で初めて成功したものである。[1, 2, 3]

2 立体写真

立体的に配列している物を見た場合、左目と右目で見た像には視差角 Δ があり、両目の間隔を $2b$ とすれば、視差角は次の式で表される (図1参照)。

$$\Delta = \tan^{-1} \frac{b}{R \sin \theta} \quad (1)$$

これを利用して物体までの距離を知ることができる。

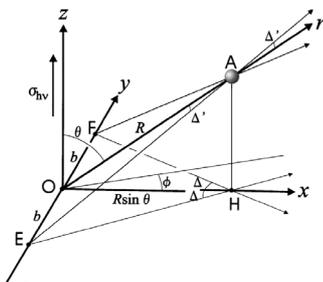


図1: 立体視の視差角。

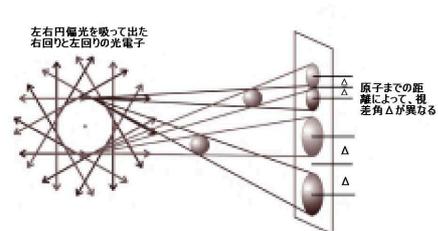


図2: 円偏光 X 線照射における光電子による原子の投影像。

視差角だけずらした一組の像を並べたものが立体写真で、それぞれを左右の目で見ることにより、三次元的に認識することができる。視差角は、観測者から物体までの距離に反比例し、遠くのものほど小さくなる。

原子配列の立体写真を撮るためには、歪み無く原子配置の写真撮る手段と、視差角を生じさせる手段とが必要である。

立体原子顕微鏡について最初に簡単に紹介する。光に照射されると、原子中の電子は光のエネルギーをもらって励起される。束縛エネルギーより大きなエネルギーの光で励起すると、電子は原子の束縛から逃れて

光電子として飛び出す。この光電子を利用して、原子配列の投影写真を得ることができる。図2は、その原理を示したものである。普通のX線を吸収して出てきた光電子は、原子の中心からまっすぐ広がるように飛び出す。円偏光X線を吸収した時には中心から少し離れたところから飛び出し、左右の円偏光によって、スクリーンに映る像の位置がずれる。このずれが、立体写真の視差角と同じになっている。したがって、円偏光X線を照射して出てきた光電子の角度分布を二次元的に測定すると、光電子を出した原子から見た時の立体写真が撮れることになる。これらの写真をそれぞれ左右の目で見ると、光電子が出た原子から見たその原子の周りの原子配列を拡大して立体視することができる。次節からは原子配列の立体写真を取る為の手段と原理を詳しく紹介する。

3 原子配置を立体視する為に

3.1 光電子回折及び前方散乱ピーク

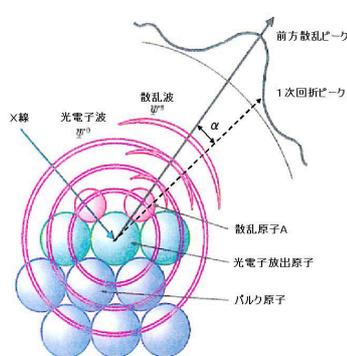


図3: 光電子回折の概念図。

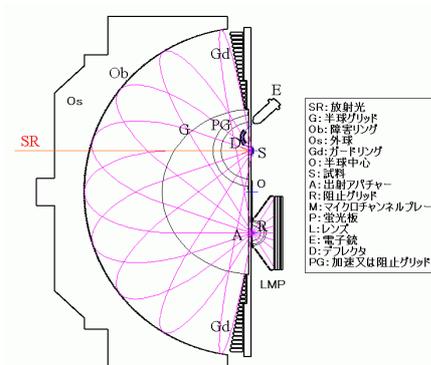


図4: 二次元表示型球面鏡分析器 (DIANA)。

X線を原子に照射すると光電子が飛び出す。光電子は真空中に出てゆく過程で周りの原子によって散乱される。放出強度の角度分布には直接波 Ψ^0 と散乱波 Ψ^s の干渉が現れ、それを光電子回折パターンという。このパターンを解析することで着目している原子の回りの構造を求める手法を光電子回折という (図3参照)。

光電子の波動関数として、簡単のために等方的な球面波 $\Psi^0(\mathbf{r}) = e^{ikr}/r$ を考える。 k は光電子の波数であり、 \mathbf{r} は位置ベクトルである。単純にする為に、位置ベクトル \mathbf{R} にある1個の散乱原子 A による弾性散乱のみを考える。散乱波の波動関数 $\Psi^s(\mathbf{r})$ は十分遠方で、以下のように表せる。

$$\Psi^s(\mathbf{r}) = \Psi^0(\mathbf{R})f(\alpha)\frac{e^{i(kr - \mathbf{k} \cdot \mathbf{R})}}{r}. \quad (2)$$

$f(\alpha)$ は原子 A による光電子の散乱振幅であり、散乱ポテンシャルが球対称の場合は、散乱角 α だけの関数になる。従って、 \mathbf{R} 方向から α だけ離れた方向での光電子強度 $I(\alpha)$ は

$$I(\alpha)d\omega \propto \left[1 + \frac{e^{ikR(1 - \cos\alpha)}}{R}f(\alpha)\right]^2 d\omega. \quad (3)$$

となる。散乱振幅 $f(\alpha)$ は A 原子への入射波が球面波の場合には次のように書ける。

$$f(\alpha) = \frac{1}{k} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)e^{i\delta_l} \sin \delta_l P_l(\cos \alpha) \times \sum_{s=0}^l \frac{(l+s)!}{s!(l-s)!} \left(\frac{i}{2kR}\right)^s. \quad (4)$$

ここで、 δ_l は角運動量 l の部分波の散乱による位相差であり、 $P_l(\cos \alpha)$ は Legendre 多項式である。2番目の $\sum (s=0 \rightarrow l)$ の項は入射波が球面波であることによる補正項で、 kR が大きいときや入射波が平面波の

時には1となり、 $f(\alpha)$ 通常の平面波に対する散乱因子に帰着する。運動エネルギーが原子のポテンシャルに比べて大きいときには殆どの位相差 δ_l が同符号で小さくなり、Born の公式が使って次のようになる。

$$f(\alpha) = \frac{1}{k} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \delta_l P_l(\cos \alpha). \quad (5)$$

Legendre 多項式 $P_l(\cos \alpha)$ は前方 ($\cos \alpha = 1$) では常に1であり、この和は全ての l で加算的に足し合わされ、大きくなる。このため前方散乱が強くなる。光電子の運動エネルギーが数百 eV 以上の時には、光電子放出原子と散乱原子を結ぶ方向に前方散乱ピークが現れ、その方向の周りに回折リングが現れる。

3.2 原子配置を二次元的に見る特殊なアナライザー

原子から出てきた光電子の回折パターンを取るには、二次元表示型球面鏡分析器 (DIANA) を用いる (図4)。半球グリッドと障害リングの間に球電場が印加され、この中を飛行している光電子の内、ある特定の運動エネルギー (パスエネルギー E_0) の電子は厳密に出射アパチャー A に収束する。 E_0 より高い運動エネルギーを持つ光電子は障害リングに衝突しアパチャーに収束しない。また、阻止グリッドに印加した電圧より低いエネルギーの光電子はここを通過できない。この分析器では障害リングと阻止グリッドの働きにより、光電子の運動エネルギーを選択できる。阻止グリッドを通過した光電子は2枚のMCPで増幅され、再び加速されて蛍光板に衝突する。蛍光板が光る様子をビューポートを介して大気側に設置した CCD カメラで撮影する。

分析器の直径は 600 mm であり、地磁気の影響を抑える為に3重の μ メタルシールドが取り付けられている為、超高真空の分析槽は直径 1 m になる。取り込み角度は $\pm 60^\circ$ で、エネルギー分解能は E_0 の 0.25 % である。この二次元表示型球面鏡分析器を用いれば、試料から飛び出した種々の光電子のうち、ある運動エネルギーの電子だけの放出角度分布を広い立体角の範囲で表示することができる。蛍光板上には、試料から出ている光電子の角度分布が歪まずにそのまま映っている。光電子の運動エネルギーを選別することによって、光電子が出てきた原子の種類と軌道を特定することができるので、原子の種類ごとの構造解析ができるのが特長である。

3.3 特殊 X 線及び前方散乱の回転角

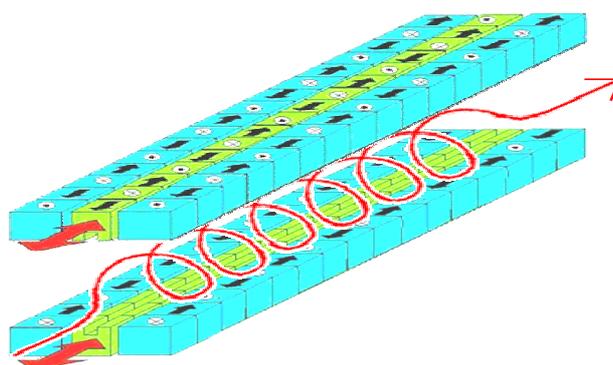


図 5: 電子を螺旋運動させるヘリカルアンジュレータ。

SPring-8 の BL25SU ではヘリカルアンジュレータによって円偏光 X 線と呼ばれる特殊な X 線を作っている。このアンジュレータは上下各 3 列の磁石列を設置し、中央磁石で垂直磁場、両側の磁石で水平磁場を作り出すことにより螺旋磁場を形成している (図 5 参照)。このように電子の進行方向に沿って、らせん状

に周期的に回転するような磁場分布を作ることにより、特定の波長の円偏光を強く放射することができる。円偏光 X 線は図 6 のように電場が左または右に回転している。これを試料に照射すると、光電子は中心から少し離れたところから回転して飛び出す。

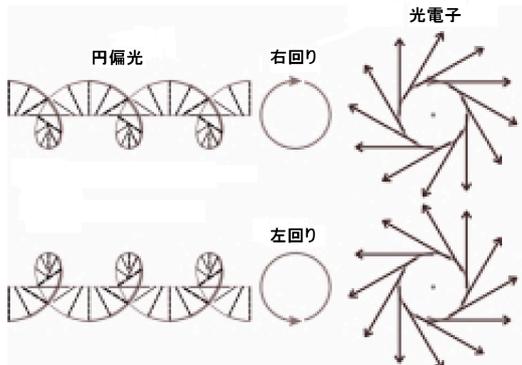


図 6: 円偏光において電場が回転している様子。

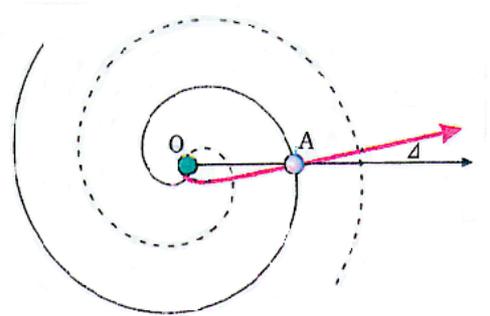


図 7: 等位相面及び光電子が進む方向。

原子の外側 (r, θ, ϕ) における角運動量子数 l 、磁気量子数 m を持った光電子の波動関数 Ψ は、球面調和関数 $Y_l^m(\theta, \phi)$ を使って、次式のように書ける。

$$\Psi \propto \frac{e^{ikr}}{r} \times Y_l^m(\theta, \phi) = \frac{e^{ikr}}{r} P_l^m(\cos \theta) e^{im\phi} = \frac{P_l^m(\cos \theta)}{r} e^{i(kr+m\phi)} \quad (6)$$

ここで、 $P_l^m(\cos \theta)$ は Legendre 陪関数であり、極角 θ だけの関数である。位相は $i(kr + m\phi)$ で表されるので、位相の等しいところを繋いだ面（等位相面）の式は $r = -\frac{m}{k}\phi + C_1$ で表される (C_1 は定数)。波の進む向きは等位相面に垂直であり、この向きを繋いだ線は次の式で表される。

$$\phi = -\frac{m}{kr \sin^2 \theta} + C_2. \quad (7)$$

C_2 は定数である。図 7 は等位相面及び光電子が進む方向の様子を示す。散乱原子 A が $z = 0$ の面にあるとき、A を通る拡散曲線を矢印付きの太い実線で描いてある。また、等位相面が A を通るものを実線の渦巻きで、位相がそれと 180° 違う等位相面を破線で示してある。等位相面が A のところで OA の方向に垂直になっていなくて、光電子が進む方向は Δ だけずれることが分かる。

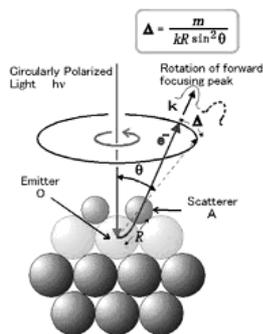


図 8: 前方散乱ピーク回転の様子。

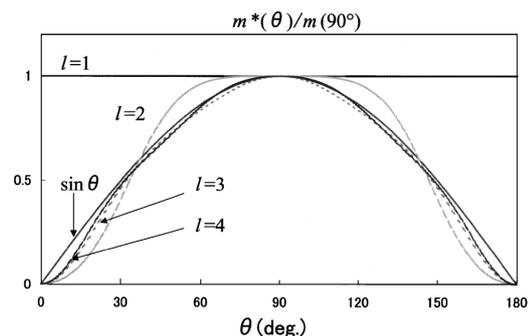


図 9: 有効磁気量子数の角度依存性。

一般に、図 8 に示すように原子 A の位置が極座標で (R, Θ, Φ) にあるとき、前方散乱ピークの方角と OA 方向とのなす角 Δ は次の式で表される。

$$\Delta = \tan^{-1} \frac{m}{kR \sin^2 \theta} \cong \frac{m}{kR \sin^2 \theta}. \quad (8)$$

Δ は m に比例し、 k 、 R 、 \sin^2 に反比例する。 R が分かっているときには、 m を測定することにより磁気量子数 m が測定できることになる。逆に、通常 m が分かっているので、結合距離 R が分かることになる。ここでの視差角の測定は、軌道角運動量という量子力学の基本的な量が初めて測定できたことになるので、軌道角運動量が関係した物理、磁性の起源の研究などにも応用が期待できる。

3.4 拡大率及び有効磁気量子数近似

立体視の視差角と前方散乱ピークの回転角が同じ、即ち $b = \frac{m}{k \sin \theta}$ の場合、原子配列の立体写真における原子位置と実構造における原子位置は定数倍されただけの比例関係にあり、全く歪みがない。原子配列は xy 平面上の場合、 θ は 90° で、 $\frac{m}{k}$ は定数であり、立体写真の歪みは無く、拡大率は $\frac{bk}{m}$ である。例えば、 $b = 3\text{cm}$ 、 $k = 14\text{\AA}^{-1}$ (光電子の運動エネルギーは 800 eV)、 $m = 4$ の場合、拡大率は約 1.05×10^9 である。 θ は 90° でない場合、 $\sin \theta$ のために散乱原子の距離が短く見えてしまう。しかし、前方散乱ピークの回転角の式中の磁気量子数 m は一定ではなく、その角度依存性は $\sin \theta$ に近いので、立体写真は殆ど歪みが無い。図 9 に、終状態の軌道量子数 l が 1,2,3,4 の場合の有効磁気量子数の計算値を示す。 l が 1 以外のとき、有効磁気量子数は、 $\sin \theta$ に近いことが分る。

4 測定例

タングステン結晶の (110) 面の原子配置の立体写真を紹介する。タングステン結晶は体心立方構造を取り、単位格子は 2 個の原子 $(0,0,0)$ 及び $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ からなる。格子定数は 3.165 \AA である。図 10 には体心立方構造の原子配置及び (110) 面の原子配列を示す。

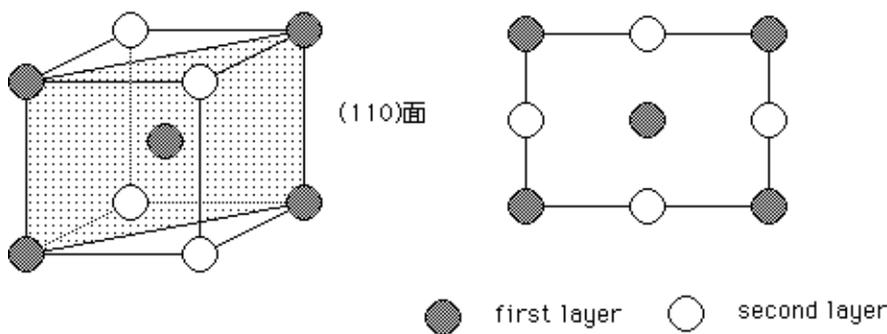


図 10: 体心立方構造の原子配列。

タングステンの $4f$ 光電子の $W(110)$ 面の光電子回折パターンを図 11 に示す。図 a と b はそれぞれ右偏光と左偏光の結果を示してあり、光電子の運動エネルギーは 800 eV である。回折パターンの中心は W 表面垂直の $[110]$ 方位であり、右及び左偏光の X 線は W 表面に対して 45° の $[010]$ 方位で入射する。点の位置は図 c に示してある結晶軸上の原子に由来する前方散乱のピークの計算位置であり、それぞれ $[120]$ 、 $[210]$ 、 $[100]$ 、 $[311]$ 、 $[31\bar{1}]$ に対応する。実験の結果において、点で示した 5 個の原子が見える。光電子回折パターンの一番上の原子位置は (a)、(b) において左右少しずれていて、そのずれが視差角になる。視差角が一番上の原子が大きく、下の原子は小さいので、(a)、(b) の図を左右の目でそれぞれ見るにより、一番上の原子が近く、他は遠くにあるような原子の立体配列を認識することができる。

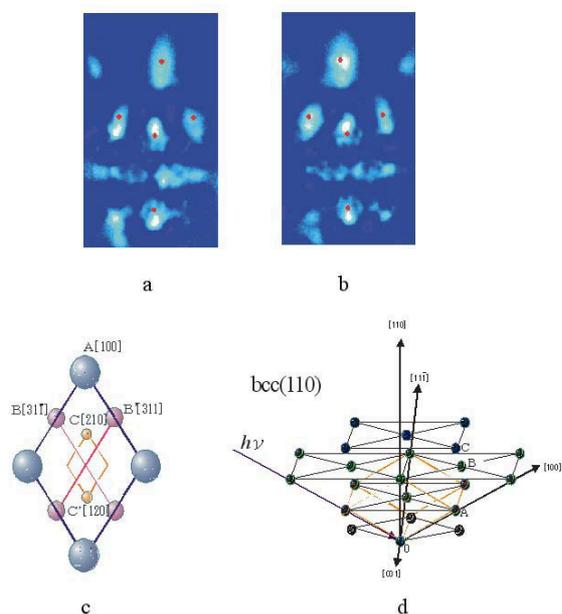


図 11: タングステン結晶の立体写真。

5 今後の展開

原子の立体配列が直接見えるようになったので、今まで見えなかったナノ構造の原子構造の解析、固体表面での原子分子の挙動解析の研究が進められる。ナノ構造の解析は、原子レベルでのナノテクノロジーの発展が期待できるし、分子の挙動の解析は触媒・環境問題・バイオ機能解析への寄与なども予想できる。この顕微鏡の開発は、工学、化学、生物学など多くの分野での基礎的な技術であり、多方面に応用されるだろう。将来は光電子顕微鏡の機能も持たせ、サブミクロンから原子レベルの顕微鏡として活用することができる。

参考文献

- [1] H. Daimon, Phys. Rev. Lett. **86**, 2034 (2001).
- [2] S. Okamoto, A. Nakamoto, S. Hayashi, K. Fukumoto, T. Nakatani, T. Matsushita, K. Hattori, and H. Daimon, Trans. Magn. Soc. Jpn. **2**, 228 (2002).
- [3] SPring-8 News. 2002.6. No.3.