原子分解能ホログラフィーによる 三次元像再生技術の最近の進展

東北大学金属材料研究所 林 好一, 松原英一郎

Kouichi HAYASHI and Eiichiro MATSUBARA: Recent Advances in 3D Image Reconstruction Technique by Atom-resolved Holography

Atom-resolved holography has been developed in the last two decade. Based on X-ray holography, its principle is described briefly and quality of atomic images depending on the cluster size and reconstruction techniques is discussed. Furthermore, π XAFS, γ and neutron holography are introduced.

1. はじめに

ホログラフィーとは、物体を三次元的に記録・再生できる撮像技術のことである。われわれの普段の生活に深くなじんだものであり、ステッカーや雑誌などの表紙の装飾などに使われているものをよく見かける。また最近では、通常の印刷物に比べて複製が難しいことから、クレジットカードに小型のホログラムを貼付することにより、偽造防止に役立ってきた。本技術は、半世紀以上前に発明された古い技術であるが、今日においてもさまざまな応用が模索されている。そして、サブÅの短い波長をもつX線、 γ 線、中性子を用いたホログラフィーは、原子を可視化可能な最先端の構造解析技術の1つとして注目されている。

1948年、電子顕微鏡の分解能向上を目的とし、ホログラフィーはハンガリーの物理学者であるGaborにより開発された。¹⁾彼の考案した実験配置はシンプルであり、電子波や光波を物体に照射した際に生ずる散乱波(物体波)と、散乱されることなく物体を素通りした波(参照波)との間の干渉を使い、物体波の波面の記録を可能とした。一方、それより約10年前、BraggがX線回折法を拡張してX線顕微鏡を実現するアイデアを提案していた。Gaborの方法を用いれば、原子を直接見ることのできるX線顕微鏡の実現は容易であるとの期待がもたれ、多くの研究者がその可能性を求めて研究を行ったが、当時は満足すべき結果が得られなかった。²⁾

原子分解能ホログラフィーに関するブレイクスルーは、1986年のSzökeによる、原子から放出される光電子や蛍光X線を用いたホログラフィー技術の提案である。³⁾これを受け、1990年にHarpらは最初の光電子ホログラフィーの測定を行った。⁴⁾一方、蛍光X線ホログラフィーに関する研究も、ほぼ同時に開始されていたが、最初はシミュレーションによる実行可能性を検討したものだった。蛍光X

線ホログラフィーの最大の問題点は、ホログラムの振幅がバックグラウンドの0.1%程度しかないことであり、これが測定を困難にしていた。一方で、光電子ホログラフィーに比べ、散乱時の位相シフトがきわめて小さく、本来の原子配置に近い原子像が再生できることから、構造解析法として有望であることが示唆されていた。^{5,6)}最初の蛍光X線ホログラフィーの実験は、1996年に、TegzeとFaigelにより行われたが、⁷⁾その信号の微弱さゆえ、約2カ月の測定時間を必要とした。しかしながら、X線を用いた世界で初めての原子分解能ホログラフィー技術としてのインパクトは大きく、その後、世界中で盛んに行われるようになった。最近では、高輝度放射光源の普及や高速X線検出器⁸⁾の開発もあり、測定は数時間に短縮され、酸素原子などの軽元素も可視化できるほどに、データの精度は向上してきた。⁹⁾

筆者らも、最先端のX線技術を駆使し、放射光および研究室専用の蛍光X線ホログラフィー装置を開発してきた。また、半導体材料などの単結晶中の微量不純物元素の局所環境構造^{10),11)}や磁性合金薄膜などの短範囲規則構造の解析¹²⁾に有効であることを実証してきており、これらの結果を論文や学会誌の解説などで紹介してきている。本稿では、むしろ、これまでの実験手法や応用研究に関する項目は省き、原理およびシミュレーションによる原子像高度化の手法を重点的かつ平易に記述した。また、 π XAFS、 γ 線ホログラフィーや中性子線ホログラフィーなどの関連手法についても触れ、原子分解能ホログラフィー技術の将来的展望について述べる。

2. 原理

蛍光X線ホログラフィーは、ノーマルモードとインバースモードの2種類に大別できる。ノーマルモードは、蛍光X線を発生する原子を波源として利用するものであり、図1aにその原理を示している。一次X線によってA原子

が励起され、蛍光X線の波面が球面状に広がり、近接したB原子によって散乱される。この散乱された蛍光X線と散乱されない蛍光X線が、はるか遠方(検出器のある位置)であり、原子Aのある位置より通常数十cm離れている)で干渉することにより、ホログラムパターンを形成する。この場合、直接波と散乱波の行路差、すなわち図1a中のAB-ACが $d(1-\cos\theta)$ となり、それを蛍光X線の波長 λ で割った値 $d(1-\cos\theta)/\lambda$ が半整数になるとき位相が揃い、蛍光X線強度の極大値が現れる。整数ではなく、半整数のときに位相が揃うのは、散乱時にX線の位相が 180° ずれるためである。ここで、原子Bの散乱因子を $f(\theta+90^\circ)$ としたときに、蛍光X線強度 $I(\theta)$ は、

$$I(\theta) = \left| 1 - r_e \frac{f(\theta+90^\circ)}{d} e^{i2\pi d(\cos\theta-1)/\lambda} \right|^2 \quad (1)$$

と記述できる。ここで r_e は古典的電子半径である。X線の原子に対する散乱断面積はきわめて小さいため、 $r_e f(\theta+90^\circ)/d$ の値は 10^{-4} オーダー以下である。このため、式(1)は、近似を用いて、

$$I(\theta) \cong 1 - 2r_e \operatorname{Re} \left\{ \frac{f(\theta+90^\circ)}{d} e^{i2\pi d(\cos\theta-1)/\lambda} \right\} \quad (2)$$

と展開できる。

ノーマルモードが蛍光X線の波長でホログラムを記録するのに対し、インバースモード¹³⁾は入射X線の波長でホログラムを記録できる。図1bに、その説明を示すが、直接、原子Aに近づく入射X線と原子Bによって散乱されたX線が弱い定在波パターンを形成する。原子Aの位置における入射X線の強度は、ノーマルモードと同様に $d(1-\cos\theta)/\lambda$ が半整数値となるときに極大となる。また、蛍光X線強度 $I(\theta)$ は、同様に式(2)を用いて表現することができる。ただし、ここでの λ は蛍光X線の波長ではなく、入射X線の波長である。このため、試料に対する入射X線の方位を変え、放出される蛍光X線強度の変動を測ることにより、ノーマルモードと等価なホログラムパターンを記録できる。インバースモードは、任意の波長のX線を選べる

ことから、原子像の精密化に対するいろいろな手法が適用できる。¹⁴⁾ また、より広い立体角で蛍光X線を検出するために、目的の元素が微量にしか含まれていない場合でも、蛍光X線を高カウントレートで検出しやすい。¹⁰⁾

3. ホログラムパターンの計算

第2章で記した式(2)は、1つが蛍光X線発生原子で、1つが散乱原子という単純な二量体モデルを用いて表現した式であるが、より実試料に近い複数の散乱原子を含むクラスターモデルを用い、式(2)をより一般的に記述することができる。 $\mathbf{k}$ を入射X線の波数ベクトル、 $\mathbf{r}_j$ をj番目の散乱原子の座標としたときの、蛍光X線の相対強度 $I(\mathbf{k})$ は

$$I(\mathbf{k}) \cong 1 - 2r_e \operatorname{Re} \sum_j \left\{ \frac{f(\theta_{\mathbf{r}_j}^{\mathbf{k}})}{r_j} e^{i(-\mathbf{k}\mathbf{r}_j - k r_j)} \right\} \quad (3)$$

と記述できる。ここで、 $\theta_{\mathbf{r}_j}^{\mathbf{k}}$ は $\mathbf{k}$ と $\mathbf{r}_j$ のなす角である。上式はインバースモードのときのものであるが、ノーマルモードのときには、 $\mathbf{k}$ を $-\mathbf{k}$ とすればよい。式(3)の第2項目は大体 10^{-3} 位であり、二量体モデルのホログラム振幅より1桁増加するが、観測するには依然として微弱な信号である。このため、実際、ホログラムパターンを測定する際には、1点につき100万カウント以上の蛍光X線を検出し、統計的な強度のばらつきを抑える必要がある。

われわれは、式(3)を使い、立方硫化亜鉛(ZnS)構造をもつCuIのホログラムパターンを計算した。入射X線のエネルギーは27.8 keVとし、インバースモードで銅の蛍光X線のホログラムを記録すると仮定した。クラスターモデルとして、蛍光X線発生原子である銅を中心とした球状のものを用いている。まず、半径約9 Åの109個の球状クラスターモデルを用いて計算を行った。図2aに結果を示すが、結晶の対象性を反映しており、全体に複雑な微細構造を呈していることがわかる。ホログラムの解析に使われる $\chi(\mathbf{k}) (= I(\mathbf{k}) - 1)$ は純粋な振動成分であり、蛍光X線強度からバックグラウンドを引くことによって得られる。これに対し、フーリエ変換を施すと原子像 $U(\mathbf{r})$ が再生さ

図1 蛍光X線ホログラフィーの原理。(Principle of X-ray fluorescence holography.) (a): ノーマル法, (b): インバース法。

図2 CuIのホログラムパターン。(Hologram pattern of CuI.) 109個(a)および33453個(b)のクラスターモデルを用いた。

れる.

$$U(\mathbf{r}) = \iint e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \chi(\mathbf{k}) d\sigma \quad (4)$$

図3aに、(110)面の原子像を再生した。図中の実線および破線の丸は、それぞれ、IおよびCu原子が本来、存在する位置である。また、原点には蛍光X線発光原子であるCuが存在する。丸の中には点のようなものが見え、原子がホログラムパターンから再生されていることがわかる。それ以外にも、I原子の点対照な位置に原子像が必ず現れているが、これは共役像と呼ばれるものである。また、原点の近くにも、アーティファクトと呼ばれる原子像以外のものも生成されている。共役像およびアーティファクトは、しばしば正確な原子像の再生を邪魔する。共役像に関しては、後の章で除去の方法を詳しく解説する。

次に、半径約60 Åの33453個の原子から構成されるCuIクラスターを用いて、同様にホログラムパターンの計算を行った。図2bに示すように、微細構造がさらに細かくなっていることがわかる。これは、CuIのクラスターサイズが大きくなり、蛍光X線発生原子からより遠方に散乱原子が存在するためである。この遠方原子により生成される干渉は、基本的に空間的に高周波なホログラムパターンを形成する。また、図2bにはライン状の構造が見えるが、これは、結晶内で入射X線がブラッグ反射を起こすときに生じるX線定在波線と呼ばれるものである。このようにクラスターのサイズが大きくなることによって、低周波なパターンに高周波なものが積み重なっていき、ホログラムはその様相を変える。もちろん、通常、われわれが測定するホログラムパターンは、図2bのものに近い。このホログラムデータより得られた原子像を図3bに示す。近接のI原子の位置や形状などは、クラスターサイズに大きく影響されていないが、図3aに比べ、全体的にバックグラウンドが増加していることがわかる。また、アーティファクトも原点からより離れた位置にまで表示されている。遠方原子により形成されるホログラムパターン

は、高周波成分だけでなく、低周波成分まで含むためにこのような現象が生じると考えられる。¹⁵⁾ このため、強度の小さい遠方の原子や軽元素ほど視認が困難となる。

4. 双画像問題の解決

前章において触れているが、あるホログラムパターンから原子像を再生するときには、実像に対し点対象な位置に必ず共役像が現れる。これを、通常、双画像問題と呼んでいる。蛍光X線ホログラフィーに限らず、光学ホログラフィーにおいても双画像問題は生じるが、一般的にレーザー光を用いたフレネルホログラフィーでは、実像と共役像を同一の空間に再生させないよう工夫している。一方、ガボア型ホログラフィーの一種である蛍光X線ホログラフィーは、この実像と共役像が重なって再生される。実像と共役像が重なり合うことにより、原子像の消失、歪み、位置のずれなどが生じる。これらの問題を回避するためには、共役像を除去する必要がある。多重エネルギー法、2エネルギー法、複素ホログラフィー法などがこれまでに提案されてきた。以下に、それぞれの方法の特徴を、CuIクラスターを用いたシミュレーションを用いて説明する。

4.1 多重エネルギー法

式(4)で得られる実空間像 $U(\mathbf{r})$ は複素数であり、われわれが表示する原子像は、その絶対値である。 $U(\mathbf{r})$ において、原子像の実像と共役像の絶対値は等しいが位相 ϕ は通常異なっている。Bartonはこの点に着目し、多数の波長で再生した原子像を重ね合わせることで共役像を除去できることを提案した。¹⁶⁾ Bartonのアルゴリズムは、式(4)を若干改良したもので、以下のように記述できる。

$$U(\mathbf{r}) = e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \iint e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \chi(\mathbf{k}) d\sigma \quad (5)$$

この式を用いて再生すると、実像は常に同じ位相($\phi=0$)で再生されるのに対して、共役像はX線の波長によって位相が変化する。このため、異なる波長で記録した、いくつかの原子像を足し合わせることで、実像の強度は増し、

図3 CuI (110)面の原子像。(Atomic images of (110) plane reconstructed from the holograms in Fig. 2.) (a) および (b) はそれぞれ図2a, bのホログラムより再生した。

図4 多重エネルギーホログラフィー法により再生されたCuI (110)面の原子像。(Atomic images of (110) plane reconstructed by multiple energy X-ray method.) (a) : 3エネルギー, (b) : 5エネルギー。

共役像は消失していく。再び、109個のCuI クラスターを用い、26.8、27.3、27.8、28.3、28.8 keV のホログラムパターンを計算し、式(5)を用いて原子像を再生した。図5aは26.8、27.8、28.8 keV の3つの再生像を足し合わせたものである。図5bは計算した5つすべての再生像を足し合わせたものである。図4aでは、共役像が若干残っているが、図4bでは、ほぼ完全に消去されることがわかる。

4.2 2エネルギー法

多重エネルギー法は共役像を抑えられる良い原子像再生アルゴリズムであるが、鮮明な原子像を得るためには、いくつものホログラムパターンを測定する必要がある。このため、データ取得に長い測定時間が必要となる。そこで、理研の西野氏により2エネルギー法が提案された。¹⁷⁾これは、数百eV程度離れた比較的近い2つのエネルギーのホログラムを用い、共役像を除去する手法である。原子像再生アルゴリズムに、

$$U(\mathbf{r}) = e^{ikr} \iint e^{-ikr} \chi(\mathbf{k}) d\sigma \quad (6)$$

と記述される式を用いるが、これは式(5)の e^{ikr} と e^{-ikr} を入れ替えたものである。式(6)を用いると、共役像の位相が揃うように再生される。このため、両エネルギーから得られた再生像の差を取ることで、共役像のみを除去し、実像のみを残すことができる。ここでは、27.3および27.8 keV のホログラムパターンに式(6)を適用し、得られた再生像の差分を計算した。結果を図5に示すが、共役像は完全に除去されていることがわかる。また、原点付近に見えていたアーティファクトも除去されている。この方法は再生像の差分をとるために、より高精度なホログラムパターンを測定する必要がある。2エネルギー法の利点は、ビームタイムなどの制限で、多くのホログラムパターンが測定できない場合に有効でもあろうが、入射X線の波長が特性X線に制限されるラボラトリーでの実験で威力を発揮すると考えられる。

図5 2エネルギーホログラフィー法により再生されたCuI (110)面の原子像。(Atomic images of (110) plane reconstructed by two energy X-ray method.)

4.3 複素ホログラフィー

ホログラフィー法は、強度と位相の情報を同時に記録することができる撮像法であることを述べてきたが、実際は、位相に関しては正確に記録できている訳ではない。図1のモデルを用いて説明すれば、行路差AB-ACに関する情報が、 $e^{i2\pi d/\cos\theta-1}/\lambda$ の値そのものとして得られるとよいが、実際には、この実数部しか計測できない。このように、位相に関する一部の情報が欠落していることが、双画像問題の本質となっている。理想的にホログラムを記録するには、強度と位相を完全に記録できる複素ホログラフィー法の発想が重要となる。

X線の吸収端近傍での共鳴散乱やメスバウアー遷移による核共鳴散乱現象を用いると、わずかにエネルギーを変化させるだけで、散乱後の光子の位相を変化させることができる。このために、共鳴散乱の起こるエネルギー域で記録した2,3のホログラムパターンから、以下の式で表現できる複素ホログラムを構築することができる。

$$\chi(\mathbf{k}) = -2r_c \sum_j \left\{ \frac{f(\theta_{r_j}^k)}{r_j} e^{i(-\mathbf{k}r_j - kr_j)} \right\} \quad (7)$$

ここでの $f(\theta_{r_j}^k)$ は、X線散乱および核共鳴散乱による原子散乱因子である。実際、Koreckiらは、核共鳴散乱現象を利用した γ 線ホログラフィー¹⁸⁾を用いて、複素ホログラムの構築に成功している。¹⁹⁾ヨウ素のメスバウアー核には、¹²⁹Iおよび¹²⁷Iがある。¹²⁹Iは27.8 keVにおいてメスバウアー遷移をもつために、この複素 γ 線ホログラフィーが原理的に記録できるはずである。したがって、これまでと同様にCuIクラスターを用いて、ホログラムパターンを計算できる。図6aおよび図6bに計算されたホログラムパターンの実数部と虚数部をそれぞれ示す。この複素ホログラム $\chi(\mathbf{k})$ に対し、式(4)を用いて再生を行ったものを図7に示す。これも、上記2つの方法と同様に、かなり低いレベルに共役像を抑えられることがわかる。また、再生像には、核共鳴散乱を起こすIの原子像しか再生されない。このため、複素ホログラフィー法は、元素選択的な原子像

図6 複素ホログラム。(Complex hologram.) (a): 実数部, (b): 虚数部. γ 線ホログラフィーによる計算を基にしている。

図7 複素ホログラフィー法により再生されたCuI (110)面の原子像。(Atomic images of (110) plane reconstructed by complex holography method.)

再生手法ともなりえる。また、X線共鳴散乱を用いても、同様に複素ホログラムを構築することが理論的には可能である。²⁰⁾

5. π XAFS

基本的に蛍光X線ホログラフィー法に用いる試料は、特定元素周辺の環境構造の方位が一様に揃っている必要がある。このため、これまでの測定対象は、単結晶やエピタキシャル膜などであり、アモルファスや粉末状の試料はその対象外であった。しかしながら、これまで説明してきたホログラフィー的な手法で、アモルファスや粉末試料の構造情報が取得できないかという点と必ずしもそうではない。信号が極端に弱いことに目をつむれば、拡張X線吸収微細構造(Extended X-Ray Absorption Fine Structure; EXAFS)法やX線異常散乱(Anomalous X-Ray Scattering; AXS)法などと同様に、特定元素周辺の動径分布関数(Radial Distribution Function; RDF)を得ることができる。²¹⁾ここでは、CuIの粉末状試料を仮定して、入射X線のエネルギーを変えたときの蛍光X線強度の変化を計算した。

結晶の方位が揃っている場合のホログラムパターンは基本的に式(3)で表現されるが、方位が揃っていない場合には、いろいろな方向をもったホログラムパターンの重ね合わせとなる。したがって、粉末試料の場合には、蛍光X線強度は等方的になり、いわゆるホログラムパターンは測定できない。この場合、式(3)を拡張し、以下のような蛍光X線強度の式を導出できる。

$$I(k) \equiv \iint_{\Omega} [1 - 2r_e \operatorname{Re} \sum_j \{ \frac{f(\theta_{kj}^k)}{r_j} e^{i(-\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j - k r_j)} \}] d\sigma_k \quad (8)$$

ここで、 $d\sigma_k = k^2 \cos\theta d\theta d\phi$ であり、 θ, ϕ は局座標における極角と回転角である。CuIのクラスターモデルを用いて、強度のエネルギー変化を計算すると、図8に示す微細構造

図8 CuIクラスターより計算される π XAFS。(πXAFS calculated from CuI cluster.)

図9 π XAFSにより得られる動径分布関数。(Radial distribution function obtained from π XAFS.)

が現れる。これは、EXAFSの電子干渉の原理によるものとは異なり、光子干渉により生じる振動である。このため、この微細構造をPhoton Interference X-Ray Absorption Fine Structure (π XAFS)と呼んでいる。また、 π XAFSによる振幅は非常に小さく、今回の計算ではバックグラウンドの 10^{-5} のオーダーである。EXAFSの振幅が 10^{-3} 程度であることを考えると、 π XAFSははるかに目立たない存在である。しかしながら、EXAFSは吸収端から離れていくと振幅の減衰が大きく、1 keV以上離れると π XAFSのむしろ振動の方が大きくなる。このため、EXAFSの信号と重ならない領域ならば、広いエネルギー範囲で観測できる。

この π XAFSは、EXAFSと同様に、フーリエ変換することによって、図9に示すように、RDFを求めることができる。この、RDFには半径約10 Åまでの近接原子のシェルの観測されている。XAFSが、せいぜい5~6 Åまでの構造しか観測できないことを考えると、近距離秩序だけではなく中距離秩序までも観測できる手法と呼べる。また、散乱による位相シフトや多重散乱の影響もないため、得られたRDFは、散乱による位相シフトの影響がなく正確な原子位置を示すのも利点である。

6. 関連の手法

6.1 γ 線ホログラフィー

すでに、4章3節で簡単に触れているが、 γ 線ホログラフィーはメスバウアー遷移による核共鳴散乱を利用した手法であり、Koreckiらが、最初に証明実験を行った。核共鳴散乱の断面積は通常のX線散乱に比べて2桁程度散乱断面積が大きいので、測定されるホログラムパターンはX線のものよりずっとコントラストが大きいという特徴がある。ただし、メスバウアー共鳴を用いると波長が本質的に固定されるため、多重エネルギー法や2エネルギー法などの原子像再生技術は使用できない。しかしながら、4章3節で述べたように、原子核で散乱された γ 線は、共鳴中心からのずれに伴って変化する位相シフトを受ける。狭いメスバウアー共鳴ピークの両側に同じだけずれた γ 線を用い、2つのホログラムの線形結合によって、ホログラムの実部と虚部を分離することができる。¹⁸⁾ このため、複素ホログラムが記録できる。基本的には、インバースホログラフィーの原理によりホログラムパターンを記録することになり、メスバウアー遷移を起こす核種のまわりか、X線吸収端が γ 線のエネルギーより低く蛍光を発する元素の周辺の原子像を可視化できる。再生像には、核共鳴散乱を起こす核種しか表示されない。

また、メスバウアー遷移は内部磁場に非常に敏感であるため、結晶の磁性構造の解明に有望視されている。例えばスピネル構造をもつマグネタイトを例に挙げると、2価と3価のFeイオンに分離している。この Fe^{2+} と Fe^{3+} のイオンは、それぞれ異なるメスバウアースペクトルを示すために、 γ 線のエネルギーを変えることにより、 Fe^{2+} および Fe^{3+} の共鳴散乱によるホログラムを独立に記録できる。また、複素ホログラフィーの技術も応用できるために、双画像間

図10 マグネタイト中の異なるFeサイトを中心とした原子像。(Atomic images around Fe at different sites in magnetite.) γ 線ホログラフィーによる計算を基に再生している。(文献22)より)

題に悩まされることもない。Koreckiらは、この価数選択性ホログラフィーの実行可能性をシミュレーションによって評価した。²²⁾ 図10は、そのシミュレーションによって得られたマグネタイト中の Fe^{2+} および Fe^{3+} サイトのまわりの環境構造である。一方で、 γ 線ホログラフィーはメスバウアー遷移を起こす元素(核種)が限られている点や、その γ 線の波長がホログラムを記録するには適さない場合が多いことなどから、X線ホログラフィーに比べると、利用できる材料は限られてくる。

6.2 中性子線ホログラフィー

光電子やX線、 γ 線以外の波源を利用したホログラフィー技術として、中性子線を利用したものも近年、出現した。²³⁾ 中性子ホログラフィーの場合、X線ホログラフィーの蛍光X線の代わりに、核による非干渉性散乱か中性子捕獲により放出される γ 線を検出することにより測定できる。非干渉性散乱を利用する場合には、ノーマルおよびインバース法の両者の測定が可能である。特に、水素原子核Hの非干渉性散乱断面積は大きな値(79.91 barn)をとるために、水素が含まれる化合物の場合には、水素のまわりの環境構造を可視化することができる。通常のX線・ γ 線ホログラフィーでは、水素原子を中心としたホログラムパターンを測定することは不可能であるため、この点が中性子ホログラフィーの大きな利点となっている。また、近年、水素吸蔵材料の開発が盛んに行われ、そのサイト決定に強い要望があることを考えると、中性子ホログラフィーのニーズはあると考えられる。

一方、 γ 線を測定する場合にはインバース法のみで測定可能となる。例えば、 ^{113}Cd は中性子を吸収して核反応を起こし、 ^{114}Cd に変換し、そのときに0.576 MeVの γ 線を放出する。この現象を利用して、CserらはPb中のCd不純物のホログラムパターンを測定した。図11は、再生されたCdのまわりの原子像である。²⁴⁾ 中性子の散乱はX線と電子と

図11 中性子線ホログラフィーにより再生されたPb中のCdの周りの三次元原子像。(3D atomic image around Cd in Pb reconstructed from neutron hologram.) (文献24)より)

異なり, 散乱角が大きくなることにより, その強度が減衰することがない。このために, より広い波数空間でホログラム信号を記録できると考えられる。また, 中性子は磁気能率をもっているために, 磁性体などで物質中に磁性を担う電子があると, それと作用して散乱される。このため, 偏光中性子ビームを用いることにより, 磁性材料の局所磁気構造を探索するのに有望視されている。

7. まとめ

最近の原子分解能ホログラフィー技術やそれより派生した構造解析法の原理や特徴について述べた。これらホログラフィー技術の共通した問題点は, 信号の微弱さと双画像問題である。最近では, 線源や検出器などの技術の発達で, 微弱なホログラム信号も精度よく測定することができるようになった。一方, 双画像問題の解決は, 軽元素の可視化や原子位置決定精度の向上に直結するので重要である。そのため, 本稿では, その解決法の紹介を行った。現在, 多重エネルギー法, 2エネルギー法, 複素ホログラフィー法などの方法があり, シミュレーションによる結果を比較し, 各手法の特徴について記述した。各手法は, それぞれ一長一短があり, 測定条件や構造解析時の目的に応じて使い分けるのがよいと思われる。

また, X線ホログラフィーだけではなく, 関連の手法である π XAFSや γ 線ホログラフィーや中性子線ホログラフィーについても述べた。 π XAFSはいわゆる原子像を可視化できる技術ではないが, 新しいX線吸収分光法として興味深い。一方, γ 線ホログラフィーはサイト選択性があること, 中性子線ホログラフィーは, ほかのプローブでは困難な水素原子まわりの局所構造を可視化できるといった利点を有している。X線ホログラフィーは広い元素域にわたって中心原子を選択できたり, 周辺原子の像を可視化できるのが特徴である。また, 共鳴散乱を用いれば, γ 線ホログラフィーと同様, 複素ホログラムも構築できる。これらの原子分解能ホログラフィー技術のそれぞれ特徴を活かした今後の応用研究が期待される。

謝 辞

本稿で紹介した研究の一部は, NEDO, 科学研究補助金「特定領域研究(B)」(課題番号: 12555170) および「若手研究」(課題番号: 12555170) と科学技術振興調整費から研究費の補助を受けて実施されたものである。また, 本稿で紹介した原子像再生技術の1つである2エネルギー法と π XAFSに関しては, 理化学研究所播磨研究所の西野吉則氏が考案, 実験的証明を行ったものであり, 本稿の内容にも目をとおしていただいた。

文 献

- 1) D. Gabor: *Nature* **161**, 777 (1948).

- 2) W. L. Bragg: *Nature* **143**, 678 (1939).
- 3) A. Szöke: AIP Conf. Proc. 147, New York, (1986), p.361 (AIP, New York, 1986).
- 4) G. R. Harp, D. K. Saldin and B. P. Tonner: *Phys. Rev.* **B42**, 9199 (1990); *Phys. Rev. Lett.* **65**, 1012 (1990).
- 5) M. Tegze and G. Faigel: *Europhys. Lett.* **16**, 41 (1991).
- 6) P. M. Len, S. Thevuthasan, C. S. Fadley, A. P. Kaduwela and M. A. Van Hove: *Phys. Rev.* **B50**, 11275 (1994).
- 7) M. Tegze and G. Faigel: *Nature* **380**, 49 (1996).
- 8) S. Kishimoto, N. Ishizawa and T. P. Vaalsta: *Rev. Sci. Instrum.* **69**, 384 (1998).
- 9) M. Tegze, G. Faigel, S. Marchesini, M. Belakhovsky, O. Ulrich: *Nature* **407**, 38 (2000).
- 10) K. Hayashi, M. Matsui, Y. Awakura, T. Kaneyoshi, H. Tanida and M. Ishii, *Phys. Rev.* **B63**, R41201 (2001).
- 11) 林 好一, 高橋幸生, 松原英一郎: 応用物理第72巻第7号865 (2003).
- 12) Y. Takahashi, K. Hayashi, E. Matsubara, T. Shima, K. Takanashi, T. Mori and M. Tanaka: *Scripta Mater.* **48**, 975 (2003).
- 13) T. Gog, P. M. Len, G. Materik, D. Bahr, C. S. Fadley and C. Sanchez-Hanke: *Phys. Rev. Lett.* **76**, 3132 (1996).
- 14) P. M. Len, T. Gog, C. S. Fadley, and G. Materik: *Phys. Rev.* **B55**, R3323 (1997).
- 15) S. S. Fanchenko, D. V. Novikov, A. Schley, G. Materlik: *Phys. Rev.* **B66**, R060104 (2002).
- 16) J. J. Barton: *Phys. Rev. Lett.* **67**, 3106 (1991).
- 17) Y. Nishino, T. Ishikawa, K. Hayashi, Y. Takahashi and E. Matsubara: *Phys. Rev.* **B66**, 092105 (2002).
- 18) P. Korecki, J. Korecki and T. Slezak: *Phys. Rev. Lett.* **79**, 3518 (1997).
- 19) P. Korecki, G. Materlik and J. Korecki: *Phys. Rev. Lett.* **86**, 1534 (2001).
- 20) Y. Takahashi, K. Hayashi and E. Matsubara: *Phys. Rev.* **B68**, 052103 (2003).
- 21) Y. Nishino, L. Tröger, P. Korecki and G. Materlik: *Phys. Rev.* **B64**, 201101 (2001).
- 22) P. Korecki, M. Szymoński: *Surface Science* **507-510**, 422 (2002).
- 23) B. Sur, R. B. Rogge, R. P. Hammond, V. N. P. Anghel and J. Katsaras: *Nature* **414**, 525 (2001).
- 24) L. Cser, Gy. Török, G. Krexner, I. Sharkov and B. Faragó: *Physical Review Letters* **89**, 175504 (2002).

プロフィール

林 好一 Kouichi HAYASHI
東北大学金属材料研究所
Institute for Materials Research, Tohoku University
〒980-8577 宮城県仙台市青葉区片平2-1-1
2-1-1, Katahira, Aoba-ku, Sendai, Miyagi 980-8577, Japan
TEL. 022-215-2078, FAX. 022-215-2076
e-mail: khayashi@imr.tohoku.ac.jp
最終学歴: 博士 (工) 京都大学大学院 96 年
専門分野: X線構造解析, 有機薄膜

松原英一郎 Eiichiro MATSUBARA
東北大学金属材料研究所
Institute for Materials Research, Tohoku University
〒980-8577 宮城県仙台市青葉区片平2-1-1
2-1-1, Katahira, Aoba-ku, Sendai, Miyagi 980-8577, Japan
TEL. 022-215-2075, FAX. 022-215-2076
e-mail: matubara@imr.tohoku.ac.jp
最終学歴: Ph. D ノースウエスタン大学 84 年
専門分野: X線構造解析, 過冷却金属, 光触媒