

試料環境の多様化が拓いた軟 X 線利用の新天地

為則雄祐

公益財団法人高輝度光科学研究センター 〒679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1



この20年間で、大きく進展した軟 X 線利用技術の一つとして、試料環境の制御技術を挙げることができる。試料環境の選択肢が広がったことで利用分野が拡大し、近年では *in-situ* や *operando* と呼ばれる実環境下での試料観察が活発になってきた。本稿では、試料環境の多様化という視点から、関連する軟 X 線の利用技術の進展と合わせて放射光軟 X 線利用のこの20年を振り返るとともに、これからの20年について俯瞰してみたい。

1. はじめに

1963年に始まる INS-SOR の利用から数えると、国内で放射光軟 X 線の利用が開始してからおよそ半世紀が経過した¹⁾。長い放射光軟 X 線利用の歴史の中で、特に1990年代前半の第三世代光源の登場に伴う高輝度化は、軟 X 線利用に大きな質的变化をもたらした。今日では、 10^{11} (photons/s) 以上の光子数と、寿命幅よりも狭いエネルギー幅 ($\Delta E/E > 10,000$) を合わせ持つ軟 X 線を供給できるビームラインは、もはや特別な存在では無くなった。さらに、近年世界的な主流となっている中型第三世代光源においては、挿入光源を利用するビームラインの光源輝度は 10^{20} (photons/s/mm²/mrad²/0.1% B.W.) を越える²⁾。これは SPring-8 の軟 X 線ビームラインの輝度と比較して、2桁以上の向上である。輝度の向上は縮小光学系の性能を向上させ、微細加工技術の進歩とも相まって、 μm からサブ μm の集光軟 X 線を容易に得ることが可能になった。それにより、マッピングを中心とした顕微観察法を様々な分光計測法と組み合わせることが、軟 X 線領域でも主流となっている。一方で、扱う試料環境の制御技術も大きく進展した。中でも、環境大気圧もしくはそれに準ずる準大気圧環境の元で軟 X 線を扱う技術が確立したことにより、溶液・ガス雰囲気・動作中のデバイス・反応中の触媒といった実環境下での分析を指向した、いわゆる *operando* 計測が定着してきた。試料環境の自由度が向上したことは利用分野の拡大に直結し、現在では学術研究にとどまらず、産業開発においても軟 X 線は欠く事のできない分析手法としてその地位を固めつつある。その状況は、最近の次世代光源に関する議論をみても随所に伺うことができる³⁾。

まずは、この20年の大きな流れを、筆者の目線から振り返ってみた。図らずも、筆者は約20年間ビームライン担当者として軟 X 線利用の現場を担当する機会を得て、軟 X 線利用の変遷を間近で見ることができた。筆者が初めて軟 X 線に関わったのは1996年のことである。その頃

はちょうど SPring-8 で軟 X 線ビームラインの建設が始まった頃であり、当時は“超高分解能”あるいは“分解能：10,000”という言葉が飛び交い、とにかくエネルギー分解能の向上、内殻寿命以下の分解能領域への到達が至上命題であった。その一方で、ここ数年、各地で活発になってきた次世代放射光光源における軟 X 線利用の議論では、分解能のさらなる向上を期待する声はあまり聞こえてこない。最近の関心事はナノ計測、とくにシングルナノ領域の計測や *operando* 観察などであろう。光源や計測技術に対する要求が変わった背景には、軟 X 線の利用目的や研究分野がこの20年間で大きく変化したことも関連していると思われる。軟 X 線利用が変化した一つの要因として、試料制御技術の進展、すなわち試料環境を選択する自由度が向上したことを挙げることができるであろう⁴⁾。測定対象の選択肢が広がったことは、結果的に利用の裾野を大きく広げることに貢献してきた。ただし、一言で試料環境とはいっても、温度・圧力・磁場・電場・化学環境（気体・液体）など、その条件は多岐に亘る。ここでは、大気圧あるいは準大気圧環境下での利用を中心として、試料雰囲気の多様化という視点からこの20年を振り返るとともに、軟 X 線利用の今後について考えてみたい。

2. この20年を振り返って

2.1 試料環境の多様化

改めて述べるまでも無いが、一般に、透過力の低い軟 X 線を利用するためには、ビームラインの光学系・計測機器・分析試料など全てを真空中に配置することが必要である。そのため、従来の軟 X 線利用では、特に分析試料の選定において、真空は一つの大きな制約であった。実際に、筆者を訪れた利用相談の中には、他の軟 X 線ビームラインでは、真空との相性を理由に利用の相談すら受けてもらえなかったという話を何度も聞いた。また、随分と前のことになるが、「軟 X 線は一部のマニアな先生のおもちゃ」と言われたことがある。試料を含めて利用するための

制約が多く、また、ビームラインやそこに設置された装置についても真空機器によって大型化し、固定配置されている場合が多い。ビームライン担当者の研究の専門性も高く、他分野から参入するにはしきいが高いというような内容であった。振り返ると、自らが担当するビームラインにおいても思い当たる点は多々ある。いろいろな歴史的経緯はあるにせよ、やはりかつての軟 X 線は特定の専門家にしか使えない、卑下した見方をすれば“軟 X 線村”であったことは、自戒を含めて認めなければならない事実であろう。まだまだ発展途上ではあるが、軟 X 線利用がさまざまな分野に広がり始めたことは、近年の大きな成果の一つと言っても良いと思う。

話をもとにもどして、試料環境制御の技術的な進歩について振り返ってみたい。*In-situ* や *operando* と呼ばれる実環境下で軟 X 線利用をする方法は、現在、大きく分けて二つある。一つは、試料を密封して真空状態にある分析槽に導入し、真空窓を介して試料を観察する方法である。吸収分光や発光分光では、この方式が採用される場合が多い。試料を密封して真空中に導入する道具立ては、一般に“セル”と呼ばれている。セルの一部に軟 X 線を透過できる真空窓を備えることで、揮発性さらには液体状の試料をはじめとして多様な形態の試料を真空容器中で取り扱うことができる。さらに、このセルに電極や気体の導入路を設けることで、化学反応環境などを真空中で再現した、いわゆる *operando* 測定が盛んになっている。セルの利用が汎用化した一つの要素技術は、高い透過率で軟 X 線を透過できる良質な真空窓を容易に入手できるようになったことであろう。Fig. 1 に、軟 X 線領域で使用される真空窓の透過率を示した⁵⁾。例えば、硬 X 線領域ではベリリウムが X 線窓として使用されているが、市販品で入手可能なベリリウム窓は薄いもので 10 μm 厚程度である。しかしながら、この窓を透過できる X 線の下限は実質的には 1 keV 程度であり、それ以下の軟 X 線ではベリリウム窓を選択することができない。現在、軟 X 線の領域では高分子⁶⁾や、窒化珪素・炭化珪素⁷⁾などを材料とした、100~200 nm 厚程度の窓が利用されてる。例えば、 $\sim 1 \text{ mm}^2$ 程度の面積を持つ窒化珪素であれば、100 nm の厚みがあれば 1 気圧の圧力差に耐える自立窓として使用できる。規格にもよるが、現在ではこの様な真空窓が数千円~数万円で市販されている。窒化珪素を窓材として使用した研究は、2000年を過ぎたころから関連する文献が大きく増加を初めている⁸⁾。

Fig. 2 に、軟 X 線領域で使用されているその場観察セルをいくつか紹介した^{5,9-12)}。透過法・蛍光収量法による測定あるいは電気化学・溶液化学への利用など、計測手法や目的に応じて様々な形態のセルが工夫されている。セルを利用する一つの利点は、試料を密封して真空容器内に導入できるため、分析装置は従来のものをそのまま利用できることであろう。軟 X 線の光路は高真空環境が維持される

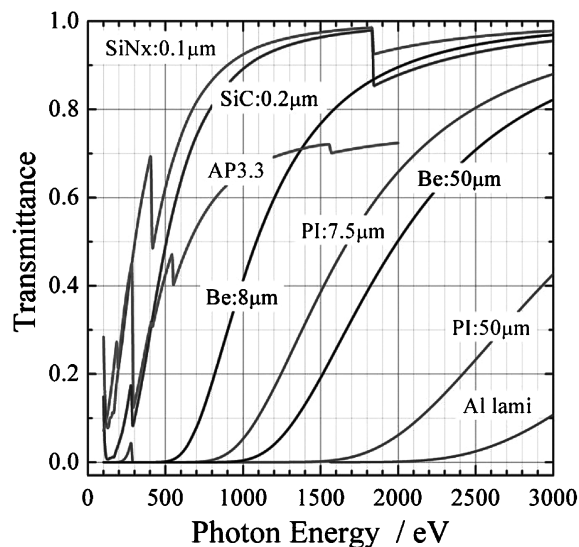


Fig. 1 Calculated transmittances for various X-ray windows in the soft X-ray region. Details are described in ref.⁵⁾.

ため、光源からセルまでの光路中での光の減衰も問題にならない。また、微細加工技術を応用することにより、圧力の制御のみならず、温度や電流など試料環境を精密に制御しやすことも *operando* 観察への応用が進んでいる理由の一つであると思われる。その結果、“実際の環境を模してセルを作り込む”ことが可能になり、電気化学や触媒化学などを中心にその利用が大きく広がってきた¹³⁾。これらの研究分野の雑誌では、近年では関連する総説論文も多く見かけるようになってきており¹⁴⁾、軟 X 線のその場観察が定着してきたことの一つの現れだと思われる。

もう一つの方法は、分析槽全体を大気圧環境とし、分析槽とビームラインや二次分光器の間を差動排気や真空窓で仕切ることにより、ビームラインの上流部もしくは二次分光器の真空を維持する方法である。こちらの手法は、濡れた試料を中心として吸収分光^{15,16)}で利用されるとともに、特に差動排気は電子分光装置で広く採用されている^{17,18)}。差動排気の利用例として、吸収分光ならびに電子分光装置に適用した例を Fig. 3 に示した^{16,17,19)}。吸収分光の場合、分析装置から見て光源側の真空を維持するために、ビームラインと分析装置の間に真空窓や差動排気を配置する。試料は大気圧環境の分析槽に導入されるが、空気を充填すると光路中での軟 X 線の減衰が大きいため、通常はヘリウムもしくは反応ガスとヘリウムの混合ガスを使用する。電子分光の場合、X 線が透過するビームライン側には真空窓を配置し、二次分光器側に差動排気を設置する。軟 X 線と比較して固体中における電子の平均自由行程は短いため、電子が通過する分析装置側には真空窓を使用することが難しい。高い圧力環境下で試料を扱う場合は、二次分光器側の真空度を維持するために、試料槽と分析器のレンズ系の間に多段の差動排気を組み込むことで、窓を使用する

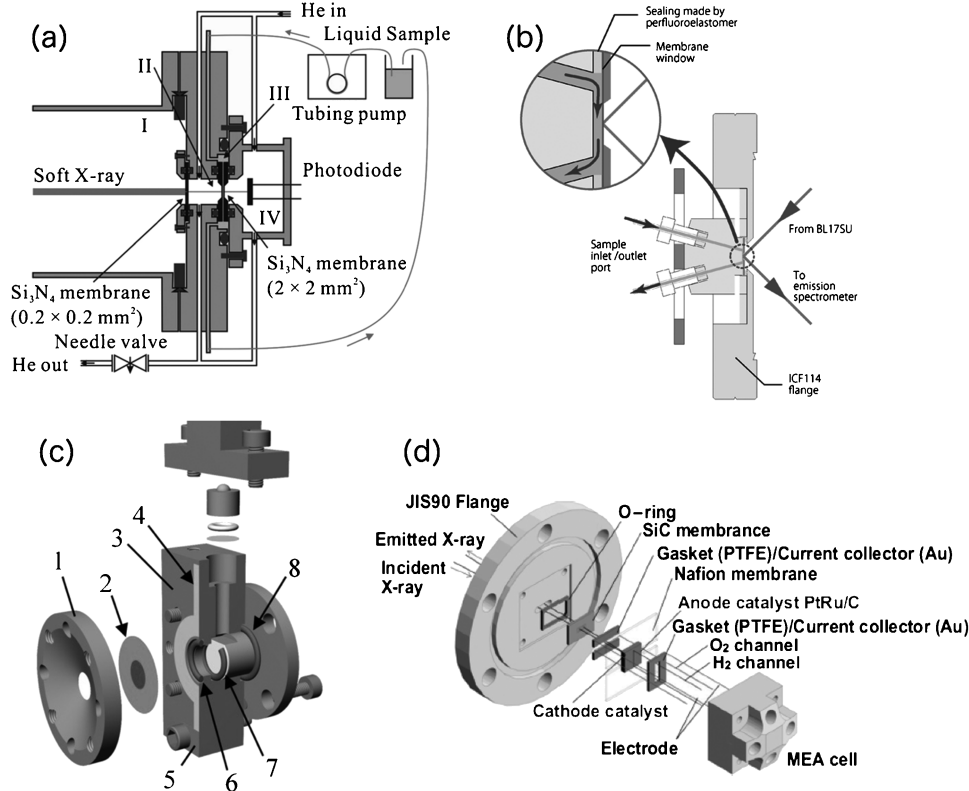


Fig. 2 Examples of various soft X-ray *In-situ/Operando* cells. Each cells are designed for (a) transmission XAS analysis of liquid sample⁹⁾, (b) XES analysis of liquid sample under flow condition¹⁰⁾, (c) fluorescence XAS analysis of Li ion secondary batteries⁵⁾, and (d) XES analysis of Li ion secondary batteries¹¹⁾ and original figure is appeared in ref.¹²⁾, respectively. Details of apparatus are described in each references.

ことなく圧力差を維持している。準大気圧光電子分光法“Ambient pressure photoelectron spectroscopy”と呼ばれるこの手法も、開発当初の試料環境圧力は 10^4 Pa程度であったが、差動排気部の開発が進んだことにより、近年では環境大気圧条件下で測定可能となってきた²⁰⁾。

一方で、最近では電子分光に対応したセルも利用されはじめた²¹⁾。単層のグラフェンを窓材として使用することで、軟X線の励起によって放出された数百 eV程度の低い運動エネルギーを持つ電子の観測例が報告されている²²⁾。このようなグラフェン窓も、早くも普及を見せ始めている^{23,24)}。さらに、放射光に限らず、電子顕微鏡など電子をプローブとして利用する計測技術は他にもあり、これらの分野でもセルの開発は活発に行われている²⁵⁻²⁷⁾。共通する要素技術なども多いことから、電子分光でもセルを利用したその場観察技術が発展してゆくものと期待される。

いずれの手法についても、基本的な装置概念や利用基盤技術はほぼ確立してきたと言って良いと思う。現在は、測定の目的に合わせて装置を最適化する、言わばアッセンブリの開発の段階に移っているという印象である。意外に思われるかもしれないが、このような高い圧力環境を必要とする試料を対象とした軟X線分析の歴史は古く、例えばXAFS研究では1980年代の前半にはその研究例を文献に見

つけることができる。1987年には窒化珪素の真空窓を使用した透過型のセルを用いて測定した水のEXAFSスペクトルが報告されており²⁸⁾、また、1992年には大気圧ヘリウム雰囲気下で測定された、硫酸銅溶液中の硫黄のK殻吸収スペクトルが報告されている²⁹⁾。軟X線の利用が始まった初期の段階で、すでに真空環境が測定試料に制約を与えることが問題として意識され、その解決法の研究が進められていたことは興味深い。黎明期の研究から約30年を経て、大気圧環境下で軟X線を扱うための基本的な手法や道具立てが出そろい、本格的な利用が始まったと言って良いであろう。

2.2 集光技術 ～マッピング・イメージング～

軟X線を利用する計測技術の中で、この20年で飛躍的に進展した手法といえば、やはり顕微分光であろう^{30,31)}。従来から、“水の窓”に対応する軟X線の領域では、古くから生体試料を中心にイメージング手法の開発が行われてきた³²⁾。この20年間ではフレネルゾーンプレート (FZP)の性能が向上し、近年では100 nm程度に集光された軟X線を用いたマッピング測定が盛んになっている^{30,31)}。集光技術の向上は、上述した試料環境技術の進展にも一役買っている。溶液セルを用いた光電子分光測定に代表される様

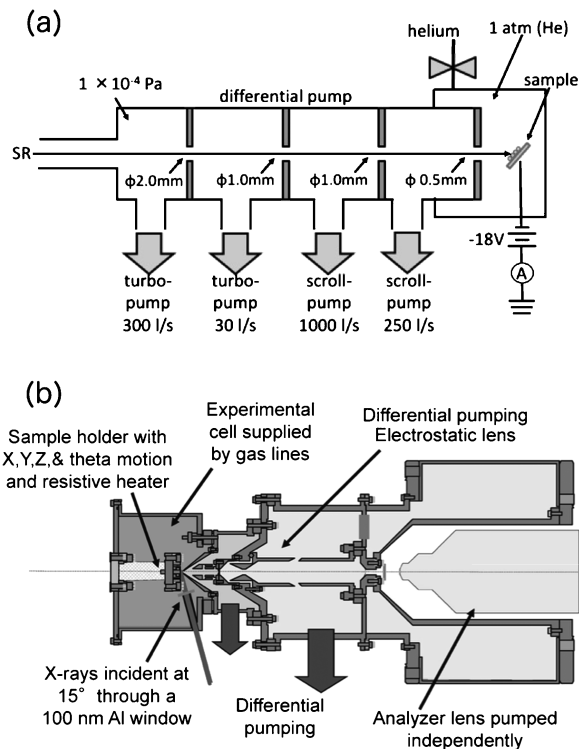


Fig. 3 Examples of differential pumping system used to the soft X-ray apparatus.

(a) Schematic diagram of the normal ambient-pressure XAS apparatus¹⁶⁾. (b) Schematics of the NAP-XPS system developed at the Photon Factory; reaction cell and differential pumping electron energy analyzer [above figure is quoted from ref.¹⁷⁾, and original figure is appeared in ref.¹⁹⁾]. Details of apparatus are described in each references.

に、窓材の透過率は窓厚を薄くすることで向上する。一方で、窓厚を薄くすると耐圧性が低下するため、窓を薄くするためには窓の開口を小さくし、窓が受ける圧力を小さくしなければならない。X線の集光技術が発展したことで入射光を μm ~100 nm程度まで容易に集光でき、窓の面積を小さくすることで窓の薄さと耐圧性を両立できるようになってきた。加えて、従来真空環境で扱われてきたモデル的な物質と比較して、触媒や電気化学反応の生成物や天然試料など、大気圧環境で扱われる試料は空間的に不均一であることが多い。従って、必然的に高い空間分解能を持つ顕微手法を組み合わせて試料の空間分布を観察することが必要になる。分析の観点からも、試料環境の多様化と顕微分光は、整合性が高い組み合わせとして発展してきたと言って良いであろう。

軟X線領域でFZPを使用する走査型顕微鏡としては、STXM (Scanning Transmission X-ray Spectroscopy) が市販品として世に送り出されたことにより、今や一家一台の状況になりつつある³³⁾。STXMもヘリウムパスの利用環境を標準で装備可能であり、この装置を利用したその場観察セルの開発も活発に行われている。余談になるが、STXMを見ていると思出すことが一つある。20年前に

高分解能分光器が普及した時代、各ビームラインにはかならずといってよいほど、スウェーデン製の半球型光電子分光装置が設置されていた。1 meV程度の高いエネルギー分解能を持つとともに、ソフトウェアなども使いやすく、今振り返っても非常に完成度が高い装置であった。一方で、上述のSTXMについても、こちらもデータの処理まで含めて完成された装置を市販品として入手することが可能になっており、広くこの装置が普及した一つの原動力になったと考えられる³⁴⁾。STXMを見ていると、汎用化さらには市販化まで含めて装置開発を行っていくことの重要性を改めて認識させられる。顕微分光におけるFZPの利用については、色収差を持つFZPを分光計測中でどのように精密に制御するかが一つの鍵であるが、STXM装置によってレーザー干渉計を用いたFZPと試料ステージの精密制御技術が開発されたことにより、本手法の基本的な装置の設計概念は確立したと言ってよいであろう³⁵⁾。最近国内で導入されたSTXM装置においては、独自の設計・開発を加えて目的に応じた装置の開発へと進展している^{36,37)}。海外まで含めて見渡すと、STXMそのものに目新しさは無くなったが、今後も先端計測手法の一つとして定着し、様々に応用が広がってゆくと思われる。

2.3 軟X線検出技術 ~軟X線発光, 蛍光X線分析~

その他に大きな進歩が見られた計測技術として、蛍光X線・軟X線発光の分析技術を挙げることができる。内殻励起後の緩和過程において、軟X線の領域では電子緩和の確率が高い。裏を返すと、蛍光X線・発光による緩和確率は低く、例えば、酸素のK殻電子励起後の蛍光緩和収率は0.01程度であるため³⁸⁾、軟X線領域では電子分光を中心に計測技術が発展してきた。一方で、大気圧環境を利用する場合には、これまで真空中で利用されてきた電子増倍管などは利用できない。そのため、高い圧力環境下でも適用できる、いわゆる photon-in/photon-out (PIPO) の分析技術が進展したことも、軟X線領域でのその場観察の普及を後押しした一つの背景であろう。

技術的には、軟X線領域で使用できるエネルギー分散型検出器が広く普及してきたことが、蛍光X線や発光分光の利用拡大に大きく寄与した。XAFSを例にとると、これまでも電子増倍管やフォトダイオードを利用した蛍光収量法によるXAFS実験は軟X線領域でも行われてきた。しかしながら、これらの検出器を利用した測定では、得られる情報は全蛍光収量であり、検出感度は1%程度が限界である。X線励起では、入射光子が励起できる元素吸収端は全て同時に励起されるため、複数の元素からなる化合物を測定対象とした場合、全蛍光収量法では目的としている元素の信号強度に対するS/B比が低下する。軟X線に対しても高い透過率が得られるポリイミド膜や窒化珪素窓を配したシリコンドリフト検出器(SDD)が利用可能となったことにより、特定の元素からの蛍光X

線信号を選択的に検出できるようになった。その結果、分析感度が大きく向上し、現在のところ、数10 ppm 程度の元素の XAFS スペクトルは比較的容易に得られるようになってきた³⁹⁾。吸収分光以外にも、軟 X 線領域に吸収端を持つ軽元素の蛍光 X 線分析や、さらには集光軟 X 線と組み合わせた微量な軽元素の元素マッピングなども行われている。最近では、超伝導素子を用いた軟 X 線用のエネルギー分散型検出器も開発され、数 eV 程度のエネルギー分解能で軽元素の元素分析が可能になっている⁴⁰⁾。今のところ利便性の点で SDD に及ばないが、高いエネルギー分解能は蛍光 X 線の分析に対しては魅力的であり、今後のさらなる開発が期待される。

半導体検出器以外にも、回折格子を用いた二次分光器の性能も大きく向上した。この場合、回折格子を用いた二次分光器を用いて分光するため、現在では一次分光器並の高分解能で軟 X 線発光を分光でき、価電子帯の電子状態を分析する発光分光を中心に利用されている。発光分光は、非占有状態を観察する吸収分光と相補的であり、両者を組み合わせることで電子状態の情報が得られる。同じく PIPO の測定である発光分光は、セルを利用することも容易であり、光電子分光が苦手としてきた溶液試料に対しても適用できる。これまでに、溶液中のタンパク質の電子状態⁴¹⁾や電気化学反応のその場観察⁴²⁾などに展開されている。さらに、より高分解能で素励起過程を観察する非弾性散乱 (Resonant Inelastic X-ray Scattering: RIXS) も活発になり、フォノン・マグノンなどが運動量分散で観測されるようになってきている⁴³⁾。国内ではまだ限定的であるが、海外の放射光施設では10 m を越える大きな発光分光器が各地で開発されており、軟 X 線領域の RIXS も盛んになりつつある⁴⁴⁾。

2.4 軟 X 線検出技術 ～散乱・回折実験～

PIPO の分析手法の一つとして、軟 X 線領域でも散乱・回折実験が盛んになりはじめたので、こちらにも少し触れておきたい。一つは、いわゆる X 線異常散乱を利用した計測であり、吸収端を利用することで原子番号が隣り合う軽元素からの散乱の分離に利用されている⁴⁵⁾。また、さらに一歩進んで吸収分光を積極的に小角散乱に組み合わせる試みも進んでいる⁴⁶⁾。ALS を中心に開発されたこの手法は、軟 X 線共鳴散乱 (RSOXS: Resonance Soft-X-ray Scattering) と呼ばれる⁴⁷⁾。吸収端近傍で励起エネルギーを微量ずつ変化させることで、XANES を利用する化学マッピングと同様に、化学結合状態が違う同種元素からの散乱を区別できる。それを利用して、ポリマーブレンド中の化学成分毎の構造分離⁴⁸⁾、さらに偏光依存性を測定することで有機薄膜中の分子配向などの決定などに利用されている⁴⁹⁾。

他にも、干渉性の利用も進展を見せている。構造が不規則な試料にコヒーレントな X 線を照射すると、試料から

生じる散乱波が干渉してスペックルと呼ばれる散乱像が得られる。通常の小角散乱像とは異なり、スペックルは試料中の実空間の構造情報を直接反映しているため、オーバーサンプリングなどのアルゴリズムを用いることで散乱の位相回復をすることができる。一般にコヒーレント X 線回折 (Coherent X-ray Diffraction: CDI) と呼ばれるこの手法は、光学素子を用いることなく実空間のイメージングが可能で注目を集めており、軟 X 線の領域でも X 線領域と同様の効果が存在することから、その手法開発が進んでいる^{30,31)}。例えば、軟 X 線励起では 3d 遷移金属の L 吸収端を励起可能であるため、磁性材料の吸収端を利用した共鳴励起条件でコヒーレント散乱を測定することにより、ナノ領域の磁気イメージングが行われている⁵⁰⁾。他にも、最近では、前述した STXM 装置に CDI を組み込む試みが海外で活発に行われている^{30,31)}。試料背面に設置した CCD 検出器によって試料からの散乱像を得ることができ、STXM には試料の精密ステージが備わっているため、タイコグラフィーへの応用も可能である。集光ビームを用いるマッピング測定では、空間分解能は FZP の集光性能で制限されるが、同じ配置で測定を CDI に切り替えることにより、原理的には波長分解能までイメージング測定を行うことが可能になる。このコンセプトで改良された装置は STXM/CDI などとも呼ばれ、コヒーレント比が高い軟 X 線領域の特徴を活かす手法として注目されている。現状、軟 X 線領域で利用できる 2 次元検出器のダイナミックレンジなどで制約されているようであるが、コヒーレント比が高い軟 X 線とは相性の良い測定手法であり、今後の進展に期待したい。

3. これからの20年

この20年の軟 X 線利用の現状について、駆け足で振り返ってみた。ここからは、現状を踏まえて軟 X 線科学の将来について少し想像してみたい。これまでに述べた通り、試料制御技術についてはこの20年で大きく進展したと思われる。“手を変え品を変え”という表現があるが、“品”が大きく変わった次の段階では、“手”を変えてゆることが重要であろう。空間分解能・分析感度・エネルギー分解能など、この20年で計測手法も大きく飛躍しているが、例えば、まだまだ空間分解能性能は期待に十分応え切れておらず³⁾、さらには生物や化学系の研究では試料損傷⁵¹⁾など新たな問題も生じている。ここでは、これらの課題も念頭に置いて、これからの進展について考えてみたい。

高輝度光源ビームラインの不足という絶対的に不利な状況下において、国内の軟 X 線関係者にとって大きな関心事の一つのは、次世代中型光源計画であろう。この計画が現実のものとなると、光源エミッタンスの低下によって得られる放射光の輝度は2桁以上向上する。そうすると、

RIXS や ARPES といった信号強度の不足に悩んでいた手法は、国内でもまた息を吹き返し、海外と再び争える競争力が復活すると期待される。また、輝度の向上は、顕微分光など、特に集光を利用した測定手法に対しても開発を後押しするであろう。軟 X 線領域の光源で諸外国に後れを取っている日本において、次世代中型光源計画はすでに夢を語る時では無く、挙国一致で実現させる状況であろうと思われる。

次世代中型光源計画の先にはどのような世界が待っているであろうか？国内を見渡すと、その後には SPring-8-II 計画や KEK 放射光計画などが控えている。ここでは、これらの施設利用も現実のものとなると想定して、将来の軟 X 線利用を考えてみたい。これまでの放射光利用では、エミッタンスの低下に伴う輝度の向上を中心に考えられてきた。例えば、Slit-J, SPring-8-II, KEK 放射光計画で提案されている光源案を眺めてみると、Slit-J 計画で提案されている軟 X 線輝度は、 $10^{20} \sim 10^{21}$ (photons/s/mm²/mrad²/0.1% B.W.) である⁵²⁾。一方で、SPring-8-II⁵³⁾や KEK 放射光計画⁵⁴⁾の CDR を見ても輝度はほとんど変わらず、輝度だけを比較すると、実はこれらの施設間で大きな違いは見られない。光源のエミッタンスが低下して波長と同程度になると、そこで得られる輝度は飽和する。いわゆる回折限界光源である。光源が回折限界となるかは使用する波長に依存しており、長波長域の軟 X 線領域を考えると、数 100 pm・rad までエミッタンスが低下すると回折限界光源となる。つまり、Slit-J はその入り口にあり、それ以降に建設される放射光施設においては軟 X 線領域の輝度は飽和領域に到達するため、輝度だけを考えたのでは大幅な性能の向上は見込めないことになる。すなわち、回折限界に到達したときから、輝度に替わる新しいビームラインコンセプトを考える時代になるとと思われる。

回折限界領域に到達すると、コヒーレント比など光そのものの質が大きく向上する。筆者は、軟 X 線領域においても“光そのものを利用する計測”が飛躍することを期待している。計測で得られる信号数は、通常、試料に照射する光子数に比例する。そのため、従来の多くの測定法では、試料上での光子数を増加することで、信号数を増加させるという考えのもとに実験戦略が立てられてきた。一方で、現在我々が使用している放射光軟 X 線は、例えば吸収分光においてはすでにオーバースペックな領域に達しており、さらには、化学や生物分野の利用では試料が励起光によって破壊される状況となっている。また、試料に照射する光子数が増加すると、必要な信号に加えてバックグラウンドも増加するため、単純に光子数を増加しても測定データの質が向上するとは限らない。このような状況から考えると、現在の延長線上で検討される、輝度もしくは光子数に依存する計測法の伸び代は、あまり大きくないように思える。試料の損傷などを考えると、むしろ逆に、できるだけ少ない照射量で良質なデータを得ることを考える必

要があるであろう。医療の世界で言うところの、“低侵襲”という考え方を、放射光の世界にも導入することが必要になるとと思われる。

これまでの軟 X 線の利用研究では、主役は放射光そのものではなく、分析装置であったように思う。そこでは、軟 X 線光源は共鳴・非共鳴を問わず、試料を励起するための道具であり、そのために重要視されるのは、光子数であり分解能ということになる。このことは、検出器に関する議論などを思い起こすと、筆者には納得が行く。硬 X 線を用いる計測においては、X 線の検出器は必ず議論の対象になるであろう。散乱・回折であれ、イメージング測定であれ、X 線を検知する検出器の性能は測定の質に直結する。一方で、軟 X 線の利用で検出器を考えると、それは二次分光器であって軟 X 線の検出器では無い。軟 X 線用の 2 次元検出器といえば、背面照射型の CCD 検出器が利用される程度であり、軟 X 線検出器の性能向上が議論になる機会は比較的限られている。この事は、これまで軟 X 線の領域では光そのものを扱う研究がほとんど行われてこなかったことの現れであると筆者は考えている。光そのものを利用することを考えると、必要なのは“強い光”では無く、“質の良い光”であろう。“質の良い光”を用いる計測として、いくつかその端緒となりそうな計測が始まっているので、最後にいくつか紹介したい。

次世代光源で到達が期待される回折限界光源の特徴のひとつは、軟 X 線領域においても高いコヒーレント光が得られることであろう。1 keV で 30% 程度、低いエネルギー領域では使用するエネルギーに応じて、50% 以上のコヒーレント比が得られると期待される⁵³⁾。現在開発が進んでいる手法の中でも、コヒーレント散乱を利用する手法はコヒーレント比の増加によってその精度がさらに向上すると期待できる。それ以外にも、例えば、赤外線フーリエ分光のように、軟 X 線領域でも干渉計を用いた分光計測が可能になれば、単色計を利用する従来の測定法と比較して高いエネルギー分解能が得られるだけでなく、分析感度の飛躍的な向上も期待される。ここでは、SOLEIL の DESIRS で行われた真空紫外領域のフーリエ分光測定の例を紹介する^{55,56)}。この研究では、フレネルミラーを応用した波面分割型の干渉システムを開発することで、高分解能のフーリエ分光を実現している。固定されたミラーとレーザー干渉計により精密に位置を制御された可動式のミラーを使用して干渉計を構築し、それぞれ入射光の一部を反射させることで両者を干渉させ、フーリエ分光を行っている。この干渉計を用いることにより、5–30 eV (250–40 nm) の領域において、 1×10^6 の極めて高い分解能で希ガス原子や酸素分子の吸収スペクトル測定に成功している (Fig. 4)。また、エネルギー分解能以外にも、従来の単色光を利用した吸収分光測定と比較して、干渉計測では微弱的な吸収に対する分析感度の向上も期待できる。例えば、深い内殻電子を励起できる硬 X 線とは対照的に、真空紫外

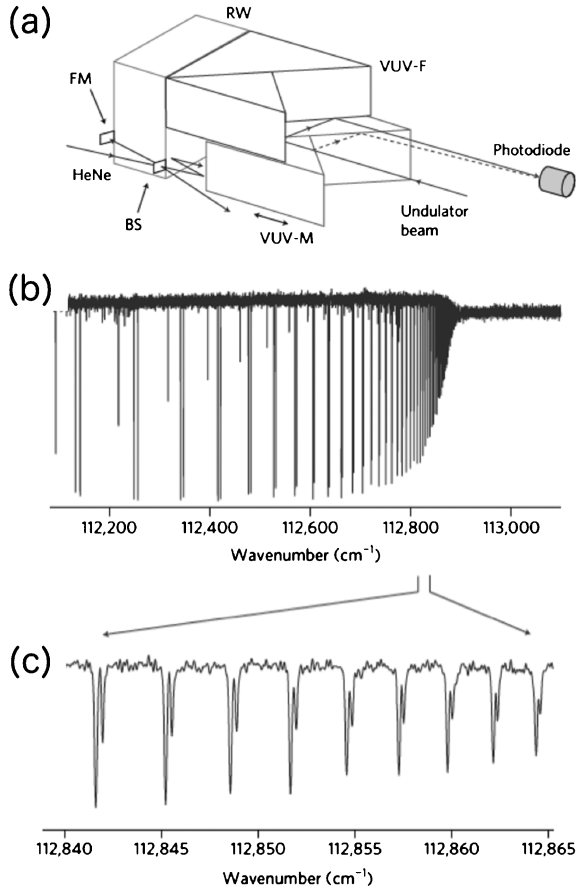


Fig. 4 (a) Schematic layout of VUV scanning wavefront-division interferometer developed in SOLEIL. (b) Krypton absorption spectrum showing the Rydberg series converging towards the $4p^{-1}$ ($2P_{3/2}$) and ($2P_{1/2}$) ionization limits. (c) Close-ups of parts of the spectrum in b. Details are described in ref.^{55,56}.

～低エネルギー軟 X 線が励起する浅い内殻電子の励起では蛍光 X 線緩和確率が低く、高感度での軽元素の蛍光 X 線分析が難しい。このような測定に対しても、干渉計測技術が導入されて検出感度が向上すれば、吸収分光を通してその分析精度を向上させることができると期待される。分光以外にも、軟 X 線干渉計を利用することで、空間分解能の向上も期待できる。軟 X 線領域で干渉計測を行うためには、ビームスプリッターが大きな開発要素として存在するが、形状観察を目的とする軟 X 線干渉計では、フーリエ分光の様にインターフェログラムを測定する必要が無いため、必ずしもビーム分割を行う必要が無い。例えば、Suemoto らは軟 X 線レーザーを光源として、ダブルロイズ鏡を用いた波面分割法による干渉計を構築し、赤外線レーザーの照射によって金属表面が融解・膨張していく様子を、1 nm の深さ方向分解能かつ10ピコ秒の時間分解能で観察している⁵⁷。このような手法が確立すると、核生成などの現象も精緻に分析できるようになると期待できる。軟 X 線の領域においても、このような干渉を利用した測定の原理検証は進んでおり、次世代光源においては中核

になってゆくものと期待したい。

コヒーレント光源という視点からは、自由電子レーザー (FEL) や ERL など加速器型光源の利用も、今後さらにその重要性を増してゆくと思われる。極紫外域の FEL 実験施設として2005年に世界に先駆けて FLASH がユーザー運転を開始し⁵⁸、日本でも SCSS 試験加速器が2008年にユーザー運転を開始した⁵⁹。これらの施設では、リング型光源では困難な非線形過程、超高速科学、コヒーレントイメージングなどの先駆的な研究が進められてきた⁶⁰。さらに、2012年にはイタリアの FERMI がシード型 FEL によって4.3 nm の軟 X 線を発振し、世界初のフルコヒーレント軟 X 線 FEL 実験施設として利用を開始している⁶¹。このような光源を利用すると、光の位相を制御することでダブルパルスや多色パルスを生成できる他⁶²、光の増幅や偏光などを操れる可能性も指摘されている⁶³。将来的には、可視光領域の様に自在に光を制御した、軟 X 線計測の道が拓けることも期待される。

ここで、最後に一つ付記しておきたい。軟 X 線の利用にあたっては、放射光や加速器を光源とした分析手法が進展していると同時に、高次高調波やプラズマを利用した軟 X 線レーザー光源も急速に進歩している。例えば、高次高調波で発生させたフェムト秒の軟 X 線パルスを用いて、炭素や酸素の K 殻吸収端において、NEXAFS スペクトルの変化から分子の変形や結合の解裂を観察する実験などが行われている^{64,65}。従来、軟 X 線の波長領域の利用は、ほぼ放射光光源が独占している状況であった。しかしながら、今後は放射光以外の光源も大きく発展すると思われる、これらとの相補的な利用も含めて、放射光光源、特に先端光源をどのように利用してゆくのか、自分たちの強み・弱みを明確に意識しつつ研究戦略を考えることも重要であろう。

4. 最後に

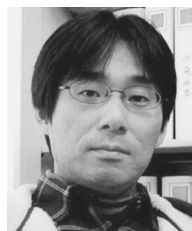
この20年間の軟 X 線利用の進展を、試料環境制御技術という視点から振り返るとともに、今後の進展について想像してみた。ここで紹介した内容は筆者の視点を中心に記述したものであり、当然ながら、この20年に進展した軟 X 線利用の一面を述べたに過ぎない。また、筆者の不勉強のために取りこぼしている分野も多々あると思われる。いずれにしても、これまでに軟 X 線が扱ってきた測定対象・測定手法は、まだまだ限定的であることは確かである。今後、様々な分野への展開してゆくことで、思いもよらない研究部分野が拓ける可能性を秘めており、さらなる研究の進展に期待したい。

参考文献

- 1) 佐々木泰三: 放射光 82, 11 (1998).
- 2) 例えば, TPS <http://tpsbl.nsrcc.org.tw/page.aspx?pid=>

- 143&lang=en (2017年10月30日現在).
- 3) 例えば, 文部科学省 平成26年度科学技術試験研究委託事業「次世代放射光施設に関するニーズ調査」報告書.
 - 4) 為則雄祐: 真空 **59**, 333 (2016).
 - 5) 中西康次, 他: X線分析の進歩 **48**, 403 (2017).
 - 6) R. T. Creighton, S. Liddiard and S. Cornaby: *Microsc. Microanal.* **19**, 1350 (2013).
 - 7) P. T. Törmö, J. Kostamo *et al.*: *IEEE Transactions on Nuclear Science* **61**, 695 (2014).
 - 8) X. Liu, W. Yang and Z. Liu: *Adv. Mater.* **26**, 7710 (2014): 例えば, エネルギー材料分野を中心とした利用の歴史は, この総説に詳しく紹介されている.
 - 9) 長坂将成: 放射光 **27**, 106 (2014).
 - 10) 徳島高, 堀川裕加, 原田慈久, 辛埴: 放射光 **23**, 358 (2010).
 - 11) H. Niwa, Y. Harada and M. Oshima: *SPRING-8 Research Frontiers* 2013, P58 (2013).
 - 12) H. Niwa, H. Kiuchi *et al.*: *Electrochemistry Communications* **35**, 57 (2013).
 - 13) E. de Smit, I. Swart *et al.*: *Nature* **456**, 222 (2008).
 - 14) P.P.R.M.L. Harks, F.M. Mulder and P.H.L. Notten: *J. Power Sources* **288**, 92 (2015).
 - 15) 八木伸也: 放射光 **18**, 315 (2005).
 - 16) Y. Tamenori: *J. Synchrotron Rad.* **20**, 419 (2013).
 - 17) 近藤寛, 豊島遼: 放射光 **26**, 317 (2013).
 - 18) L. Trotochaud, A. R. Head *et al.*: *J. Phys.: Condens. Matter* **29**, 053002 (2017): 例えば, 次の総説にこれまでの準大気圧電子分光の歴史などが詳しく紹介されている.
 - 19) D. F. Ogletree, H. Bluhm *et al.*: *Rev. Sci. Instrum.* **73**, 3872 (2002).
 - 20) Y. Takagi, T. Nakamura *et al.*: *Appl. Phys. Express* **10**, 076603 (2017).
 - 21) T. Masuda, H. Yoshikawa *et al.*: *Appl. Phys. Lett.* **103**, 111605 (2013).
 - 22) A. Kolmakov, D. A. Dikin *et al.*: *Nature Nanotechnology* **6**, 651 (2011).
 - 23) J. J. Velasco-Vélez, V. Pfeifer *et al.*: *Angew. Chem. Int. Ed.* **54**, 14554 (2015).
 - 24) J. J. Velasco-Vélez, V. Pfeifer *et al.*: *Rev. Sci. Instrum.* **87**, 053121 (2016).
 - 25) J. M. Yuk, J. Park *et al.*: *Science* **336**, 61 (2012).
 - 26) F. M. Ross: *Science* **350**, 1490 (2015).
 - 27) K. Yamamoto, Y. Iriyama and T. Hirayama: *Microscopy* **66**, 50 (2017).
 - 28) B. X. Yang and J. Kirz: *Phys. Rev. B* **36**, 1361 (1987).
 - 29) M. D. Roper, G. van der Laan *et al.*: *Rev. Sci. Instrum.* **63**, 1482 (1992).
 - 30) P. Guttmann and C. Bittencourt: *Beilstein J. Nanotechnol.* **6**, 595 (2015).
 - 31) A. P. Hitchcock: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **200**, 49 (2015).
 - 32) 例えば, 鈴木芳生: 放射光 **8**, 349 (1995).
 - 33) 例えば, 本誌では2016年 Vol 29. No 6号において, 「走査型透過X線顕微鏡 (STXM) が拓くサイエンス」特集号が組まれている.
 - 34) https://www.bruker.com/fileadmin/user_upload/8-PDF-Docs/BEST/DataSheets/STXM.pdf (2017年10月30日現在).
 - 35) A. L. D. Kilcoyne, T. Tyliszczak *et al.*: *J. Synchrotron Radiat.* **10**, 125 (2003).
 - 36) Y. Takeichi, N. Inami *et al.*: *Rev. Sci. Instrum.* **87**, 013704 (2016).
 - 37) Y. Shiratsuchi, Y. Kotani *et al.*: *AIMS Materials Science* **2**, 484 (2015).
 - 38) M. O. Krause: *J. Phys. Chem. Ref. Data* **8**, 307 (1979).
 - 39) Y. Tamenori, T. Yoshimura *et al.*: *J. Structural Biol* **186**, 214 (2014).
 - 40) M. Ohkubo, S. Shiki *et al.*: *Scientific Reports* **2**, 831 (2012).
 - 41) Y. Harada, M. Taguchi *et al.*: *J. Phys. Soc. Jpn.* **78**, 44802 (2009).
 - 42) D. Asakura, E. Hosono *et al.*: *Electrochem. Commun.* **50**, 93 (2015).
 - 43) 五十嵐潤一, 長尾辰哉: 放射光 **26**, 173 (2013).
 - 44) J. Dvorak, I. Jarrige *et al.*: *Rev. Sci. Instrum* **87**, 115109 (2016).
 - 45) H. Okuda, R. Sakohata *et al.*: *J. Appl. Crystallography* **49**, 1803 (2016).
 - 46) G. E. Mitchell, B. G. Landes *et al.*: *Appl. Phys. Lett.* **89**, 044101 (2006).
 - 47) F. Liu, M. A. Brady and C. Wang: *European Polymer Journal* **81**, 555 (2016).
 - 48) C. Wang, D. H. Lee *et al.*: *Nano Lett.* **11**, 3906 (2011).
 - 49) B. A. Collins, J. E. Cochran *et al.*: *Nature Materials* **11**, 536 (2012).
 - 50) 山崎裕一, 中尾裕則: 放射光 **30**, 3 (2017).
 - 51) 例えば, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 170巻 (2009)において, 試料損傷問題に関する特集が企画されている.
 - 52) <http://www.slitj.tagen.tohoku.ac.jp/outline/technology.html> (2017年10月30日現在).
 - 53) <http://rsc.riken.jp/pdf/SPRING-8-II.pdf> (2017年10月30日現在).
 - 54) <http://kekls.kek.jp/spec/index.html> (2017年10月30日現在).
 - 55) N. de Oliveira, D. Joyeux *et al.*: *Rev. Sci. Instrum.* **80**, 043101 (2009).
 - 56) N. de Oliveira, M. Roudjane *et al.*: *Nature Photonics* **5**, 149, (2011).
 - 57) T. Suemoto, K. Terakawa *et al.*: *Optics Express* **18**, 14114 (2010).
 - 58) W. Ackermann *et al.*: *Nature Photonics* **1**, 336 (2007).
 - 59) 永園充, 他: 放射光 **23**, 279 (2010).
 - 60) 例えば, 本誌では2010年 Vol 23. No 5号において, 「EUV SASE-FEL 利用の展開」特集号が組まれている.
 - 61) E. Allarie *et al.*: *Nature Photonics* **7**, 913 (2013).
 - 62) K. C. Prince: *Synchrotron Radiation News* **30**, 26 (2017).
 - 63) 加藤政博, 原徹, 保坂将人: 放射光 **20**, 226 (2007).
 - 64) A. R. Attar, A. Bhattacherje *et al.*: *Science* **356**, 54 (2017).
 - 65) Y. Pertot, C. Schmidt *et al.*: *Science* **355**, 264 (2017).

著者紹介



為則雄祐

公益財団法人高輝度光科学研究センター (JASRI)

利用研究促進部門

E-mail: tamenori@spring8.or.jp

専門: 軟X線科学, 地球科学

【略歴】

1999年3月 兵庫県立姫路工業大学大学院 (現: 兵庫県立大学) 理学研究科博士課程修了, 博士 (理学)。1999年4月より JASRI に在職。

Expanding the frontier of soft X-ray science by diversified sample environment

Yusuke TAMENORI Japan Synchrotron Radiation Research Institute 1-1-1, Kouto, Sayo-cho, Sayo-gun, Hyogo 679-5198 Japan

Abstract Recent progress on the techniques controlling sample environment enables us to use soft x-ray analytical techniques at pressures far above UHV. This technique, so called ambient pressure soft X-ray spectroscopy, has opened up new research fields. Here we review the progress of recent twenty years from this point of view, and discuss the future outlook of the soft X-ray science with next generation light source.