

## X線非弾性散乱分光の最前線

林 久史

東北大学・科学計測研究所\*

## The Frontier of Inelastic X-ray Scattering Spectroscopy

Hisashi HAYASHI

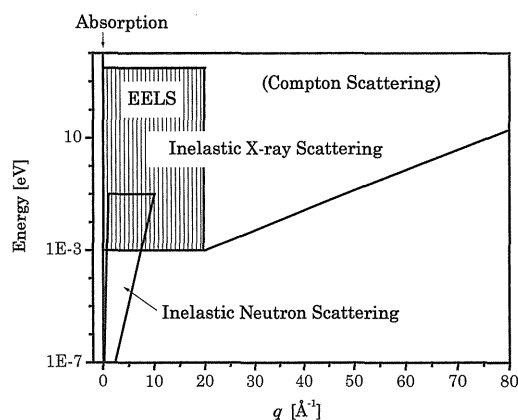
Research Institute for Scientific Measurements, Tohoku University

Recent advances in synchrotron radiation sources deliver us an opportunity to obtain dielectric functions on molecular condensates over wide momentum and energy range by using inelastic x-ray scattering (IXS), providing indispensable materials to many research fields including condensed-matter physics, radiation chemistry, radiation biology, and theoretical chemistry. In this article, theoretical and experimental backgrounds for IXS spectroscopy are surveyed, and several recent IXS experimental results, especially for molecular liquids, are reported. Finally the future of this technique is discussed.

## 1. はじめに

現在、X線は物質科学におけるプローブのひとつとして広く応用されている。弾性散乱(X線回折)、吸収(X-ray Absorption Fine Structure: XAFS)、発光(蛍光X線分析)等、X線と物質との相互作用はすべて何らかの分析に使われているが、その中で非弾性散乱(X-ray Inelastic Scattering: IXS)<sup>1,2)</sup>の利用例はあまり多くはない。

しかし次節で詳細に述べるように、IXSスペクトルには、荷電粒子や電磁波と物質の相互作用に関する根本的な情報が含まれる。それは、移行運動量 $q$ とエネルギー損失 $E$ の関数としての誘電率 $\epsilon(q, E)$ である。狭い $q$ - $E$ 領域の情報なら、光吸収や電子エネルギー損失分光(Electron Energy Loss Spectroscopy: EELS)からも得られるが、IXS分光の特徴は、Figure 1に示すように、カバーできる領域が他の方法に比べてはるかに広い事にある。たとえば光学スペクトルと比較するとその特徴が際立つ。近赤外(1~2 eV)可視・紫外(2~6 eV)から真空紫外・軟X線(~数100 eV)に至るエネルギー領域全域のスペクトルを測定しようとしたら一体何種類の光源・分光器・フィルター・検出器の組合せが必要になるかわからない程であるが、IXSを用いれば、~0から数100 eVをたったひとつのセットアップで測定できてしまう。さらに第3

Figure 1. The  $q$ - $E$  areas covered by various methods.

世代放射光施設の超高分解能 IXS 測定ラインでは、遠赤外に対応する数10 meVの遷移すら測定されている。原理的には IXS 分光は、遠赤外から軟X線に至るすべての吸収測定を代行し得るのである。それどころでなく、光吸収では全く不可能な、 $q$ をパラメータとした測定も可能である。

これだけの利点があるのに IXS の利用が進まなかった原因は、ひとえに散乱強度の弱さにある。X線と物質と

\* 東北大学科学計測研究所 〒980-8577 仙台市青葉区片平2-1-1  
TEL: 022-217-5385 FAX: 022-217-5405 E-mail: hayashi@rism.tohoku.ac.jp

の相互作用の弱さがその原因であるが、それは一方では、多重散乱の寄与を小さくし、データ解析を簡単にする、あるいは表面や表面汚れの影響を受けない等の長所も生む。そして何より、軟 X 線や電子線の実験で制約となる高真空が不要であり、窓も使用できるので液体など真空中での保持が難しい系の測定も可能とする。

広い  $q$ - $E$  に亘った液体のデータは基礎的に重要であるばかりでなく、広い応用分野で必要とされている。例えば後述する水の誘電関数は、細胞中における DNA 損傷シミュレーションの基礎となる<sup>3)</sup>。こうした重要性にもかかわらず、水についてすら可視紫外吸収 ( $q=0, E < 6$  eV) やコンプトン散乱 ( $q \sim 10 \text{ \AA}^{-1}, E > \sim 200$  eV) 以外のデータはほとんどなかった。広い  $q$ - $E$  領域のデータを得る標準的手法は EELS であるが、上記の実験的困難のため、液体への適用はほぼ不可能だからである。

IXS 分光の可能性を阻んできた強度の問題は、現在では放射光の発達によって、かなり解消されてきている。最近、我々のグループは、フォトンファクトリー (PF: 筑波・物質構造科学研究所) のビームライン BL-16 と National Synchrotron Light Source (NSLS: アメリカ・ブルックヘブン国立研究所) のビームライン X21 で、種々の液体の測定を行った<sup>4-10)</sup>。本稿ではこれらの結果を中心に、液体に焦点をあてながら、IXS 実験の現状を解説したい。

## 2. X 線非弾性散乱と一般化された振動子強度、損失関数、複素誘電関数

本節でまず IXS 分光の理論的背景について述べる。各々は原子単位で記述する。一般に IXS 実験では、試料の吸収端よりはるかに高いエネルギー  $E_0$  をもった単色 X 線 (偏光ベクトル  $\mathbf{e}_0$ ) を入射し、散乱角  $\theta$  方向に散乱された X 線 (エネルギー  $E_1$ , 偏光ベクトル  $\mathbf{e}_1$ ) の強度を測定して、2 階微分断面積 ( $\partial^2\sigma/\partial\Omega\partial E$ ) を求める。この断面積は、散乱過程で移行した運動量  $\mathbf{q} (\cong (4\pi/hc)E_0 \sin(\theta/2))$  とエネルギー  $E (=E_0 - E_1)$  の関数として次式で与えられる<sup>1)</sup>。

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2\sigma}{\partial\Omega\partial E} &= (\mathbf{e}_0 \cdot \mathbf{e}_1)^2 r_0^2 \left(\frac{E_1}{E_0}\right) \sum_f \left| \left\langle f \left| \sum_j^N \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j) \right| i \right\rangle \right|^2 \delta(E - E_{fi}) \\ &= \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{Th} \sum_f \left| \left\langle f \left| \sum_j^N \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j) \right| i \right\rangle \right|^2 \delta(E - E_{fi}) \\ &= \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{Th} S(\mathbf{q}, E) \end{aligned} \quad (1)$$

ここで  $r_0$  は古典的電子半径、 $N$  は電子数、 $E_{fi}$  は始状態  $|i\rangle$  と終状態  $|f\rangle$  のエネルギー差、 $(d\sigma/d\Omega)_{Th}$  はトムソン散乱の散乱断面積である。X 線照射に伴う試料の状態変

化を決定する因子  $S(\mathbf{q}, E)$  は、動的構造因子と呼ばれる。

液体のように等方的な試料の場合、散乱断面積は、一般化された振動子強度 ( $df(\mathbf{q}, E)/dE$ )<sup>11)</sup>:

$$\begin{aligned} \frac{df(\mathbf{q}, E)}{dE} &= \left(\frac{2E}{q^2}\right) \left\langle \sum_f \left| \left\langle f \left| \sum_j^N \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j) \right| i \right\rangle \right|^2 \right\rangle_{\Omega} \delta(E - E_{fi}) \end{aligned} \quad (2)$$

を使って(3)式のようにも表せる。ここで  $\langle \dots \rangle_{\Omega}$  は配向平均である。

$$\frac{\partial^2\sigma}{\partial\Omega\partial E} = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{Th} \left(\frac{q^2}{2E}\right) \left(\frac{df(\mathbf{q}, E)}{dE}\right) \quad (3)$$

$df(\mathbf{q}, E)/dE$  は Bethe 総和則<sup>11)</sup>:

$$\int_0^{\infty} \frac{df(\mathbf{q}, E)}{dE} dE = N \quad (4)$$

により規格化できる。

「振動子強度」が原子・分子科学でよく使われるのに対して、固体物理学では物質と電磁波との相互作用は、複素誘電関数  $\varepsilon(\mathbf{q}, E) = \varepsilon_1(\mathbf{q}, E) + i\varepsilon_2(\mathbf{q}, E)$  で記述される事が多い。しかしこの二つは本質的に同じものである。誘電関数の逆数の虚部:  $\text{Im}(-1/\varepsilon(\mathbf{q}, E))$  は損失関数と呼ばれ、 $df(\mathbf{q}, E)/dE$  と次式で結ばれる。

$$\text{Im}\left(\frac{-1}{\varepsilon(\mathbf{q}, E)}\right) = \left(\frac{4\pi^2 n}{2E}\right) \times \left(\frac{df(\mathbf{q}, E)}{dE}\right) \quad (5)$$

ここで  $n$  は電子数密度である。 $\text{Im}(-1/\varepsilon(\mathbf{q}, E))$  に Kramers-Kronig 変換 (KKT):

$$\text{Re}[\varepsilon^{-1}(\mathbf{q}, E)] = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\text{Im}[\varepsilon^{-1}(\mathbf{q}, E')]}{E'^2 - E^2} E' dE' \quad (6)$$

を施せば、誘電関数の実部 ( $\varepsilon_1$ ) と虚部 ( $\varepsilon_2$ ) を導出できる。ここで  $P$  は Cauchy の主値をあらわす。複素誘電関数が決まれば、そこから反射率、屈折率などあらゆる光学的物理量が導出できる。

$qr \ll 1$  (双極子近似) の条件下では、 $df(\mathbf{q}, E)/dE$  の行列要素は、指数部の展開によって以下のように簡略化される。

$$\frac{df(q \ll 1/r, E)}{dE} = 2E \left\langle \sum_f \left| \left\langle f \left| \sum_j^N r_j \right| i \right\rangle \right|^2 \right\rangle_{\Omega} \delta(E - E_{fi}) \quad (7)$$

これは光学的振動子強度と完全に同じであり、もし条件  $qr \ll 1$  が満たされれば、IXS から光学的振動子強度が求まる事を意味する。(7)式を(3)式に代入すると、

$$\left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial E}\right)_{qr \ll 1} = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{Th} q^2 \left\langle \sum_f \left| \left\langle f \left| \sum_j^N r_j \right| i \right\rangle \right|^2 \right\rangle \delta(E - E_{fi}) \quad (8)$$

が得られる。内殻励起による(8)式の散乱は、しばしば X 線ラマン散乱<sup>12,13)</sup>とも呼ばれる。一方  $qr \gg 1$  では、束縛効果が無視でき、散乱断面積は有名なコンプトンプロフィールで記述できる。コンプトン散乱についてはすでに優れた解説<sup>14,15)</sup>があるので、本稿ではこれ以上立ち入らない。

### 3. 放射光による X 線非弾性散乱の測定

IXS 測定に放射光は必須である。IXS 分光の専用ラインである NSLS の X21<sup>16)</sup> の概念図を **Figure 2(a)** に示す。このステーションではウィグラーからの光を 2 枚の非対称カット Si(220) 結晶と 2 枚の対称カット Si(220) 結晶を組み合わせたモノクロメータで単色化し、トロイダルミラーで試料上に  $0.5 \times 0.5 \text{ mm}^2$  のビームサイズで集光する。そして試料からの散乱 X 線を曲率半径 1 m の球面湾曲 Si(444) 結晶で分光・集光し、半導体検出器 (AMPTEC: XR-100T) で検出する。エネルギー掃引は励起光で行う。装置全体の分解能は主として分光結晶の有効径とブラッグ

角で決まり、通常使用する Si 結晶 (有効径 6 cm) の場合は、ブラッグ角を  $87^\circ \sim 79^\circ$  に設定することにより、分解能を  $0.5 \sim 1.3 \text{ eV}$  の範囲で調整できる。

NSLS-X21 では散乱角  $\theta$  を水平面内で変えるため、偏光因子  $(\mathbf{e}_0 \cdot \mathbf{e}_1)^2$  によって  $\theta = 90^\circ$  で断面積がゼロになってしまうが、散乱角を垂直方向でまわせば偏光因子は常に 1 となる。**Figure 2(b)** は、著者らのグループで製作した「持ちこみ型」IXS 測定用分光器を、PF の汎用マルチポールウィグラーライン BL-16 にセットした時の概念図である。散乱 X 線の分光は、散乱面を軸に曲率半径 0.55 m で湾曲しているヨハン型円筒面湾曲結晶 Ge(440) で行い、分光器全体は試料を中心に垂直面内で回転できる。この方式では、散乱光は散乱面内では分散し、面に垂直方向では集光する。分散した X 線を一次元検出器: 位置敏感型比例係数管 (Position Sensitive Proportional Counter: PSPC) で同時に検出するので、入射光のエネルギー掃引は不要である。分光結晶と PSPC をふたつのブラッグ角 ( $80^\circ$  と  $55^\circ$ ) に設置する事で、分解能  $1 \text{ eV} \cdot$  エネルギー範囲  $100 \text{ eV}$  と分解能  $2 \text{ eV} \cdot$  エネルギー範囲  $300 \text{ eV}$  の二つのモードが選べるようにしてある。後掲するスペクトルで、 $q \leq 1.3 \text{ \AA}^{-1}$  のデータは **Figure 2(a)** の装置で、 $q > 1.3 \text{ \AA}^{-1}$  のデータは **2(b)** の装置で測定したものである。

### 4. 最近の X 線非弾性散乱実験

#### 4.1 IXS スペクトルの概略

IXS スペクトルの典型例として、液体ベンゼンの損失関数  $\text{Im}(-1/\epsilon(q, E))$ <sup>6,9)</sup> を **Figure 3** に示す。 $\text{Im}(-1/\epsilon(q, E))$  は IXS プロファイルをそのまま反映する ((3), (5)式参照)。見やすくするため、ふたつの横軸には  $E$  と  $\log(q^2)$  をとっている。こうした 3 次元プロットはベータ面<sup>11)</sup>と呼ばれる。数  $10 \text{ eV}$  にピークをもつブロードなバンドは価電子励起による IXS であり、 $q$  が大きくなるにつれ、高エネルギー損失側にピークが移り、徐々に対称的で

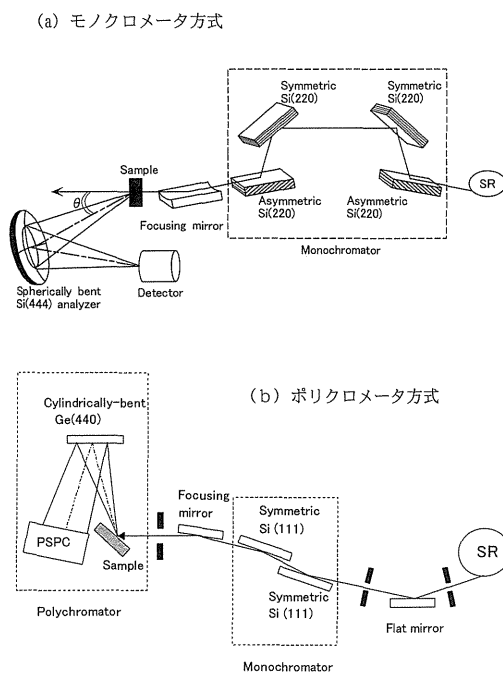


Figure 2. Examples of IXS spectrometers. (a) monochromator-type (NSLS-X21) and (b) polychromator-type, employed at PF-BL16A.

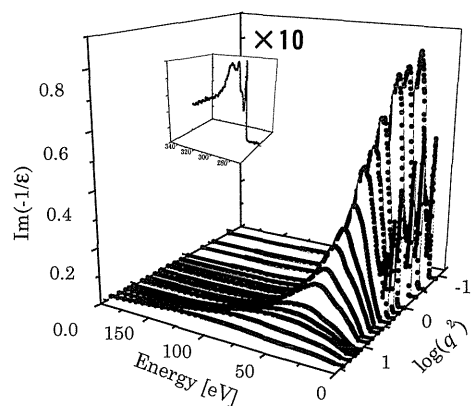


Figure 3. The Bethe surface of liquid benzene. (Inset) C-1s excitation spectra of benzene.

ブロードな形状を示すコンプトン散乱へと移行していく。

$q$  が小さな領域では双極子近似が成立し、プロファイルはよく収束している。7 eV 付近に現れるシャープなバンドは、ベンゼンの紫外吸収スペクトルで良く知られた  $\pi-\pi^*(A_{1g} \rightarrow E_{1u})$  の許容遷移に対応する。また挿入図は、炭素の 1s 電子励起による IXS (X 線ラマン散乱) である。K 吸収端 (284 eV) 近傍の微細構造は XANES (X-ray Absorption Near-Edge Structure) に相当する。さらに大きな  $E$  まで測定すると EXAFS も観測される。

約 1 eV という実験分解能のためこのスペクトルでは現れていないが、超高分解能で測定すれば、 $\sim 10$  meV 領域にフォノンによるピークが見えるはずである。このように IXS スペクトルが内包する情報は大変豊富である。

次節以降では最近の IXS 測定から得られたいくつかのトピックを紹介したい。

## 4.2 水の IXS

太陽という巨大な放射線源に照射されている水の惑星・地球に生きる我々にとって、水と放射線の相互作用は、きわめて重要な関心事である。物質と放射線の相互作用を記述するのはベータ面である。しかし水については、真空紫外領域 ( $E \sim 10$  eV) で光学スペクトル ( $q=0$ ) 測定の試みがいくつか報告されているだけで、しかもそのデータは一致していない<sup>17)</sup>。正確な水のベータ面はどうすれば得られるのだろうか？ また、放射線が水溶液に入射したとき、まず起こるのが電離電子の放出であり、その電子のトラジェクトリー計算<sup>18)</sup>が、放射線化学・放射線生物学の分野で様々に行われている。こうした計算には水のベータ面が必須であるが、実験データがないため、いろいろな近似モデル<sup>18,19)</sup>が用いられてきた。はたして、それらのモデルは妥当なのだろうか？

こうした問題に対し IXS は正面から回答を与える事ができる。Figure 4 に、IXS 強度を  $q^2$  で割ったもの<sup>5,8)</sup>をいくつかの  $q$  について示す。(8)式から明らかなように、双極子近似が成り立つ条件では、この量は  $q$  にかかわらず一定になるはずである。この図から、水に関しては  $q < \sim 0.6 \text{ \AA}^{-1}$  で収束して双極子近似が成り立つ事、すなわち散乱スペクトルが吸収スペクトルに対応している事が結論される。Figure 5 に IXS から導出した  $\epsilon_1(0, E)$  と  $\epsilon_2(0, E)$  を  $\text{Im}(-1/\epsilon(0, E))$  とともに示す。図中の  $\blacksquare$  は可視・紫外領域の屈折率から求めた  $\epsilon_1$  であり、その一致は IXS 測定の精度を裏書している。Figure 5 の挿入図は、水の光学的振動子強度  $df/dE(0, E)$  を気体<sup>20)</sup>や固体(非晶質氷)のデータ<sup>21)</sup>と共に示したものである。凝集体ではスペクトルのピークがかなり高エネルギー側にずれている事がわかる。

Figure 5 の結果から、水中の荷電粒子のトラジェクトリー計算に必要なベータ面を決める事ができる。Figure 6 はそうした計算を行っているドイツの放射線防御研究所

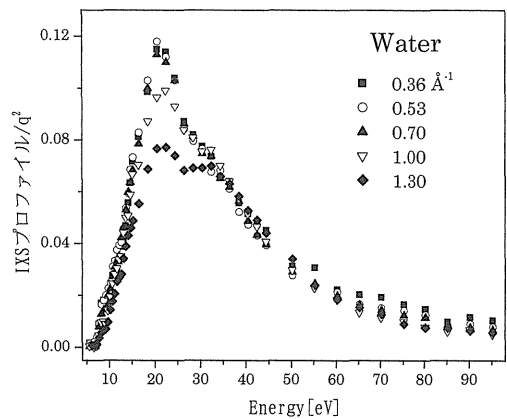


Figure 4. IXS spectra of liquid water divided by  $q^2$ .

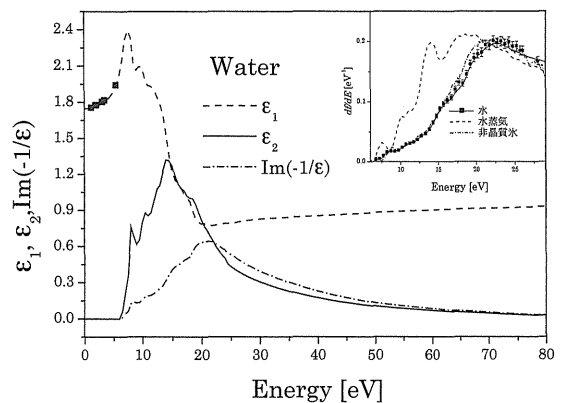


Figure 5. Real ( $\epsilon_1$ ) and imaginary ( $\epsilon_2$ ) parts of the dielectric function and loss function ( $\text{Im}(-1/\epsilon)$ ) of liquid water. Closed squares:  $\epsilon_1$  calculated from the index of refraction. (Inset) Optical oscillator strength distribution ( $df/dE$ ) of liquid water, gas phase water, and amorphous ice.

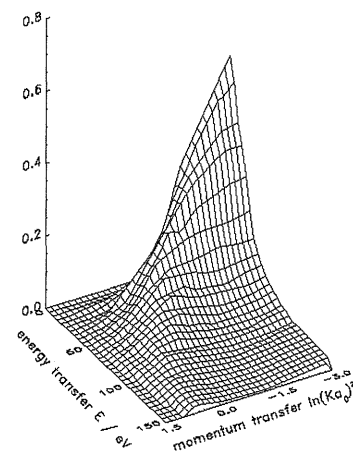


Figure 6. Bethe surface of liquid water drawn by Dingfelder et al.<sup>22)</sup> Here  $Ka_0$  means momentum transfer in atomic unit.

の Dingfelder が我々のデータを外挿して求めた水のベテ面である。以前に彼等が光学データから予測して計算に利用していたものと比べると、 $E$ 一定とした曲線の最大値(ベテリッジと呼ばれる)の傾斜がずっと緩やかと云う事である<sup>22)</sup>。

フーリエ変換の原理から、大きな  $q$  を伴う遷移は位置空間の狭い部分の性質で決定される。これは、ベンゼンなど炭化水素のコンプトン散乱が、分子の性質でなく C-C や C=C など分子を構成する各部分の和としてよく近似される<sup>23)</sup>事にも現れている。したがって  $q$  があまり小さくない場合には、ベテ面は凝集体の性質ではなく分子の性質を反映しているはずである。実際、 $q > 1 \text{ \AA}^{-1}$  において液体水の  $df/dE$  が、EELS で測定した気体水分子の結果と一致している事が確かめられている<sup>4,24)</sup>。そこで液体のデータは、次節のような分子の電子状態の研究にも有効に利用できる。

### 4.3 静的構造因子と電子相関

液体やガラスなど非晶質の X 線回折実験では、ピークの位置や相対強度を主として問題にする結晶系の場合と異なり、散乱強度そのものを問題とする。したがってここでは、強度曲線に含まれる非弾性散乱の寄与を補正する事が重要なプロセスとなる。 $q$  を関数とする非弾性散乱強度は静的構造因子  $S(q)$  と呼ばれ、通常、“International Table for X-ray Crystallography” に収録されている Hartree-Fock (HF) レベルで原子について計算した値<sup>25)</sup>を単純にたし合わせる事 (Independent Atom Model: IAM) で見積もられている。この推定値はどの程度正確なのだろうか?

$S(q)$  は動的構造因子  $S(q, E)$  の全エネルギーに関する積分値として定義されるので、この疑問も IXS の測定によって直接答えられる。 $S(q)$  はまた、基底状態の 1 電子密度関数  $\rho(r)$  と 2 電子密度関数 (対相関関数)  $\Gamma(r_1, r_2)$  で、次式のように記述され、

$$S(q) = \int_0^\infty S(q, E) dE \quad (9)$$

$$= \left\langle \left[ \int \Gamma(r_1, r_2) \exp[iq \cdot (r_1 - r_2)] dr_1 dr_2 - \left| \int \rho(r) \exp(iq \cdot r) dr \right|^2 \right] \right\rangle + N \quad (10)$$

電子相関に敏感な事が知られている<sup>26)</sup>。現在では計算機の発達のおかげで、電子相関をとりこんだ高度な  $S(q)$  値も計算できるようになった。**Figure 7** は水についての  $S(q)$  の実験値といくつかの計算値を示したものである。IAM-HF が通常の補正に用いられる値であり、水のような簡単な分子の場合ですら、実験値とは最大18%に及ぶ差がある事がわかる。MO-HF は HF レベルの分子軌道計算値で、化学結合の効果は入っているが、電子相関はとり

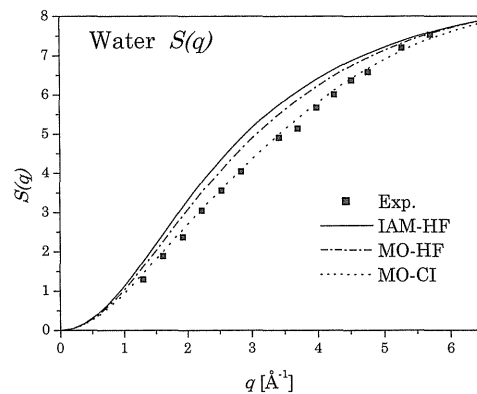


Figure 7. Experimental and theoretical  $S(q)$  values of liquid water.

こんでいない。この計算値も実験値からだいぶずれている。それに対し、電子相関をとり入れた配置間相互作用 (Configuration Interaction: CI) 法による計算値 (MO-CI) は見事に実験値を再現している<sup>4,27)</sup>。

電子相関を取り入れる方法は各種あり、8 個の価電子しか持たない水分子についてはいずれも実験値に近い  $S(q)$  値を与える。しかし電子数が増えると理論値間での乖離が大きくなっていく。電子相関をいかにして取込むかは現代の固体物理学・理論化学で最重要課題のひとつであるが、電子相関を直接反映する物理量が少ない事がその解決の難しさの一因となっている。 $S(q)$  の実験値は、非晶質の X 線回折の補正に有用なだけでなく、電子相関の理論の検討にも好個の判定基準となる。

### 4.4 バンドの $q$ 分散と電子間相互作用

IXS 分光は、これまで全く手がつけられなかった、液体試料におけるバンドの  $q$  分散も観測可能にする。**Figure 8** に、いくつかの測定例を示した。**Figure 8(a)** はリチウム17 mol%アンモニア溶液 ( $\text{Li-NH}_3$ ) のプラズモンバンドの結果である。この溶液は液体金属で、Li から放出された電子が電子ガスとなって系内に非局在化している<sup>28,29)</sup>。金属としての  $\text{Li-NH}_3$  の特徴は、他の金属に比べ電子密度が圧倒的に小さい事である。そのような系では、電子の交換-相関相互作用によりプラズモンの  $q$  分散が小さくなると予測され、いくつかの理論<sup>30,31)</sup>は  $\text{Li-NH}_3$  の電子密度ではプラズモンが負の分散を示す事を示唆している。しかし **Figure 8(a)** が示す通り、 $\text{Li-NH}_3$  でもプラズモンの分散は正であり、その分散係数は位相無秩序近似 (Random-Phase Approximation: RPA) の予想値に近い<sup>10,32)</sup>。この結果は、実際の電子ガスでは交換-相関相互作用の影響が小さい事を示している。

**Figure 8(b)** に示したのは、ベンゼン25 mol%ヘキサン溶液におけるベンゼン  $\pi$ - $\pi^*$  遷移の結果<sup>9)</sup>である。電子がかなり局在している分子性の液体・溶液では、気体同様、

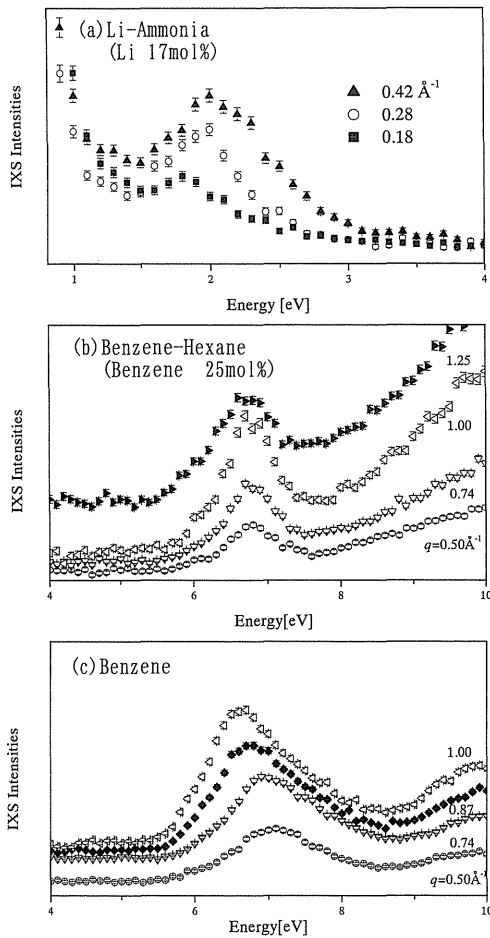


Figure 8.  $q$ -dependence of IXS bands in several liquids.

ピークエネルギーの顕著な分散は期待できない。**Figure 8(b)**の結果は、まさにそうなっている。ところが電子局在系でも純ベンゼンのようにバンド強度が強い場合は、負の $q$ 分散が観測される(**Figure 8(c)**)。これは、媒質の遮蔽の影響により説明する事ができる<sup>9)</sup>。これらの例が示すとおり、バンドの $q$ 分散は、液体の全体的・巨視的な状態に敏感であるので、今後の応用が期待される。

#### 4.5 X線ラマン散乱

これまで紹介してきたのは価電子によるIXSであり、そのスペクトルの $q$ 依存性が様々な情報をもたらす。一方、空間的広がりが小さい内殻電子によるX線ラマン散乱は、数 $\text{\AA}^{-1}$ の $q$ まで常に(8)式の近似が成り立ち、内殻吸収スペクトルと同じ形状、すなわちXAFSを示す。その例はすでに**Figure 3**の挿入図に示されている。こうしたX線ラマン散乱の性質を利用すれば、炭素や酸素からなる軽元素試料の局所構造を硬X線のIXSから決定できる。軽元素のK吸収端が実験の難しい軟X線領域にある事を思えば、これは大きな魅力である。

X線ラマン散乱からEXAFSが得られる事はダイヤモンド

ンドなどについて実証され<sup>33)</sup>、窒化ホウ素を使ったXANESの偏光実験も行われてきた<sup>34)</sup>。しかし散乱強度が価電子励起によるIXSより更に一桁弱く、通常のXAFSのような詳細な解析が困難な事もあって、測定対象は構造既知のモデル物質に限られていた。しかしごく最近、European Synchrotron Radiation Facility (ESRF)で測定された水と氷のX線ラマン散乱に最新のXAFS解析法を適用する試みがなされる<sup>35)</sup>など、状況は変わりつつある。このような第3世代光源の利用や多数の球面湾曲結晶を利用した明るい分光器の開発<sup>36)</sup>などによって、X線ラマン散乱による局所構造解析も近い将来実用になるであろう。最近ではSiN超薄膜を窓材に使うなど様々な工夫をこらして、水や水溶液の酸素のK吸収スペクトルが測定されはじめている<sup>37,38)</sup>。しかし例えば超臨界流体のように高温・高圧下にある流体の測定には、厚い窓材を要するため、上記の方法は適用できない。こうした極限条件下にある軽元素試料のXAFSが測定できるという点だけでも、X線ラマン散乱の有効性は明らかである。今後も実用化へ向けた努力が望まれる。

#### 5. おわりに

以上IXS分光の現状を紹介してきたが、動的・静的構造因子による固体の電子状態解析<sup>39,40)</sup>や超高分解能分光によるフォノン分散の研究<sup>41-44)</sup>、現象的には類似だが異なったメカニズムから起こるX線共鳴ラマン散乱<sup>45,46)</sup>等々、IXS分光の豊潤な可能性を示す例は他にも数多い。どうか文献を参照されたい。

応用上興味ある系のIXS測定では信号強度になお悩まされているが、第3世代放射光源を使用する事で、この問題はかなり緩和されると思われる。また第3世代光源では高エネルギーのX線をプローブにできるので、窓材のバックグラウンドを軽減でき、さまざまな極限条件下にある試料のIXSを高精度で測れるようになるだろう。高エネルギーX線の使用は、重元素試料の測定にも貢献する。現在Spring8に、IXS分光も視野にいたれたX線発光解析用・共用ビームラインの建設が申請されている。こうしたラインができれば、IXSの応用範囲がさらに拡大する事は疑いない。その実現を切に願う。

#### 謝辞

本研究は、ブルックヘブン国立研究所NSLSのChi-Chang Kao博士、東北大学科学計測研究所の宇田川康夫教授、渡辺昇博士と共同で行われました。本研究の一部は、日本学術振興会海外特別研究員(1998年11月-2000年10月)として行ったものです。またDingfelder博士には貴重な図を提供していただきました。関係者に深く感謝いたします。

## 参考文献

- 1) W. Schülke: in "Handbook on Synchrotron Radiation **Vol. 3**," edited by G. Brown and D. E. Moncton, chap. 15, Elsevier, New York (1991).
- 2) 林久史: 日本結晶学会誌 **40**, 177 (1998).
- 3) M. W. Williams, E. T. Arakawa and T. Inagaki: in "Handbook on Synchrotron Radiation **Vol. 4**," edited by S. Ebashi, M. Koch and E. Rubenstein, chap. 3, Elsevier, New York (1991).
- 4) N. Watanabe, H. Hayashi and Y. Udagawa: Bull. Chem. Soc. Jpn. **70**, 719 (1997).
- 5) H. Hayashi, N. Watanabe, Y. Udagawa and C.-C. Kao: J. Chem. Phys. **108**, 823 (1998).
- 6) N. Watanabe, H. Hayashi, Y. Udagawa, S. Ten-no and S. Iwata: J. Chem. Phys. **108**, 4545 (1998).
- 7) H. Hayashi, N. Watanabe, Y. Udagawa and C.-C. Kao: Proc. Natl. Acad. Sci. USA **97**, 6264 (2000).
- 8) 林久史: 放射線化学 **69**, 46 (2000).
- 9) H. Hayashi, N. Watanabe, Y. Udagawa and C.-C. Kao: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. (2001) 印刷中.
- 10) H. Hayashi, Y. Udagawa, C.-C. Kao, J. P. Rueff and F. Sette: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. (2001) 投稿中.
- 11) M. Inokuti: Rev. Mod. Phys. **43**, 297 (1971).
- 12) 鈴木皇: 日本物理学会誌 **23**, 12 (1968).
- 13) 宇田川康夫, 田路和幸: 放射光 **2**, 35 (1989).
- 14) B. Williams edited "Compton Scattering," McGraw-Hill International, New York (1977).
- 15) 坂井信彦: 日本結晶学会誌 **33**, 13 (1991).
- 16) <http://www.nsls.bnl.gov/BeamLine/pages/x21.html>
- 17) J. M. Heller, Jr., R. N. Hamm, R. D. Birkhoff and L. R. Painter: J. Chem. Phys., **60**, 3483 (1974).
- 18) J. E. Turner, R. N. Hamm, H. A. Wright, R. H. Ritchie, J. L. Magee, A. Chatterjee and W. E. Bolch: Radiat. Phys. Chem. **32**, 503 (1988), and references therein.
- 19) M. Dingfelder, D. Hantke, M. Inokuti and H. G. Paretzke: Radiat. Phys. Chem. **53**, 1 (1998).
- 20) W. F. Chan, G. Cooper and C. E. Brion: Chem. Phys. **178**, 387 (1993).
- 21) J. Daniels: Opt. Commun. **3**, 240 (1971).
- 22) M. Dingfelder and M. Inokuti: Radiat. Environ. Biophys. **38**, 93 (1999).
- 23) P. Eisenberger and W. C. Marra: Phys. Rev. Lett. **27**, 1413 (1971).
- 24) M. Takahashi, N. Watanabe, Y. Wada, S. Tsuchizawa, T. Hirose, H. Hayashi and Y. Udagawa: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **112**, 107 (2000).
- 25) C. Tavaud, D. Nicolas and M. Rouault: J. Chim. Phys. **64**, 540 (1967).
- 26) H. Meyer, T. Müller and A. Schweig: Chem. Phys. **191**, 213 (1995).
- 27) H. Hayashi, N. Watanabe and Y. Udagawa: J. Synchrotron Rad. **5**, 1052 (1998).
- 28) M. H. Cohen and J. C. Thompson: Adv. Phys. **17**, 857 (1968).
- 29) R. Catterall and N. F. Mott: Adv. Phys. **18**, 665 (1969).
- 30) G. Kalman, K. Kempa and M. Minella: Phys. Rev. **B 43**, 14238 (1991).
- 31) E. Lipparini, S. Stringari and K. Takayanagi: J. Phys.: Condens. Matter, **6**, 2025 (1994).
- 32) C. A. Burns, P. Abbamonte, E. D. Issacs and P. M. Platzman: Phys. Rev. Lett. **83**, 2390 (1999).
- 33) K. Tohji and Y. Udagawa: Phys. Rev. **B 39**, 7590 (1989).
- 34) N. Watanabe, H. Hayashi, Y. Udagawa, K. Takeshita and H. Kawata: Appl. Phys. Lett. **69**, 1370 (1996).
- 35) D. T. Bowron, M. H. Krisch, A. C. Barnes, J. L. Finney, A. Kaprolat and M. Lorenzen: Phys. Rev. **B 62**, R9223 (2000).
- 36) U. Bergmann and S. P. Cramer: Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng. **3448**, 198 (1998).
- 37) H. Bluhm, D. F. Ogletree, C. H. A. Huan, C. H. Fadley, Z. Hussain and M. Salmeron: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. (2001) 印刷中.
- 38) S. C. B. Myneni: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. (2001) 印刷中.
- 39) W. Schülke, J. R. Schmitz, H. Schulte-Schrepping and A. Kaprolat: Phys. Rev. **B**, **52**, 11721 (1995).
- 40) C. Sternemann, A. Kaprolat and W. Schülke: Phys. Rev. **B**, **57**, 622 (1998).
- 41) F. Sette, G. Ruocco, M. Krisch, C. Masciovecchio, R. Verbeni and U. Bergmann: Phys. Rev. Lett. **77**, 83 (1996).
- 42) C. Masciovecchio, A. Mermet, G. Ruocco and F. Sette: Phys. Rev. Lett. **85**, 1266 (2000).
- 43) T. Scopigno, U. Balucani, G. Ruocco and F. Sette: Phys. Rev. Lett. **85**, 4076 (2000).
- 44) 細川伸也: 放射光 **12**, 384 (1999).
- 45) D. L. Ederer and J. H. McGuier edited "Raman Emission by X-ray Scattering", World Scientific, Hong Kong (1996).
- 46) P. M. Platzman and E. D. Isaacs: Phys. Rev. **B 57**, 11107 (1998).