

解説

電総研に於ける偏光可変 アンジュレータの 利用研究の現状

小貫 英雄, 八木 一寿, 粟津 浩一,
山田 亨, 由利 正忠

電子技術総合研究所

井上 佳久

大阪大学 工学部

石坂 昭三

富山国際大学

Status Report on Recent Researches with Polarizing Undulator in the Electrotechnical Laboratory

Hideo ONUKI, Kazutoshi YAGI, Koichi AWAZU,

Toru YAMADA and Masatada Yuri

Electrotechnical Laboratory

Yoshihisa INOUE

Faculty of Engineering, Osaka University

Shozo ISHIZAKA

Toyama University of International Studies

A new type of undulator proposed and developed in the Electrotechnical Laboratory which produces polarized radiation of any ellipticity is installed in the electron storage ring TERAS and NIJI-II. Circularly polarized synchrotron radiation emitted from these polarizing undulators is going to be used in various research fields in our laboratory. We report the radiation properties of the polarizing undulator, the magnetic circular dichroism study for magnetic materials, the absolute asymmetric synthesis study, the development of polarizing microscope for circular differential imaging, and the photo-induced process on silica glass.

1. はじめに

高輝度、準単色で波長可変のシンクロトロン放射 (SR) を発生するアンジュレータの開発は、現在主に各種の偏光を自在に発生できるアンジュレータを中心に世界各国で精力的に進められている¹⁾。電総研では、1984年小貫によって提案された直交遅延磁場型偏光可変アンジュレータ²⁻⁴⁾を実際に具体化し、1987年4月世界で初めて各種の偏光の発生に成功している⁵⁻⁷⁾。その後、偏光アンジュレータの開発は日本に於いては、高エネルギー物理学研究所^{8,9)} (この光源は、基本的に上述の直交遅延磁場型偏光可変アンジュレータ²⁻⁴⁾にもとづいている)、日本原子力研究所¹⁰⁾、国外に於いては、フランスの Super ACO¹¹⁾、ドイツの BESSY、アメリカの SSRL 等で進められ、発生に成功している。これらの偏光アンジュレータの中で、電総研のアンジュレータは次のような特長もっている。(1) 偏光度が100%に近い円偏光、及び直線偏光を発生できる。このことは円偏光放射の場合高調波の発生が極めて小さいということも意味している。(2) 偏光の切り替えが容易である。例えば、円偏光を右回りから左回りに交互に3Hz以上の周期で現在行なえる。したがって、偏

光変調分光が交流的にできる。(3) 対向する磁石列間のギャップ g と磁石列が作る磁場の周期長 λ_u との比 g/λ_u が同じ条件では、電総研のアンジュレータが一番強い磁場強度が得られる¹⁰⁾。最小のギャップで円偏光配置の場合、TERASに設置されたアンジュレータで、 $g/\lambda_u = 5.8\text{cm}/8.0\text{cm} = 0.72$ となり1.5kGの磁場強度が、NIJI-IIに設置されたものは $g/\lambda_u = 6.4\text{cm}/8.6\text{cm} = 0.74$ となり1.35kGの磁場強度が得られている(表1)。(4) 磁場強度が一番強いにもかかわらず、電子ビームのエネルギー一定でギャップ g を変えることにより、アンジュレータ光の波長を2倍変えることができる。(5) 電子ビームが通るアンジュレータ内の真空角ダクトは、ダクト断面の対角線が水平になるように置かれているので、最小ギャップの約1.4倍の水平方向の空間が得られている(TERASで7.1cm, NIJI-IIで8.1cm)。したがって、リニアックから電子蓄積リングへの電子ビームの入射作業に、とくに支障をきたすことはない。

これらの特長のうち、円偏光を利用する場合、(1)、(2)の特長は必要不可欠と思われる。以下では、TERASに設置されている4周期のプロトタイプ偏光アンジュレータと、NIJI-IIに設置され

Table 1 Parameters of the undulator

Overall length	1311.5mm
Block size of magnet	21.5 × 21.5 × 63.0mm ³
Magnet period(λ_u)	86mm
Number of periods	15
Magnetic material	NEOMAX-35H(Nd-Fe-B alloy)
Undulator gap	64~204mm
Peak magnetic fields	
HF configuration	1.35~0.35 kG
PF configuration	1.91~0.50 kG
K parameters	
HF configuration	1.08~0.28
PF configuration	1.53~0.4

(HF: Helical Field, PF: Plane Field)

ている15周期の偏光アンジュレータを用いた研究のうち、2. アンジュレータの性能評価の研究、3. 磁気化合物を中心とした磁気円二色性スペクトルの研究、4. 絶対不斉合成の研究、5. 円偏光顕微鏡の開発、6. シリカガラスの光誘起プロセスの研究等物理学、化学、生物学、光工学の各分野で利用されている現状を紹介する。アンジュレータに関する一般的な解説は他の文献にゆずりたい^{1, 12, 13)}。

2. アンジュレータの性能評価

2.1 TERAS に設置されている偏光可変アンジュレータからの放射特性

電総研電子蓄積リング TERAS の直線部分には全長380mm、周期数4の直交遅延磁場型偏光可変アンジュレータが挿入されている。このアンジュレータは二組の磁石列を直交させ、お互いの位相を $\pi/2$ ずらすことにより、電子ビーム軸に沿って回転する螺旋磁場を発生させる事が出来る(図1)。このような場合は電子が螺旋運動するため円偏光放射が得られる。また、磁石列間の位相差を調整することにより、右回り螺旋磁場、直線振動磁場、左回り螺旋磁場を自在に作ることが出来、アンジュレータ放射の偏光を右回り円偏光、直線偏光、左回り円偏光と変調することが可能である⁴⁻⁶⁾。このようなアンジュレータ放射の高度利用をはかるため、TERASに挿入された偏光可変アンジュレータからの放射の特性評価として偏光度の測定と分光放射強度の絶対測定を行った^{7, 14)}。

電子蓄積エネルギーを230MeVとするとアンジュレータ放射の基本波は可視領域で得られる。偏

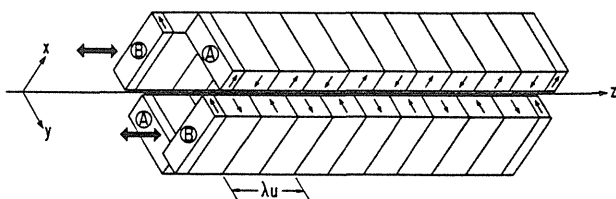


Fig.1 Schematic diagram of the cross-retarded type undulator.

光度の測定は干渉フィルター、1/4波長板、偏光板の組み合わせで行った。図2は磁石列間の位相差を変化させたときの基本波のピーク波長での偏光の振動形を示す。図は光が進行していく方向に向かって見たもので、進行方向に向かって時計回りを右回り、反時計回りを左回りとした。このように光源で偏光を自在に変えることができる。

波長範囲350~700nmで分光放射照度標準であるハロゲン電球との比較により、アンジュレータ放射の分光放射強度の絶対測定を行った。図3に電子エネルギー230MeV、アンジュレータパラメーター $K=1.0$ 、磁石列間の位相差 $\pi/2$ (左回り円偏光配置)でアンジュレータ軸上で測定した絶対分光強度を示す。図中で黒丸は測定点、点線

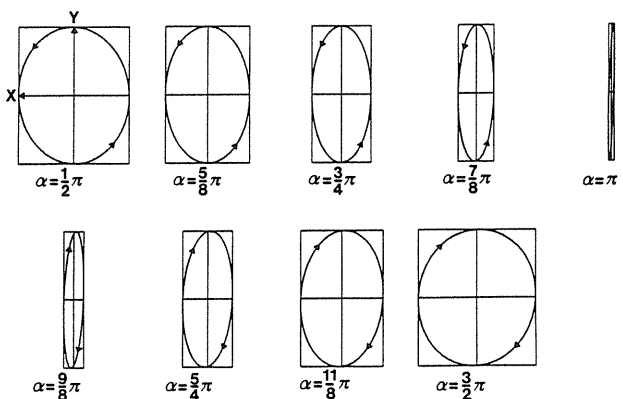


Fig.2 Phase dependence of polarization ellipses.

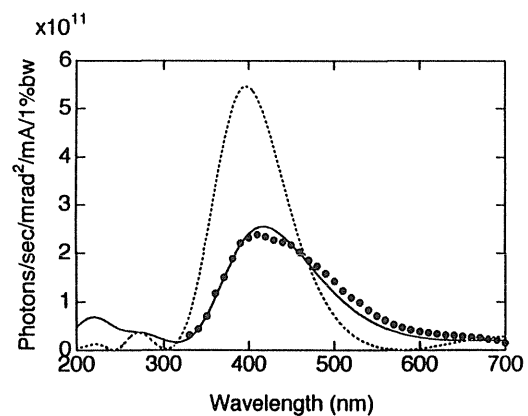


Fig.3 Spectral intensity of the undulator radiation with $E=230$ MeV, $K=1.0$. The dashed and solid curves are the spectra calculated for a zero-emittance electron beam and for actual electron beam, respectively.

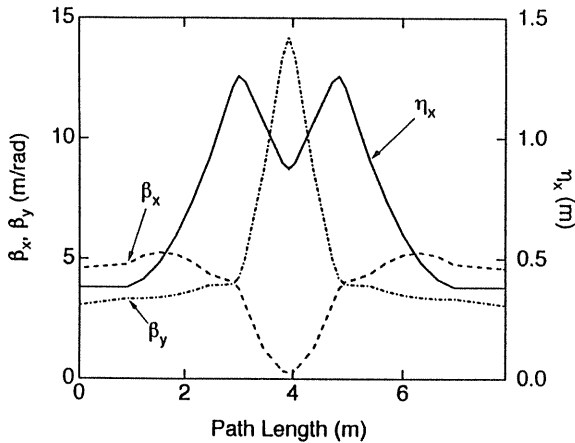


Fig.4 Betatron and dispersion functions of the TERAS storage ring.

は電子ビームのサイズが無限小で角度発散がゼロであると仮定して、測定磁場分布をもとに計算した放射強度である。また、実線はビームサイズと発散を考慮に入れて計算した結果である。アンジュレータ放射の特性は蓄積リング内の電子ビームの質に著しく依存していた。したがってアンジュレータ放射の特性を理解するためには、電子ビームの評価が不可欠である。

実際の電子ビームは有限のビームサイズと角度発散をもつ。この二つの量は独立ではなく、ビームエミッタンスとエネルギー分散およびベータ関数、エネルギー分散関数によって決定されるものである。図4のTERASの線形ラティスについて、230MeVで実測したベータトロン振動数を使い、計算コードMAGICで計算されたベータ関数とエネルギー分散関数を示す。また、蓄積リングの複数の場所で、放射光を結像させ、電子ビームの断面の像をCCDカメラにより直接観測することによりビームサイズを測定した。

以上の結果を用いて、実際のビームエミッタンスを見積もると $\varepsilon_x = 2.5 \times 10^{-7} \text{m} \cdot \text{rad}$, $\varepsilon_y = 2.3 \times 10^{-8} \text{m} \cdot \text{rad}$, エネルギー分散を見積もると $\sigma_E/E = 1.4 \times 10^{-3}$ である。図5にこれらの値を用いて計算された電子ビームサイズ (σ_x , σ_y) を示す。

図6はアンジュレータの入り口における電子

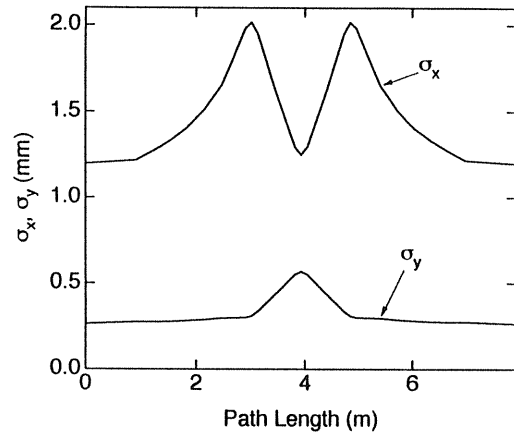


Fig.5 Beam size along the beam axis.

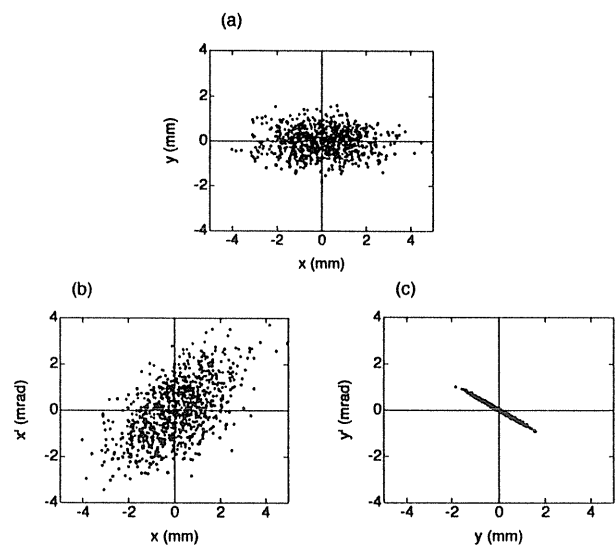


Fig.6 Realistic modelling of electron beam at the entrance of the undulator. (a) Real space diagram. (b) and (c) Phase space diagrams.

ビームをガウス分布を仮定してモデル化したものである。図2の実線で示した放射強度の計算結果は、以上のような電子ビームのシミュレーションを行い、モンテカルロ法により計算したものであり、絶対測定の結果とよく一致している。

2.2 NIJI-II に設置されている 15 周期偏光可変アンジュレータの性能評価

周期数15, 全長1311.5mmの直交遅延磁場型偏光可変アンジュレータが電子蓄積リングNIJI-IIに設置されている。主パラメータを表1に示す。各永久磁石列の配置はTERASに設置されたアンジ

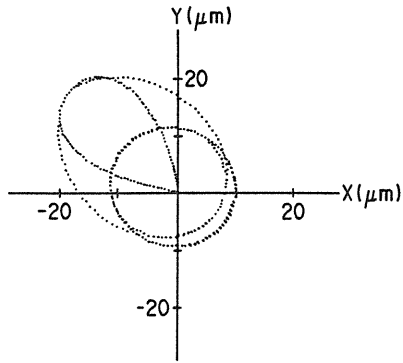


Fig.7 Calculated trajectory of 600 MeV electron orbit projected on the x-y plane in the case of helical field (HF) configuration.

ュレータと同じであり、各磁石列間の位相 α を変えることにより、右回り螺旋磁場 ($\alpha = \pi/2$)、左回り螺旋磁場 ($\alpha = 3\pi/2$)、鉛直面内で振動する直線振動磁場 ($\alpha = \pi$) を切り換えることができる。

図7に円偏光配置での600MeVの電子のX-Y面に投影した電子軌道を示す。磁場の補正のために、アンジュレータの各磁石列の両端には、7つの永久磁石のギャップの調整を各々独立に行うことができるようになってきている。したがって、アンジュレータの軸及び放射光の方向は、対向する磁石列間のギャップ(すなわちKパラメータ)と電子エネルギーによらず一致し、アンジュレータの中心を通ることができる。

図8はアンジュレータ光の光強度スペクトルを示す。太線は測定したスペクトルであり、光強度は任意スケールである。実測の磁場分布を用いて計算された光強度スペクトル、円偏光度をそれぞれ点線と細線で示した。計算では主ピークの他に4.65, 4.25, 3.90, 3.55eVにピークが見られるが、それぞれ対応した構造が測定スペクトルに見られる。測定スペクトルは低エネルギー側へ裾を引いている。これは主に電子ビームの広がり、発散、エネルギーの広がりおよび磁場分布によるものと考えられる。

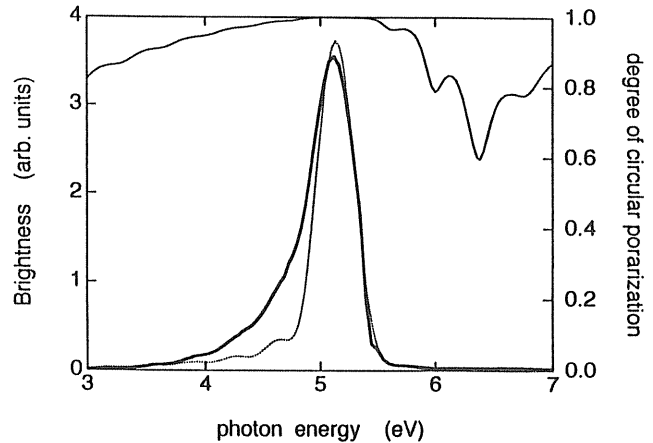


Fig.8 Spectra of the first harmonic radiation from the cross-retarded type undulator having the specifications of Table 1 with $E=250$ MeV, $K=0.57$ and $\alpha = \pi/2$. The dotted and fine lines are the brightness and the degree of circular polarization of the radiation calculated for a zero emittance electron beam, respectively.

3. 磁気円二色性(MCD)の研究

近年、基礎科学の分野において真空紫外からX線領域で円偏光したシンクロトロン放射の利用が注目を集めている。これまでに可視から紫外領域においては、円偏光は光学活性な化合物の構造(分子の立体構造、配位など)の決定や磁気光学効果による磁性体の電子構造の研究に利用されてきた。また、可視領域では、偏光解析は物質の光学定数を最も高い精度で決定する方法として古くから確立されたものとなっている。

最近、真空紫外からX線領域のシンクロトロン放射を用いた内殻光吸収の偏光依存性を調べることにより、物質の電子状態に関する知見を得ようとする試みが理論、実験の両面からなされている。

電子蓄積リングの偏向電磁石から発生する放射光は、電子軌道面外では一般的に楕円偏光であり、偏光を変えるために軌道面外利用が試みられてきた。しかし、十分な円偏光度を得るためには強度の激減を覚悟しなければならず、また素早い偏光の切り替えや任意の偏光を得ることが困難であった。そこで、円偏光あるいは偏光可変放射光源装置の開発とその利用研究は、世界中のどの放

射光施設においても重要課題として取り組んでいる。

3.1 偏光アンジュレータによる偏光変調分光

電子技術総合研究所で開発された直交遅延磁場型偏光可変アンジュレータ²⁻⁷⁾は、任意の偏光を自在に発生させることができるため、光の偏光性を利用した実験にきわめて有用である。電総研電子蓄積リング TERAS の直線部分には4周期⁵⁻⁷⁾の、NIJI-II号には15周期⁵⁾の直交遅延磁場型偏光可変アンジュレータが設置されている。TERASに設置されたアンジュレータも、左右円偏光の切り替えが3Hzで交流的に行える。これまで真空紫外からX線領域で偏光を変調する手段がなかったため、偏光変調法による内殻の円二色性(CD)や磁気円二色性(MCD)といった実験は行われていなかった。しかし、最近電総研においてこの偏光可変アンジュレータを使って世界で初めて偏光変調法による真空紫外領域でのMCDスペクトルの測定に成功した。

図9は測定の概略図である。アンジュレータ放

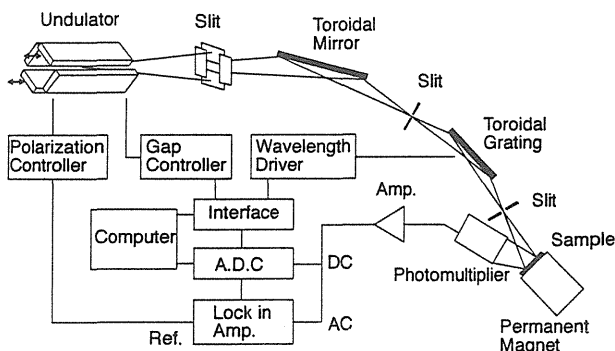


Fig.9 Schematic diagram of the experimental setup. The polarizing undulator with crossed and retarded magnetic fields that was installed in storage ring TERAS at ETL enables us to obtain polarized radiation of any ellipticity and modulate with frequencies up to 3 Hz. The photon energy of the undulator radiation is tuned to the output photon energy of the monochromator by adjusting the undulator gap. The fractional change in reflectivity, $\Delta R / R$, caused by the polarization is measured with a technique of phase sensitive detection.

射は四象限スリットにより偏光性の悪い周辺部⁷⁾を取り除き、トロイダル鏡により分光器のスリット上に集光される。分光器はJobin Yvonの斜入射トロイダル回折格子分光器(LHT30)である。分光器で単色化された放射は試料上に入射し、反射光は光電子増倍管で検出される。試料は永久磁石に直接張り付けることにより、試料面に垂直に約0.4Tの磁場をかけることが出来た。光電子増倍管からの出力はロックイン増幅器に入り、位相敏感検波法によりMCDスペクトルが測定される。

アンジュレータ放射はピーク波長からはずれると偏光度が低下し、強度が激減するため、分光器の波長とアンジュレータ放射のピーク波長が一致しているとき最も効率よく放射を利用することになる。アンジュレータ放射のピーク波長はアンジュレータ磁石列間のギャップと蓄積電子エネルギーに依存するため¹⁶⁾、分光器の波長駆動と同時に分光器とアンジュレータ放射の波長が一致するように、コンピュータ制御によりアンジュレータギャップの調整を行うようにした。

図10は、蓄積電子エネルギー630MeVおよび750MeVの時のアンジュレータ放射ピーク波長のギャップ依存性である。アンジュレータ放射の基

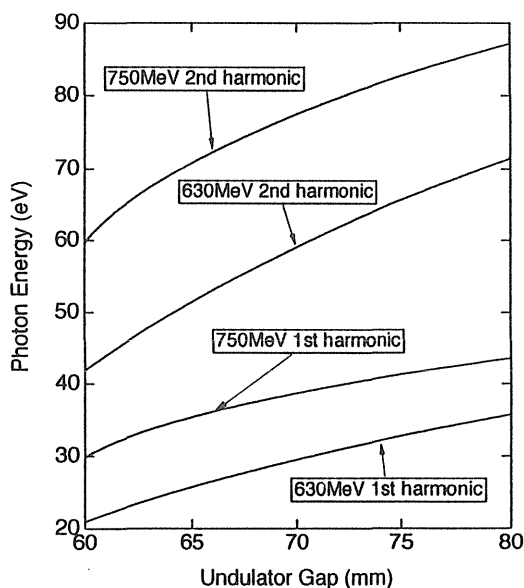


Fig.10 Undulator radiation peaks as a function of magnet gap.

本波を使うと、蓄積電子エネルギー630MeVでは $h\nu = 21\text{eV} \sim 36\text{eV}$, 750MeVでは $h\nu = 30\text{eV} \sim 43\text{eV}$ のエネルギー範囲の光子が利用できる。また、アンジュレータ放射の第2高調波を利用することにより蓄積電子エネルギー630MeVでは $h\nu = 42\text{eV} \sim 72\text{eV}$, 750MeVでは $h\nu = 60\text{eV} \sim 86\text{eV}$ のエネルギー範囲の光子が利用できる。したがって現在のところ、 $h\nu = 21\text{eV} \sim 86\text{eV}$ のエネルギー範囲をカバーしており、例えば遷移金属の3p内殻電子に関する遷移について取り扱える。

3.2 YIGの磁気円二色性¹⁷⁾

図11にこのシステムで測定されたフェリ磁性体イットリウム鉄ガーネット(YIG)の反射のMCDスペクトル $\Delta R/R$ と反射スペクトルを示す。反射スペクトルには3つの構造がみられるが、これらはイットリウムの4p内殻から5sおよび4dへの原子内遷移による構造である。これらの反射構造に対応して、ピーク値で約 5×10^{-3} の大きなMCDシグナルが観測されている。この値は、磁性イオン Fe^{3+} の関係するMCDと同程度の大きさであり、非

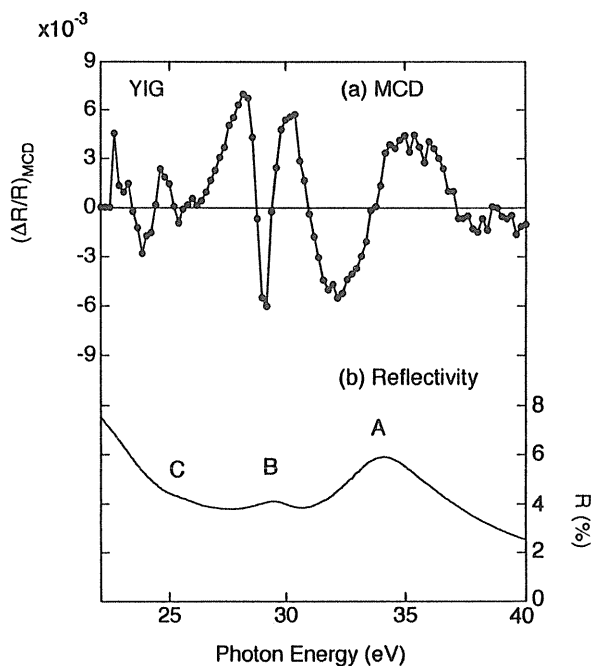


Fig.11 (a) The MCD spectrum of YIG in the region 22–40 eV at room temperature. (b) Corresponding reflectivity spectrum.

磁性イオン Y^{3+} のMCDとしては異常に大きな値である。

そこで物質のマイクロな量との対応を付けやすくするため、MCDスペクトルから誘電率テンソルの非対角成分スペクトルを求めることを試みた¹⁸⁾。図12(a)は磁気光学効果におけるKramers-Kronigの関係を使ってMCDスペクトルより決めた誘電率テンソルの非対角成分スペクトルである。ここでMCDスペクトルだけでは誘電率テンソルの非対角成分スペクトルを決めることができないので、斜入射反射スペクトルより決められた誘電率テンソルの対角成分スペクトル(図12(b))を使用した。

構造A, B共に誘電率テンソルの非対角成分スペクトルの実数部分 ϵ_1' が吸収型, 虚数部分 ϵ_1'' が分散型といった反磁性型磁気光学スペクトルを示している。このようなスペクトル形状を示すのは、励起状態が分裂し、左右円偏光に対する分散の位置が異なる場合である。これより分裂量を見積もると 10^{-3}eV 程度である。 Y^{3+} の基底状態は $^1\text{S}_0$ で非磁性であるからMCDの起源としてZeeman

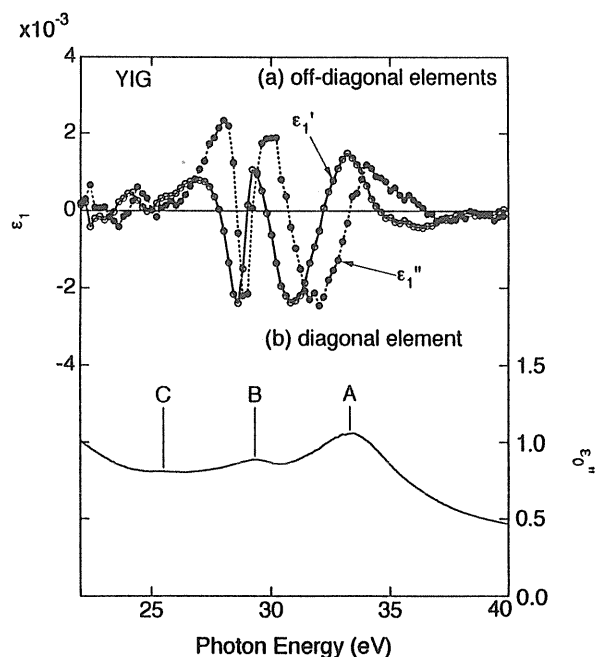


Fig.12 (a) Real part ϵ_1' and imaginary part ϵ_1'' of complex off-diagonal elements ϵ_1 of the dielectric tensor ϵ , (b) Imaginary part ϵ_0'' of diagonal elements ϵ_0 determined by multiangle method.

分裂が考えられるが、0.4Tの時のZeeman分裂量を見積もると 10^{-5} eV程度であり、測定結果は約100倍も大きく出ている。

このような反磁性型磁気光学スペクトルをもたらす単純な電子構造モデルとして、基底状態に軌道縮退がなく、交換相互作用が十分大きく、基底状態のスピンは上向きあるいは下向きのみが占有されているとし、励起状態がスピン軌道作用によって分裂している場合である。

4. 絶対不斉合成の研究

4.1 光学活性物質の必要性

近年、医薬・農薬・天然物・食品・合成高分子・環境問題に関連して、化学・生化学・医学・生理学・農学などの学術分野および化学工業・製薬・食品加工・環境保護などの応用分野で、光学活性物質の必要性がますます高まりつつあり、将来的にも高い需要が見込まれる¹⁹⁾。これに対応するため、不斉修飾された触媒や酵素を用いる熱的およ

び生物的不斉反応によっていくつかの有用光学活性物質が合成され、上述の各分野でも大きな成果を挙げ、必須の合成手段となっている¹⁹⁾。しかしながら、熱反応では合成が困難あるいは多段階を要する物質もあり、現在、不斉合成における方法論のより幅広い展開が求められている。

一方、光化学反応は電子的励起状態を経るため、基底状態を経由する熱反応では合成が困難な不安定な化合物や特異な骨格を持つ化合物を、選択的に高効率かつクリーンに得ることが可能なことから多くの注目を浴びている^{20, 21)}。

4.2 光化学的不斉誘導

最も基本的な光学活性物質である一对の鏡像異性体(エナンチオマー)(図13)は、偏光に対する挙動(旋光性)を除いて他の物理的・化学的性質に差がなく、どちらか一方を選択的に反応させたり、作りだしたり(つまり、不斉誘導)することは一般にかなり難しく、これを達成するには、なんらかの外部の不斉要因を用いてエナンチオマーどうしを区別する必要がある。

光化学反応により電子的励起状態を経由して不斉誘導を行うにはいくつかの方法が考えられるが、用いる不斉源によって分類すると表2のようになる²²⁾。これらの方法論のうち、分類IIからVまではいずれも、不斉源となる光学活性物質と反応基質との分子内(ジアステレオ区別)あるいは

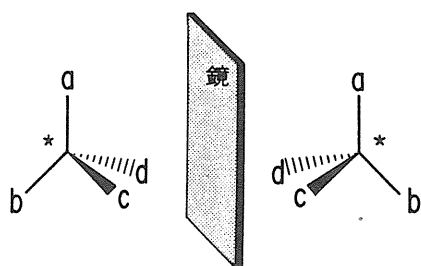


Fig.13 Enantiomers(鏡像異性体)

Table 2 Classification of asymmetric photochemical reactions according to chiral sources employed and their characteristic features

(不斉光化学反応の不斉源による分類とその特徴)

分類	不斉源	不斉認識様式	化学量論比 ^{a)}	励起様式	光学収率
I	円偏光	絶対不斉合成	1 ^{b)}	直接	低
II	分子内置換基	ジアステレオ区別	1	直接/増感	高
III	錯形成物質	エナンチオ区別	< 1	直接	中
IV	増感剤	エナンチオ区別	≪ 1	増感	低
V	溶媒	エナンチオ区別	≫ 1	直接/増感	低

a) 不斉源と反応基質のモル比

b) 光子数/基質分子数

分子間(エナンチオ区別)相互作用を利用したものである。ところが、円偏光を不斉源とする分類Iの不斉誘導法は、物質的な不斉源を全く必要としないことから「絶対不斉合成」と呼ばれ、100年以上も前にLe Belおよびvan't Hoffが光化学を利用する分子不斉創製の可能性を初めて提唱したとき以来^{23, 24)}、極めて挑戦的なテーマとして数多くの研究が行われてきた²⁵⁾。さらに最近、下に述べる生命の起源とも関連している可能性が指摘されるに及んで、ますます関心を集めている領域である。

4.3 生命の起源との関連

人間を初めとする生命体を構成し、その機能を維持するために不可欠である物質の多くは光学活性である。例えば、天然に存在する蛋白質を構成するアミノ酸はほぼすべてL-体であり、糖はすべてD-体であることが知られている。このような地球上の生体物質における光学異性体の極端な偏りの原因を探ることは、原始地球上あるいは宇宙空間における生命の起源および生物進化の問題とも密接に関連して、かなり賑やかな議論が行われている研究分野である²⁶⁾。

さらに最近、地球上に落下した隕石から検出され、同位体分析から宇宙起源であることがはっきりしているアミノ酸(アラニン)ではL-体がD-体より18%も過剰なことが明らかになり、地球上の生命の宇宙起源説が具体性を帯びてきた²⁷⁾。これを説明する有力な仮説の一つとして、超新星の爆発の後に残る中性子星の周りを高速で回る電子から放出される楕円偏光したシンクロトン放射によるエナンチオマー区別光化学反応が一躍脚光を浴びている²⁸⁾。今回の研究は、この仮説の地球上における実証実験としても興味をもたれるものである。

4.4 シンクロトン放射の利用

我々は、非偏光の定常光を用いた真空紫外光化

学反応に関する研究成果を基に²⁴⁾、これまでほとんど手つかずの状態であった真空紫外領域における絶対不斉合成を、直交遅延磁場型偏光可変アンジュレータから発生する高純度円偏光を用いて研究した。

光化学反応とくに絶対不斉合成に用いる光源としてこの新たに開発された直交遅延磁場型アンジュレータを見た場合、次の3点でこれまでの円偏光光源にない特徴を備えている。つまり、1) 真空紫外部から可視部に至る幅広い波長領域で波長可変であり、2) 単色性と円偏光度の高い偏光が発生でき、3) 右・左の円偏光および直線偏光を即座に切り換えて照射できる点である。

しかし、問題となりそうな点は絶対的な光量である。溶液系での化学反応を行う場合、生成物の定量的検出と旋光度の測定にかなりの量の生成物が必要となり、その量を確保するためには高光強度と化学および量子収率の良い反応系が必須条件となる。これまでシンクロトン放射を光源とする溶液系での光化学反応はほとんど報告されておらず、その意味で果たしてこの偏光可変アンジュレータで実用的な量の生成物が確保出来るかどうか、第一の基本的検討課題と言える。

4.5 絶対不斉合成の実証

偏光可変アンジュレータそのものが開発されたばかりであり、国内外いずれにおいてもこれを用いる光化学反応の研究は全く行われていない。そこで、まずプロトタイプの4周期型偏光可変アンジュレータ(TERASに設置)で発生させた円偏光をビームラインの先端に取付けたシリカガラス(石英ガラス)の窓を通して取り出し、光照射実験を行っていたが、最近、より高光強度の15周期型偏光可変アンジュレータ(NIJI-II号に設置)を用いて、以下に述べるような反応系で本格的な円偏光照射実験を行っている。ここでは、その予備的な結果について簡単に紹介する。

まず、反応生成物の光学純度決定が容易なよう

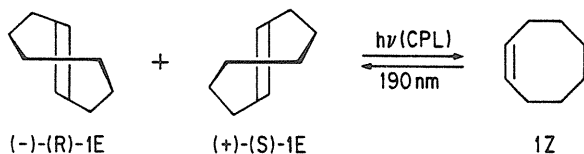


Fig.14 Enantiodifferentiating photoisomerization of (E)-cyclooctene (1E) with circularly polarized light (円偏光による(E)-シクロオクテン(1E)のエナンチオ区別異性化反応)

に、光学的純品の比旋光度が高く、真空紫外部で大きな吸光係数を有し、反応の量子収率および化学収率の高い化合物を、低圧水銀燈の185nmを用いた非偏光の定常光照射実験より各種検討した。その結果、光学的純品の比旋光度が 428° と極めて高く、190nmに吸光係数 $8800\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ のかなり大きな吸収極大を有するうえに、反応の量子収率が0.5で化学収率も95%と高く、本研究の目的にはほぼ理想的なキラルな反応基質として(E)-シクロオクテン(1E)が見つかった。この絶対不斉合成反応は、(E)-シクロオクテンの(-)体および(+)-体の右および左円偏光に対する吸光度の差($\Delta\epsilon$)を利用してエナンチオマーの一方のみを(Z)-シクロオクテン(1Z)に異性化させるものである(図14)。

まず光量であるが、最初はプロトタイプ4周期型アンジュレータからの円偏光を1時間照射することにより10%程度の基質が反応することが分かり、生成物のガスクロマトグラフィーおよび旋光計による分析が充分可能であることが確認された。その後、より高光強度の15周期型アンジュレータを使い、(E)-シクロオクテンのエナンチオ区別光異性化反応系を用いて絶対不斉合成の実験を行った。

生成物の旋光度が直接測定可能なように、0.1Mの比較的高い基質濃度のアルゴン置換した試料溶液を数多く用意し、この反応基質の吸光係数が最も高い190nmにアンジュレータ出力波長を調整し、5分から1時間程度の範囲で照射時間を変えて、右円偏光・左円偏光および直線偏光を順次照

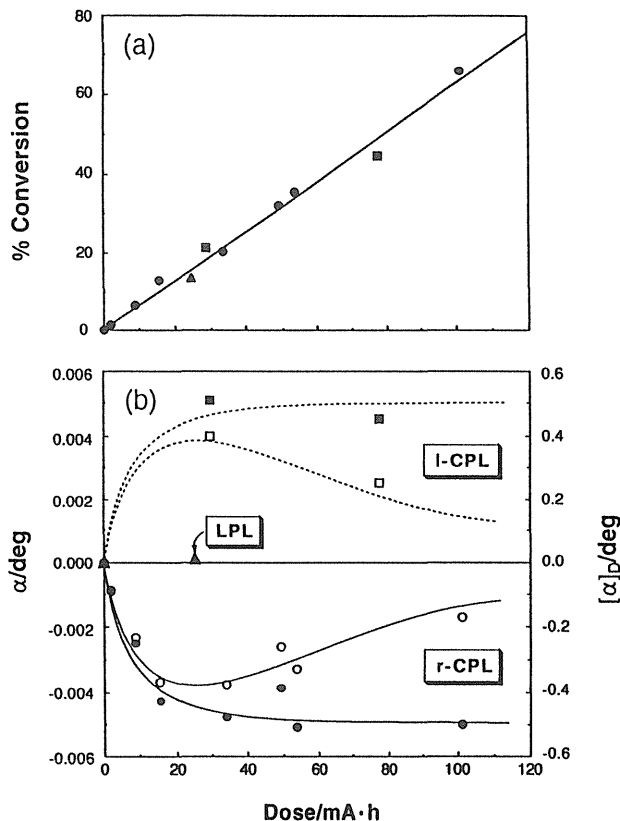


Fig.15 (a) Conversion rates to (Z)-cyclooctene(1Z). (b) Optical activities developed by direct irradiation of (E)-cyclooctene with linearly polarized and left and right handed circularly polarized radiations(\blacktriangle , \blacksquare and \bullet), respectively. \square and \circ are effective optical activities, respectively.

射した。

基質の反応率は、照射光量($\text{mA}\cdot\text{h}$)に比例し、右円偏光・左円偏光および直線偏光のいずれを用いた場合も、実験誤差内で同一直線上に乗ることから、アンジュレータからの放射光の光量は磁石の配列にかかわらず極めて一定しており、この波長ではかなり高い反応率まで逆反応の影響を無視できることが明らかになった(図15a)。

また、反応溶液の旋光度は、直線偏光照射時にはゼロのままであるが、反応初期において右円偏光照射により負側に、左円偏光照射では正側に、照射光量の増大と共に増加した。その後、極大値を経て緩やかな減少に転ずる(図15b)。この結果は右円偏光では(E)-シクロオクテンの(+)-体が、左円偏光では(-)-体が優先的に反応したことを示しており、偏光可変アンジュレータからの

円偏光照射により、絶対不斉合成が可能であることが初めて実証された²⁹⁾。

4.6 今後の展望

偏光可変アンジュレータを用いる真空紫外部の高純度円偏光によるキラルな化合物の光化学反応について検討してきたが、上述のとおり、絶対不斉合成が十分な収率で達成可能であることが初めて実験的に証明され、今後のこの分野の研究を活性化するとともに、現在は限られた用途しか提案されていないシンクロトロン放射の化学的応用への道を拓くと考えられる。

また、生命の起源との関連においても、従来は仮説として提案されていただけであった超新星の爆発の後に残る中性子星の周りを高速で回る電子から放出される楕円偏光したシンクロトロン放射によるエナンチオマー区別光化学反応が可能であることが実証されたことになり、この研究成果の波及効果は極めて大きいと考えられる。今後さらに、アミノ酸などの生体関連物質についても最適波長（多くは真空紫外部と考えられる）の円偏光を用いて同様の実験を行うことにより、より広範な分野への波及効果が期待される。

5. 円偏光顕微鏡の開発

5.1 円偏光と生物

生物研究にとっての円偏光の重要性は生物細胞の構成物質に由来している。例えば大腸菌では、アミノ酸、タンパク質、ヌクレオチド、核酸、炭水化物などが化学組成の約4分の1の割合を占めている（その他のほとんどは水である）。アミノ酸あるいはヌクレオチドの構成要素である糖類は不斉炭素を含むため、化学的には複数の光学異性体が存在し得るが、天然にはこれらの分子はアミノ酸ではL-体、糖類ではD-体というように厳密に片手構造しか存在しない。自然界でこのような立体構造上の対称性の破れがなぜ生じたのか、その起源については素粒子論から化学進化にわたる領域

に興味深いテーマを提供しているが³⁰⁾、一方で生物界において、ある決定的な要因を形作ることになる。つまり、アミノ酸が片手構造のみからなるため、その重合体であるタンパク質が安定ならせん構造を形成するという結果を生む。そしてそれがL-体であればそのらせんは必然的に右巻きなのである。同様にD-デオキシリボースのみをもつヌクレオチドの重合によりDNAは有名な右巻きの2重らせん構造を形成する。このように多くの生体高分子は立体構造の様々な段階で光学活性な構造を形成している。

光学活性測定は直線偏光を入射し、光学活性物質による偏光面の回転角を測る旋光分散測定(ORD)と、左右円偏光を入射し、光学活性物質の吸光度の差を求める円偏光二色性測定(CD)、さらに近年Tinocoらが行っているCIDS(Circular Intensity Differential Scattering)などに分けられる。このうちORDとCDはKramers-Kronig変換で結ばれる等価な情報をもっているが、円偏光を用いるCD測定が実用化された1960年代半ば頃からは生体高分子ではCD測定が盛んに用いられるようである。その理由は、生体高分子のような複数のCotton効果を含む系の場合、ORDでは畳重のために個々のCotton効果の分離が困難なのに対して、CDではその分離が容易なためであろう。1970年代までの段階でヌクレオチド、アミノ酸などの不斉構造、またそれらの重合体である核酸やタンパク質のらせんなどの立体構造に起因する可視・紫外領域のCDスペクトルが網羅的に研究され、近年ではタンパク質の会合体や補欠分子族の寄与についても研究が進んでいる。1985年Tinocoらのグループがらせん構造の散乱体にそのピッチよりも短い波長の円偏光を入射すると、特定の散乱角では左右円偏光の散乱強度が著しく異なることをモデル計算により示した³¹⁾。彼らは左右円偏光の散乱強度の差分という意味でこの測定量をCIDSと名付けている。CIDSが重要な点はCDと同じく円偏光を用いた測定でありながら、吸収

物質が存在しなくてもシグナルが得られることである。しかも、CIDSの極大点は入射光の波長と散乱体のらせんピッチの比率によって決まるので、波長を変えることにより着目したい様々な構造を観察できる。

5.2 なぜ顕微鏡か

上述の種々の測定は、構造が安定した分子の水溶液や分散液試料を前提にして進められてきた。このような中で、筆者らは膜タンパク質が擬似細胞膜中で凝集し、会合体を形成する過程を、分散液試料のCDスペクトルの変化から観測した³²⁾。しかし、液系の吸光度測定という構図にとどまる限り、これらの凝集ドメインが擬似細胞膜のどの部分にどのくらいの大きさで凝集するかという空間的な情報はこの測定からは知ることができない。もしも、一つの細胞を捉えた顕微画像中でCDを示す部位すなわち凝集部位を明示することができれば、得られる知見は飛躍的に増大するだろう。その際CDやCIDSといった生体分子の立体構造に直接起因する測定量を顕微画像化する利点は次のような点にある。まず蛍光標識法や放射性同位体置換法に比べて、標識用蛍光色素を設計・合成したり、放射性同位体置換物質をあえて使用する必要がないことである。さらに重要なのは、おなじ物質種でも特定の立体構造（例えば、ある活性化状態や会合体形成状態に対応する立体構造）をマークできるという点である。

近年、可視・紫外領域の円偏光をつくるポッケルセルやストレス・モジュレータを用いる方法に代わって、高輝度、準単色、波長可変の円偏光光源として偏光可変アンジュレータが出現し、新たな期待が生まれている。一つは波長領域が一気に真空紫外全域へと広がったことである。従来、円偏光を作り出せる波長領域は光学素子の透過率によって限定されており、ストレスモジュレータを用いた場合でも100nm以上の波長領域に限られていた。CD測定においてもデータの蓄積は190nm

以上の紫外・可視領域に集中している。試料の真空中への導入が必要であるとはいえ、より短波長でのCD測定を行うことによって核酸やタンパク質の構造に関するさらに多くの情報が得られるであろう。また従来、円偏光化が可能だった波長領域でも、偏向電磁石の放射光に比べてすら光強度は 10^2 倍以上と飛躍的に増大した。このため、光源が暗い場合には困難だったCIDSのような散乱光測定が行える可能性が生まれた。このような条件からCDやCIDSの画像が考えられる状況に至った。

5.3 円偏光顕微鏡の開発の現状

以上のような状況をふまえ、電総研の小型電子蓄積リングNIJI-II号のアンジュレータビームラインでは円偏光顕微鏡のプロトタイプの開発が進められている。円偏光顕微鏡のプロトタイプを図16に示す。この図からわかるようにプロトタイプは集光光学系で放射光をマイクロビーム化して試料に照射し、試料ステージを走査する一種の走査型顕微鏡の形をとっている。光源として偏光可変アンジュレータを用い、使用波長は紫外・可視領域を設定している。これは当面、CD測定での生体試料のデータ蓄積が十分な領域を設定し、試料に応じた波長選択を容易に行うためである。

円偏光顕微鏡の照射光学系で重要なことは光源の円偏光を損ねないこと、また任意波長の準単色光を入射するため色収差が最小限に抑えられてい

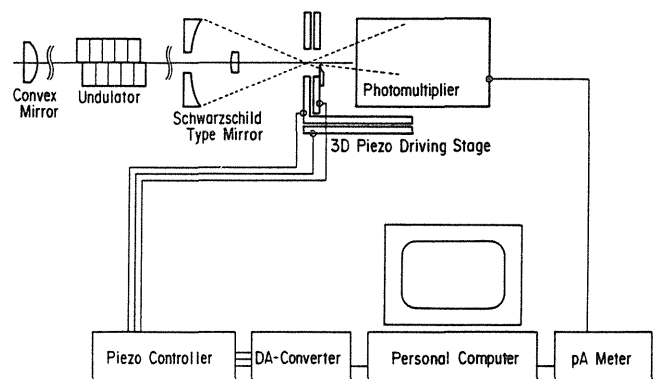


Fig.16 Block diagram of the circularly polarizing microscope.

ること、サブミクロン程度のマイクロビームを形成することなどである。このため軸対称の反射光学系で比較的大きな開口数が得られるシュヴァルツシルト型ミラーが採用され、凸面の折り返し鏡との組合せにより、光源像の2万分の1の縮小像が焦点面に結像する設計がなされた。集光面に置かれた試料のステージの走査はストレイン・ゲージ付きのピエゾ素子を用いて行われる。

試料ステージにナイフエッジを取り付け、ナイフエッジの変位にしたがって減少する透過光強度を測定し、焦点面での集光ビームのプロファイルを得た。この結果を図17に示す。アンジュレータ

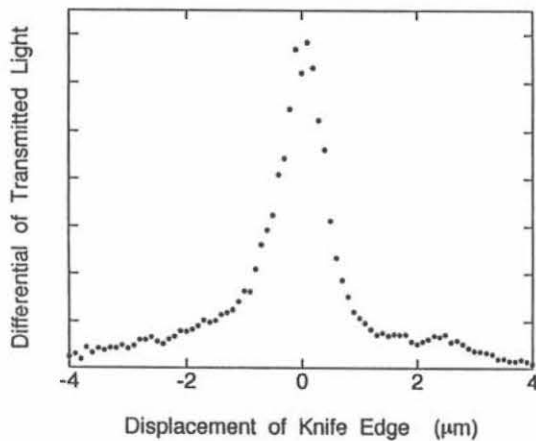


Fig.17 Profile of the microbeam of undulator radiation ($\gamma=385$) focused with Schwarzschild type mirror.

の γ ($\gamma = E/m_0c^2$, E は電子のエネルギー, m_0c^2 は電子の静止質量のエネルギー)が385 (ピーク波長400nmに相当)のときビームサイズは $0.97\mu\text{m}$ である。また、波長200nmではビームサイズは $0.66\mu\text{m}$ となり、全域でサブミクロンオーダーのビームサイズであることが確認された。

現在ステージ後方には光電子増倍管が置かれている。光電子増倍管をマイクロビームの立体角を被うように置けば、試料から透過した光強度を測定できる。またシュヴァルツシルト型ミラーの光路では光軸近傍の副鏡の影に入る部分は透過光を受けないため、受光面を適当な立体角に絞ることで散乱光のみを測定できる。さらにアンジュレータを直線偏光モードに変え、直交する偏光フィルターを置き、透過光強度を測定すれば試料の偏光解消を観察することもできる³³⁾。

このような光学系を用いて、得られた画像の例を図18に示す。入射光のピーク波長は400nm、試料はサケの精巣から抽出されたDNAの繊維束である。(a)は円偏光を入射した際の透過光を(b)は散乱光を、(c)は直線偏光を入射した際の偏光解消をそれぞれ画像化したものである。画面の左上から右下へ幅 $5\mu\text{m}$ のDNA繊維束が走っており、一部小分岐も見られる。(a)と(b)では明暗を反転したような画像が得られている。これは、

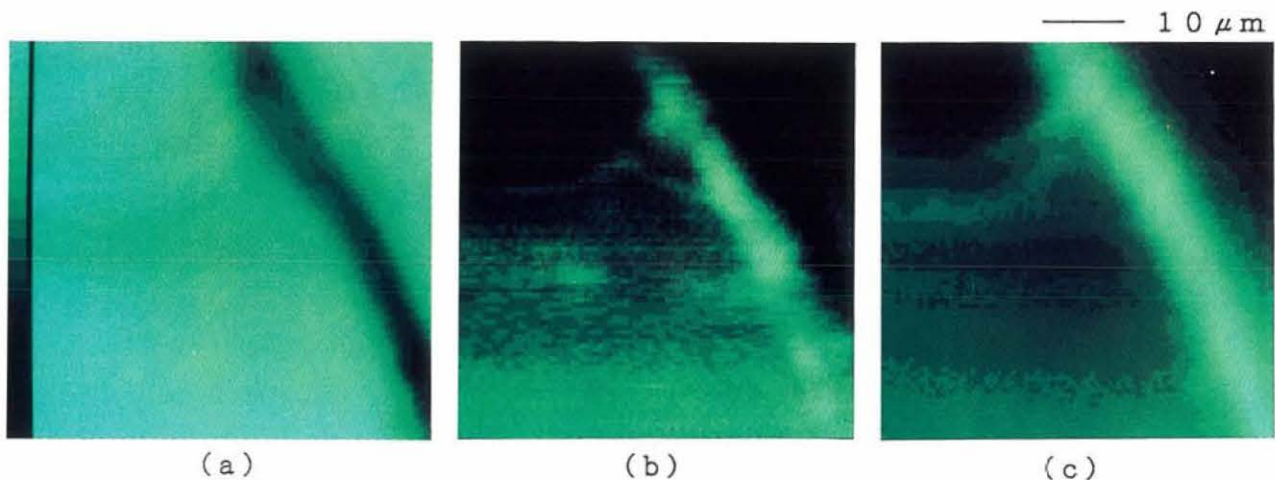


Fig.18 Three images of fibrous DNA from salmon spermary by using the circularly polarizing microscope in (a) transmitted light mode, (b) scattered light mode and (c) depolarization mode.

この試料では400nm附近に吸収帯がなく、透過光の減少は専ら散乱によるためと考えられる。また(b)と(c)では類似した画像が得られている。これは試料が蛍光物質などを含まないため、偏光解消が専ら散乱によっているためである。CDの画像化の場合には入射光の波長を例えば265nm附近に設定して、(a)のような透過光画像の減算処理を行う必要がある。CIDSを画像化する利点は、図18のように吸収物質がなく蛍光標識も存在しない場合でも(b)のような散乱光画像の減算処理から、らせん構造の分布に対応した画像が得られることにある。現在のところまだ有意なCIDS画像は得られていないが、今後、画像のS/Nの改善などが必要であろう。

マイクロビームの利点を生かした走査型顕微鏡を完成させるためには、本来は試料面の前方に対称的な集光ミラー系を導入して共焦点光学系を構築することが必要である。この方向で装置が完成すれば、CDやCIDSの光学的断面像や3次元再構成像が観測され、得られる情報は現在より格段に増大するだろう。ただ、この方式で問題になるのは走査時間の長さである。現在偏光可変アンジュレータの左右円偏光切り替え周波数は3Hz程度である。単純に走査点ごとに偏光切り替えを行うと細胞程度の大きさの試料をサブミクロンの分解能で走査する場合、多大な時間を要する。試料の経時観測を念頭においた場合、偏光切り替えと走査方式の高速化が必要である。また、マイクロチャンネルプレートなどを用いた高感度の撮像装置と反射結像光学系を用いて迅速に偏光切り替え画像を撮像し、試料観察の時間分解能を上げる方法も検討中である。

以上、現在筆者らが開発を進めている円偏光顕微鏡プロトタイプの詳細について概説した。近年のSTMや光学顕微鏡の高機能化など一種の顕微鏡

ブームの中にあって、視野内の分子の特定の立体構造をマークできるという点で円偏光顕微鏡はユニークかつ生体観察にとっては有力な武器になると期待される。

6. シリカガラスの光誘起プロセス-屈折率変化, 揮発, 縮重合

a-SiO₂ (以下シリカガラス) は冶金, 半導体絶縁膜, 光学材料等広くかつ異なる分野で用いられている。バルク体のものおおまかには熔融石英と合成シリカガラス*に分けられ, 前者は熱耐性に優れているため冶金, 炉心管などに用いられ, 後者は光学材料に用いられる。また薄膜は半導体絶縁膜に用いられLSI技術を陰で支えてきた。「シリカガラスはガラスの王様」という言い方まで見受けられるが, それはその熱的, 電氣的, 光学的に安定で厳しい条件での使用に耐える材料であるためであろう。光学的性質を例にとると極めて紫外光, 真空紫外光の透過率が高く劣化が少ないことが知られている。しかしながら光源の発達と新しいニーズの出現に対し現状のシリカガラスは必ずしもその期待に答えられなくなってきている。例えば大出力のエキシマレーザを用いた半導体リソグラフィ用フォトマスクとしてシリカガラスを利用する場合, 光劣化, 光誘起屈折率上昇が問題となってきている。

アンジュレータ放射の照射下でのシリカガラスも例外でなく様々な光化学反応を見せてくれる。ここでは光劣化というnegativeな現象でなく, 明るい話題, すなわちアンジュレータ放射の照射によるシリカガラスの光誘起①高密度化, ②揮発, 及び③ゾルーゲルシリカの縮重合反応についての我々の研究を紹介する。

*石英とはシリカの数多くある結晶構造のひとつの名称である。従って石英ガラスという言い方は最も広く用いられているが, 言葉に矛盾があり意味不明である。シリカガラス (silica glass) またはa-SiO₂が最も的確な表現である。熔融石英は石英を熔融, ガラス化して得たものであるなのでこの表現は的確である。

6.1 シリカガラスの光誘起高密度化

シリカガラスの屈折率は作成方法によりかなり異なることが知られており、バルク体のもので546nmで1.458-1.460である。勿論、一枚のロッド上や板上では 10^{-6} オーダーで均質である。最近、ArFエキシマレーザ照射(193nm)により 10^{-4} オーダーで屈折率が上昇することが報告されている³⁴⁾。これはエキシマレーザを用いた半導体リソグラフィ用のフォトマスクとしてシリカガラスを利用する場合、大変やっかいな問題となるが、逆に光誘起による平面レンズや導波路の形成という新技術の可能性もでてきている。この時、有効な波長を探索するという目的に波長可変アンジュレータは極めて有効である。我々はアンジュレータを用いその波長依存性を調べた。

図19はアンジュレータ放射誘起によるバルクシリカガラスの屈折率の増大量を示したものである。横軸が照射光エネルギーで照射量は各エネルギーで一定(8×10^{15} photon/cm²・100mA)にしてある。また実線はPhilippにより報告されているシリカガラスの反射スペクトルである³⁵⁾。まず6.4eV照射では屈折率の増大は見られないが7.6eV照射により比屈折率差(Δ) $\sim 8 \times 10^{-4}$ の屈折率上昇が見られる。またバンドギャップを越えるエネルギー(>9eV)では屈折率の変化と反射率は逆の傾向にあることがわかる。つまり反射率の大

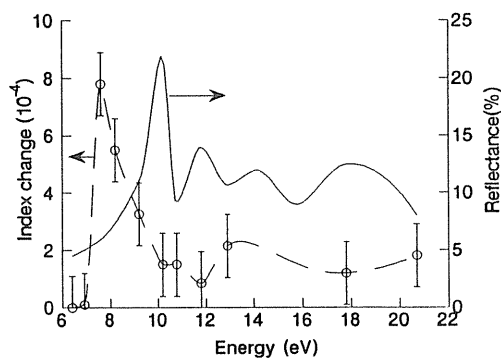


Fig.19 Change of the refractive index in silica glass as a function of photon-energy (○ and broken line). Solid line shows the reflection spectrum reported in ref.35.

きい照射波長では屈折率の変化は小さく、反射率の小さい照射波長では屈折率の変化は大きい。実際、屈折率変化と反射率の積は9eV以上ではほぼ一定となっているのがわかる。

以上の結果は以下のように説明できる。まず同じ6.4eV照射でもエキシマレーザでは屈折率が 1×10^{-4} 程度上昇するのに対し、アンジュレータ放射では変化しないことから前者は2光子過程による変化であると思われる。バンドギャップ以上のエネルギーによる励起では屈折率上昇が小さいが、これはこの波長領域でのシリカガラスの吸収係数は 10^6 cm⁻¹のオーダーであり³⁵⁾、光の進入深さは10nm程度と見積れる。つまり表面層のみ高屈折率化していると考えている。

次に光誘起高屈折率化のメカニズムについて考えたい。図20は照射前後のシリカガラスの真空紫外光吸収スペクトルである。バンドギャップが照射によりレッドシフトして見える。北村らは高圧プレスにより加圧したシリカガラスの反射スペクトルを測定し、高密度化シリカガラスはバンドギャップを決める10.3eVの反射率ピークの線幅が広がっていることを報告している³⁶⁾。この広がりにはSi-O-Siの結合角の分布の広がりによるものであり、高密度化により結合角が小さくなりかつ分布が広がることが、分子動力学計算^{37, 38)}、中性子回折^{38, 39)}、ラマン⁴⁰⁻⁴³⁾、赤外吸収スペクトル⁴⁴⁾等多方面から確認されている。そこで先の光誘起

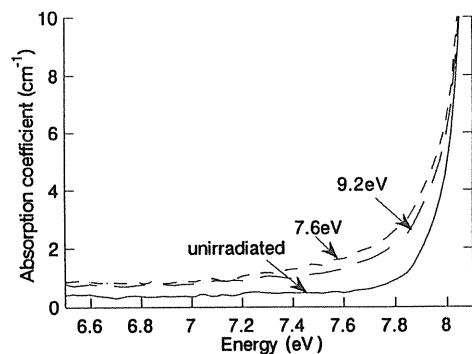


Fig.20 Optical absorption spectra of irradiated and unirradiated silica glass.

によるバンド端のレッドシフトは光誘起高密度化によるSi-O-Siの結合角の分布の広がりによるものと考えている。

ところで、バンドギャップエネルギー光誘起によるバンド端のレッドシフトは古くよりカルコゲナイトガラスで光黒化（フォトダークニング）としてよく知られている⁴⁵⁾。また光照射により変化する物性は光吸収端位置だけでなく屈折率、密度、硬度などにも及ぶ⁴⁵⁻⁴⁸⁾。シリカガラスのバンド端のレッドシフトも光黒化と呼べるのかもしれない。カルコゲナイトガラスの光黒化のメカニズムはまだ完全には解決されたわけではないが、二つのモデルが提案されている。一つはアモルファス構造の乱れた局所歪の増加を想定するものである。歪には結合角、二面体角、ファンデルワールス結合に関するものが候補となっている。もう一つのモデルは光誘起欠陥による吸収である。どちらのモデルでも単一ですべての実験事実を矛盾なく説明するのは無理と思われ、折衷させる試みがなされている。我々の見つけたシリカガラスの光誘起現象はカルコゲナイトガラスのそれに極めてよく似ている。バンドギャップの全く異なる（シリカガラスは9eV、カルコゲナイトガラスは2eV程度）両者の光誘起現象が、似ているということは不思議なことに思われるが、酸化物(O)とカルコゲン化物(S)は周期律表上で同族であることを考えると極めて自然な現象ともいえる。

6.2 シリカガラスの光刺激揮発⁵³⁾

紫外光、真空紫外光をシリカガラスに照射することでシリカガラス膜が揮発する現象についても我々の研究以前に数多くの報告があり、よく知られている⁴⁹⁻⁵²⁾。しかし、励起波長依存性や試料作成条件依存性についての研究はなされていなかった。我々はシリカガラス膜のストイキオメトリーを変化させたサンプルを熱CVD法により作成して

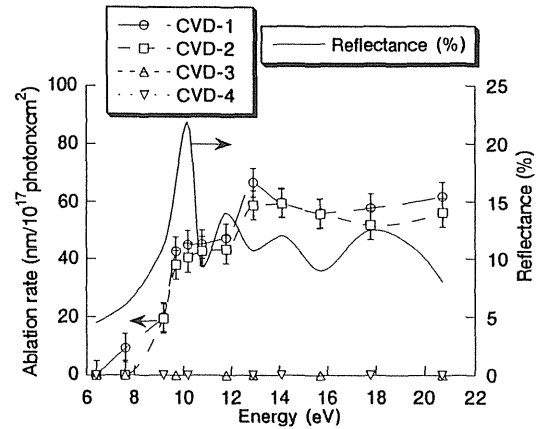


Fig.21 Ablation rates of silica films as a function of photon-energy. Solid line shows the reflection spectrum reported in ref. 35.

実験を行った。

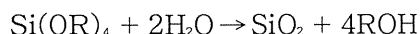
サンプルとしてCVD原料ガスの比 (N_2O/SiH_4) を各々 0.8, 1.6, 5, 40 で作成したシリカガラス膜を用意した。以後各々、CVD-1, CVD-2, CVD-3, CVD-4 サンプルと呼ぶことにする。図 21 は光刺激揮発量の照射エネルギー依存性を示したものである。照射量は一定で照射は室温にて行った。CVD-3, CVD-4 膜ではいかなる照射エネルギーでも揮発はおこらなかったが、酸素量の不足しているシリカガラス (SiO_x ; $x < 2$) である CVD-1, CVD-2 では光刺激揮発が見られた。粗い見積りではあるが Holzenkämpfer らによる吸収係数 10^4 になる光子エネルギーと SiO_x の x 値の関係⁵⁴⁾ より CVD の 4 サンプルは各々 $SiO_{1.5}$, $SiO_{1.6}$, $SiO_{1.9}$, SiO_2 組成と見積られた。従って、酸素欠乏状態のシリカガラス膜では室温で光刺激揮発がおこることがわかった。特に SiO は高い蒸気圧をもつことが知られており、この組成に近い程揮発しやすいと考えている。

シリコン熱酸化膜に SR 光を照射したときの揮発成分を質量分析法で調べると SiO と O_2 の形で揮発していることが報告されているが⁵⁵⁾、これは我々の先の結論の傍証になる。

*ゾルーゲル膜の研究は慶應義塾大学今井宏明氏との共同研究である。

6.3 光刺激縮重合反応*

次にゾルーゲル法で得たシリカゲルをアンジュレータ光照射で縮重合反応させ緻密化した例を紹介する。シリコンアルコキサイド ($\text{Si}(\text{OR})_4$, R = アルキル基) の加水分解反応



によりシリカガラスを作成する方法はゾルーゲル法と呼ばれ、1939年にドイツのショット社よりディップコーティングのпатентが出されたことに始まるが、機能性ガラスの作成という明確な意識を持って研究されるようになったのはDislichの研究以降であり⁵⁶⁾、現在、ガラスの無反射コート(例えばブラウン管)やアルカリ拡散防止膜に利用されている。他の方法によるシリカガラス薄膜形成は高温プロセスであるのに対し、ゾルーゲル膜は300-500℃程度で膜形成が可能である。従って、半導体製造プロセスの低温化が望まれる今日、パシベーション膜として、また、製造の省エネルギー化の観点からも大いに魅力がある。

しかしこの膜は、電子顕微鏡写真観察によるとガラス膜というより微粒子の焼結体に近く、この構造を消すにはやはりかなりの高温が必要である

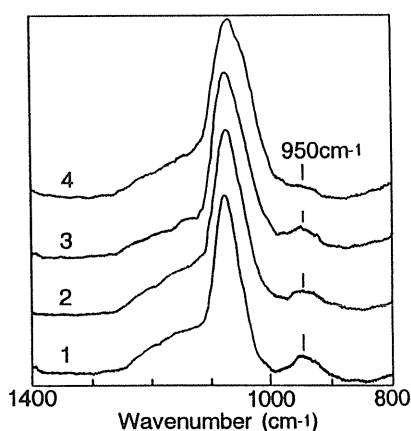


Fig.22 IR absorption spectra of silica film prepared by the sol-gel process before (1) and after irradiated with undulator radiation operating at 6.4 eV with 2×10^{15} (2), 6.5×10^{15} (3), 1.6×10^{16} photons / cm^2 (4).

ことも報告されており、それでは低温プロセスでなくなってしまう。さらに、できあがったガラス膜中には依然、残留水分 (SiOH基) があり、これを除去するには乾燥、焼結過程で塩素ガスを用いた脱水処理が必要となる (Reactive atmosphere processing; RAP処理と呼ばれる)⁵⁷⁾。しかし、SiOHも塩素もデバイスの信頼性を低下させる不純物であることはよく知られている。

我々はゾルーゲル法というよく知られたプロセスにアンジュレータ放射を用いた光誘起プロセスを導入することで、室温で光誘起縮重合反応をおこさせて緻密化を行ったので以下に紹介する⁵⁸⁾。

図22は $\text{Si}(\text{OEt})_4$ (テトラエチルオキシシラン, TEOS) を原料としたゾルーゲル膜をシリコン基板上にディップコートし50℃で30分の乾燥処理後、赤外吸収測定を行ったものである。図中1がそのスペクトルで (unirradiated) ; 2, 3, 4は6.4eV光を各々 2×10^{15} , 6.5×10^{15} , 1.6×10^{16} photon / cm^2 照射した後のスペクトルである。1100 cm^{-1} の吸収ピークはSi-O-Siに帰属されるが、光照射によるピーク強度の変化は見られず、線幅が広がっていくことがわかる。これよりSi-O-Si結合角の分布が広がったことが考えられ、6.1の光誘起高密度化によるSi-O-Si結合角の分布の広がりとも一致する。従って、ゾルーゲル膜の場合も光照射により高密度化していることが考えられる。実際、エリプソメータで屈折率を測定してみると 10^{-2} のオーダーで屈折率が上昇していることがわかった。950 cm^{-1} , 935 cm^{-1} のピークはそれぞれ-CH₃, Si-OHに帰属されるが⁵⁹⁾、光照射により両者とも強度が減少していくことがはっきりわかる。

図23は $\alpha\text{-SiO}_2$ のゲル膜にアンジュレータ放射(6.4eV, 12.9eV)を室温で照射したときのOH基の強度変化の依存性を調べたものである。OH基の強度は赤外吸収の935 cm^{-1} ピーク強度から見積ったものである。6.4eV光, 12.9eV光とも照射量の増大につれてOH基, CH₃基強度の減少が見られ、

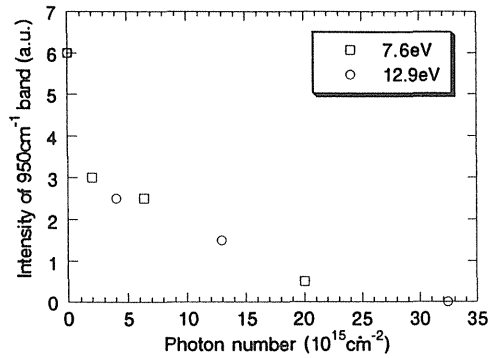


Fig.23 Intensity of IR absorption peaking at 935cm^{-1} as a function of dosage monitored by total photon number. \square and \circ represent the results with using of undulator operating at 6.4eV and 12.9eV, respectively.

3.2×10^{16} photon/ cm^2 (400mA · hr, 約3時間の照射)で, IRの検出限界以下にまでOH基, CH_3 基濃度が低下すること, すなわち光刺激脱水が室温でおきていることがわかった。ちなみに従来の加熱による脱水で6.4eVまたは12.9eV光の室温照射と同程度の効果をあげるには, 600°C 以上の加熱乾燥が必要であった。

図24はエリプソメーターを用いて測定したゲル膜の3次元図である。右半分はマスクして左半分に光が当たっているのだが, マスクの境界に明確な段差が見られ, 光照射部分の膜厚が薄くなっていることがわかる。これだけの結果では, 膜厚の薄くなった原因は無孔化によるのか前節のような光刺激揮発によるのかわからないが, 以下の3点からこれは光誘起無孔化と考えている。

- ①赤外吸収でシリカガラスネットワークのシグナル強度 (1100cm^{-1}) に変化がない (図22), もし揮発しているなら強度の減少が見られるはずである。
- ②マスク部分の屈折率はシリカガラスのそれに比べて小さく, 逆に光照射部分の屈折率はシリカガラスのそれにほぼ近い。もし光刺激揮発であれば刺激された部分は揮発してしまうので屈折率は照射部もマスク部も同じになるはずである。
- ③前節で述べたとおり光刺激揮発は酸素不足シリ

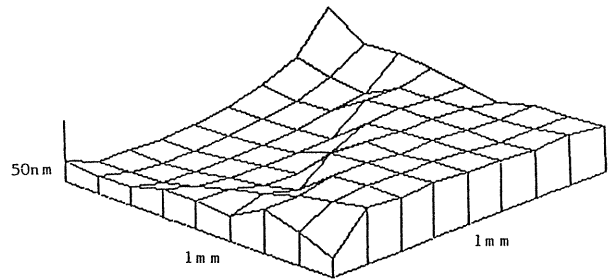
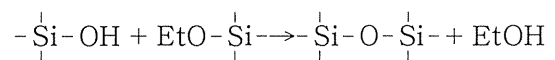


Fig.24 Three dimension map of film thickness. Irradiation was carried out at 6.4eV on silica film prepared by the sol-gel technique.

カガラスにのみ見られる。ゾルーゲル膜は SiO_x ; $x = 2$ 組成であり, 揮発がおきるとは考えにくい。

光誘起反応によるOH基, CH_3 基の減少および緻密化のメカニズムとして縮重合反応



を考えている。実際TEOSガスのリードベルグ遷移 ($n. \rightarrow 3S$) は6eV以上でおこることを我々は報告している⁶⁰⁾。

6.4 今後の夢と実用化に至るための問題点

ここで紹介した高屈折率化(高密度化), 揮発, 縮重合といった現象を利用した様々な工業プロセスが考えられる。まず光誘起高屈折率化であるが, 先にも述べたように光導波路や平面レンズとしての期待が持たれる。このとき必要な比屈折率差 (Δ) は 10^{-3} オーダーであり, 我々のプロセスでも照射時間をかせぐことで達成できると思われる。しかし, 既にスパッタリング法, イオン交換法, FHD (Flame Hydrolysis Deposition) 法, 電子ビーム蒸着など, 様々な導波路形成方法が報告されており, こういった既存技術に対してのメリットが問われる。そのメリットとして屈折率を上げるための元素を何もドーピングしていないため低損失が期待できることであろう。

光誘起揮発に関してはレジスト剤を使わないリソグラフィ技術が既に提案されており, 「スーパードライプロセス」なる言葉までがある⁵¹⁾。短波

長光源であるため4Gbit以上の微細加工が期待できるが、SRやアンジュレータ光の場合、照射時間が数時間に及ぶのでスループットの点から実用化は現状ではかなり厳しい。従って揮発しやすいシリカガラスの作成、より強い光源の開発、効率のよい照射条件などの研究が必要である。

謝辞

電子蓄積リングTERAS及びNIJI-II号の利用に際し、御協力頂いた電総研加速器グループの方々及び住友電気工業(株)のグループの方々に深く感謝申し上げます。

文献

- 1) 小貫英雄：放射光，**5**, 1 (1992)
- 2) 小貫英雄：偏光発生装置，特願第 137655 号 (1984年 7月4日)
- 3) 小貫英雄，西 師毅：日本物理学会秋季分科会講演予稿集Ⅲ，p.33 (1984).
- 4) H. Onuki: Collected Abstracts on 2nd Int. Conf. X-ray & VUV Synchrotron Radiation Instrumentation (Stanford, 1985) p. 105; Nucl. Instr. and Meth. **A246**, 94 (1986).
- 5) H. Onuki, N. Saito, and T. Saito: Appl. Phys. Lett. **52**, 173 (1988).
- 6) H. Onuki, N. Saito, T. Saito, and M. Habu: Rev. Sci. Instr. **60**, 1838 (1989).
- 7) K. Yagi, H. Onuki, S. Sugiyama, and T. Yamazaki: Rev. Sci. Instr. **63**, 396 (1992).
- 8) S. Yamamoto and H. Kitamura: Jpn. J. Appl. Phys., **26**, L1613 (1987).
- 9) S. Yamamoto, H. Kitamura, M. Ando, S. Nakai, and N. Shiotani: Phys. Rev. Lett. **62**, 2672 (1989).
- 10) S. Sasaki, K. Miyata, and T. Takada: Jpn. J. Appl. Phys. **31**, L1794 (1992).
- 11) M. Barthés, A. Daël, P. Elleaume, C. Evesque, J. Goulon, G. Krill, C. Laffon, L. Leclerc, J. Michaut, and D. Raoux: Proc. of MT-10 Conf. in Leningrad (1991).
- 12) S. Kirinsky, M.L. Perlman and R.E. Watson: E.E. Koch, ed. *Handbook on Synchrotron Radiation* **Vol.1a** (North-Holland, 1983) 第2章.
- 13) 小貫英雄：分光研究，**39**, 217 (1990).
- 14) 八木一寿，小貫英雄，杉山卓，山崎鉄夫：分光研究，**40**, 281 (1991).
- 15) 杉山卓，三角智久，千脇光国，山田家和勝，大垣英明，鈴木良一，清紀弘，野口勉，山崎鉄夫，中石博之，蟹江智彦，平田嘉祐：放射光，**6**, 391 (1993).
- 16) B.M. Kincaid: J. Appl. Phys., **48**, 2684 (1977).
- 17) 八木一寿，由利正忠，小貫英雄：日本物理学会第49会春季年会講演概要集Ⅲ，p.204 (1994).
- 18) 佐藤勝昭著「光と磁気」(朝倉書店，1988).
- 19) 日本化学会編：“不斉反応の化学”(学会出版センター，1974)；大塚齋之助，向山光昭編：“不斉合成と光学分割の進歩”(化学同人，1982)；鈴木周一監修：“不斉合成バイオリクター”(学会出版センター，1988)；日本化学会編：“光学異性体の分割”(学会出版センター，1989)；原 昭二，古賀憲司，首藤紘一編：“モレキュラー・キラリティー”(化学同人，1993)；加藤隆一：日経サイエンス，No.3, p.26 (1994).
- 20) 日本化学会編：“有機光化学の新展開”(学会出版センター，1982)；杉森 彰：“有機光化学”(裳華房，1991)；徳丸克己：“光化学の世界”(大日本図書，1993)。
- 21) 井上 佳久，田井 晰：化学と工業，**46**, 1727 (1993).
- 22) Y. Inoue: Chem. Rev. **92**, 471 (1992).
- 23) J. A. Le Bel: Bull. Soc. Chim. (Paris), **22**, 337 (1974).
- 24) J. H. van't Hoff: Die Lagerung der Atome in Raume, 2nd ed., Vieweg, Braunschweig, p.30 (1894).
- 25) 井上佳久，白子忠男：化学と工業，**56**, 78, 116, 165 (1982).
- 26) W. A. Bonner: Origins Life Evol. Biosphere, **21**, 59 (1991).
- 27) M. H. Engel, S.A. Macko, J.A. Silfer: Nature (London), **348**, 47 (1990).
- 28) W. A. Bonner and E. Rubenstein: Biosystems **20**, 99 (1987).
- 29) 井上佳久，常石浩司，白子忠男，田井 晰，八木一寿，栗津浩一，小貫英雄：日本化学会第67春季年会講演予稿集，p.57 (1993).
- 30) 日本化学会編，化学総説 No.30「物質の進化」，p.145 (1980).
- 31) D. Keller, C. Bustamante, M. F. Maestre, and I. Tinoco:

- Biopolymer, **24**, 783 (1985).
- 32) T. Yamada and S. Ishizaka: Cell Str. Func. **16**, 167 (1991).
- 33) 山田 亨, 小貫英雄, 由利正忠, 杉山 卓, 千脇光国 : 第41回応用物理学関連連合春季講演予稿集 III, p.846 (1994).
- 34) M. Rothchild, D. Ehlich and D. Shaver, Appl. Phys. Lett. **55**, 1276 (1989).
- 35) H. Philipp: Sol. Stat. Commun., **4**, 73 (1966).
- 36) N. Kitamura, K. Fukumi, K. Kadono, H. Yamashita, and K. Suito: to be published in Phys. Rev. B.
- 37) J. Tse, D. Klug and Y. Page: Phys. Rev. **B46**, 5933 (1992).
- 38) S. Susman, K. Volin, D. Price, M. Grimsditch, J. Rino, R. Kalia, and P. Vashita: Phys. Rev. **B43**, 1194 (1991).
- 39) J. Jorgensen: J. Appl. Phys. **49**, 5473 (1978).
- 40) R. Heley, H. Mao, and P. Bell: Phys. Rev. Lett. **57**, 747 (1986).
- 41) P. McMillan, B. Piriou, and R. Couty: J. Chem. Phys. **81**, 4234 (1984).
- 42) R. Stolen, J. Krause, and C. Kurkjian: Discuss. Faraday Soc. **50**, 103 (1970).
- 43) B. Velde and R. Couty: J. Non-Cryst. Solids **94** 238 (1987).
- 44) A. Owen, A. Firth, and P. Zwen: Phil. Mag. **B52**, 347 (1985).
- 45) 田中啓司 : 固体物理, **22**, 445 (1987).
- 46) 多田哲也 : 固体物理, **27**, 415 (1992).
- 47) 嶋川晃一 : 固体物理, **27**, 829 (1992).
- 48) K. Tanaka: Rev. Solid Stat. Sci. **4**, 641 (1990).
- 49) C. Fiori and R. Devine: Phys. Rev. **B15**, 2972 (1986).
- 50) C. Fiori and R. Devine: Appl. Phys. Lett. **47**, 361 (1985).
- 51) 黒澤 宏, 佐々木巨, 瀧川靖雄, レーザー研究 : **20**, 11 (1992). 彼らのオリジナル英語論文はこの解説論文中の参考文献参照.
- 52) H. Akazawa, Y. Utumi, J. Takahashi, and T. Urisu: Appl. Phys. Lett. **57**, 2302 (1990).
- 53) K. Awazu, H. Onuki, S. Iijima, and K. Watanabe: J. Non-Cryst. Solids (印刷中).
- 54) E. Holzenkämpfer, F. Richter, J. Stuke, and U. Voegt-Grote: J. Non-Cryst. Solids **32**, 3273 (1979).
- 55) I. Nishiyama, F. Uesugi, and Y. Teraoka: Photon Factory Activity Report **8**, 165 (1990).
- 56) H. Dislich: Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **10**, 363 (1971).
- 57) K. Chida, F. Hanawa, M. Nakahara, and N. Inagaki: Electron, Lett. **15**, 835 (1979).
- 58) H. Imai, M. Yasumoto, H. Hirashima, K. Awazu, and H. Onuki: Int. Conf. Sol-Gel Optics III (1994, Indianapolis).
- 59) W. Pliskin: J. Vac. Sci. Technol. **14**, 1064 (1977).
- 60) K. Awazu, H. Onuki, and T. Ibuki: Jpn. J. Appl. Phys. **32**, L869 (1993).