

## 放射光軟 X 線分光研究の進展

太田俊明

立命館大学 SR センター 〒525-8577 滋賀県草津市野路東 1-1-1

要旨

我が国の放射光軟 X 線分光研究の発展の歴史を簡潔に述べる。核研シンクロトン、そして、それを入射器とした INS-SOR でのパイオニア的研究はフォトン・ファクトリー (PF) や UVSOR に引き継がれた。そして、アンジュレーターの登場によって軟 X 線分光の研究手法は劇的に進化した。世界ではアンジュレーターを主光源にした第三世代高輝度放射光施設が次々に稼働する中、我が国では認められないまま今日に至っている。しかし、PF や UVSOR は第三世代施設に近づくほどに性能が向上され、また、SPring-8 でも軟 X 線ビームラインがいくつか建設された。ここでは、これらの施設で行われたいくつかの特徴的な研究事例を紹介する。最後に、今後の軟 X 線放射光利用の動向について言及する。

## 1. はじめに

我が国の放射光科学の歴史に関してはいくつかの総説<sup>1,2,3)</sup>があるが、ここでは、企画「放射光科学30年の歩みと展望」の中で、軟 X 線を中心にした研究分野がどのような進展してきたか、そして、今後、どのような方向に進んでいくのかについて述べる。一口に軟 X 線を利用した研究といっても、その分野は広く、一人で俯瞰することはなかなか難しい。筆者はこれまで、40年近く、放射光軟 X 線分光を中心にした研究を続けてきているが、本総説は、1 研究者の独断と偏見に満ちた、これまでの進展の歴史であることをご容赦いただきたい。

放射光の物性研究への利用が始まった、いわゆる第一世代において、我が国では東京大学原子核研究所 0.75 GeV 電子シンクロトロン INS に放射光の取り出しポートを取り付け、斜入射回折分光器を持ち込んで軽元素の内殻分光スペクトルを測定している<sup>4,5)</sup>。さらに佐々木泰三 (東大) らを中心にした物性研究者だけの力で小型電子蓄積リング INS-SOR を建設したことは世界的な快挙であった。1975 年に稼働を始めた INS-SOR は 1997 年にその役目を終えたが、我が国最初の放射光専用加速器として、軟 X 線利用物性研究をリードしてきた。限られた予算と、限られたスペースでの実験であったために、その利用研究に制約と困難を伴ったが、固体の吸収・反射分光、共鳴光電子分光などでパイオニア的な実験が行われ、固体の内殻分光研究に大きな貢献をした<sup>6)</sup>。

一方、その頃アメリカでは、ウイスコンシン大学の SRS や NBS (現在の NIST) で軟 X 線蓄積リングが稼働していたし、スタンフォード大学の SSRL でも 2 本の軟 X 線ビームラインが立ち上がっていた。当時は半導体産業の発展と相俟って、光電子分光による固体表面研究が花盛りであった。筆者は 1978 年から 1 年間 SSRL に滞在す

る機会を与えられたが、所属していた Spicer の研究室では、固体表面研究用の超高真空装置が何台もあり、液体窒素を湯水のように使い、銅ガasket を一回きりで使い捨てるという研究スタイルに国力の差をまざまざと見せつけられたものである。半導体科学、表面科学において、そして放射光科学においても米国は圧倒的に世界の先端にあった。

## 2. 軟 X 線分光ビームラインの建設

## (1) フォトン・ファクトリー軟 X 線ビームライン

1975 年頃から高良和武 (東大) を中心に、我が国最初の大規模放射光施設、フォトン・ファクトリー (PF) 計画が始まった。概算要求の作成には膨大な作業が必要であり、その実務作業のために筆者も駆り出され、そのまま PF の一員として働くことになった。放射光と初めての関わりであったが、予算が 200 億円近い巨大国家プロジェクトであり、欧米に負けないビームラインを建設して誰もやっていない実験に挑戦しようという野望に燃えたものである。真空紫外・軟 X 線用に割り当てられたビームラインは BL-11 (固体用)、BL-12 (気体用) の 2 本で、それぞれ 3 つのブランチに分かれ、合計 6 本のステーションが建設されることになった。

実際に建設が始まると、LINAC とストレージリングの建設に想定外の費用がかかり、その分、ビームライン建設予算にしわ寄せがきた。そのために、分光器や末端の実験装置は基本的にすべて、自分たちで設計製作しなければならなかった。分光器に関して長い伝統と技術の蓄積があるとはいえ、高エネルギーの放射光施設は初めての経験である。超高真空、放射線遮蔽、硬 X 線の除去、熱や放射線による光学系の汚染や変形、損傷など、新しく検討しなければならない課題がいくつもあった。1 keV 以下の回折

格子分光ビームラインに関しては、石井武比古（筑波大）をはじめとする INS-SOR グループが中心になって設計作業が進められた。1 keV より上の軟 X 線領域のビームラインは世界でもあまりなく、SSRL で巨大な軟 X 線二結晶分光器 Jumbo が稼働を始めたところであった<sup>7)</sup>。そこで、筆者は軟 X 線結晶分光ビームラインの建設を担当した。超高真空仕様でいろいろな機能を持たせた装置を設計することに苦労したが、試行錯誤の末、SSRL の Jumbo を小型化し、より高い機能の装置（Jumbo Jr.）を完成することができた<sup>8)</sup>。筆者にとっては、初めての大型装置建設の経験であったが、設計を進めていくうえで、結晶光学、精密工学、機械工学、真空工学など様々な知識が必要になり、それらの検討がその後の装置設計の参考になった。結晶分光器の性能は分光結晶の結晶性に大きく依存しており、如何に良質の結晶を手に入れるかも課題であった。2 keV 以上はシリコンが使えるが、2 keV 以下になると、耐熱性、耐放射線性を持つ良質の分光結晶を探すのは大変であった。幸い、InSb(111)は半導体メーカーから質の高い結晶を購入することができたが、これも、第1結晶に冷却機構を取り付けないとあっという間に溶解してしまった。1 keV 領域をカバーする結晶としてベリルが有望視されていたが、やっと東京下町の地学標本の会社で手に入れた結晶も1日、2日と使っているうちに劣化していき、デモ実験はできたものの実用には難しいと分かった。現在筆者が所属している立命館大学 SR センターでは、光源の輝度が低いことから、KTP やベリル結晶を使って 1 keV 領域の吸収スペクトルを問題なく測定できている。低輝度リングも使いようである。

## (2) 高分解能軟 X 線分光に向けて

放射光軟 X 線利用の初期には強度と分解能を妥協した中強度・中分解能型の分光器が主流であり、その代表的なものが SSRL の Grasshopper であった。 $E/\Delta E$  は 500 ~ 1000 であったが、幅広いエネルギー領域を簡単に測定することができ多くの成果を出している<sup>9)</sup>。ヨーロッパでは、光学系が簡単で明るいトロイダル回折格子（ACO, BESSY）、 $E/\Delta E$  が約 4000 の分解能を持つ SX-700（BESSY, MAX-I）などが活躍していた。

このような中で高分解能分光の口火をきったのは C.T. Chen であった<sup>11)</sup>。彼は 1988 年つくばで開催された SRI-1988（放射光装置開発会議）で、Dragon と命名した非ローランド型の高分解能斜入射分光器について発表した。N<sub>2</sub> の  $\pi^*$  の微細構造からも分かるように、 $E/\Delta E$  は 10,000 を超えるものであった。（Fig. 1 参照）これを契機に、高分解能軟 X 線分光器の開発競争が広がっていった。その後、ALS に不等間隔溝平面回折格子を用いた、いわゆる自己結像型の Hettrick 型分光ビームライン<sup>12)</sup>が導入された。これは調整機構が簡単で、しかも高分解能が得られることから我が国をはじめとして世界の放射光施設の軟 X 線

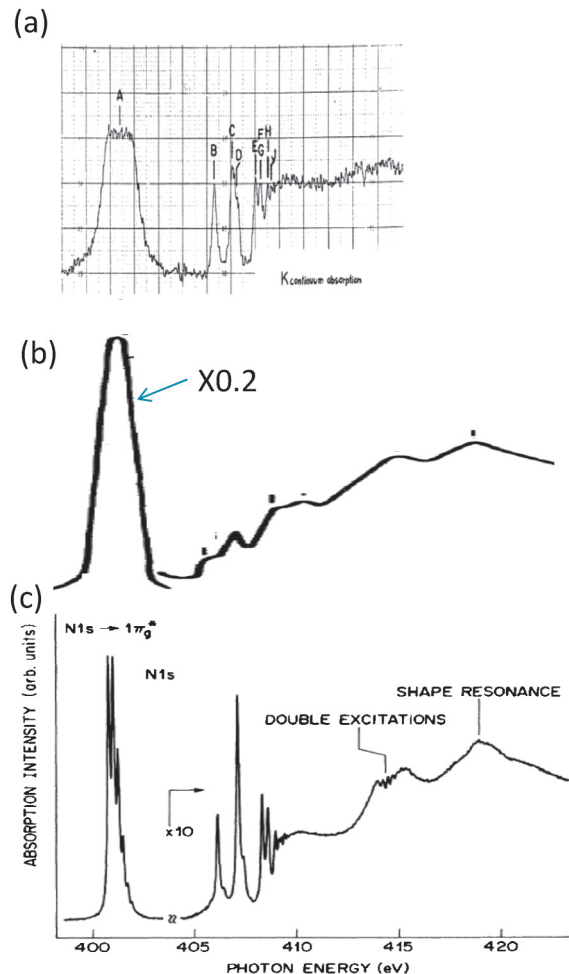


Fig. 1 N K-XANES spectra of N<sub>2</sub> gas (a) by M. Nakamura *et al.* (1969)<sup>5)</sup> at INS, using a grazing incidence polychromator with a photographic plate. Note that the  $\pi^*$  peak is saturated. (b) by A. Bianconi *et al.* (1978) at SSRL<sup>11)</sup>, using the Grasshopper, (c) by C.T. Chen and F. Sette (1989)<sup>10)</sup> at NSLS, using the Dragon.

ビームラインに採用されるようになった。

## (3) アンジュレーターの開発と第3世代軟 X 線ビームライン

1978年 H. Winick が J. Spencer と共同でアンジュレーターを開発した。最初は電磁石を用いた周期も長いものであったが、強力な永久磁石、それも我が国で開発された SmCo を使えば、もっとコンパクトで強力なアンジュレーターができることを提唱したことで一躍注目を浴びることになった。PF では、ちょうどストレージリングの設計作業に取り掛かっていたときであり、長い直線部を設ける設計変更が間に合った。北村英男らは、INS-SOR に小型のアンジュレーター試験機を導入して性能を確かめた後、1982年に PF の BL-2 に周期長 60 mm、60 周期の SmCo 製アンジュレーターを導入した<sup>13)</sup>。

その後、世界では放射光源の高輝度化に対する要求が強

くなり、第3世代施設建設へと動いていく。1993年のALS, SuperACO, 1994年のELETTRAなどを皮切りにして、アンジュレーター光源を主にした第三世代高輝度軟X線放射光施設が次々に稼働を始めた。我が国では、1997年にINS-SORをシャットダウンして以来、軟X線に特化した第3世代光源の計画が東大を中心にして進められてきたが、いろいろな計画との競合でなかなか認められるところまでいかなかった。これに対して、硬X線を中心とした高輝度リングSPring-8は認められ、1998年に稼働を始めた。このリングには軟X線用のビームラインも4本導入された。難航していた東大計画は紆余曲折の上、当面SPring-8に先端軟X線分光研究の拠点をおくことになった。2006年、東大の物性研が中心になってSPring-8の長直線部に軟X線用アンジュレーターを導入し、軟X線分光ビームラインを建設した。時間分解光電子分光などの基礎物理から応用研究まで幅広い利用がなされている。一方、第2世代光源であったPFやUVSORも高輝度化が段階的に進められて、第3世代リングと変わらないアンジュレータービームラインも数本建設され、世界に伍する先端研究が行われている。Table 1に現在稼働しているSPring-8, PF, UVSORの第3世代(相当の)アンジュレータービームラインの性能を示した。これらをまとめると、専用の第3世代軟X線放射光施設と同等と考えることもできる。

### 3. 軟X線利用研究

#### (1) 気体分光

1982年にPFが稼働を始めるときに合わせて、ほとんどの軟X線ビームラインの立ち上げが完了していた。気体分光用のBL-12Bの瀬谷・波岡分光ビームライン、さらに、取り込み角を広げて強度を倍増したBL-20Aでは、旗野嘉彦(東工大)が真空紫外領域の分子の超励起状態(電離エネルギー以上にある励起状態)の解離について系統的研究を行っている<sup>14)</sup>。その後、PF BL-2にアンジュレーターが導入されると、柳下明(PF)らは、そこで内殻励起分子のスペクトルを対称性で分離する実験を行っている<sup>15)</sup>。これは、放射光直線偏光を励起光にすることで、ランダム配向した分子を仮想的に空間に固定し、偏光面に平行方向、垂直方向に放出されるイオンを2つの平行平板型イオン分析器で同時検出するユニークな方法であった。内殻理論計算もスペクトル解析には不可欠な要素であるが、小杉信博(東大→京大→分子研)らの内殻空孔を考慮したab initio分子軌道計算は世界をリードするものであり、スペクトル解析に大いに役立った<sup>16)</sup>。1年遅れて完成した分子研のUVSORでは、真空紫外、軟X線における原子分子のイオン化に関する研究が活発に行われるようになった。そして1997年に稼働を始めたSPring-8では、BL27SUで原子・分子イオン化に関する研究が行われ多

くの成果がでた。特に、上田潔(東北大)らは電子・イオン多重同時運動量計測法と呼ばれる、イオンと電子のコインシデンスをとる装置を開発し、様々な希ガス原子や分子の脱励起過程の研究を精力的に行っている<sup>17,18)</sup>。

放射光軟X線による選択的な化学分解は“分子メス”と呼ばれ、Eberhardtらの先駆的な研究<sup>19)</sup>に始まる放射光利用の夢の一つであるが、田中健一郎(PF→広島大)らはオージェ電子と光イオンのコインシデンス実験で、ポリ(メチルメタクリレート)(PMMA)の光分解の仕方が励起エネルギーで大きく変わることを見出し、分子メスへの道を拓いた<sup>20)</sup>。

原子分子イオン化に関する研究はXFELの重要なテーマであり、試験加速器でもいくつかの興味ある成果を出しているが、SACLAの中の軟X線専用のビームラインとして生まれ変わり、今後の更なる発展が期待される。

#### (2) 固体分光—表面構造

1~4 keVの軟X線領域をカバーするビームラインは世界でも少なく、まして、超高真空仕様のビームラインはスタンフォードとPFだけであったことから、専ら表面XAFSなど表面科学実験が行われた。Si, P, S, Clなど第3周期元素を含む分子の遷移金属元素単結晶の上の構造(配向)、吸着サイトや電子状態をXANES, EXAFSの偏光依存性から系統的に調べる実験が行われた<sup>21)</sup>。

1 keV以上の軟X線領域では回折現象も無視できない。軟X線領域でX線定在波を初めて観測したのもBL-11B立ち上げ時の成果である<sup>22,23)</sup>。いろいろな単結晶試料の軟X線吸収スペクトルを全電子収量法で測定していると、スパイク状の構造が現れた。原因を調べていく内、入射角に依存してピーク位置が変わることから、これがX線定在波によることが確認された。先行するSSRLでそのような構造は観測されていなかったが、この原因は分光結晶の質の違いにあったようである。我々のX線定在波の発表の後、SSRLでも早速日本製のInSbを購入したと聞いた。軟X線領域の定在波は、硬X線定在波と比べてはるかに簡単に観測でき、その後の表面構造解析にも有効に活用された<sup>24)</sup>。

1 keV以下の軟X線領域のXANES偏光解析は、有機分子の電子状態、構造、配列などの解析法として有用である<sup>9)</sup>。筆者らは、PFの軟X線分光ビームラインBL-7Aを更新し、表面化学の研究を行った<sup>25)</sup>。特筆すべき成果としては、波長分散型表面XAFSの開発が挙げられよう<sup>26,27)</sup>。出口スリット面に結像する不等間隔溝回折格子分光器の特性を活かし、出口スリットを全開してポリクロメータにする。波長分散した光を試料面に照射し、発生するオージェ電子を位置分解光電子分光装置で同時に測定することで、通常のXAFS測定時間を1/100に短縮することに成功した。(Fig. 2参照)これによって、固体表面での化学反応を数秒単位で追跡することができ、化学反応解析

**Table 1** Specifications of soft X-ray undulator beamlines operated in SPring-8, Photon Factory and UVSOR.

SPring-8

ビームライン	BL07LSU	BL15XU (SXのみ)	BL17SU		BL23SU	BL25SU		BL27SU	
運営	専用 東大	専用 物質材料機構	専用 (一部供用) 理研		専用 量研機構	共用 JASRI		共用 JASRI	
光源 偏光特性	8 segment, Fig. 8 直線 or 円偏向	revolver 直線・楕円	asym Fig. 8 直線 or 円偏向		twinhelical 左右円偏光	twinhelical 左右円偏光		Fig. 8 縦・横直線偏光	
分光器	VLS-PGM	SI(111)DCM	VLS-PGM(A)	VLS-PGM(B)	VLS-PGM	VLS-PGM(A)	VLS-PGM(B)	Si(111)DCM	VLS-PGM
エネルギー範囲 (eV)	250~2,000	2,200~10,000	200~1,800	200~1,800	350~1,800	120~2,000	200~2,000	2,100~3,300	170~2,200
フラックス (photons/s/ 0.01%B.W.)	>10 <sup>-12</sup>	>10 <sup>-12</sup>	>10 <sup>-11</sup>	>10 <sup>-11</sup>	>10 <sup>-11</sup>	>10 <sup>-11</sup>	>10 <sup>-12</sup>	>10 <sup>-11</sup>	>10 <sup>-11</sup>
エネルギー分解能	>10,000	>10,000	>10,000	>10,000	>10,000	>10,000	>3,000	E>8,000	>10,000
ビームサイズ	<100 nm~ $\mu$ m	~3×30 $\mu$ m <sup>2</sup>	<0.1×0.1 mm <sup>2</sup>	<0.1×0.1 mm <sup>2</sup>	<0.2×0.2 mm <sup>2</sup>	0.1~100 $\mu$ m	0.1~100 $\mu$ m	~10×10 $\mu$ m <sup>2</sup>	<0.2×0.2 mm <sup>2</sup>
主な分析手法	TR-PES 3D-ESCA UltraTR-PES	HXPES	AR-PES	PEEM(共用) 発光分光	PES(表面) PES(重元素) MCD	PEEM 2D表示 PES AR-PES	MCD	SX-XAS SX-XES	XAS AP-XAS SX-XES

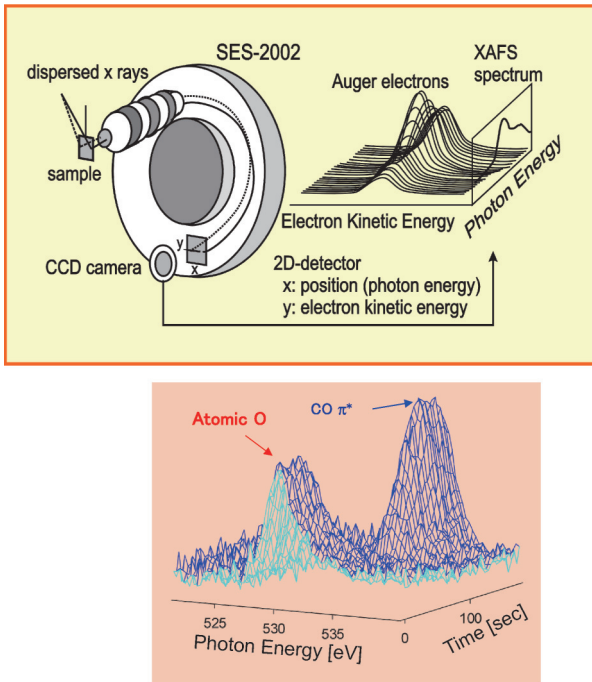
PF

ビームライン	BL-2	BL-13	BL-15	BL-16	BL-19 (2018年建設予定)	BL-28
運営	大学共同利用 PF	大学共同利用 PF	大学共同利用 PF	大学共同利用 PF	大学共同利用 PF	大学共同利用 PF
光源 偏光特性	6列型 (VUV), プラナー (SX) 水平・垂直・円・ 楕円 (VUV), 水平 (SX)	APPLE-II 水平・垂直・ 円・楕円	プラナー 水平	APPLE-II 水平・垂直・ 円・楕円	APPLE-II 水平・垂直・ 円・楕円	6列型 水平・垂直・ 円・楕円
分光器	VLS-PGM, 二結晶分光器	VLS-PGM	二結晶分光器	VLS-PGM	VLS-PGM	二結晶分光器
エネルギー範囲 (eV)	30-300 (VUV), 250-4,000 (SX), 30-2,000 (VLS-PGM), 1,700-4,000 (DCM)	50-2,000	2,100-15,000	250-1,500	80-2,000	30-300
フラックス(photons/s)	10 <sup>-13</sup> -10 <sup>-11</sup>	10 <sup>-13</sup> -10 <sup>-9</sup>	3.5×10 <sup>-11</sup> @7,500 eV	10 <sup>-12</sup> -10 <sup>-11</sup>	10 <sup>-13</sup> -10 <sup>-11</sup>	~10 <sup>-12</sup>
エネルギー分解能	2,000-20,000	4,000-12,000	~20,000	4,000-8,000	5,000-10,000	30,000@30 eV
ビームサイズ	~0.5×0.1 mm <sup>2</sup> (ポートに依存)	~0.2×0.05 mm <sup>2</sup> (ポートに依存)	0.02×0.02 mm <sup>2</sup> (A1) 0.6×0.04 mm <sup>2</sup> (A2)	~0.2×0.1 mm <sup>2</sup> (ポートに依存)	30×30 mm <sup>2</sup> (A) 0.1×0.03 mm <sup>2</sup> (B)	0.15×0.05 mm <sup>2</sup>
主な分析手法	In-situ AR-PES	AR-PES	semi- $\mu$ XAFS (A1) 小角散乱 (A2)	XMCD	STXM (A プランチ)	AR-PES

UVSOR

ビームライン	BL1U	BL3U	BL4U	BL5U	BL6U	BL7U
運営	大学共同利用 UVSOR	大学共同利用 UVSOR	大学共同利用 UVSOR	大学共同利用 UVSOR	大学共同利用 UVSOR	大学共同利用 UVSOR
光源 (undulator) 偏光特性	Apple-II 直線/左右円偏光/渦光	真空封止 直線偏光	真空封止 直線偏光	Apple-II 直線/左右円偏光	真空封止 直線偏光	Apple-II 直線/左右円偏光
分光器	なし	VLS-PGM	VLS-PGM	VLS-PGM	VLS-PGM	直入射型分光器
エネルギー範囲 (eV)	1.6~13.9 eV	60~800	100~770	20~200 eV	40~500 eV	6~40 eV
フラックス (pho- tons/sec/0.01% B.W.)	—	~10 <sup>-11</sup>	~10 <sup>-8</sup>	~10 <sup>-12</sup>	~10 <sup>-10</sup>	~10 <sup>-12</sup>
エネルギー分解能	—	10,000~5,000	~5,000	>10,000	10,000~5,000	$\Delta$ E~1 meV
ビームサイズ	~200×50 $\mu$ m <sup>2</sup>	~30×30 $\mu$ m <sup>2</sup>	>30×30 nm <sup>2</sup>	400×20~10×6 $\mu$ m <sup>2</sup>	~100×100 $\mu$ m <sup>2</sup>	~200×50 $\mu$ m <sup>2</sup>
主な分析手法	光源開発	$\mu$ XAFS in situ, operando	nanoXAFS(STXM) in situ, operando	スピン分解・ $\mu$ ARPES	ARPES	ARPES





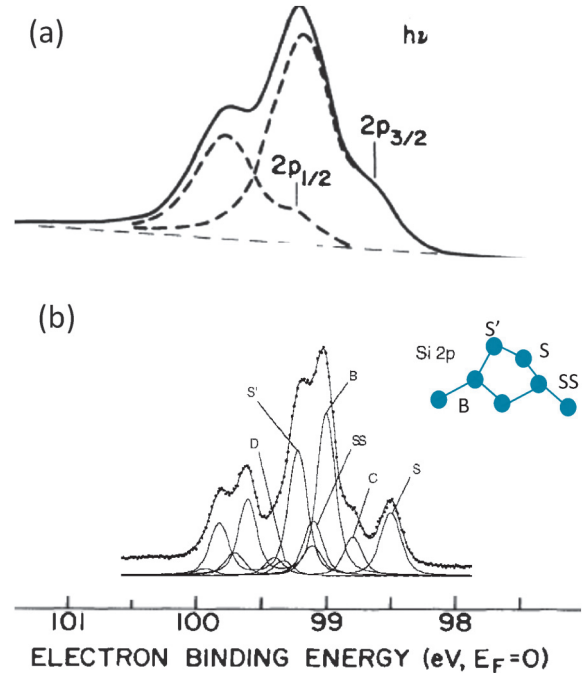
**Fig. 2** (Color online) Top: Schematic illustration of the wavelength-dispersive soft X-ray XAFS system<sup>26,27</sup>. Bottom: Time evolution of atomic O and CO  $\pi^*$  peaks in the O K-XAFS spectra of O pre-adsorbed Pt(111) surface during O<sub>2</sub> exposure at 400 K. Each spectrum was taken in 1 second.

に有効に活用された。さらに、この手法をアンジュレータビームライン BL-16 に導入することで、サブ秒の表面化学反応解析に成功している<sup>28)</sup>。

### (3) 固体分光-電子状態

#### 3.1 光電子分光

放射光源の場合、回折格子分光器によって単色化したエネルギー幅は X 線エネルギーに依存し、低エネルギーにすることで高分解能化が期待できる。MAX-LAB (Sweden) では、SX-700からのエネルギー145 eVの単色光を用い、50 K に冷却した Si(100)c(4×2)再構成表面の Si2p スペクトルを分解能約40 meV で測定することに成功した<sup>30)</sup>。(Fig. 3 参照) その後、高分解能化はどんどん進み、電子状態や表面再構成構造などの詳細な情報が得られるようになり、物性研究者にも注目されるようになった。特に、高エネルギー分解能、高角度分解能光電子分光法を用いて、藤森淳(東大)や辛埴(東大)らが超電導物質をはじめとする強相関系物質の電子状態の研究で多くの成果を出している<sup>31,32)</sup>。また、谷口雅樹(広大)らは、HiSOR の真空紫外光電子分光装置で 1 meV の高分解能を実現しており<sup>33)</sup>、これを用いた光電子分光実験を盛んに行っている。高エネルギーの軟 X 線では、菅滋正らが、SPring-8 において励起光エネルギー880 eV で強相関系物質のフェルミ準位近傍の光電子スペクトルを約100 meV



**Fig. 3.** Si 2p spectra of a Si(100) crystal surface. (a) Si(100)2×1 surface, taken by F. Himpsel *et al.*<sup>29)</sup> using the Eastman type electron analyzer at SRS, Wisconsin with a photon energy of 130 eV at room temperature. Energy resolution is about 350 meV. (b) Si(100)c(4×2) surface, taken by R. I. G. Uhrberg, using a SCIENTA analyzer at MAX-LAB with a photon energy of 145 eV at 50 K<sup>30)</sup>. Overall energy resolution is about 50 meV. Surface core level shift is clearly observed. The inset shows the cross section of the Si(100)c(4×2) surface, in which S, S' and B indicate the Si atoms in the different sites.

の高分解能で測定している<sup>34)</sup>。高エネルギーの単色光を用いると電子の脱出深度が大きくなるので、表面清浄化が難しい試料の測定も可能になる。この発想がさらに発展して硬 X 線光電子分光 (HAXPES) の開発につながったといえよう。

一方、機能性有機材料の光電子分光による研究は、分子研 UVSOR で関一彦(分子研→広大→名大)、上野信雄(千葉大)らが長年精力的に行ってきた。特に、フェルミ準位近傍の金属有機物界面の電子状態の研究は基礎研究としても、有機 LED の開発につながる応用研究としても関心の高い分野である<sup>35,36)</sup>。さらに、UVSOR では高度化によって100 meV 以下のバンド分散が精度良く観測できるようになり、有機分子の弱い相互作用の研究に発展している。

#### 3.2 発光分光

高輝度光源で絞られた大強度のビームが使えるようになると、新しい放射光利用法が次々誕生した。代表的なものが、スウェーデンに端を發し ALS で花開いた軟 X 線発光分光である。この手法は光電子分光と相補的で、占有軌道の

部分状態密度が分かる。また、励起エネルギーを内殻励起エネルギーに合わせた共鳴状態での発光分光（共鳴非弾性散乱 RIXS と呼ばれる。）から、緩和にまつわる様々な情報が得られる。第3世代放射光施設で次々に発光分光の実験が進められたが、我が国でも辛らが PF の東大物性研ビームラインに発光分光装置をとりつけ、バルク固体の軟 X 線発光分光実験を行っている<sup>37)</sup>。小谷章雄（東大物性研）らの理論解析と組んだ研究はこの分野で世界の一翼を担ったと言えよう<sup>38)</sup>。その後、辛らは発光分光の拠点を SPring-8 理研ビームラインに移し、水やメタノールの会合状態などソフトマテリアルの研究で興味ある成果を挙げている<sup>39)</sup>。さらに、SPring-8 東大ビームラインでも発光分光は重要な分光法として、基礎研究だけでなく燃料電池などの応用研究に活発に利用されている<sup>40)</sup>。

### 3.3 軟 X 線イメージング

高輝度光源の利用によって発展したもう一つの手法がイメージングである。走査型の PEEM や、結像型の STXM が開発され、第3世代放射光施設に無くてはならないビームラインとなっている。我が国では、イメージング技術において世界に立ち遅れた感はぬぐえないが、PF では小野寛太らが PEEM 装置を、UVSOR では大東琢治らが STXM 装置をアンジュレータービームラインに取り付け、興味ある成果を出し始めた。特に、対象を化学材料や生物などソフトマテリアルにした場合、高輝度ビームを

100 nm 以下に絞ると損傷をおこすことから、適度の輝度の UVSOR が却ってイメージング取得に有利になる。代表的な応用例を Fig. 4 に示した<sup>41)</sup>。

大門寛（奈良先端大）は特定のエネルギーをもつ電子の放出角度分布を  $\pm 60^\circ$  の角度範囲にわたって二次元的に表示する二次元表示型球面鏡分析器 (DIANA) を開発した。これを用いて直線偏光放射光を励起光にすると、価電子バンドからの二次元光電子パターンから、バンドを構成する電子軌道の種類や結合状態が分かるし<sup>42)</sup>、内殻から放出される電子の前方散乱による光電子回折パターンを測定すれば、そのフーリエ変換から実空間の構造が分かる。また、円偏光励起を用いると、前方散乱ピークが軌道角運動量に従って回転することから、これを利用して左右円偏光での回折パターンから原子配列の立体写真が得られるなど様々な応用に展開している<sup>43)</sup>。

### (4) 固体分光—磁性

1987年に G. Schutz らが Fe K 吸収端 XANES で初めて XMCD (X 線磁気円偏光二色性) を観測したが<sup>44)</sup>、実際に磁性に興味があるのは、Fe, Co, Ni など 3d 遷移金属強磁性体の L 吸収 ( $2p \rightarrow 3d$  遷移) が含まれている 500 ~ 1000 eV の XMCD である。C.T. Chen らは高分解能分光器 Dragon を開発すると、早速取り組んだのが軟 X 線 MCD であった<sup>45)</sup>。これを皮切りに世界の磁性研究者が次々に XMCD に取り組んだが、PF で先鞭をつけたのは小

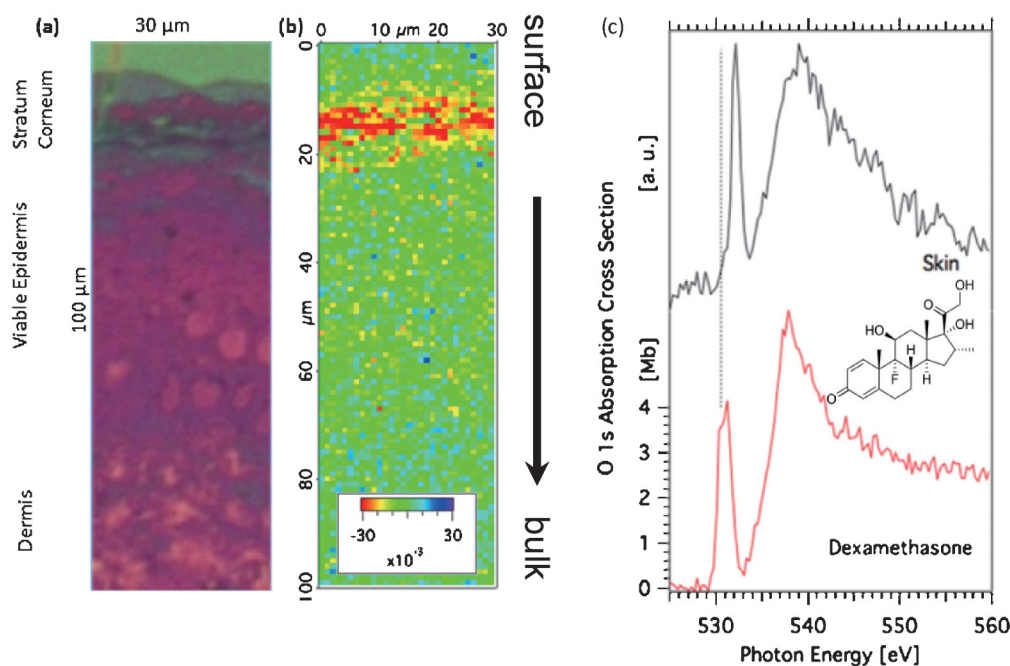


Fig. 4 (Color online) STXM was applied to study the uptake of dexamethazone, a drug used for inflammatory skin diseases into human skin<sup>41)</sup>.

(a) Depth-resolved image of the skin by optical microscopy. (b) Spatial distribution of the drug's  $\pi^*$  peak intensity taken by STXM, which shows that the drug was accumulated in the stratum corneum. (c) O K-XAS spectra of a human skin and dexamethazone whose molecular structure is shown in the inset.

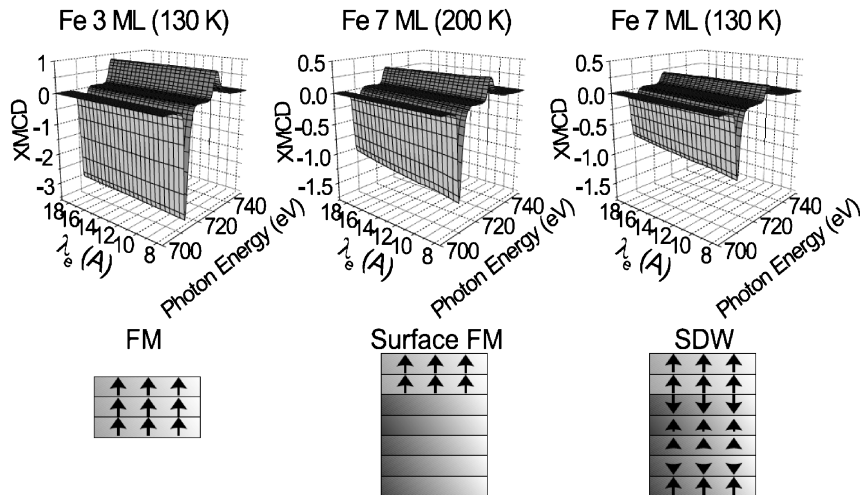


Fig. 5 Depth-resolved Fe L-XMCD spectra of Fe layers deposited epitaxially on Cu(100)<sup>48)</sup>: Fe 3ML @130 K (left), Fe 7 ML@200K (center) and Fe 7 ML@130 K (right). Bottom figures are spin structures simulated to explain the corresponding depth-resolved XMCD profiles.

出常晴であった。彼は He 冷却クライオスタット用いて超巨大磁気抵抗 (CMR) を示すペロブスカイト型 Mn 酸化物の Mn L 殻, O の K 殻 MCD 実験を行っている<sup>46,47)</sup>。その後、横山利彦 (東大→分子研) らが原子分子吸着によって強磁性体の磁化方向がスイッチングする現象を XMCD で調べているが<sup>48)</sup>, 特筆すべき手法の開発は深さ分解 XMCD であろう。雨宮健太 (東大→物構研) らはオージェ電子の放出角を分解することで、表面磁性における深さ方向の磁性の変化を調べる研究を展開している。代表的な応用例を Fig. 5 に示した<sup>49)</sup>。これらの PF での実験は偏向磁石から発生する放射光の上下方向に少しずれた楕円偏光を利用しているものであるが、円偏光アンジュレーターを用いれば、さらに強力な円偏光を発生させることが出来る。SPring-8 の軟 X 線アンジュレータービームラインでは、中村哲也 (JASRI) らが円偏光スイッチング、パルス強磁場を用いて様々な磁性体の研究を展開している<sup>50)</sup>。

磁性を調べるもう一つの代表的な手法は、スピン分解光電子分光である。これは電子スピン検出器を用いて、磁性体の up spin と down spin の光電子スペクトルを選り分けて測定するものである。スピン分離能力が高い検出器の開発が鍵になるが、奥田太一 (広島大) らは標準的なモット型検出器の100倍の検出効率を持つ VLEED 型検出器を開発した<sup>51)</sup>。HiSOR では、これを高エネルギー分解能 ( $\Delta E$ : 10 meV), 高角度分解能 ( $\Delta\theta$ :  $\pm 0.2^\circ$ ) の光電子分光装置に組み込み、最先端のスピン角度分解光電子分光実験を実現させている。海外からも多くのユーザーが押し寄せ、トポロジカル絶縁体のスピン偏極状態、Rashba スピン分裂、強磁性体の交換分裂の精密観測などに活発に利用されている<sup>52)</sup>。

#### 4. 軟 X 線分光の産業利用

軟 X 線領域の産業利用における最初の関心はリソグラフィによる微細加工であり、それが産業界専用の施設、IBM の COSY や住友重工の AURORA などの小型放射光施設の開発につながり、第3セクターによる SORTEC 建設の要因になった。しかし、VUV 露光が主流になると次第に下火になっていく。軟 X 線分光における産業利用の主な分野は光電子分光法による半導体の電子状態解析であり、PF では尾嶋正治 (NTT→東大) らによって精力的に推進された。一方、軟 X 線 XAFS は、産業利用が活発に行われている硬 X 線 XAFS に比べて、測定に真空が要求されること、時間がかかることなどの実験上の制約からほとんど利用がなかった。ところが、2000年を越えてから、ソフトマテリアルである有機機能性材料の開発が活発に行われるようになると、軟 X 線 XAFS が注目されるようになった<sup>53)</sup>。さらに、2011年の福島原発事故以来、蓄電池開発が一層加速され、産官学が競って高性能の電池開発を進めるようになって、硬 X 線 XAFS だけでなく軟 X 線 XAFS の需要も急速に高まってきた。実際、硬 X 線 XAFS では、電池の中に含まれる金属の電子状態や構造に関する情報が得られても、電池を構成する軽元素の情報が得られない。軟 X 線 XAFS は硬 X 線 XAFS を補完するだけでなく、新しい情報を提供してくれるという意味でも有効な手法となっている<sup>54)</sup>。近年、我が国は多くの放射光施設が建設されてきたが、いずれも、産業利用を中心にした中型、小型施設であり、軟 X 線分光も材料評価の手段として活発に利用されるようになってきた。科学技術立国を標榜する我が国のユニークな特長と言えよう。



## 5. 次世代軟 X 線光源に向けて

軟 X 線高輝度専用施設の建設ができないまま20年以上が経ってしまった。一方、1982年に稼働を始めた PF では2000年頃から SPring-8 の先を考えて次期計画が盛んに話題になってきた。結局、加速器開発に強みのある KEK の中にある PF は、加速器研究者にとってもチャレンジのしがいのある ERL (Energy Recovery LINAC) 光源を目指すことになり、テスト機としてコンパクト ERL が建設された。これは、高輝度光源と XFEL の特長を併せ持つという意味で、当時世界的にも次世代光源の有力候補とされていたが、コンパクト ERL での経験から、実機に向けての開発要素が未だに多くあり、しかも建設コストも嵩むことが判明した。その一方で、国内では SACLA の建設が認められて稼働を始め、世界的には回折限界を目指して multibend achromat lattice によるリング型光源 (第四世代光源とも呼ばれる) が流行となり、ERL 光源計画は世界的にもトーンダウンした。そのような中、東北大学が中心になって、この方式を採用した SLiT-J 計画を打ち出してきた。これらの動きを背景に、日本放射光学会で軟 X 線高輝度光源計画がとりまとめられ、日本学会会議のマスタープランや科学技術・学術審議会のロードマップに採択され、ようやく、その実現の可能性が見えてきた。

## 6. 今後の軟 X 線分光研究の目指す方向

軟 X 線分光は、その手法によって、吸収分光、光電子分光、発光分光、そして、イメージングに分類することができる。それぞれにこれまでたった長い歴史があるが、第一世代は吸収分光が主流であり、内殻励起と緩和にまつわる様々な現象が明らかになった。第二世代になると、透過型の吸収分光から、電子収量法や蛍光収量法を用いた固体の軟 X 線 XAFS が盛んになり、物質の表面の構造解析に、また、XMCD による磁性体の解析に役立つことを実証した。第三世代になると、高輝度光源の恩恵を受けて、光電子分光、発光分光、そして、イメージングが一挙に花開いたといえる。我が国で軟 X 線高輝度光源に遅れをとっている間に、リング型光源の世界の趨勢は、第三世代から、水平軌道面の分散を抑えることで超高輝度ラウンドビームをほぼ実現した第四世代へとシフトして、NSLS-II MAX-IV<sup>55)</sup>などが建設されている。第四世代光源になると光源はサブミクロンサイズに絞ることが可能になり、波長にも依るが回折限界光が得られ、空間コヒーレンス度が増えてくることから、当然、時空間分解の様々な分光法が盛んになると思われる。吸収分光では、通常の電子状態分析に加え、光源のコヒーレンスを利用したタイコグラフィなどによって、ナノメートルスケールの二次元、三次元空間分解イメージングが可能になってくる。究極の分光と言えよう。従来の手法でも、より微細な領域の情報が得や

すくなることで、不均一な実在系のその場分析・オペランド分析が可能となり、今後の科学の発展、そして、産業のイノベーションに大きな貢献が期待される。

一方、世代が増えるにしたがって進化するのは試料面の光強度 (総フラックス) よりもむしろ光子密度であることには注意を要する。ソフトマテリアルなど放射線損傷の深刻な試料に対しては、絶えず損傷のない試料を測定できる手法を開発するか、検出器の高感度化を目指すなど、何らかの対策が必要になる。実験の対象、目的によっては、必ずしも最先端施設は必要なく、既存の施設の方が却って有利な場合もある。世界の中でもとりわけ日本には大小の放射光施設が数多く (世界の2割弱) 稼働している。それぞれが特徴をもっており、如何にそれらを効率的に使い分けるかもこれからの課題になろう。

## 謝辞

本稿をまとめるにあたって、小杉信博氏には大変お世話になった。また、資料提供して頂いた為則雄介氏、雨宮健太氏、大東琢治氏に感謝する。

## 参考文献

- 1) 佐々木泰三: 放射光 **11**, 82 (1998).
- 2) 佐々木泰三: 加速器 **2**, 433 (2005).
- 3) 上坪宏道: 放射光 **20**, 3 (2007).
- 4) T. Sagawa *et al.*: J. Phys. Soc. Japan **21**, 2587, 2602 (1966).
- 5) M. Nakamura *et al.*: Phys. Rev. **178**, 80 (1969).
- 6) 佐藤繁 他: 物性研だより **34** (No. 6) 別冊 (1995).
- 7) Z. Hussain *et al.*: Nucl. Instrum. Methods **195**, 115 (1982).
- 8) T. Ohta, P. M. Stefan, M. Nomura and H. Sekiyama: Nucl. Instrum. Methods **A246**, 373 (1986).
- 9) J. Stöhr: "NEXAFS Spectroscopy" Springer Ser. Surf. Sci. Vol. 25 (Heidelberg 1992).
- 10) A. Bianconi *et al.*: Phys. Rev. **A17**, 1907 (1978).
- 11) C. T. Chen and F. Sette: Rev. Sci. Instrum. **60**, 1616 (1989).
- 12) M. C. Hettrick, J. H. Underwood, P. J. Batson and M. J. Eckart: Appl. Opt. **27**, 200 (1988).
- 13) H. Kitamura: Photon Factory Activity Report 1982/83 pp.IV-48.
- 14) Y. Hatano: "Dynamics of Excited Molecules" ed. by K. Kuchitsu (Elsevier, 1994) Chap.6.
- 15) A. Yagishita *et al.*: Phys. Rev. Lett. **62**, 36 (1993), **72**, 3961 (1994).
- 16) N. Kosugi *et al.*: J. Chem. Phys. **97**, 8842 (1992).
- 17) 上田潔, 佐藤幸紀: 放射光 **1**, 2 (1988).
- 18) 斎藤, 森下, 鈴木, Liu, 上田: 放射光 **20**, 33 (2007).
- 19) W. Eberhardt *et al.*: Phys. Rev. Lett. **50**, 1038 (1983).
- 20) M. C. K. Tinone, K. Tanaka *et al.*: J. Chem. Phys. **100**, 5988 (1994).
- 21) T. Ohta: "Chemical Application of Synchrotron Radiation" ed. T. K. Sham (World Scientific, 2002) Chap. 13.
- 22) T. Ohta *et al.*: Jpn. J. Appl. Phys. **24**, L475 (1985).
- 23) T. Ohta *et al.*: Nucl. Instrum. Methods **A246**, 760 (1986).
- 24) T. Yokoyama, T. Ohta *et al.*: Phys. Rev. **B42**, 7000 (1990).
- 25) K. Amemiya, H. Kondoh, T. Yokoyama and T. Ohta: J. Elec. Spectrosc. Rel. Phenom. **124**, 151 (2002).
- 26) K. Amemiya *et al.*: Jpn. J. Appl. Phys. **40**, L718 (2001).
- 27) 太田俊明, 雨宮健太, 近藤寛: 放射光 **16**, 34 (2003).



- 28) K. Amemiya *et al.*: Appl. Phys. Lett. **99**, 074104 (2011).  
 29) R. I. G. Uhrberg, T. Kaurila and Y-C. Chao: MAX-LAB Activity Report p.130 (1996).  
 30) F. J. Himpsel *et al.*: Phys. Rev. Lett. **45**, 1112 (1980).  
 31) M. Imada, A. Fujimori and Y. Tokura: Rev. Mod. Phys. **70**, 1039 (1998).  
 32) T. Kondo, S. Shin *et al.*: Nature Commun. **6**, 10042 (2015).  
 33) M. Arita, M. Tniguchi *et al.*: Phys. Rev. **B77**, 205117 (2008).  
 34) A. Sekiyama, S. Suga *et al.*: Nature **403**, 396 (2000).  
 35) H. Ishii, K. Sugiyama, E. Ito and K. Seki: Adv. Materials **11**, 605 (1999).  
 36) 長谷川眞史, 上野信雄, 関一彦: 放射光 **7**, 23 (1994).  
 37) S. Shin, A. Agui and Y. Harada: J. Synchrotron Rad. **4**, 256 (1997).  
 38) A. Kotani and S. Shin: Rev. Mod. Phys. **73**, 203 (2001).  
 39) 徳島, 堀川, 原田, 辛: 放射光 **23**, 358 (2010).  
 40) H. Kiuchi *et al.*: Phys. Chem. Chem. Phys. **18**, 458 (2016).  
 41) K. Yamamoto, T. Ohigashi *et al.*: Anal. Chem. **87**, 6173 (2015).  
 42) 大門寛: 放射光 **6**, 35 (1993).  
 43) H. Daimon: Phys. Rev. Lett. **86**, 2034 (2001).  
 44) G. Schutz *et al.*: Phys. Rev. Lett. **58**, 737 (1989).  
 45) C.T. Chen, F. Sette, Y. Ma and S. Modesti: Phys. Rev. **B42**, 7262 (1991).  
 46) T. Koide, T. Shidara, H. Fukutani *et al.*: Phys. Rev. **B44**, 4097 (1991).  
 47) 小出常晴: 放射光 **13**, 23 (2000).  
 48) T. Yokoyama *et al.*: Phys. Rev. **B62**, 14191 (2000).  
 49) K. Amemiya *et al.*: Appl. Phys. Lett. **84**, 8936 (2004).  
 50) T. Nakamura: J. Phys. Soc. Jpn. **82**, 021006 (2013).  
 51) T. Okuda *et al.*: Rev. Sci. Instrum. **79**, 123117 (2008).  
 52) M. Sakano *et al.*: Nature Commun. **6**, 8595 (2015).  
 53) H. Nakano *et al.*: J. Am. Chem. Soc. **132**, 2710 (2010), **134**, 5452 (2012).  
 54) N. Yabuuchi *et al.*: Nature Commun. **7**, 13814 (2016).  
 55) M. Eriksson: J. Synchrotron Rad. **21**, 837 (2014).

## 著者紹介



## 太田俊明

立命館大学 SR センター センター長 (客員研究員)

E-mail: ohta@fc.ritsumei.ac.jp

専門: 放射光科学, 軟 X 線分光

## 【略歴】

1971年東京大学理学系大学院博士課程修了, 博士(理学), 1979年高エネルギー放射光施設助教授, 1986年広島大学理学部物性学科教授, 1992年東京大学大学院理学系研究科化学専攻教授, 2006年立命館大学総合科学技術研究機構特任招聘教授 (SR センター長), 2014年立命館大学招聘客員教授 (SR センター長)。

## Development of the soft X-ray spectroscopic studies using synchrotron radiation

**Toshiaki OHTA** SR center, Ritsumeikan University 1-1-1 Noji-Higashi, Kusatsu, Shiga 525-8577, Japan

**Abstract** History of the soft X-ray spectroscopic studies using synchrotron radiation in Japan is briefly reviewed. Pioneering works at the INS-synchrotron and INS-SOR were taken over to Photon Factory and UVSOR, which have produced a number of interesting works. Advent of the undulator has exploited new spectroscopic methods and stimulated the construction of high-brilliant synchrotron radiation sources in the world. In Japan, such a facility has not been approved yet, but PF and UVSOR have been up-graded close to the third generation ring, and several soft X-ray beamlines were prepared in SPring-8. Some unique experiments performed in these facilities are described. Finally, the future of the soft X-ray spectroscopic studies will be addressed, as well as the fourth generation ring which is planned and will hopefully be approved in the near future.