

12. 先端分析法仕様

12-1 はじめに

本章ではいくつかの代表的な実験手法を提示し、各手法における仕様についてコンセプトをまとめる。設置目的については以下の項目を中心に記述した。

- ・既存アンジュレータ移設でできる研究展開
- ・4 連クロスアンジュレータで期待される研究展開
- ・ビームライン配置・光学系デザイン(移設対応か新設か)
- ・マルチビーム利用(複数の放射光の併用、ビームアシスト計測)
- ・マルチビーム利用(卓上レーザー併用、時間構造の利用)
- ・マルチモーダル計測(手法複合、非光計測の設備含む)
- ・運転スタイル(平日とスタディ運転、課題利用週数の考え方)
- ・国内外対比(国際トレンドや開発計画との関係)
- ・民間利用・需要(応用から創発される学術)

技術的仕様の詳細については、今後、テクニカルデザインレポートを準備する予定である。

12-2 放射光の時間構造・空間構造

概要

第1世代に始まり、第2、第3と続いてきたこれまでの放射光源の発展は、専ら加速器技術の高度化による輝度の向上によるものであった。近年世界各地で建設が計画され一部稼働を始めたものもある次世代光源は「回折限界」を目指す光源と言われている。UVSOR-IV も真空紫外線領域での回折限界を目指している。回折限界は電子ビームの指向性が単一電子の出す放射光の指向性を上回る状態であり、電子ビームの指向性向上による輝度向上が限界に達したことを意味しており、放射光の発展の歴史は大きな転換点を迎つつあるといえる。一方、回折限界条件下では放射光は高い空間干渉性を有し、光の波の性質、すなわち可干渉性を露わに示す。レーザー光源が利用可能な可視・近赤外領域では、光の波としての時空間構造や光の量子性を利用した量子状態制御、量子計測・センシング、超高速分光、超解像顕微鏡、光干渉断層撮像など様々な技術が開発され、基礎学術研究から医療診断まで、幅広い領域で応用され始めている。しかし放射光分野ではこういった応用例は極めて限られている。

近年、UVSOR-III において、佐賀 LS、富山大学、広島大学などとの共同研究として、比較的波長の長い紫外・真空紫外線領域で回折限界放射光を生成し、放射光波束が本来有する優れた時空間構造の実験的検証やその応用可能性の原理実証が進んでいる。光渦やベクトルビームといった特異な空間構造を持つ放射光の生成、超高速ダブルパルス時間構造を有する放射光波束の生成と利用、また、最近では単一電子からの放射光の観測による単一光子レベルでの時空間構造の実験研究も開始された。これら UVSOR-III で原理検証・基礎研究を進めている革新的な計測技術が、回折限界光源 UVSOR-IV において応用展開される。

このような展望のもと、自然科学研究機構先端光科学研究分野プロジェクトの支援を得て研究会「放射光の量子性・干渉性に基づく革新的計測手法の探索」を2023年11月に岡崎コンファレンスセンターにて開催した。光の量子性・干渉性の応用展開で先行している光学分野の研究者、UVSORで基礎実験を進めてきた研究者、放射光利用技術の研究者・技術者、さらに新しい手法に興味のある幅広い領域の研究者が一堂に会し、新しい利用手法の開拓や様々な分野への応用展開について活発な議論が行われた。レーザー分野での高次高調波発生(HHG)、加速器とレーザーを用いたシングルサイクル光生成、超短パルス光を用いたラマン分光など時間的にコヒーレントな超短パルスの発生法やその応用に関する講演に対して、時間的にコヒーレントではない放射光の超短パルス特性の応用開拓やそのパルス特性評価法に関する最新の成果が報告された。弱測定など光の量子性を活かした研究の現状、光周波数コム基礎から応用に関する講演が行われ、放射光の単一光子の応用可能性、直列アンジュレータによる周波数コム的な放射光の発生の可能性への関心が喚起された。イメージングでは走査型近接場光学顕微鏡と超短パルスを組み合わせた手法、光コヒーレントモグラフィの基礎と応用、軟X線領域でのSTED顕微鏡に関する講演が行われた他、光ファイバーを用いた放射光輸送法に関する講演が行われ、光学分野での先進的な手法の放射光分野への導入への関心が喚起された。また、光学分野での超高速偏光切り替えや近接場光による高度な円二色測定法に関する講演が行われたのに続いて、クロスアンジュレータの手法による放射光の偏光

切り替えやベクトルビーム生成に関する講演が行われた。以上の講演や議論を通じて、回折限界放射光の持つ可能性を引き出すのに、光学分野で開発され応用が進んでいる様々な高度な技術を参考にすることが効果的であることが実感された。また、この研究会での光学分野の研究者の講演を聞いて実感されたことは、光源の開発から手法の開発、さらには応用までを一つの比較的小規模な研究グループで実施している場合が多い、ということであった。これにより、UVSOR のような小型施設においてこそ世界を先導する放射光技術開発がスピード感を持って推進できる、ということが確信できたのも収穫であった。

放射光の空間構造とその応用可能性

アンジュレータ放射はその強度や位相、偏光などにおいて特異な空間構造を有する。円偏光アンジュレータの高次光は軸上に強度を持たないことからこれを利用するという発想はなかったが、その位相構造の特異性がシミュレーションにより示され[1]、これがいわゆる光渦であるという指摘がなされ[2]、BESSY と UVSOR-III で実証された[3, 4]。さらに、光渦放射の物理的起源が円軌道放射にありその放射場が軌道角運動量を運ぶことが理論的に説明され、光渦の放射が円運動もしくはらせん運動する電子において普遍的に見られる現象であることが示された[5]。このことは 12-9 節で述べるように渦ガンマ線の生成が可能であることを示唆している[6]。UVSOR-III では光源開発用ビームライン BL1U において紫外線領域のアンジュレータ高次光を大気中に取り出せたことから簡便な光学機器を用いて光渦放射に関する詳細な実験を行うことができた(図 12-2-1)。

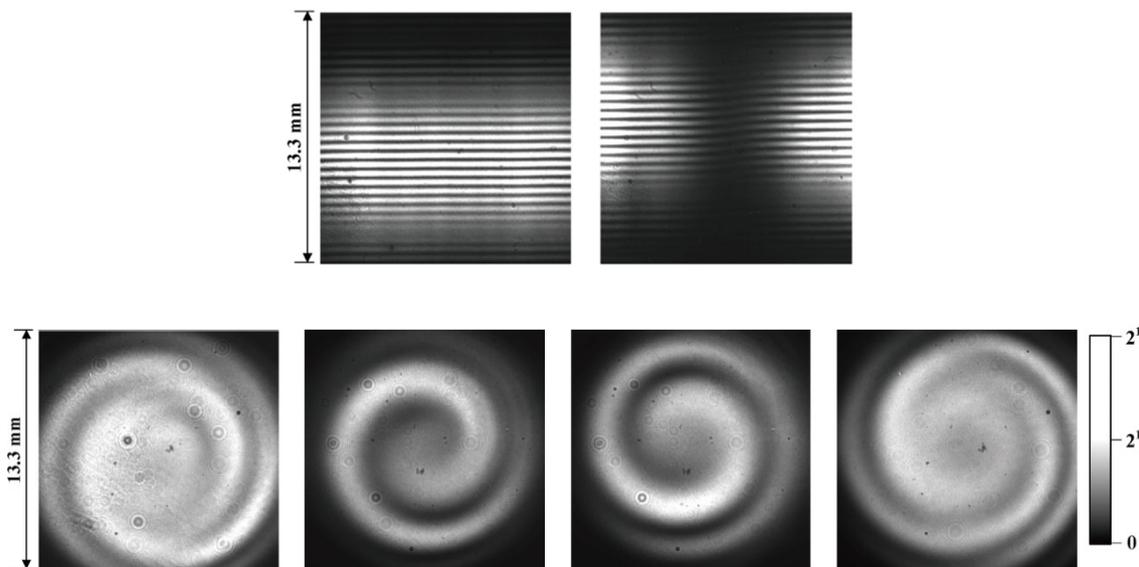


図 12-2-1: アンジュレータからの光渦放射の実験的検証. UVSOR-BL1U での紫外領域のアンジュレータ放射を用いることで高次光まで含めた光渦の放射が確認された[4].

放射光分野ではそれぞれ水平偏光と垂直偏光に設定された 2 台の直列アンジュレータからの放射を分光器を通すことで重畳し円偏光を作り出すクロスアンジュレータと呼ばれる手法が確立されている[7,8]。一方、レーザー分野では、2 つの光渦を重畳することで偏光が光ビーム断面上で分布を持つベクトルビームが生成できることが実証されている[9]。UVSOR-III ではこの 2 つの手法を組み合わせ、それぞれ右回り渦と左回り渦の生成に設定された直列アンジュレータ光を重畳することで世界に先駆けてベクトルビームの生成に成功した(図 12-2-2)[10]。2 つのアンジュレータ間に置かれた位相子と呼ばれる磁石の磁場強度を微小変化させることで、偏光方向を一斉にスイッチングできることも実証された。

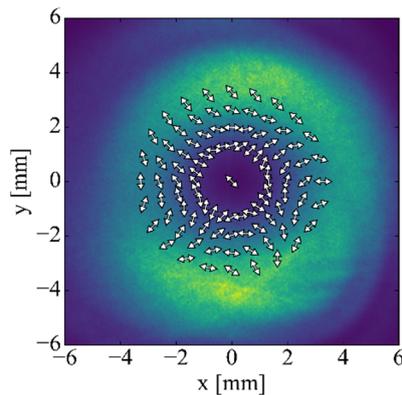


図 12-2-2: 直列アンジュレータを用いた放射光ベクトルビームの生成(世界初)[10]

光渦やベクトルビームは構造化光(Structured Light)と呼ばれ、光学分野ではその応用展開が模索されている。光渦はらせん状の位相構造を有し、光の中心部が位相特異点となることからドーナツ状の強度分布を有する。円偏光に対応するスピン角運動量とは別に軌道角運動量を運ぶことが示され[11]大きな注目を集めることとなった。光渦の応用としてはドーナツ状の強度分布を利用した超高分解能顕微技術(Stimulated Emission Depletion Microscopy; STED 顕微鏡)[12]がノーベル賞の対象となったことからよく知られているが、光の軌道角運動量の物質系への移行[13]や円二色性と対置される渦二色性[14]なども可視・赤外領域で実証され始めている。UVSOR-IIIにおける空間構造化放射光の発生に関する研究において UVSOR-III が紫外線領域において回折限界であることが重要であった[15]。UVSOR-IV ではさらに低エミッタンス化が進み、空間構造化光の応用の短波長域への展開が期待される。光渦の STED 顕微鏡への応用については短波長域への展開を目指した研究が始まっている[16]。光学分野では構造化照明顕微法(Structured Illumination Microscopy)の技術開発が進められている。ベクトルビームも含む空間構造化放射光の顕微・イメージング技術への応用について UVSOR-III で原理検証を進め UVSOR-IV で応用展開を目指す。光の軌道角運動量の応用展開については UVSOR-III においてガス分子に対する真空紫外光渦照射が行われたが、このときは特異な現象は検出されず、光渦の空間スケールと原子の大きさの不整合によるものと解釈されている[15]。最近ではスキルミオンとの相互作用などの理論研究も進んでおり[16]、今後の展開が期待される。渦二色性についても UVSOR-III において生体キラル分子などの相互作用の検証実験が進行中である。円二色性とは異なる情報を与えてくれる手法となる可能性を探索している。

参考文献

- [1] O. Chubar et al., Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A **435**, 495 (1999).
- [2] S. Sasaki et al., Phys. Rev. Lett. **100**, 124801 (2008).
- [3] J. Bahrndt et al., Phys. Rev. Lett. **111**, 034801 (2013).
- [4] M. Katoh et al., Sci. Rep. **7**(1), 6130 (2017).
- [5] M. Katoh et al., Phys. Rev. Lett. **118**(9), 094801 (2017).
- [6] Y. Taira et al., Sci. Rep. **7**(1), 5018 (2017).
- [7] K.J. Kim, Nucl. Inst. Methods. **219**, 425 (1984).
- [8] I. Matsuda, et al. J. Surface Sci. Nanotechnol. **17**, 41 (2019).
- [9] Q. Zhan, Adv. Opt. Photonics **1**(1), 1 (2009).
- [10] S. Matsuba et al., Appl. Phys. Lett. **113**, 021106 (2018).
- [11] L. Allen et al., Phys. Rev. A **45**, 8185 (1992).
- [12] S. Hell, Jan Wichmann, Opt. Lett. **19**(11), 780 (1994).
- [13] T. Christian et al., Nature Communications **7**, 12998 (2016).
- [14] Ward Brullot et al., Sci Adv. **2**(3), 1501349 (2016).
- [15] T. Kaneyasu et al., Phys. Rev. A **95**, 023413, (2017)
- [16] Hiroyuki Fujita et al., Phys. Rev. B **96**, 060407, (2017)

放射光の時間構造とその応用可能性

シンクロン放射の波形は相対論的電子の加速度運動を反映する。このことは加速器中の電子の運動を磁場で上手く制御すれば、放射光源が得意とする真空紫外から X 線までの広い波長域で、光パルスの波形をテーラーメイドに設定できることを意味する。ところが一般的に放射光源で得られる光は多数の電子の放射が乱雑に重なり合ったものであり、個々の電子が発する光パルスの時間構造はその中に埋もれてしまう。たとえば偏向電磁石を通る単一電子はアト秒域の時間幅のハーフサイクルパルスを発し、アンジュレータを通る電子は磁場周期数で定まるサイクル数の矩形波パルスを発するが、このような光パルスの時間構造をそのまま利用することは出来ない。もし放射光源が本来持つ光パルス波形のテーラーメイドな制御性を活用できれば、放射光科学の発展はもちろん未踏の研究分野の開拓にも繋がるだろう。このような背景のもと UVSOR-III では近年、放射光の時間特性の利活用を目指した実験研究を進めてきた。そして二台のアンジュレータを直列に並べたタンデムアンジュレータを使えば単一電子の放射波形、つまりはサイクル数が定まったダブルパルス状の時間構造を物質の量子状態の制御や計測に利用できることを見出した。

光学レーザーの分野ではダブルパルスを使った物質の量子状態の制御や計測が 1990 年代から盛んに行われている[1,2]。その短波長化は最近の大きなトレンドであり、制御・計測対象の拡大と高速化が期待されている。ダブルパルスによる量子状態の制御・計測では光の振幅や位相を物質の波動関数へ転写することが重要である。そのためには位相の揃ったコヒーレント光の発生とパルス間の精密な遅延時間の操作が必須になるが、コヒーレントなダブルパルスを真空紫外より短い波長域

で生成し、かつパルス間の遅延時間を光周期以下の精度で操作することは技術的な困難が大きい。ところが近年の高次高調波レーザーやシード型自由電子レーザーなどの光源技術の急速な発展は、極紫外の波長域でコヒーレントなダブルパルスの発生とアト秒レベルの遅延時間制御を実現した [3,4,5]。この技術革新によって、光学レーザーでは難しかった高いエネルギー状態や電子の運動をターゲットとした量子制御・計測が現実のものとなった。たとえば原子分子ではアト秒からフェムト秒スケールでの電子ダイナミクスの時間観測[6, 7], 元素選択的な反応制御の開拓へ向けた光過程の量子制御[8], 水素分子の超高速解離反応の量子制御[9], 基礎物理の検証を目的とした時間領域の極紫外精密分光[10]など、基礎から応用までを見据えた様々な研究成果が報告されつつある。しかしながらこのような実験には極めて先鋭的なレーザー技術が必要であり、その汎用化やさらなる短波長化には大きな技術革新が必要である。

| 95

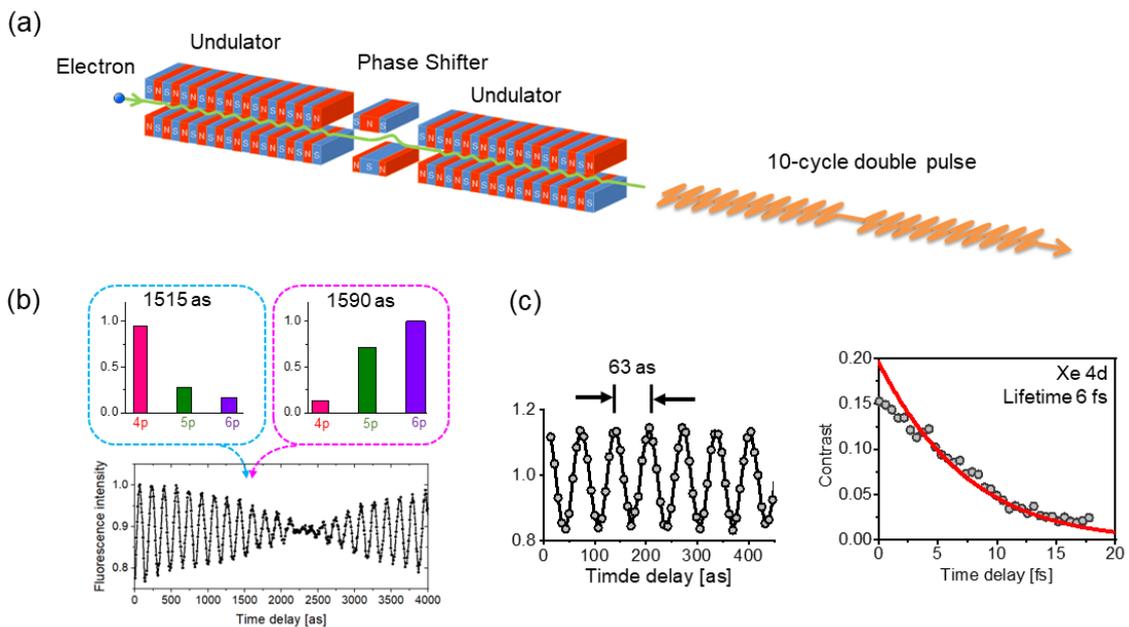


図 12-2-3: (a) タンデムアンジュレータによるダブルパルスの発生. (b) 極紫外ダブルパルスによるヘリウム原子の量子制御. ダブルパルスの時間間隔をアト秒の精度で操作し励起状態の占有率を制御する. (c) キセノン原子の高速電子緩和の時間観測. 内殻空孔の電子緩和によって, 63 アト秒周期の量子干渉のコントラストが減衰する

UVSOR-III ではレーザー技術とは異なるアプローチで短波長域におけるコヒーレントなダブルパルスの利用を実現した。それが放射光の時間構造である。図 12-2-3a に UVSOR-III に設置されたタンデムアンジュレータを模式的に示す。アンジュレータはどちらも磁石周期数 10 の APPLE-II 型である。このタンデムアンジュレータを通る単一の電子は正確に 10 サイクルだけ継続するコヒーレントなパルスペアを発生。二つのアンジュレータの間に設置された位相子電磁石で電子軌道を蛇行させれば、パルス間の遅延時間をアト秒レベルで調整できる。このようなダブルパルスで極端紫外波長域で生

成し、放射光による原子の量子状態の制御を世界に先駆けて成功させた(図 12-2-3b)[11,12]. もちろん実際には多数の電子からの放射が重畳されるが、その場合にも個々の電子が発する放射のダブルパルス波形が波動関数の干渉を通じて原子分子の量子状態を支配する[13]. この実験の成功は、物質系の量子干渉の制御や利用にはレーザー光源が必須という常識を覆した. さらに軟 X 線のダブルパルスによる内殻電子の量子干渉を用いて、内殻に空孔が生じた原子が電子緩和(オージェ過程による安定化)する様子を数フェムト秒の時間領域で時間観測することにも成功した(図 12-2-3c)[14]. これは「放射光実験の時間分解能は数十ピコ秒」というこれまでの常識を打ち破る研究成果であり、Nature 誌の Research Highlights [15]に取り上げられるなど大きな注目を集めた. またダブルパルスによる量子状態の制御・計測を連続状態へと拡張し、光電子波束の干渉実験にも成功した[16]. さらに量子制御の研究と並行して放射波形の実測へ向けた研究開発にも取り組み、アンジュレータを通る単一電子が発する光パルス波形の再構築に成功した[17].

タンデムアンジュレータによるダブルパルス発生の大きな利点は、放射源である電子の運動を磁場で制御することで光の波長や偏光状態、光電場のサイクル数を自在に設定できることである. 本手法の短波長化に原理的な制約は見当たらず、内殻励起を用いて元素選択的に量子状態を制御・計測することも容易である. さらに将来的に高エネルギーの放射光源へ展開すれば、サブアト秒幅の X 線ダブルパルスの発生も視野に入るだろう. このようなアプローチは汎用的な高輝度光である放射光の新奇な利用法として、光科学・物質科学・生命科学への波及効果や新たなサイエンスの創出も期待できる.

UVSOR-III のタンデムアンジュレータの典型的な実験条件は極紫外から軟 X 線波長域でパルス幅が 2 フェムト秒程度、パルス間の遅延時間は最大 20 フェムト秒程度である. シード型自由電子レーザーが供給するダブルパルス[7,8,18]と比べるとパルス幅は一桁小さく、波長特性の観点からは波長可変性および 100 eV 以上の軟 X 線波長域をカバーする点で有利とわかる. 高次高調波レーザーで得られるダブルパルスと比べても、多くの場合にパルス幅は同程度[3,5,6], 波長可変性や波長範囲ではタンデムアンジュレータに分がある. つまりタンデムアンジュレータは内殻空孔状態のようなフェムト秒スケールで崩壊する短寿命の量子状態の制御に適しているといえ、元素選択的な量子状態の制御・計測に有効である. 一方、自由電子レーザーや高次高調波レーザーを使えば、高いパルスエネルギーを生かして多光子過程を利用した多彩な制御・計測が可能となる. またパルス間の遅延時間を数百フェムト秒まで長く設定[5, 7, 8, 9]できることや、シード光である赤外レーザーパルスとの同期が容易なこと CEP 制御[7]などパルス波形を精密に操作できることもレーザー光源の大きな利点である. 将来的にはこれら特性が異なる光源を相補的に活用することが重要になるだろう.

次期 UVSOR-IV における展開

タンデムアンジュレータによるダブルパルス利用において遅延時間の分解能は電子ビームのエミッタンスが制限する. そのため UVSOR-III では軟 X 線領域での量子干渉のコントラストは乏しく内殻励起の活用は限定的である. またフェムト秒以下の時間スケールで進行する超高速現象の観測も難しい. UVSOR-IV では低エミッタンス化が進み、ビームエネルギー 1 GeV の運転モードも予定されている. つまり現状に比べて遅延時間の分解能は向上し波長範囲も短波長側へと拡張される. そのため

主だった軽元素の内殻電子が量子状態の制御・計測のターゲットに浮かび上がるとともに、アト秒域で進行する超高速現象の時間追跡も実現するだろう。このようなアプローチは元素選択的な反応制御法の開拓や量子状態の時間発展を電子運動の観点から理解することに繋がると期待される[19]。たとえば内殻励起を利用したサイト選択的な分子の結合切断[20]は、時間領域での量子干渉技術との融合で新たな展開が生まれるかもしれない。また原子分子における光電子放出タイミングの軌道ごとの時間差[21]や非指数関数的な励起状態の崩壊[22, 23]など、基礎的な電子ダイナミクスの解明にはタンデムアンジュレータによるアト秒からフェムト秒スケールでの時間観測が有効であろう。さらに表面分子系におけるアト秒高速電荷移動[24]など、電子デバイスや有機エレクトロニクスの開発につながる基礎研究でも、ダブルパルス利用は有効な技術となる可能性がある。一方、光電子の量子制御は電子波束のテーラーメイド制御ともいえる。UVSOR-IV の低エミッタンスビームは電子波束の時空間構造に対する制御性も向上させる。このような電子波束の物質科学への応用は全くの未知数であるが、現段階から様々な可能性を模索すべきだろう。

放射光レーザー光コミュニティとの対話

2023年11月17日～18日の2日間にわたり、岡崎コンファレンスセンターにて自然科学研究機構先端光科学研究分野プロジェクト研究会「放射光の量子性・干渉性に基づく革新的計測手法の探索」を開催した。近年、UVSORにおいて、比較的波長の長い紫外・真空紫外線領域で回折限界放射光を生成し、放射光波束が本来有する優れた時空間構造の実験的検証やその応用可能性の原理実証が進んでいる。光渦やベクトルビームといった特異な空間構造を持つ放射光の生成、超高速ダブルパルス時間構造を有する放射光波束の生成と利用、また、最近では単一電子からの放射光の観測による単一光子レベルでの時空間構造の実験研究も開始されている。このような状況の下、応用展開で先行している光学分野の研究者、UVSORで基礎実験を進めてきた研究者、放射光利用技術の研究者・技術者、さらに新しい手法に興味のある幅広い領域の研究者が一堂に会し、新しい利用手法の開拓や、様々な分野への応用展開を議論し展望する研究会を開催することを目的とした。

講演者とタイトル:

<超高速・超短パルス>

遠藤友随(QST) 位相制御 2 色レーザーパルスを用いた分子のイオン化・解離過程の制御

水野智也(東大物性研) 高次高調波を用いた真空紫外から軟 X 線領域の超高速分光

田中隆次(理研) 単一サイクル自由電子レーザー基本原理の実証

<量子計測・時間構造化光>

飯沼昌隆(広島大) 量子測定の新展開 一定量な量子測定の可能性一

和田雅人(産総研) 光周波数コム基礎と標準や分光への応用

金安達夫(佐賀 LS) タンデムアンジュレータによる極紫外ダブルパルスの発生とその利用

藤 貴夫(豊田工大) SPIDER 法による放射光電場波形計測

<量子計測・超高速分光>

安井武史(徳島大学) 光コム of の使い方

倉持 光(分子研) 数サイクルパルスを用いた複雑分子系の極限時間分解分光

和田真一(広島大) static な内殻励起分光から探る高速電子緩和

<顕微・イメージング>

西田 純(分子研) 赤外近接場分光によるキャリア・励起子の局所ダイナミクスの解明

西澤典彦(名古屋大) 光干渉断層計測(光コヒーレンストモグラフィ)OCT

田中義人(兵庫県立大) X 線用中空ファイバー光学系の開発と放射光実験への応用の展望

<偏光・空間構造光>

江島丈雄(東北大) 軟 X 線励起による STED とその顕微応用

森下 亨(電通大) 高強度レーザーによるポルテックス電子ビームの生成とその応用

成島哲也(文科省) 高速離散円偏光変調を用いた局所分光イメージング分析の展望

大坪嘉之(QST) 分割型アンジュレータによる偏光制御と軟 X 線分光

加藤政博(広島大・分子研) まとめと展望

参考文献

- [1] M. Dantus et al., Chem. Rev. **104**, 1813 (2004).
- [2] K. Ohmori, Annu. Rev. Phys. Chem. **60**, 487 (2009).
- [3] D. Z. Kandula et al., Phys. Rev. Lett. **105**, 063001 (2010).
- [4] D. Gautheier et al., Phys. Rev. Lett. **116**, 024801 (2016).
- [5] L-M. Koll et al., Opt. Exp. **22**, 7082 (2022).
- [6] P. Tzallas et al., Nat. Phys. **7**, 781 (2011).
- [7] A. Withscheck et al., Nature Commun. **11**, 14721 (2020).
- [8] K.C. Prince et al., Nat. Photonics **10**, 176 (2016).
- [9] Y. Nabekawa et al., Nat. Commun. **7**, 12835 (2016).
- [10] L. S. Dreisse et al., Phys. Rev. Lett. **123**, 1143001 (2019).
- [11] Y. Hikosaka et al., Nat. Commun. **10**, 4988 (2019).
- [12] T. Kaneyasu et al., Phys. Rev. Lett. **123**, 233401 (2019).
- [13] T. Kaneyasu et al., New J. Phys. **22**, 083062 (2020).
- [14] T. Kaneyasu et al., Phys. Rev. Lett. **126**, 113202 (2021).
- [15] Research Highlight, Nature **592**, 10 (2021)
- [16] T. Kaneyasu et al., Sci. Rep. **13**, 6142 (2023)
- [17] T. Fuji et al., Optica **10**, 302 (2023).
- [18] D. Uhl et al., J. Phys. Chem. Lett. **13**, 8470 (2023).
- [19] K. Ueda et al., J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **52**, 171001 (2019).
- [20] 和田真一, 田中健一郎, 放射光 **18**, 148 (2005).

- [21] M. Schultze et al., *Science* **328**, 1658 (2010).
- [22] R. Santra et al., *Phys. Rev. Lett.* **85**, 4490 (2000).
- [23] D. Uhl et al., *J. Phys. Chem. Lett.* **13**, 8470 (2022).
- [24] A. Föhlisch et al., *Nature* **463**, 373 (2005).

12-3 光電子分光、光電子顕微鏡

光電子分光の今昔

光電子分光(photoelectron spectroscopy あるいは photoemission spectroscopy, PES)は、固体表面や気相分子に単色化した光を照射し、光電効果によって放出された光電子から、試料の電子状態や原子構造の情報を得る手法である。1921年に光電効果の研究で A. Einstein にノーベル物理学賞が授与されてから1世紀経つ。1981年に K. Siegbahn が高分解能 PES 法の研究で同賞を受賞した。一本のスペクトルから励起原子の化学的環境や価電子帯の状態密度の情報が引き出せるということで ESCA (electron spectroscopy for chemical analysis)ともよばれた。2006年には G. Ertl が光電子顕微鏡(photoelectron emission microscope, PEEM)を表面化学に応用し、化学賞を受賞した。幾多の技術革新を経て、PES は物質を支配する法則を様々な角度から解き明かす重要な手段に発展した。現在、エネルギー分解能においてはサブ meV、空間分解能においては数 nm の性能を持つ装置が入手できる。

| 100

各放射光施設での光電子分光研究の展開について

放射光は光エネルギー可変・集光・偏光・大光量・清浄・安定・パルスといった特徴をもつ。PES は放射光利用ならではの測定手法の一つとして広範囲に利用されるとともに現在でも技術開発が日々続けられている。極低エネルギー (1-10 eV two-photon PES や high-energy-resolution PES)・低エネルギー(10-100 eV angle-resolved PES: ARPES)・中エネルギー(100-1000 eV soft-X-ray photoelectron diffraction/holography)・高エネルギー(1 keV-100 keV hard-X-ray PES: HAXPES)の各光エネルギー帯、それぞれで特徴的な利用や新規のサイエンスの展開が進んでいる。

現在、国内外の放射光施設で光電子分光ビームラインが稼働している。低エネルギー帯では直入射型や斜入射型の回折格子分光器が、高エネルギー帯では二結晶分光器が定番となっている。回折格子型分光器・結晶分光器の端境となるいわゆる Tender X 線領域(1-3 keV)も、分光器の開発でシームレスに利用できるようになってきた。しかし、小型施設では硬 X 線の生成は難しく、逆に大型施設では高次光の混入で低エネルギーの光の利用は限定的である。一つの放射光施設で全光エネルギー帯をカバーするのは難しい。表 1 に示すように、国内の大小各種の放射光施設は 8 施設 30 ビームラインで、それぞれが得意とするエネルギー帯で役割を分担している。他施設の連携で全エネルギー帯をカバーする点は

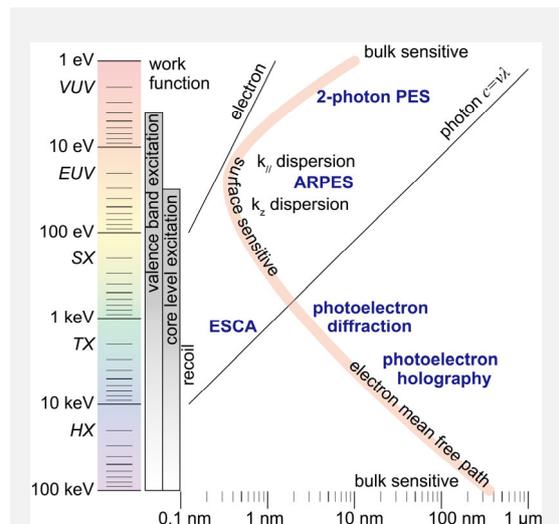


図 12-3-1: 光電子分光法とエネルギー(光・励起される始状態)・長さ(波長・平均自由行程長)の関係

本国の重要なアドバンテージである。

レーザー光源との協奏

- | 101 低エネルギー帯ではレーザーを光源とした光電子分光測定技術も日進月歩で発展している。測定機側も飛行時間型分析器の登場やポンププローブ測定法の開発が進みフェムト秒・ピコ秒領域の超高速過程の研究が可能になった。かつて光電子分光ではレーザーと放射光の住み分けがあったが、競合から協働へとその関係が変化してきている。それぞれの光源特性を活かした相互利用・同時利用の実施例が増えている。レーザー光源と組み合わせた時間分解測定やスピン偏極の情報を解析する spin ARPES は開発の段階にあり、今後未発掘の物理にであえるであろう。レーザー光源 PES との相補的な発展は今後も注視したい。これまで時間分解測定として、放射光施設の光源仕様から測定の決まる時間スケールに合わせたターゲットを探すデモンストレーション的な実験が展開されてきた。今後レーザーとの協奏により、生体系・量子材料系の自律機能の解明と開発にかかわる未踏の時間スケールの計測環境整備を行う。

表 12-3-1: 国内の放射光施設に光電子分光装置が常設されたビームライン。組織名は日本放射光学会特別賛助会員のリストに準じた

立命館大学 SR センター Ritsumeikan SR					
BL-1	Extreme spectroscopy UV	4-50 eV	BL-8	SORIS: PES /ion scattering	10-700 eV
BL-7	PES	10-160 eV			
広島大学放射光科学研究センター HiSOR					
BL-1	High-resolution ARPES	26-300 eV	BL-9A	High-resolution ARPES	4-40 eV
BL-5	ARPES/PEEM	20-150 eV	BL9B	Spin-polarized PES	15-80 eV
BL-7	PES / IPES	20-380 eV			
分子科学研究所・極端紫外光研究施設 UVSOR					
BL2B	Solid PES	23 - 205 eV	BL5U	Solid PES	20 - 200 eV
BL4B	ARPES/XMCD/gas photoionization	25 eV - 1 keV	BL6U	Momentum Microscopy	45 - 600 eV
			BL7U	High-resolution ARPES	6 - 40 eV
あいちシンクロトロン光センター AichiSR					
BL1N2	SX-XAFS/PES II	0.15~2.0 keV	BL7U	VUV/SX spectroscopy	30~1000 eV
BL6N1	SX-XAFS/PES I	1.75~6 keV			
佐賀大学シンクロトロン光応用研究センター/九州シンクロトロン光研究センター SAGA-LS					
BL10	Polarization variable	40eV ~ 900eV	BL12	Bending magnet	40eV ~ 1500eV
兵庫県立大学高度産業科学研究センター NewSubaru					
BL05B	産業用分析 BL	30-1300eV	BL07A	短尺 undulator 分析 BL	回折格子
高エネルギー加速器研究機構・部室構造科学研究所・放射光科学研究施設 KEK-PF					
BL-2A/B	MUSASHI: 表面・界面 PES、広エネルギー帯域軟 X線分光	35-2000 eV	BL-3B	VUV-PES	20~300 eV
BL-28A/B	高分解能 ARPES 実験ステーション	30-300 eV	BL-13A/B	表面化学研究用 VUVSX 分光ステーション	48-2,000 eV
量子科学技術研究開発機構/東北大学国際放射光光イノベーション・スマート研究センター NanoTerasu (planned)					
BL06U	SX-PES	50-1000 eV	BL-07U	SX-電子状態解析	50-1000 eV
BL-08U	SX-operando spectroscopy	130 eV-2 keV	BL-09U	X-ray operando spectroscopy	2-20 keV
理化学研究所/高輝度光科学研究センター/日本原子力研究開発機構 SPring-8					
BL09XU	HAXPES I	4.9-12 keV	BL23SU	JAEA 重元素科学 II	0.4-1.8 keV
BL16XU	サンビーム ID	4.5-40 keV	BL25SU	軟 X 線固体分光	0.12-2 keV
BL22XU	JAEA 重元素科学 I	4-70 keV	BL46XU	HAXPES II	5-10 keV

固体物理とソフトマターへの展開について

低エネルギー帯(10-100 eV)での ARPES は Fermiology の標準的ツールとして物性物理学で欠かせない手法となっている。かつて銅酸化物高温超伝導体が登場し、その物性解明の要請に応えるために高エネルギー・運動量分解能を実現する技術開発が進んだ。近年では逆に光電子分光コミュニティが原子層科学・トポロジカル物性科学の展開の重要な技術基盤となっている。時間分解・空間分解・エネルギー分解・運動量分解の技術改良は現在も続いており、こうした技術基盤から新たな物性科学が生まれると期待したい。

光渦や時空間コヒーレンシーの高い特殊な光が研究されている。こうした光の光電子分光へ応用

はほとんど未着手である。光の空間構造と光電子放出の層間を可視化する顕微イメージングと連携した分光手法開発がブレークスルーとなると期待している。

低中エネルギー帯での光電子分光によるバイオ系への展開は弱い。方法論が確立してきた無機系の計測に対し、有機系の計測法はまだ開拓の段階である。低エネルギー帯は励起断面積の観点から光源として適しているが逆に有機系と相互作用が大きく「放射線損傷問題」が立ちはだかる。低い光フラックスで十分にダイナミックレンジを確保した低ノイズ環境の測定が打開の鍵となる。また「真空の壁」が問題点として挙げられる。回避アプローチ(HX、差圧、メンブレン)は実証されつつあるものの、爆発的な利用につながっていない。円偏光の利用でこれまで XMCD 以外に汎用化した手法はないが、キラリティが分子レベルからマクロな生命現象にまでつながるバイオ系と円偏光はマッチングが本来良いはずである。円偏光スイッチングや偏光制御の有効な利用開拓が待たれる。

ソフトマター分野ではシーズが見えていないためにニーズが顕在化していないのが現状である。「要素還元主義的なアプローチ」の限界にたいして、顕微イメージングとマルチモーダル測定への展開は有効な打開策となる。X線発光分光や顕微ラマン分光、あるいは非放射光的手法(SIMSやTEM)などとの連携で新たな発想の転換を期待したい。

| 103

光電子運動量顕微法: 顕微 ARPES と ARPES 顕微鏡

角度分解光電子分光(angle-resolved photoelectron spectroscopy, ARPES)は光照射によって試料内部から飛び出す光電子の角度分布(運動量空間分布)から、試料の原子・電子構造を解明する定石的な研究手法である。試料方位を逐次回転させて測定した角度分解光電子スペクトルを並べると、点つなぎの要領でバンド分散が得られる¹⁾。やがてバンド分散をスクリーン上で直に観察できる半球偏向型分析器(hemi-spherical deflection analyzer, HDA)²⁾、光電子の2次元角度分布が一度に計測できる表示型球面鏡電子分析器³⁻⁷⁾、微小空間の顕微分光を可能にするPEEMなど、種々の投影型電子分析器が普及し、データの量から質への転換で研究が一変した。

近年、物性を司る原子構造や価電子の振る舞いをミクロ・ナノの視点で明らかにしたい、という物質科学・材料開発の共通の要請を背景に、高分解能分光計測と顕微イメージングの融合がトレンドになっている。集束 X線と試料位置の走査機構を組み合わせると、微小結晶試料表

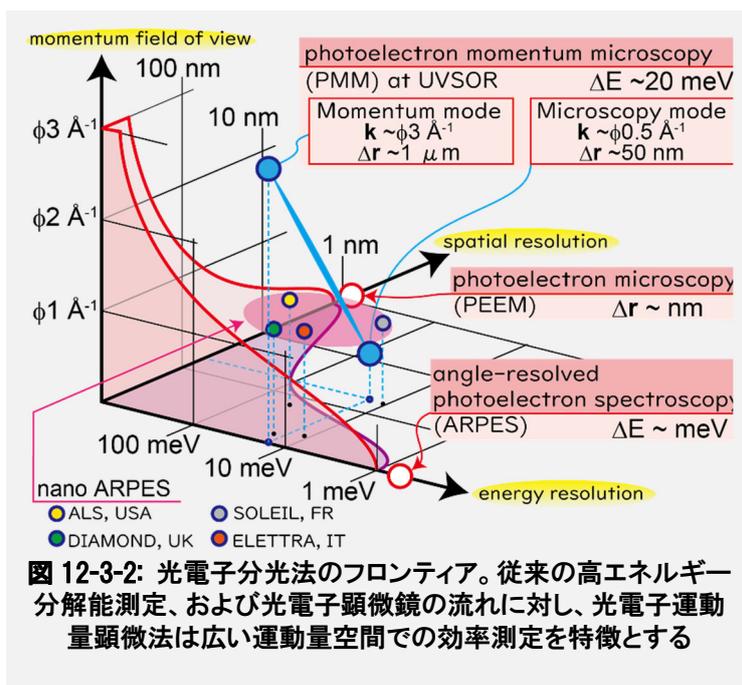


図 12-3-2: 光電子分光法のフロンティア。従来の高エネルギー分解能測定、および光電子顕微鏡の流れに対し、光電子運動量顕微法は広い運動量空間での効率測定を特徴とする

面やナノデバイスの局所電子状態解析が可能になる。図 12-3-2に示すように、国内外での放射光施設では、Fresnel zone plate や Kirkpatrick-Baez ミラーを高度化した新たな集束光学系が開発され、空間分解能数 100 nm の nano ARPES 測定が実現されている。この方式では、すでに確立している高エネルギー分解能の HDA を用いることができる、という利点があるが、化合物材料や有機分子膜などの多くの試料は、このような強力な集束 X 線照射によって測定中に容易に劣化してしまう、という難点があった。

他方、投影型エネルギー分析による顕微光電子測定は走査を必要とせず、短時間で観測できるので、この放射線損傷問題の回避に有効である。PEEM は陰極レンズを用いて光電子を取り込み、光照射範囲の実空間像をスクリーン上に拡大投影する装置で、数 nm の空間分解能を有するものも登場している。電子レンズ系の電位を切り替えることで、スクリーンには同じ観察個所の運動量空間分布が投影される。励起源を電子とした低エネルギー電子顕微鏡 (low energy electron microscope, LEEM) では、運動量空間で電子回折スポットを選択し、特定のドメインの空間分布を可視化する暗視野像法 (dark field imaging) という技術が開発された。しかし、PEEM では運動量空間の投影範囲とエネルギー分解能の両立は難しく、ARPES 測定は不向きとされてきた。その中で光電子運動量顕微鏡 (photoelectron momentum microscope, PMM) は、PEEM が苦手としていた運動量空間の投影範囲やエネルギー分解能を大幅に改善し、微小領域の ARPES 測定に資する新たな装置としてドイツで誕生し、注目を集めている⁸⁻¹⁰⁾。現在、放射光やレーザーなど先端の光源特性を生かした PMM 開発が世界各地で展開されている。

分子科学研究所・極端紫外光研究施設 UVSOR では軟 X 線ビームライン BL6U (45~700 eV, 分解能 $E/\Delta E$ 5,000~10,000) に PMM を設置し¹¹⁾、共鳴光電子分光や分子軌道トモグラフィーなどの独自の研究を展開してきた。最近、LEEM の暗視野像法を PMM に応用し、顕微 ARPES 測定の新展開となる運動量選択光電子顕微法を独自に確立した。

独自の装置開発とマルチモーダル測定の展開について

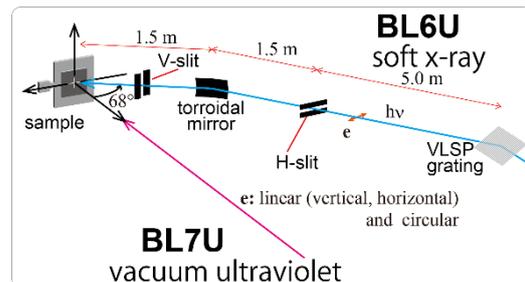
さて、光電子分光における分析器のシェアはほぼ海外 (欧州) 勢で占められている現状がある。欧州の放射光施設の光電子分光ビームラインに地の利があり、装置開発の情報伝達や修理の速度では有利である。そうした中海外の先進ビームラインを拠点とする国内ユーザーも少なくはない。技術交流・人材育成の観点から海外との共同研究は重要であるが、同時に国内コミュニティの空洞化にもつながる。分析器の海外頼みばかりでは、光電子分光コミュニティの成長はない。本来存在していた分析器を開発する力を、再度国内コミュニティで育て、国内に物性研究拠点を築いていかないとないといけない。

*現在 UVSOR でスピン光電子運動量顕微鏡法の開発を進めているが、分析器そのものはドイツからの舶来品である。独自の展開で、光電子運動量顕微鏡の拠点の一角と認識される技術水準の確保を目指したいところである。

光電子分光には汎用手法としての側面と、先端手法としての側面がある。施設側とユーザー側とでそれぞれの力量に合わせて整備・開発していく必要がある。具体的な課題を下記に上げる。

スピン偏極測定:スピンの自由度を含めた完全測定の嚆矢はスイス放射光施設の COPHEE (Complete photoemission experiment)システムである。その後、Okudaら(現広島大)が開発した高スピン感度のスピン検出ターゲットを用いた ESPRESSO (efficient spin-resolved spectroscopy observation)や Tuscheら(現 Forschungszentrum Jülich)が開発した 2 次元スピン検出器を装備する PMM が登場した。UVSOR では ESPRESSO にスピン回転器を導入した 3 次元スピン解析システム(BL5U)及び SX-VUV 二刀流のスピン偏極 PMM(BL6U+7U)を開発している。

マルチビーム測定:現 BL6U にて斜入射配置にて直線偏光軟 X 線を光電子運動量顕微鏡に導入し、顕微光電子分光・軟 X 線共鳴光電子分光などを展開している。さらに現 BL7U を分岐し、直入射配置で光電子運動量顕微鏡に導入した。これによって光電子遷移行列要素を高対称の条件で測定・解析できるようになり、バンドを構成する原子軌道・スピンの情報へのアクセスがより正確にできるようになる。



超高速時間分解測定:現 BL3U では放射光と同期したレーザー(現 BL1U 付設)を導入した時間分解 XAFS の開発を進めている。また現 BL1B ではレーザースライシング技術を用いた時間分解テラヘルツ分光に挑戦した実績がある。現 BL6U にて軟 X 線内殻励起共鳴光電子分光とレーザーを組み合わせた時間分解測定の展開を計画中である。

偏光変調測定:Matsuda ら(東大物性研)が開発した PINEAPPLE (Phase Interferometric Ensemble of APPLE)をベースにした 4 重連アンジュレータの導入は魅力的である。Phase shifter を用いて偏光(ヘリシティ)を高速で切り替えることができる。光電子回折の円二色性から原子構造や価電子帯の軌道角運動量の情報が得られる。キラル表面構造や分子構造と電子状態の関係を解き明かすことができる。

超低ノイズ高感度測定:強力な集束光と同時に、測定環境のノイズを極度に取り除くことは易損傷試料における光低フラックスでの測定で重要である。同じダイナミックレンジが確保できれば、試料を破壊する強力な光を用いずとも同じ質のデータが得られるからである。検出器の高効率化も同じ意味で重要である。

今後の光電子分光研究の展開として、データ科学を取り入れた展開は魅力的である。マルチチャンネル検出器やデータ収集の高速化に伴い、大規模データが得られるようになったが、データ科学を取り入れた効率的な特徴量の抽出を通じて埋もれた情報の発掘が期待できる。オートメーション化やデータ標準化も次の技術的な課題である。光電子分光にとどまらないコミュニティの横の連携が重要である。他の手法(TEM, SPM, NMR, SIMS など)と複合させた研究事例を蓄積する観点も重要で放射光施設外の大型設備のコミュニティとの対話が重要である。マルチモーダルの利用を展開するユーザーに依拠して、連携を強化していきたい。

産学連携と基礎学術について

高エネルギー帯(1 keV–10 keV)での HAXPES は産業・バイオとの接点大きい手法である。HAXPES はバルク敏感な手法で試料の前処理が不要となるため、材料評価分野での利用が瞬く間に広がった。また多段真空排気による雰囲気下光電子分光は触媒の動作条件での電子状態計測として、その開発に期待がかかる。高エネルギー帯の施設では材料評価や蛋白質構造解析で産業・医工分野への展開が顕著である XAFS・XRD も標準的な手法として利用され、産学連携の実施例が多い。

他方、低エネルギーの放射光施設では学術的利用の比重が大きく、民間利用数は多くないが*、同時に手法や装置開発を通じて新しい技術や人材が育っていく重要な場でもある。社会連携として「役に立つ研究」が強求められ、学術・産業利用どちらも一律に有償利用とする動きもある中、基礎学術の重要性を丁寧に訴え続けなければならない。

- * 利用法のコンサルティングを通じて、軟 X 線光電子分光を利用する産業界からのニーズが発掘される。ただ成果を占有し、測定内容を秘匿しなければならない制約があり、こうした施設での民間利用の成果が見えづらい。民間利用で役に立っている点を放射光コミュニティー内外にアピールする機会を設ける作業は大変重要である。

光電子分光コミュニティーとの対話

2023年7月29日～30日の2日間にわたり、岡崎コンファレンスセンターにて分子研研究会”明日の放射光光電子分光研究展開のシーズとニーズ Seeds and Needs for Tomorrow’s Synchrotron Radiation Photoelectron Spectroscopy Research”を開催した。光電子分光は、放射光の特徴を活かした物性科学の重要な技術基盤として広範囲に利用されてきた。現在でも技術開発が続けられて、顕微イメージング、ソフトマテリアルの非破壊計測、準大気圧雰囲気下での化学反応解析技術、機械学習を活用したデータマイニング、レーザー光源の相互利用や軌道角運動量光などの新規光源開発など、次の展開の芽が続々と登場している。そこでこうしたシーズの開発に携わっている先端の研究者に集まっていただき、闊達に議論を行った。国内外から60名ほどの参加者、15名の招待講演を含む17件の口頭発表、19件のポスター発表があり、充実した研究会となった。

講演者とタイトル:

Deepening of condensed matter physics

出田真一郎 [広島大] ARPES Studies and Developments at HiSOR: Towards HiSOR-II Projects

一ノ倉聖 [東工大] Intercalation-driven Superconductivity in Graphene

堀尾真史 [東大物性研] Space-resolved ARPES on strongly correlated materials

PEEM & Momentum Microscopes

福本恵紀 [高工研] Operando observation of organic transistors using femtosecond PEEM

M K Man [OIST] Imaging in real and momentum space with ultrafast XUV light source

S Ito [Marburg Univ.] Momentum-Space Movies of Electrons at Surfaces and Interfaces

M Hoesch [DESY PETTRA-III] Active Sites of Te-hyperdoped Silicon

T H Chuang [TPS] Transition of soft X-ray photoelectron microscopy from TLS to TPS

松井文彦 [分子研] Multimodal Valence Stereography for Cutting-edge Spin Materials Science
New Light

金安達夫 [佐賀 LS] Spatio-temporal control of undulator radiation and its application

Soft materials

中山泰生 [東京理科大] Inter-molecular electronic bands in crystalline organic semiconductors probed by synchrotron radiation photoelectron spectroscopy

山田洋一 [筑波大] Photoelectron angular distribution measurements of highly ordered organic films

Data science

松下智裕 [奈良先端大] Observation of atomic arrangements of dopants and interfaces using photoelectron holography and sparse modeling

二木かおり [千葉大] Establishment of analytical method for Wave-number Resolved Photoelectron Spectroscopy

永村直佳 [物質・材料研究機構] Development of data analysis methods for multi-dimensional spectral imaging techniques

Future Plans

小澤健一 [高工研] Photoelectron Spectroscopy in the 21st Century and Beyond

解良聡 [分子研] Prospects required for future light-source facilities: Research Center for Autonomous Functions by Tailor-made Photon Science

ポスター

H. Daimon Development of Display-type Analyzer CoDELMA

E. Saleh Lattice Design of the UVSOR-IV Storage Ring

S. Suzuki Photoemission spectroscopy of insulators using enhanced environmental charge compensation

S. Tanaka Momentum-resolved resonant photoelectron spectroscopy of TiSe_2 : Interatomic interaction and negative q in Fano resonance

T. Nakamura Two-dimensional heavy fermion in a monoatomic-layer Kondo lattice YbCu_2

R. Nakazawa Observation of electronic and exciton states of semiconductor and insulator materials via high-sensitivity photoemission spectroscopy using deep UV-vis photons

S. Suga SX-RIXS under external perturbations and extended spin resolved PMM

K. Kiyosawa Interfacial electronic states of F6TCNNQ molecular crystalline films on TiSe_2

S. Tsuda Current Status of Imaging-type Photoemission Microscopy with nano-ESCA in NIMS

K. Takagi Development of Measurement Techniques at the Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy in BL46XU

T. Ito Angle-resolved Photoemission Study of Solid Electrolytes $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ Bulk Single Crystal

K. Hagiwara Spin- and orbital-dependent band structure of unconventional topological semimetals

K. Hagiwara Development of Photoelectron Momentum Microscope with Soft X-ray & VUV Dual Beams at BL6U & BL7U

K. Fukutani Elucidations of electronic structure and the many-body interactions of organic molecular materials

K. Fukutani Explorations for spontaneously formed excitons in narrow-gap semiconductors and semimetals

Jaseela Palassery Ithikkal Observation of electronic band dispersion in crystalline PTCDI-C8 thin film

- P. Krüger On light-electron angular momentum transfer in Auger electron spectroscopy
S. Yamamoto Development of time-resolved ambient pressure X-ray photoelectron spectroscopy system at SPring-8 BL07LSU
K. Tanaka Current status and recent progress of ARPES beamlines BL5U&BL7U at UVSOR

講演では、強相間物質・機能性表面・原子層・エキシトン・有機半導体デバイスキャリアダイナミクス・光特性のアト秒制御・界面・ドーパント・フロッケエンジニアリング・光電子理論・データ科学などなど、第一線で展開されている新進気鋭の方々からの研究成果が次々と紹介された。さらに「明日の研究展開」を研究会の表題に掲げましたが、講演者・参加者がその意をくんで「研究成果発表会」にとどまることなく、それぞれの将来展開像や課題を大いに議論していただいた。

今回、国内全放射光施設から光電子分光研究に関わる方の参加を頂くことができ、先端の研究展開及びこれからの展望について情報共有を進めることができたことは大変重要な成果であると考えている。国内 30 余の光電子分光ビームラインが広範囲の光エネルギー帯を切れ目なくカバーし、それぞれ特徴のある測定環境が整備されている。技術共有・人材交流・データベース構築に向け連携は重要であることは論をまたない。それだけになおさら各施設には、それぞれのミッションと戦略を明確にし、社会に欠かせない科学・技術の基本インフラであることを提示していく活動が求められている。講演では、国内で連携を進めている学術三施設(広島大学 HiSOR、高エネルギー加速器研究機構 Photon Factory、分子研 UVSOR)からそれぞれの将来ビジョンが紹介された。分子研の次期計画として解良施設長から、これまで積み上げてきた UVSOR の光・量子・マテリアル科学研究をマルチモーダルな先端光源設備群で発展させるとともに、これまで放射光分野では利用法の開拓が進んでいなかった生命科学の自律性機能解明の研究分野に様々な仕掛けで切り込んでいく詳細な提案がなされ、聴衆からも斬新な提案に対する高い評価を得た。総合討論セッションでは、こうした学術系施設の我が国における位置づけや国際的な重要性などが意見交換され、今後どのような科学・技術のトレンドや科学目標を目指すべきか、そのためにどのような施設群や支援体制を充実させ展開させていくべきか、そして若手研究者をどのようにこの光科学分野に魅了して引き込んでいくか、大きな課題が議論された。

最後に:今後の発展の方向性について

放射光施設間で人・技術・利用の発展的な共有が鍵となる。特に技術スタッフ・ビームラインサイエンティストの充実(補充)は急務である。今後の在り方として、

- [A] 光電子分光の物理を理解して開発できるオペレータ層
- [B] 様々な系に展開する工夫のできるヘビーユーザー層
- [C] 光電子分光法を確立した手法として利用する一般ユーザー層・企業ユーザー層

をバランスよく充実させていきたい。

また、ネガティブにとらえられがちであるが、老朽化対策・技術の伝承も喫緊の課題である。材料開発や民間利用では実験・計測データの再現性が求められる分野が多くある。制限されたリソースの

中でも、先端計測をとがらせるとともに、すそ野を有効に拡げるのが理想である。それぞれの放射光施設単独で全ビームライン開発を担うばかりではなく、複数の大学にわたる研究コンソーシアムがビームラインとエンドステーションを建設し、人を育てるような例が中小型放射光施設にてもっと展開されてもよいのでは、と考える。

12-4 軟 X 線イメージング

12-4-1 軟 X 線吸収分光・分光イメージング・共鳴散乱

今日、数十 eV から 2keV、2keV から 5keV、更に高い数百 keV までの、それぞれを軟 X 線(以降、SX)、テンダー X 線(TX)、硬 X 線(HX)の 3 つのエネルギー領域と区別している。技術的には、大気による吸収を避けるために通常、真空中またはヘリウム雰囲気中で測定が行われ、光の単色化には回折格子によることが多い 2 keV 程度までと、2 keV 以上のシリコンなどの単結晶による分光が行われ、試料チェンバーと上流の超高真空のビームラインがベリリウム窓で仕切られていることが多い TX・HX とに分けられる。TX の低い側 3keV 程度までは回折格子分光器でもカバーされることもあるが、その多くは HX 同様、2 結晶分光器が用いられている。本章では、次期計画の MPW で十分にカバーする Ca K-edge 程度までの SX・TX 領域まで扱うこととする。

参考までに、UVSOR-III の軟 X 線吸収分光ビームラインのエネルギー範囲は、BL3U: 60 - 800 eV、BL4U: 55 - 770、4B: 40 - 1000 eV、BL2A: 0.8 - 4 keV となっている。

12-4 から 7 までの章では X 線吸収分光法(XAS: X-ray Absorption Spectroscopy)をベースにした手法、分光イメージング/3D 吸収コントラストイメージング、分光散乱、そしてより高次の分光法である発光分光と円偏光を

利用した XMCD: X-ray Magnetic Circular Dichroism の話となっている。XAS は放射光施設で最もよく使われる手法の一つであり、試料の空準位の電子状態を反映する。例えば、主に、炭素、窒素、酸素などから構成されるポリマー試料を例として考える。図 12-4-1 は基礎骨格に C=O、カルボニル基を含んだポリマーの C K-edge XAS のスペクトルを示している [1]。XAS は、X 線励起による内殻準位から空準位への電子遷移であり、赤線で記したスペクトルに見られるピークは、炭素の 1s 内殻準位からカルボニル基由来の空準位への遷移に帰属される。これ

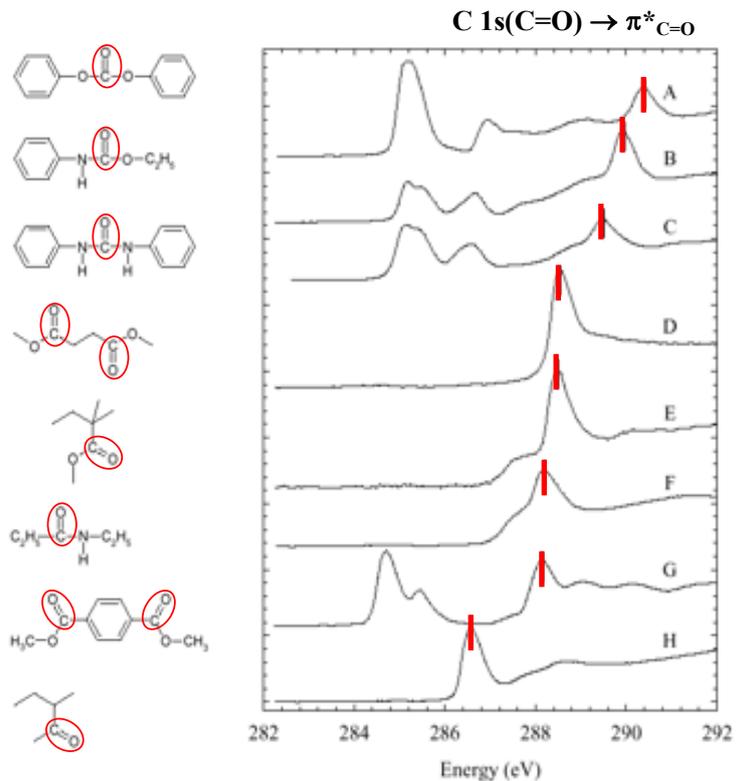


図 12-4-1: カルボニル基を含んだポリマーの C K-edge NEXAFS スペクトル

ら各種ポリマーではカルボニル基周りの局所的な化学結合が異なるため、対応するピーク位置がそれにつれて変わることが分かる。ポリマーに含まれる化学結合・官能基によってそのスペクトル形状が決まるということは、逆にスペクトル形状を指紋としてポリマーをある程度予測することができる。直線偏光した X 線を利用し、その偏光依存性を測定することで、その化学結合の向き、つまりその分子の配向状態を決めることも可能となる。遷移金属の L-edge XAS を測定すれば、そのスペクトル形状（ピーク位置）からその酸化状態を決められる。12-7で扱っている XMCD では XAS の中でも円偏光を利用することで磁性を担う電子スピンの情報が得られる。

簡単に XAS からどんな情報が得られるかを述べたが、これをイメージング・マイクロコピーに拡張してやれば、2 次元ではそのピクセル、3 次元ではそのボクセルが一本のスペクトルに対応することになり、試料の電子状態マッピング、例えば化学状態マッピングが可能となる。この発想を散乱に適用してみる。HX で行われる小角 X 線散乱 (Small Angle X-ray Scattering: SAXS) では、その電子密度差を散乱コントラストに利用している。例えば、相分離したポリマーを考えてみると、ポリマーは C,N,O から主に構成されるため、異なるポリマーでもその電子密度に大きな差はなく、そのため散乱コントラストは小さくなり、そのままでは有用な情報が得られない。そのため、電子密度が大きく異なる重元素でラベリングをしたりするわけである。しかし、先に示したポリマーの C K-edge XAS で、その電子状態(官能基、化学結合)を反映した異なるスペクトルが得られるのであれば、その吸収コントラストを散乱に利用できれば、異なるポリマーを見分けることが出来るはずである。この考え方を推し進めてきたのが軟 X 線共鳴散乱 (Resonant Soft X-ray Scattering: RSoXS) である。詳細は 12-5-1 を参照いただきたい。

表 12-4-1: 軟 X 線イメージングの種類

軟X線顕微鏡の種類とその特徴			
		空間分解能	光学素子など
密着型	試料の透過光強度を密着させた検出器で測定	シンチレータ+CCD/CMOS: <1 μ m フォトレジスト:~10 nm	x線光学素子は不要
投影型	点光源からの発散光内に配置した試料の拡大等映像を測定。装置は簡便で視野も広い	数百 nm	
結像型	キャピラリーなどのコンデンサーにより試料を照明し、透過したx線を結像素子により検出器に結像する	数十~100 nm	結像素子: Zone plate, Schwarzschild mirror 位相差像 光電子の結像:PEEM
走査型	集光素子によりx線を試料上に集光し、通常試料を走査しながら透過光や蛍光x線強度を測定する	数十~数百 nm	集光素子: Zone plate, Wolter mirror マルチモーダル測定 光電子の検出: SPEM
回折型	コヒーレントx線を試料に照射し、試料からの散乱イメージを二次元検出器で測定。その散乱パターンから計算機により像を再構成する。または、参照光を利用したホログラフィー	数~数十 nm	集光素子: Zone plate, Wolter mirror 走査型: Ptychography

12-4-2 軟 X 線イメージング

ここから軟 X 線イメージング、特に分光イメージングについて概観していきたい。表 12-4-1 に挙げたように、1)密着型、2)投影型、3)結像型、4)走査型、5)回折型と大別する。

3-5の3種類の手法については、図12-4-2に模式図を示す[2]。

1) 試料の透過 X 線強度を試料に密着させた検出器による検出する方法で、X 線光学素子が不要となるため歴史的にも古くから用いられている。PMMA のようなフォトレジストを使用することで約 10 nm の空間分解能が早くから実現されていたが、顕微分光を行う上では時間がかかることと定量性に問題があった。その後、電子ズーム管の開発によってサブミクロンレベルでの顕微分光測定が行われ、CCD や CMOS といった二次元検出器と高品質なシンチレータとの組み合わせにより、1 μm 以上の高分解能かつ高速に定量性のある測定が可能となった(2-5-5 バイオの手法開拓参照)。2) 点光源から発散する光によって試料の投影拡大像を得るため、同じく簡便な手法となるが、フレネル回折によるボケが生じる点は密着型と同様である。ZP を利用した走査型の場合でも EMCCD や sCMOS のような 2 次元検出器を備えている場合は焦点位置をずらすことで簡単に実現できる。3) 集光した X 線に対して試料を走査してイメージングを行う走査型 X 線顕微鏡: SXM(Scanning

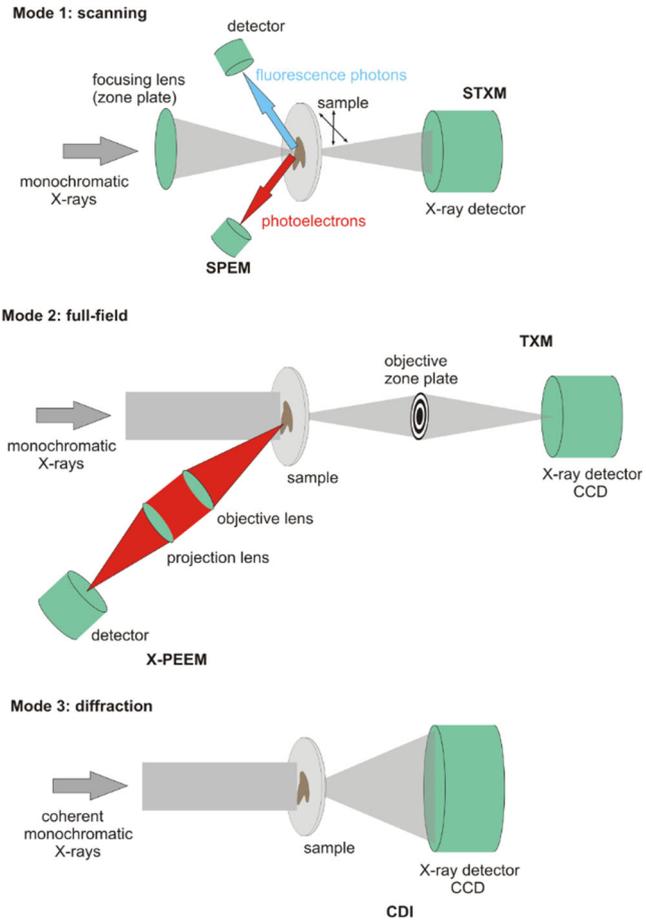


図 12-4-2: 3種類の軟 X 線顕微鏡の模式図

表 12-4-2: 国内の放射光施設に STXM または SXT が常設されたビームライン

Ritsumeikan SR		
BL-12	SXT	4-50 eV
UVSOR		
BL4U	STXM	55 - 770 eV
KEK-PF		
BL-19A	STXM	160 - 1900 eV (90-2000 eV)
NanoTerasu (under preparation/planned)		
BL013U (QST)	SXM?	180-3000 eV (PINEAPPLE type)
BL-14U (PhoSIC)	SXM for Magnetism (from SPring-8 BL255U)	200 eV-1400 eV (Twin Helical)
SPring-8		
BL17SU (RIKEN)	STXM	225 - 2000 eV (Helical 8)
BL23SU (JAEA)	STXM	400 - 1800 eV (Twin Helical)
BL07LSU (RIKEN)	Ptychography (ISSP)	220 - 2000 eV (SCU)

X-ray Microscopy) は、その空間分解能は集光 X 線のサイズによって決まる。試料への照射量を最小限に抑えることができ、複数の検出器を配置することでマルチモーダルな展開が容易である。そのため、集光光学素子の開発が進み、2000 年初期からはフレネルゾーンプレート(以下、ZP)による 100nm 以上の高空間分解能を利用した応用研究が展開され、第 3 世代以降の放射光施設では必須の装置となっている。特に、ALS で開発されたレーザー干渉計による試料位置の精密制御が可能となってからは、その使い勝手も格段によくなり、その後の ALS の装置をベースにした商用機が SLS を皮切りに多くの施設に導入されている。SX 領域の Spectromicroscopy と呼ばれる分光イメージングは次に述べる結像型よりも ZP を集光素子に用いた走査型で専ら行われている。表 12-4-2, 3 に国内と国外の施設の一覧を挙げる。4) 結像型の場合、光学顕微鏡に似た配置で測定を行う透過型の TXM: Transmission X-ray Microscopy と数十ミクロン程度の光を試料に照射し、試料表面から発生する光電子を静電レンズ系によって蛍光板上に拡大結像する PEEM: PhotoElectron Emission Microscopy がある。PEEM については電子分光の章を参照いただきたい。TXM でも入射 X 線エネルギーを走引して SXM と同様な 2 次元のイメージ x エネルギーの 3D データセットを取得可能である

表 12-4-3: 世界の放射光施設に STXM または SXT が常設されたビームライン

Advanced Light Source (ALS) USA		
5.3.2.2 & 5.3.2.1	STXM	250 – 780 eV / 600 - 2000 eV
11.0.2.2	STXM	160 – 2000 eV
7.0.1.2 COSMIC	STXM / Ptychography	250 – 2500 eV
6.1.2 (CXRO)	TXM	300 – 1000 eV
2.1 XM-2 (NCXT)	CryoSXT	400 – 1300 eV
National Synchrotron Light Source-II (NSLS-II) USA		
SXN	STXM / Ptychography under construction	250 – 2500 eV
QCT	CryoSXT under preparation	200 – 1000 eV
Canadian Light Source (CLS) Canada		
SM	STXM / Ptychography / PEEM	130 – 250 eV
BESSY-II Germany		
UE46 MAXYMUS	STXM / Ptychography	130–2500 eV
MYSTIC	STXM under Energy Materials in situ Lab (EMIL)	250 – 1500 eV
U41 XM	TXM/CryoSXT	270 – 1500 eV
Swiss Light Source (SLS) Switzerland Upgrading to SLS 2.0		
PoILux	STXM	250-1600 eV
SIM	STXM / Ptychography / PEEM	90 – 2000 eV
Diamond Light Source (DLS) UK		
I08/I08-1	SXM / Ptychography	250 - 4400 eV
B24	CryoSXT + CryoSIM	200 - 2600 eV
CSXID	STXM / Ptychography under Diamond-II Upgrade	250 – 3000 eV
Elettra Italy		
TwinMic	STXM / TXM / Ptychography	400 – 2200 eV
SOLEIL France		
HERMES	STXM / Ptychography / PEEM	70 – 2500 eV
Solaris Poland		
Demeter	STXM / Ptychography	10 – 2000 eV
MAX IV Sweden		
SoftiMAX	STXM / Ptychography / CXI	275 – 2500 eV
ALBA Spain		
MISTRAL	TXM/CryoSXT	270 – 1200 eV
SSRF China		
BL08U1-A	STXM	250 – 2000 eV
Pohang Light Source-II (PLS-II) Korea		
10A	STXM	100 – 1500 eV
Taiwan Photon Source (TPS) Taiwan		
27A1	STXM / Ptychography under commissioning	90 – 2500 eV
24A	CryoSXT + CryoSIM under commissioning	260 – 2600 eV

が、どちらかといえば固定したエネルギーでのイメージ取得が多い。特に、試料を 2 次元走査するのでなく、試料を回転させてながら透過拡大像を取得する Tomography 測定を行い 3D イメージングすることが特徴となる。特に、生物試料に対して、水の吸収の低い、炭素や窒素の吸収コントラストが支配的な「水の窓」のエネルギー領域の固定したエネルギーで Tomography を行う 3D バイオイメージングが欧米では特に活発に行われている。5) 最後に回折型と呼ぶのは、これまでの 1-4 の実空間イメージングと異なり、透過配置で試料からの散乱を二次元検出器で測定し、結像光学系の代わりに計算機によって象の再構成を行う手法となる。入射 X 線には高いコヒーレンスが必要とされる。走査型のファミリーとなる Ptychography は孤立しない物体に対しても適用できるため、現在開発が進みリチウムイオンバッテリーなどにおいて利用研究が行われている。高角側の散乱信号が高空間分解能に寄与するため、散乱能が高く、照射損傷の影響の少ない試料への適用が先行し、遅れてソフトマテリアルの炭素の吸収端での研究が進みつつある[3]。

12-4-3 Scanning X-ray Microscopy

HX 領域での集光は専ら、全反射を利用した KB (Kirkpatrick-Baez) ミラーで行われることが多いが、SX ではほぼ全て ZP によって行われている。ZP は円型の透過型回折格子であり、窒化ケイ素のような軟 X 線の透過する薄膜上に電子線リソグラフィによって描画された主に金属の輪帯 (Au, Ni, Ir など) から成っている。ZP は回折格子のため、色収差があり、その焦点距離は X 線のエネルギー、ZP の直径と最外輪帯幅に比例する。また、通常 ZP からの一次回折光を集光ビームとして使用するが、その効率は数%から高くても 10% 程度である。全く回折しない直進する光や他の次数の光を取り除くために、適当なサイズのピンホール、OSA (Order Sorting/Selecting Aperture) を ZP と焦点 (試料) の間に配置して、一次回折光だけを集光する。エネルギーを変える場合には ZP の位置も計算式に沿って光軸方向に動かすことで焦点位置が変わらないようにするため測定上の問題はない。現実的な問題は、回折限界条件下では ZP による集光サイズは ZP の最外輪帯幅で決まるが (典型的な幅は数十 nm)、十分な WD (Working Distance) を低エネルギーで保つためには、より大きな ZP が必要となるが、作製上困難がともない、実際には分解能を犠牲にして現実的な WD を実現することになる。例えば、炭素の K 吸収端の領域で用いられる ZP は、直径 (D) が $240\ \mu\text{m}$ 、最外輪帯幅 (Δr) が 25nm 程度であり、 300eV で、式 ($f = D\Delta r / m\lambda ; m=1$) で計算すると、焦点距離 f は約 1.45mm となる。WD、OSA と試料の間隔は、 $400\ \mu\text{m}$ である。同じ ZP を使って、硫黄の L 吸収端を測定すると、 180eV では焦点距離は約 $870\ \mu\text{m}$ となり、理想的な OSA-試料間隔は $240\ \mu\text{m}$ 程度となる。ビームラインとしてとれるスペース (長さ) にもよるが、色収差のない 2D Wolter ミラーによる集光スキームが三村らにより実現されており[4]、WD を大きく取れることや効率が高いことを考えると有力な解決策となるだろう。そのような光学系を利用した分光タイプの Ptychography: Spectro-Ptychography が木村らにより発表されており、得られている ~ 数百 nm の集光はコヒーレントイメージングを実現する上では既に十分な性能をもっており、更なる開発が進められている[5]。

UVSOR-III では 2012 年のリングのアップグレードに合わせて BL4U に STXM ビームラインが建設された。真空封止アンジュレータを光源とし、不等間隔刻線回折格子分光器を用いて $50 - 770\ \text{eV}$

のエネルギー範囲をスペクトル分解能: $E/\Delta E > 5000$ でカバーする。集光光学素子には、透過型回折格子の Fresnel Zone Plate (FZP) を用いて、数十ナノメートルのビームサイズに 10^7 photon/sec の光強度を実現している。エンドステーションには ALS ベースの商用機である Bruker 製の装置が導入され、2013 年から稼働中である。民間:30%、アカデミック:70%(内、4割が海外)のユーザー分布で、バイオマテリアル、ナノマテリアル、エネルギー材料(蓄電池)、環境科学、惑星科学などのサイエンスが行われている。

Li K-edge の STXM のデモンストレーションがなされるなど、炭素の K 吸収端以下の B K-edge, Si, P, S, Cl L-edges などの測定が常時行われているのが特徴である。サブ百ナノメートルの硫黄の化学状態分析が同一の試料で炭素などと合わせて行えることは非常に有用(ユニーク)であり、大気中のエアロソルやゴムなどの分析に用いられている。また、 10^7 の光強度は第 3 世代の中規模施設と比べて低く、ALS のベンディングのビームラインである Polymer STXM (BL5.3.2.2) とよく似たものとなるが、特筆すべきは高次光が十分に抑えられており、ベンディングの Polymer STXM や PolLux (SLS) では困難な炭素の K 吸収端以下の低エネルギーでの測定が可能となっている点である。また、これは、高次光による余分な試料の照射損傷が少ないことを意味しており、例えば TEM (EELS) では電子線による照射損傷のために測定が不可能なゴムのようなソフトマテリアルの高空間分解能での化学状態分析に役立っている。はやぶさ2の帰還試料の有機物分析において脂肪族炭化水素の存在を明瞭に発見できたのもこのような特徴が活かした成果だと考えられる。

次期計画のビームライン・エンドステーション仕様

次に、次期計画での主要な SXM の仕様と検討すべき課題について述べる。

UVSOR-IV で検討されているリングのエミッタンスは 17.5 nm rad から 2-3 nm rad と一桁向上するが、この値は第 3 世代の中規模リングである現在の Diamond Light Source の 2.7 nm rad に近い値で、10%のコヒーレント比を 1 keV で担保する 1 nm rad よりも低い。そのため、挿入光源の仕様にもよるが、SX 領域では VUV 領域とは異なり、コヒーレンスの利用は限定的なものとなる可能性も考慮の上で検討した。

概要:実空間の分光イメージングによって、K-edge: Li - F, L-edge: Al - Cu (Zn)をカバーする。透過法だけでなく蛍光 X 線収量法、(転換)電子収量法の利用を可能とする。コヒーレントイメージングにより 10 nm かそれ以上の高空間分解能を実現することを目指す、但し限定的な利用で十分とする。以下の項目はそのために必要とされる仕様である。

- 1) エネルギー範囲: 50 - 1000 eV 以上(1500 eV まで、Na, Mg K-edge がカバーできる)
- 2) エネルギー分解能: 全域で、0.1 eV 以上 ($E/\Delta E = 5,000 - 10,000$)
- 3) 試料位置での光強度: 10^9 以上 (リング/アンジュレータ/光学素子のアップグレード)
- 4) 偏光制御: APPLEII (or PINEAPPLE) 任意の角度の直線偏光と円偏光
- 5) 集光光学素子: ZP & 2D Wolter mirror
- 6) 検出方法: Transmission/FY/CEY

現状では、特に高エネルギー側に位置する Ni や Cu L-edge については十分な光強度が得られない。リングの高度化による1桁以上の輝度の向上、アンジュレータと集光素子の性能向上によって、試料位置で2~3桁上の強度を実現し、2 ms/ピクセルが典型的な dwell time であるが、これを数百 μ s レベルにしてスループットを上げる。任意の角度の直線偏光利用による分子配向の評価(試料側は回転させない)と円偏光利用による生体磁性(高い磁場の印加は必要としない)の評価を実現する。(もちろん、磁性材料一般に適用できる)軟 X 線を透過法で利用する場合に、どうしても試料を薄くする必要があるため、ウルトラマイクロームや FIB: Focused Ion Beam などによる試料の超薄切片化が必要となる。この制限を打破するためには、試料から放出される蛍光 X 線またはオージェ電子を検出する EY や FY の利用が一つの解決策となりうる。CEY: Conversion EY を利用することで試料の導電性問題はクリアできる。FY の場合はより深い数百 nm から数 μ m まで検出できる。軽元素では蛍光収量確率はかなり低いですが、SPring-8 の高分子/金属の接着界面の評価などの利用も行われていることから進める価値があると考ええる。Wolter ミラーの利用は、WD を大きくし、集光効率を上げることが目的である。

ビームラインと同様に重要な試料環境については、各施設において温度制御、湿度制御、電気化学セル、溶液セルなど各種の特殊セルの開発が進められている。UVSOR においても同様の特殊セル開発が行われてきたが、今後はよりユーザーフレンドリーで信頼性あるセルの開発を進めたい。TEM 用に作られたものや、他の施設・ユーザーとの共同開発も積極的に行っていききたい。

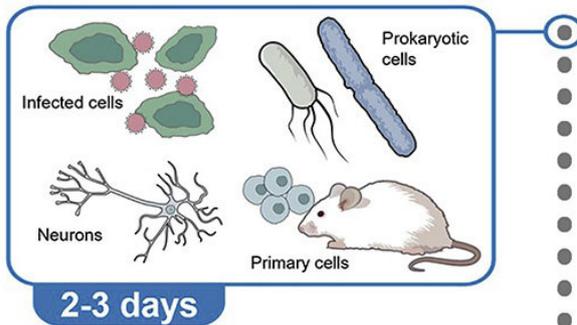
また、次に議論する CryoSXT では必須となる液体エタンによる急速凍結による細胞の形状を保った水を結晶化させない方法での凍結試料の作製と測定チェンバーへの試料移送は SXM でも同様に必要となる。これは、照射損傷の軽減、化学固定不要の試料作製法という意味で重要である。

12-4-4 Cryo Soft X-ray Tomography

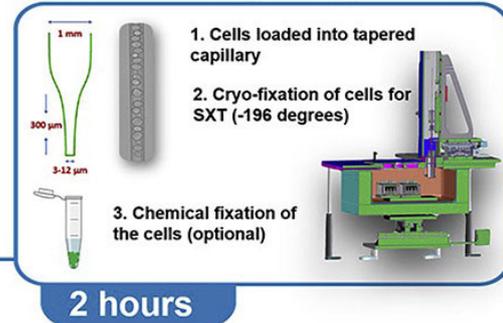
先に述べた TXM の利用法としては大きく二つに分けられる。1) SX 全域を利用した3D イメージング、分光イメージング(磁気イメージングも含む)、2D の時分割イメージングなど行う TXM ビームラインと2)水の窓を利用した生体試料の3D イメージングに特化した CryoSXT: Cryo Soft X-ray Tomography ビームラインである。

CryoSXT では、エネルギー固定でイメージングを行うため、スペクトル分解能もそれほど必要とせず、むしろ十分なフラックスを稼ぐことを優先し、図 12-4-3 にあるようにベンディングマグネットを光源として、ZP をコンデンサーとして分光も兼ねて行い、結像にマイクロ ZP を使って、30-60nm の空間分解能を達成している。(ALS-NCXT XM2 ビームライン[6])また、試料をキャピラリーに入れて測定を

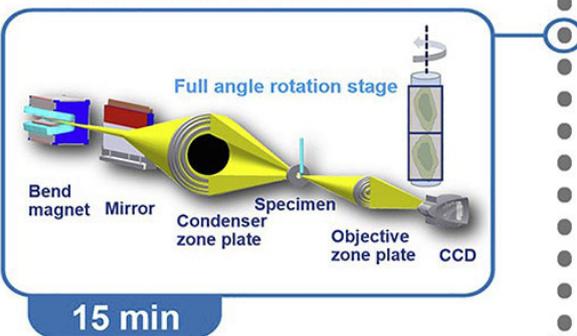
STEP 1: Cell harvesting and preparation



STEP 2: Cell loading and cryo-fixation



STEP 3: SXT data collection



STEP 4: Segmentation and data analysis

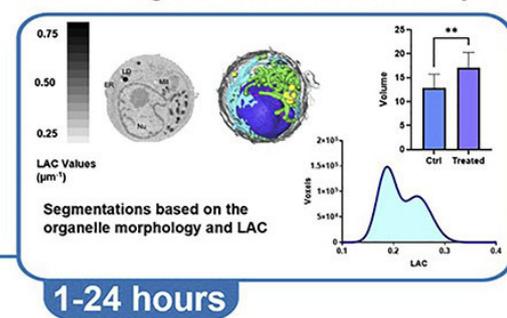


図 12-4-3: ALS XM-2 ビームラインにおける CryoSXT のワークフロー

行うため、360 度の回転が可能となりミッシングウェッジの問題も生じず高品質な3D イメージが取得できる。一方で、光源にアンジュレータまたはベンディングを用い、分光器には SX で一般的な斜入射型の回折分光器を用い、その後にキャピラリーレンズをコンデンサーに使用するビームラインが現在の主流である。また、これらの施設では TEM グリッド上に試料を作製している。そのため、±60 度までしか試料を回転させることが出来ないが、全く同一の試料を他の顕微鏡で観察することが容易な利点もある。表 12-4-2、3に国外の現在稼働中のビームラインを挙げる。日本では、水の窓領域の生体試料観察が古くから行われているが、残念ながら国内で利用できる SXT ビームラインは立命館大学SRセンターの BL-12 だけであり、先行する欧米の施設からは遅れをとっている。米国では NSLSII でも現在、新規ビームラインが建設中で、タンパクの結晶構造解析などと同様にハイスループットを狙って準備が進められている。

CryoSXT が必要とされる理由は、ラベルフリーで、ネイティブに近い状態の細胞丸ごとについてオルガネラレベルの3D イメージングできる唯一といえる手法だからである。水の吸収の始まる前の～520 eV エネルギーを使うことで、比較的大きな10～20 μm 弱の細胞全体をX線が透過することができ、そのX線エネルギーでの試料に含まれる炭素や窒素で決まる線吸収係数: LAC(Linear Absorption Coefficient)を使ってオルガネラを区別し、Tomographyによって3D像を取得する生体試料に特化した使い方である。再構成されたオルガネラの3D像から、個々のオルガネラの形状・分布・体積・相関関係などを定量化して議論することができる。

ALSの実験プロトコルを紹介した文献[7]から概要を図12-4-3に示す。

一つのTomographyデータセットをとるのに10-20分程度と比較的早くデータ取得ができ、Plunge-freezing/High pressure freezingなどの試料作製、Raw dataから3Dイメージを再構成し、さらにセグメンテーションすることで細胞内のオルガネラを3D可視化するまでのソフトのパイプラインも提供と、試料準備からデータ解析まで自動化も積極的に行われている。また、大半の施設で、CryoSIM: クライオ構造化照明顕微鏡などの相補的な顕微鏡設備が提供されている。構造生物学がバックグラウンドのタンパクのX線結晶構造解析から参入するビームラインサイentiストも多く見られ、放射光の分野でこれまで最もシステムティックにロボットによる試料の操作、データ解析などの自動化といったビームラインの運用を行ってきたやり方がここでも急速に進められている。施設全体としてはHXの3D-XFM: X-ray Fluorescence Microscopy(金属元素の3Dマッピング)や、クライオ電顕などと共にCorrelative Imagingの一つの手法として活用されている。ビームラインの仕様としては、コヒーレンスは必要としないが、ハイスループットのために十分な光強度は必要となる。先に述べた通り、水の窓の限定利用とするか、より一般的なTXM利用かによって光学設計は異なってくる。よりフラックスを重視する場合はベンディングよりもMPWのビームラインの方が好ましいかもしれない。光学素子の開発状況では、SXMでも触れた2D Wolterミラーを利用することも検討すべきである。

CryoSXTの更なる高速化に向けて

(ここではTomographyの更なるハイスループット化の方法としてHXでのマルチビーム利用を進められている東北大学の矢代先生にSXに適用した案を頂いた。)

CT再構成を行うためには、多くの方向(通常、数100方向)からの投影像が必要なため、放射光ビームに対して試料を回転する必要がある。最近、硬X線の領域で、白色放射光ビームを数10のビームレットに分割し、同時に数10方向から投影像を取得する方法が提案された[8, 9]。このようなマルチビーム光学系の利点は、試料を回転する必要がないため、1 kHz程度の比較的低いフレームレートのカメラでミリ秒オーダー時間分解能の4D(3D+時間)X線CTが実現できること、様々な試料環境の導入が可能であること、偏向電磁石からの広いエネルギーバンド幅の横長放射光を有効に

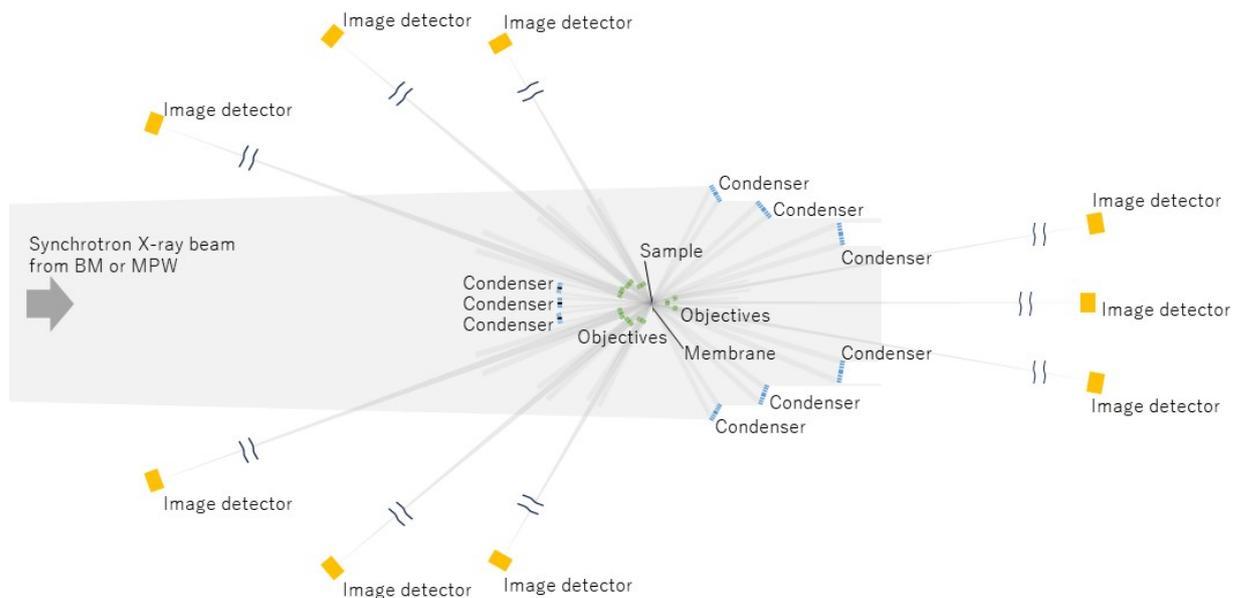


図 12-4-4: 軟 X 線マルチビーム結像顕微 CT 光学系の模式図

活用できることなどが挙げられる。欠点としては、投影数が少ないため、いわゆる不完全投影データ CT 再構成法の一つであるスパース・ビュー CT 再構成のアルゴリズムが必要であること、各ビームレットのエネルギーが異なることなどが挙げられるが、今世紀に入って圧縮センシング[10]に基づく CT 再構成法が飛躍的に発展し、投影数が数 10 程度でも CT 再構成ができるようになり、かつ、最先端においては各ビームレットのエネルギーに対応するそれぞれの CT 再構成画像がワンショットで得られるようになっている。

このようなマルチビーム光学系を軟 X 線顕微鏡に応用すれば、偏向磁石(BM)あるいはマルチポールウィグラー(MPW)からの白色・横長ビームをフル活用して、これまでの CT 撮影の 1 投影の撮影時間程度でスペクトラル軟 X 線 CT が実現できるようになると考えている。図 12-4-4 は軟 X 線顕微鏡のためのマルチビーム CT のための光学系の一案(概念図)で、BM あるいは MPW からの横長のビームを波面分割して、広い角度範囲にわたってコンデンサーレンズ系を構成し、試料を回転することなく結像顕微鏡を実現するというものである。模式的に示した図であるため、少ない投影数で描いているが、軟 X 線顕微鏡の場合、試料サイズが小さいため、透過型のコンデンサー、反射型のコンデンサーなどをうまく組み合わせることによって、数 10 投影のマルチビーム光学系が実現できると考えている。CT 再構成結果における各ボクセルのスペクトルデータから化学状態の分布などもワンショットで三次元可視化できると期待され、新リングの光源特性から、1 試料あたり数秒～数 10 秒のハイスループットの CT 実験が可能になると期待される。

図 12-4-5 は試料内部を三次元的に非破壊で観察する方法をまとめた図で、上述の軟 X 線マルチビーム結像顕微 CT の位置づけを示す。TEMトモグラフィでは観察が難しい 10 μm サイズの試料を、数 10 nm 空間分解能、秒オーダー時間分解能で 3D 観察する手法はこれまでなく、まずはこの領域を開拓することで、将来的に生物の細胞内の 10 nm 空間分解能 in vivo での 4D 観察など、夢

のイメージング法に発展すると期待される。

また、MPW を光源とする～2 keV から始まる TX 領域までをカバーするビームラインにおいて、P、S K-edge の分光イメージングと3D XFM による金属のマッピングが行えるビームラインを運用することで、より包括的なアプローチが出来るようになる。図 12-4-6 は先に述べた NLSLII で準備が始まっている QCT: Quantitative Cellular Tomography ビームラインの NSLSII のある BNL: Brookhaven National Laboratory の構造生物学グループとしての各手法の位置付けを示している。タンパク質の構造解析の原子分子のレベルを X 線結晶構造解析やクライオ電顕など、数十 μm 以上は HX の TXM や蛍光 X 線顕微鏡でカバーし、その間の数十 nm から～10 μm を SXT で行う放射光と電子顕微鏡を総動員したパッケージとなっていることが分かる

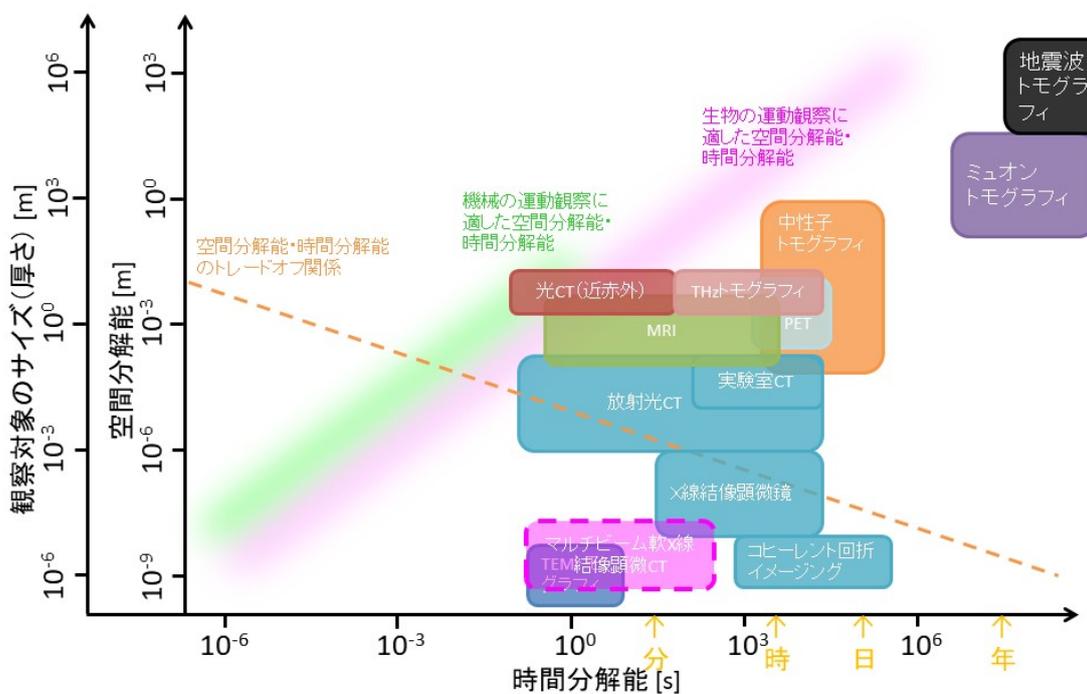


図 12-4-5: 試料内部を三次元的に非破壊で観察する方法をまとめた図と、図 12-4-4 の軟 X 線マルチビーム結像顕微 CT の位置づけ

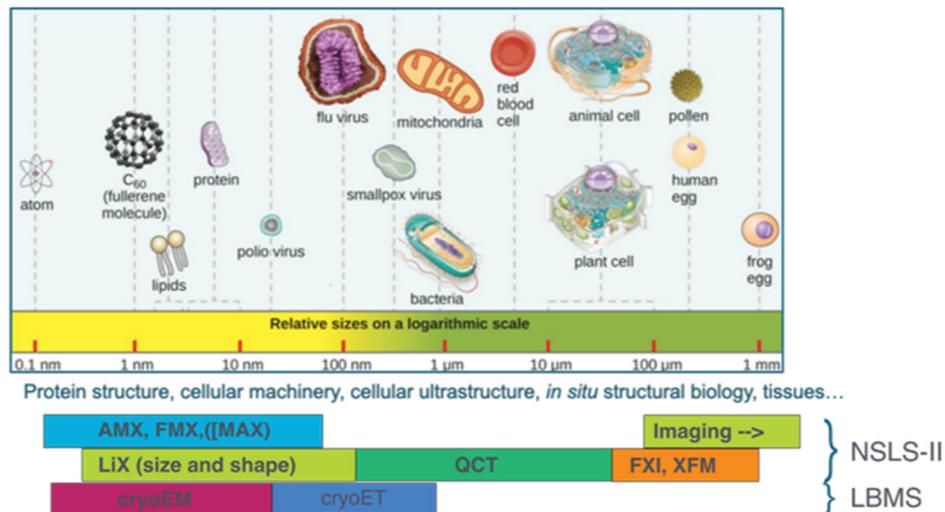


図 12-4-6: QCT: Quantitative Cellular Tomography ビームラインを含めた NSLSII での構造生物学

特に、生命科学へのアプローチについて、SXM による分光イメージングや CryoSXT による3D イメージングも共に有効だと考えている。共に、試料を改変することなくラベルフリーなイメージングを高空間分解能で行えることが強みであるが、その化学状態弁別性が十分でない場合や、試料の厚みの問題など解決すべき点も多く残されている。そのため、他のイメージング手法で行われている染色やタグなどを SX でも同様に行うことも一つのアプローチであり、そのような研究例もある[11]。回折限界を超えたイメージングに使われる超解像技術(STED、非線形、近接場、構造化照明など)といった技術を X 線分野に適用することも考えられる。一方で、様々な手法の特徴を上手く組み合わせて使えばよく、SX イメージングだけで全てを解決する必要はないことも理解する必要がある。但し、そのためには対象とする試料と各種手法をよく理解し、試料作製に工夫することが必要となるだろう。次期センターで描く放射光や卓上レーザーを用いた様々な光計測手法と電子顕微鏡や走査型プローブ顕微鏡などをワンループに集約する意義がそこにあると思われる。

- [1] S. Urquhart et al., J. Phys. Chem. B **106**, 8531 (2002).
- [2] P. Guttman et al., Beilstein J. Nanotechnol. **6**, 595 (2015).
- [3] N. Mille et al., Commun. Mater. **3**, 8 (2022).
- [4] Y. Takeo et al., Appl. Phys. Lett. **117**, 151104 (2020).
- [5] T. Kimura, et al., Opt. Express **30**, 26220 (2022).
- [6] M.A. Le Gros et al., J. Synchrotron Radiat. **21**, 1370 (2014).
- [7] J.H. Chen et al., STAR Protoc. **3**, 101176 (2021).
- [8] W. Voegeli et al., Optica **7**, 514 (2020).
- [9] X. Liang et al., Appl. Phys. Express **16**, 072001 (2023).
- [10] https://ja.wikipedia.org/wiki/圧縮センシング#cite_note-4.
- [11] H. Kong et al., Natl. Sci. Rev. **7**, 1218 (2020).

12-5 軟 X 線散乱・発光

12-5-1 軟 X 線共鳴散乱分光

X 線散乱による原子レベルの結晶構造解析

1895 年にヴィルヘルム・レントゲンが X 線を発見し、1913 年にヘンリー・ブラッグとローレンス・ブラッグの父子が、波長 λ の X 線が結晶面の間隔 d と散乱角 2θ に対して回折が起こるブラッグの条件 $2d \sin \theta = n\lambda$ ($n=1,2,\dots$)

を発表し、X 線回折による構造解析に理論的な基礎が与えられた。以来、X 線回折法(XRD: X-Ray Diffraction)は現在においてもっとも重要な構造解析手法のひとつである。その適応範囲は広く、無機材料だけでなく有機材料やタンパク質の原子レベルの構造解析において活用されている。特に DNA の二重らせん構造の発見において重要な役割を果たし、1962 年にジェームズ・ワトソン、フランシスクリック、モーリス・ウィルキンスはノーベル生理学賞を受賞し、また同年の化学賞ではジョン・ケンドリューがヘモグロビンの構造決定で、1964 年にドロシー・ホジキンがペニシリンなどの構造決定で受賞している。

放射光 X 線は、実験室の X 線発生装置(回転陽極 X 線管)に比べ 10 億倍もの明るさがあり、特にタンパク質の結晶などの微小な試料に対して無くてはならない光源である。

数 nm から数 100nm のメソスコピック領域のソフトマターの構造解析

ソフトマターと呼ばれる高分子、生体分子、液晶、コロイド、界面材などの物質群が、今日において学術的および産業的に非常に重要な研究対象である。1992 年には、ノーベル物理学賞受賞者であるピエール＝ジル・ド・ジェンヌが受賞の際に「ソフトマター」というタイトルの受賞講演を行い、これにより「ソフトマター」という言葉が広く認識され、より多くの研究者を惹きつけた。ソフトマターの構成単位は巨大分子、または自己組

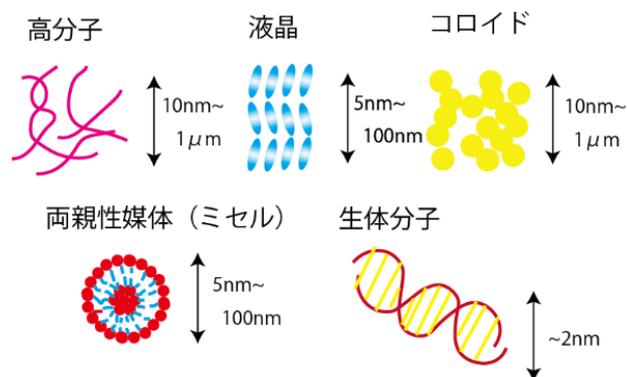


図12-5-1: ソフトマターの概図要

織化による分子の大きな集合であり、このような巨大分子または分子の大きな集合では固体結晶で見られるような 3 次元の長距離的秩序がないが、図 12-5-1 に示したように数 nm から数 100nm 程度のメソスコピック領域に特徴的な構造をもつ。そのため、XRD による 0.1nm 以下の原子レベルの構造解析に加え、数 nm から数 100 nm のメソスコピック領域の構造解析の重要性が増した。

このようなメソスコピックの構造解析手法として、小角 X 線散乱法(SAXS: Small Angle X-ray Scattering)が挙げられる。ブラッグの条件により、特徴的な空間スケール d から散乱角度 2θ を見積もると、Cu K α 線(波長 0.15 nm)では空間スケール $d \sim 100$ nm は、散乱角度 $2\theta \sim 0.1^\circ$ 程度に

相当する。SAXS の理論的な解析手法は、1930 年代にアンドレ・ギニエによって与えられていたが、広く一般的に活用され始めたのは、ソフトマターの台頭および放射光源の高度化による 1990 年代中頃になってからである。SAXS は現在、高分子やタンパク質分子などのソフトマターの構造解析において、なくてはならない手法のひとつとなった。

複雑・複合系への研究展開とその課題

近年、研究対象として理想的なモデル系から、より現実的な複雑・複合系へシフトしている。例えば、高分子材として炭素繊維強化プラスチック(CFRP: Carbon Fiber Reinforced Plastics)は、金属より丈夫で軽量なことが多く、自動車や航空機などで多く利用されている。この CFRP はエポキシ樹脂やフェノール樹脂などに、炭素繊維などを複合して強度を向上させたものであり、多成分で構成される。また生体試料としてリン脂質では、水に対してリン酸などが持つ強い極性により親水性を示す部位と、炭化水素など無極性のため疎水性を示す部位とがある。その結果、周囲の環境によりリボソームやミセル、二重膜と数 nm から数 100 nm の多様な形態を示す。このような、CFRP 内の炭素繊維や、リン脂質の親水部位と疎水部位など、特定の成分・部位の構造解析の必要性が高まっている。しかしながら通常の SAXS では特定の成分・部位の構造を観測することが難しく、特定の成分・部位の散乱能に変調をかけるために重水素置換や重元素置換が行われているが、時間的・コスト的負担が大きく、そもそも元素置換が試料を変質させてしまうおそれもあり、そのままの状態を観測できる方法が必要である。

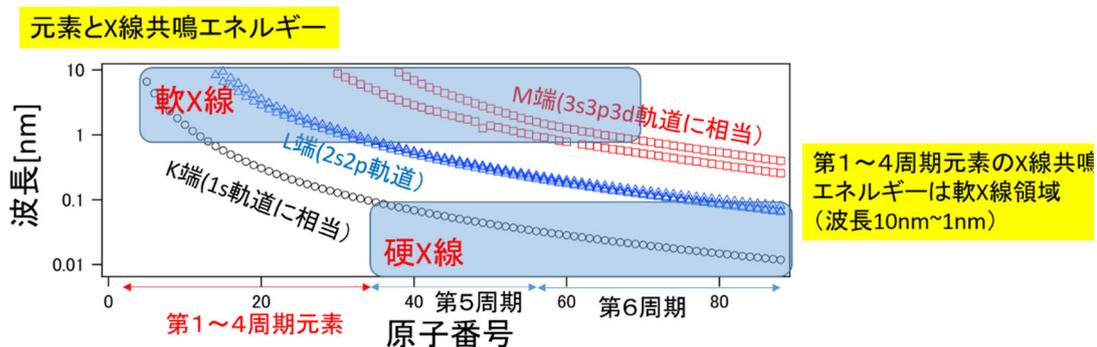


図 12-5-2: 各種元素の共鳴エネルギーと軟 X 線・硬 X 線領域の比較

共鳴散乱による選択的構造観測

元素・分子種選択的な観測は、放射光実験のもつ最も魅力的な長所のひとつである。X 線管と比較して、放射光は桁違いに高輝度であること以外に、波長可変性や偏光制御が挙げられ、波長および偏光を適切に制御・選択することで共鳴散乱によって特定成分の散乱能(コントラスト)に変調をかけることができる。歴史的には小角 X 線異常散乱(ASAXS: Anomalous Small Angle X-ray Scattering)として扱われてきており、合金などで利用が始まり、ポリマーでも臭素などに置換してそのコントラストが用いられてきた。ASAXS では、元素コントラストを利用することに特化してきたようである。

また、軟 X 線領域では、磁気共鳴散乱として磁性研究では XMCD のような X 線吸収分光と並んでよく利用されている。

当然のことだが、これまで ASAXS で使われてきた 10 keV 程度の硬 X 線では、炭素や窒素、酸素などの軽元素で構成される高分子や生体分子試料ではコントラストがつかない。

そのため、近年、軟 X 線(光エネルギー100~1000eV)を利用した共鳴散乱が注目を集めている。この手法は、元素、分子種、分子配向選択性を有しており、共鳴軟 X 線散乱法(RSoXS: Resonant Soft X-ray Scattering)とよばれ、2004 年頃から米国の放射光施設 Advanced Light Source (ALS) において複数のグループによって開発が始まり[1, 2, 3, 4]、その後 ALS に専用のビームラインが建設された。[5] 現在、NSLSII の

NIST にも専用のビームライン [6]が建設され、この二つのビームラインにおいてポリマーなどのソフトマテリアルの構造研究が推進されている。UVSOR においても 2019 年ごろから BL3U において RSoXS の開発を行い、高分子や液晶材、生体試料について実験を進めている。ここでは、UVSOR で行った RSoXS 測定の例として、自

測定例 2) ヘリカルナノフィラメントのねじれ構造解析

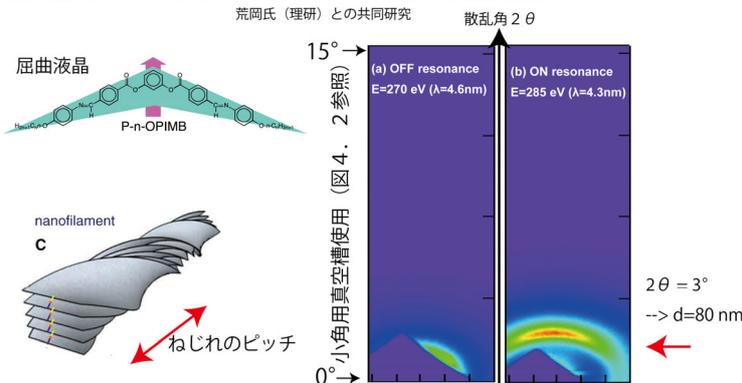


図 12-5-3: ヘリカルナノフィラメントのねじれ周期長の解析

己組織化した液晶分子のヘリカル・ナノフィラメントの構造解析を示す。図3に示した屈曲型液晶 P-n-OPIMB の構造については、自己組織化によりヘリカルナノフィラメント構造を取っているが、らせん軸方向のねじれによる電子密度に差がほとんどないため、小角 X 線散乱ではただの円筒としか観測できず、このヘリカル構造のねじれの周期は見ることができなかった。一方、分子配向のねじれによる散乱強度の強弱により、共鳴 X 線散乱ではそのねじれ周期を捉えることができた。この実験の例ではおおそ散乱角度 2θ が 3° でねじれのピッチがおおよそ 80 nm であることが明らかになった。このように、従来の SAXS では観測できなかった構造解析が、今後、元素・分子種・分子配向選択性を有する RSoXS によって複雑・複合系の試料が解析されていくと考えられる。軟 X 線共鳴散乱と反射率の詳細については文献7、8の総説をご覧ください。

次世代光源の高コヒーレンス性の活用

次世代光源では、より空間コヒーレンスが高い放射光が期待される。コヒーレントな X 線を試料に入射させると、スペックル (Speckle) と呼ばれる粒状の散乱が観察される。その時間変化や相関関係を調べることで系のダイナミクスについての情報を得ることができる。

X 線光子相関法(XPCS:X-ray Photon Correlation Spectroscopy)や SVS: Speckle Visibility Spectroscopy といった手法が第 3 世代放射光で始まり、回折限界リングではその高いコヒーレンスを利用した手法として注目されている。次世代光源では、XPCS や SVS に共鳴条件で測定することで、

特定の官能基・化学結合に関係した構造ダイナミクスを測定することが期待される。一般に、空間的にメソスコピックな構造を持つ物質は、数マイクロ秒から数秒のゆらぎのダイナミクスを持っていると考えられる。このように軟 X 線領域の共鳴過程における X 線光子相関法を開発することで、ソフトマターの特定部位の空間的構造だけでなく時間的構造についての観測が期待される。

分光イメージングと共鳴散乱の相補利用

12-4 の軟 X 線イメージングで取り上げた STXM などの分光イメージングでは、その空間分解能は数十 nm と光学素子によって制限されている。RSoXS では、波数空間で観測するため、照射 X 線サイズで平均化された構造情報を与えるが、測定可能な大きさは放射光 X 線の波長で決まり、軟 X 線であれば数 nm までの構造が観測可能である。実空間のイメージングはその解釈は直感的であるが、SAXS のデータはモデルを用いたデータ解析が必須となる。そこで、共に X 線吸収分光によるコントラストを使った手法を相補的に利用することで、より総合的な試料の化学状態を弁別したナノ〜メソ構造の理解が得られると考える。

産業における重要性

経産省の資料によると、わが国の化学産業は、従業員数(約95万人)、製品出荷額(約46兆円)で製造業全体の一割を占め、欠くことのできない重要な産業である。その化学産業の約 50%を石油化学が占めるが、現在、脱炭素や廃プラスチック問題の観点から、石油化学から機能性化学への大きなシフトが求められている。機能性化学品とは、感光性、強磁性、高導電率、絶縁性、高遮熱性、反応促進性能等、特定の機能面に着目して用いられる付加価値の高い化学品の総称であり、半導体等のエレクトロニクスや自動車産業、ヘルスケアなどへの展開が期待されている。半導体封止材料や炭素繊維複合材料などの機能性化学品を開発するにあたり、その構造は極めて精密に制御する必要があり、構造解析はますます重要になってくる。特定の成分・部位の構造解析を可能にする RSoXS は需要が増えることが期待でき、また波長可変な光源が必要であるため、放射光施設でしか行えない解析手法である。

また医薬品産業においても、生体分子のメソスコピックな構造解析は重要である。例えばアルツハイマー病患者は現在日本で 80 万人おり、その治療薬の市場規模は 2030 年には世界で 1 兆円を超える見られる。アルツハイマー病はアミロイド β タンパク質が凝集してアミロイド繊維が形成され、それが蓄積されてくるといつかの過程を経て神経細胞の変性・消滅が生じ、脳が委縮して発症すると考えられている。このアミロイド繊維は 100 nm 程度のピッチのねじれた構造をしており、従来の SAXS ではねじれ構造の観測は難しいが先で述べたように RSoXS はねじれ構造の解析で非常に有効である。また電子顕微鏡では、凍結・乾燥などの処置をしなければいけないが、RSoXS ではそのまま観測することができるため、ねじれ構造の成長やダイナミクスの構造解析を通して、アルツハイマー病の理解および治療薬の開発に貢献できると期待できる。

コミュニティとの対話：日本国内の RSoXS の展開を目指して

2022 年 11 月 8 日に、主催：分子科学研究所 UVSOR、協賛：高分子学会、応用物理学会、後

援：分子科学会で、講演者と所内関係者だけが現地、一般参加者はオンライン(Covid-19 対策を考慮)で、分子研研究会「軟 X 線共鳴散乱・反射率/Resonant Soft X-ray Scattering and Reflectivity」を開催した。所内 20 名を含む 80 名余りの参加者、講演は以下の通り、ALS の Dr. Cheng Wang 氏による基調講演の後、国内の放射光施設とユーザーの 9 名の講演があった。民間からも 18 名の参加者があり、この手法への関心の高さがうかがえた。

プログラム

- Probing Morphology and Chemistry in Complex Soft Materials with In Situ Resonant Soft X-ray Scattering
Cheng Wang (Advanced Light Source (ALS), Lawrence Berkeley National Laboratory)
- ニュースバルにおけるフォトレジストの軟X線共鳴散乱／反射率測定
原田哲男(兵庫県立大学)
- UVSOR および Photon Factory における共鳴軟 X 線散乱装置の開発
岩山 洋士(分子科学研究所)
- 軟 X 線反射率/吸収分光による wet 環境対応薄膜解析装置の検討～中性子や陽電子を組み合わせたマルチプローブ解析を目指して
山田悟史(高エネルギー加速器研究機構)
- Tender X-ray 領域での合金の ASAXS 測定
奥田浩司(京都大学)
- BL15A2 におけるテンドーX 線による散乱・反射率法による高分子構造解析
山本勝宏(名古屋工業大学)
- 中性子を用いた固体高分子形燃料電池の解析
原田雅史(豊田中央研究所)
- 共鳴軟 X 線散乱による液晶相精密構造解析への試み
高西陽一(京都大学)
- 屈曲液晶における超分子カイラル多型ナノ構造
荒岡史人(理化学研究所)
- DDS ナノ粒子の構造解析
櫻井和朗(北九州市立大学)

参考文献

- [1] C. Wan et al., Appl. Phys. Lett. **87**, 214109 (2005).
- [2] T. Araki et al., Appl. Phys. Lett. **89**, 124106 (2006).
- [3] G. E. Mitchell et al., Appl. Phys. Lett. **89**, 1 (2006).

- [4] J. M. Virgili et al., *Macromolecules* **40**, 2092 (2007).
 [5] E. Gann et al., *Rev. Sci. Instrum.* **83**, 045110 (2012).
 [6] E. Gann et al., *J. Phys.: Condens. Matter*, **33**, 164001 (2021).
 [7] S. Rongpipi et al., *MRS Communications* **11**, 1 (2021).
 | 127 [8] B. A. Collins et al., *J. Polym. Sci.* **60**, 1199 (2021).

12-5-2 軟 X 線発光分光

RIXS, RXES, XES(X 線蛍光)

物質に X 線を入射すると、ブランク条件に該当しなくても物質からの X 線放出が観測される。この現象は共鳴非弾性 X 線散乱(Resonant Inelastic X-ray Scattering, RIXS)、共鳴 X 線発光(Resonant X-ray Emission Spectroscopy, RXES)、(非共鳴)X 線発光(X-ray Emission Spectroscopy)あるいは X 線蛍光(X-ray Fluorescence Spectroscopy, XRF)のように様々な名称で

表. RIXS, RXES, XES, XRF の区別

手法名	入射光	観測対象	装置
RIXS	共鳴X線	素励起 ポテンシャルエネルギー曲線	発光分光器
RXES	共鳴X線	占有軌道 (励起状態選択)	発光分光器
XES	非共鳴X線	占有軌道 (イオン化状態)	発光分光器
XRF	非共鳴X線	元素比	シリコンドリフト検出器など

呼ばれている。これらは入射光のエネルギーと注目している観測対象によって下表のように分けられる。実際には同じ実験装置で観測され、重複して起こることから厳密に用語を使い分けられることはなく、RIXS, RXES, XES を総合して RIXS あるいは XES と呼ばれることもある。ただし、XRF は測定装置が異なることから明確に区別される。本項では RIXS, RXES, XES を区別する必要がない場合には RIXS・XES と表記する。

RIXS, RXES は内殻電子が特定の非占有軌道に励起したあと、価電子が内殻正孔に緩和する際に光を放出する。いわゆる直接 RIXS 過程では、始状態と終状態を比較すると価電子が別の準位に遷移したように見える(凍結コア近似)。入射光、散乱光と見かけの遷移(素励起)の間でエネルギー保存則と運動量保存側が成り立つため、散乱光のエネルギーと運動量の観測から素励起を評価できる。近年 RIXS, RXES による素励起評価から、分子のポテンシャルエネルギー曲線を評価できることが分かってきた。基底状態から特定の励起状態に遷移させると、励起状態のポピュレーションは基

底状態と励起状態のポテンシャルエネルギー曲線の重なり合いで決定される。緩和過程では、複数の振動励起状態に振り分けられた励起状態のポピュレーションを反映した非弾性散乱スペクトルが得られる。ここから、励起状態のポテンシャルエネルギー曲線が評価できる。なお、RIXS に代えて X 線ラマン散乱と呼ばれることもある。歴史的な背景から、硬 X 線 RIXS を X 線ラマン散乱と呼ぶこともある。

物質のイオン化閾値を超える非共鳴 X 線を入射すると、内殻電子がイオン化した励起状態が生成する。緩和過程や発光のメカニズムは RIXS, RXES と同じように考えることができ、価電子が内殻正孔に遷移することでエネルギー緩和する。したがって、発光過程は価電子のイオン化と等価であり、XES スペクトルと光電子スペクトルは類似する。XES では励起された電子は光電子として放出されるため、近似的には残されたイオンの励起状態は入射光のエネルギーに依存しない。このため XES スペクトルは入射光のエネルギーに依存しない。ただし、励起状態の間に分子ダイナミクスが存在するため、光電子分光と完全に等価とはならない場合があることに注意すべきである。

RIXS・XES は X 線を入射し、X 線を検出する“photon-in-photon-out”な測定手法である。このため、光電子分光法では難しい電場・磁場印加試料のオペランド測定が可能である。さらに一般に、光電子分光法が表面敏感な手法として用いられるのに対し、物質からの X 線脱出深さは電子の脱出深さよりも深いため RIXS・XES はバルク敏感である。近年は軟 X 線領域を透過しながら 1 気圧の圧力差に耐える Si_3N_4 や SiC のような X 線透過窓が市販されているため、試料を完全大気圧下など特定の環境下に置きながら RIXS・XES 測定が行えるようになった。このような RIXS・XES の特徴は、生物・生体関連資料や量子材料解析の強力なツールとなることを意味している。

RIXS・XES の現状

RIXS・XES は近年、マグノンやスピノンなど準粒子計測に対するアプローチを目指してエネルギー分解能競争が加速している。ただし、エネルギー分解能が向上すると信号強度としては弱くなり、光学系、分光器は巨大化する。超高エネルギー分解能を必要とする測定は固体が中心である。一方で、近年、電池材料解析の需要が高まっており、充放電試験中のオペランド計測によるその場分析が可能となっている。前項でも触れたように、試料を必ずしも真空中に置く必要がないことから、雰囲気制御下 RIXS・XES 実験が容易に可能である。現在は湿潤高分子試料や水溶液の酸素 K-edge XES の需要が多い。この分野の測定では現在のところ、超高分解能を必要とする測定は未開拓である。すなわち、水の酸素 K-edge 測定では、 $1b_1$ の軌道スプリッティングが明確に判別できる程度のエネルギー分解能で十分とされている。このように、現在の RIXS・XES は超高エネルギー分解能によって X 線分光の新しい学理を追求する流れと、オペランド計測に代表されるような、これまでにない新しい分析手法としての利用を追求する流れに分けることができる。溶液の RIXS・XES では生物・生体関連試料の測定需要が旺盛であるが、この場合のターゲットは硫黄、リン、3d-遷移金属が中心であり、試料中の微量元素の測定を求められているが、現状では発光の量子効率や捕集効率の問題から信号強度が十分でなく、分野の需要に応えられていない。

RIXS・XES と超短パルスレーザーを組み合わせたポンプ-プローブ実験は、硬 X 線を中心に意欲的な挑戦が行われており、新たな分光手法として利用されることが期待される。しかしながら、一般的な

放射光利用ではパルス幅が ps 程度と長い上に、パルス間隔が短く十分な遅延時間を取りにくいことから、現在は主に自由電子レーザーが使われている。ただし、遅延時間が ps から ns の実験であれば放射光と超短パルスレーザーを組み合わせることで十分達成可能であり、生物・生体関連試料の光化学反応解析に貢献できる。

| 129

生物・生体関連試料のための階層横断的試料導入システム

RIXS・XES はその特徴から生物・生体関連試料の測定に適している。既存のビームラインではすでに薄膜の SiC や Si₃N₄ などの X 線透過窓を介した完全大気圧かつ雰囲気制御発光分光が実現されている。X 線透過窓を用いた測定は、気相・液相・固相すべての試料にマルチに対応できる、雰囲気制御が可能である、試料回収・循環・測定中の試料交換が容易である、真空を汚染しにくいなど多くのメリットがあり、次期 UVSOR 施設においても整備する。次期施設では VUV から軟 X 線が中心となるので、これまでの SiC や Si₃N₄ に代えてダイヤモンド窓を中心とした新しい窓材の整備も検討する。

X 線透過窓を用いたセル測定は多くの利点がある一方で、光源の高度化(高フラックス、極端集光)に伴い X 線透過窓へのダメージが無視できなくなると予想されている。そこで近年注目されているのが液体ジェットの活用である。これは直径 10 から数十 μm のキャピラリーから溶液試料を真空中に噴出し、励起光を直接照射するものである。液体は常に流通しているため、測定は常にフレッシュな試料で行うことができ、試料の劣化や放射光による試料ダメージを考慮する必要がない。真空中に噴出された液体ジェットは直下で回収もしくは液体窒素トラップで凍結させることでチャンバー内の真空度悪化を防ぐ。適切な真空ポンプと液体窒素トラップの使用で 10⁻³ Pa 程度の真空度を維持可能と考えられている。液体ジェットを用いた X 線分光はすでに光電子分光で実現されており、バルク水や水とイオン由来の光電子の直接観測に成功している。したがって、RIXS・XES においても液体ジェットによる試料導入システムを整備する。この際、液体ジェットを直下で回収して再利用する回収型ノズルと、液体ジェットを回収せず直下の液体窒素トラップで凍結させる従来型ノズルの両方を整備し、目的に応じてユーザーが選択できるようにする。

生物・生体関連実験では、試料の大量調製が困難な場合が多く、回収型ノズルを使用したとしても液体ジェットの実現に必要な試料(おおむね 50 mL 以上)を用意できない場合があると予想される。そのため、ごく微量の試料を効率的に導入する手法の開発を行う。具体的には、インクジェット技術を応用した「入射光同期液体ドロプレット法」を検討中である。これは、入射光が試料位置に到達するタイミングで、液体試料を μL から nL の微少な液滴としてチャンバーに導入するものである。これによって試料の浪費を極限まで削減し、希少な生物試料の効率的な利用につながると考えられる。次期施設ではバイオ系ユーザーの声を適切に反映させつつ、試料形態や測定パラメータに応じて機動的な対応が可能な、階層横断的試料導入システムを整備する。

生物・生体関連試料のためのマルチ時間階層測定

生物・生体関連資料、量子材料では光応答や光化学反応ダイナミクスの解明が求められている。RIXS・XES はポテンシャルエネルギー曲面やスピントロニクスオーバーの直接観測が可能であり、赤外

から紫外による励起とそれに伴う応答を RIXS・XES で観測するポンプ-プローブ RIXS・XES システムを整備する。すなわち、放射光と同期し、任意の遅延時間を持たせた超短パルスレーザーを整備する。具体的にはパルス幅 ps~fs, 波長を 200~800 nm あるいは 1100 nm 程度で可変できること、放射光と同期させるために 100 kHz 以上の高繰り返しパルスとする。

ポンプ-プローブ法による光化学反応の測定では、光励起による励起状態から緩和するプロセスが重要である。緩和プロセスはエネルギー的に近接した複数の過程を経由することが多く、それぞれのプロセスのアサインと分岐比の決定が重要である。しかしながら、RIXS・XES は内殻正孔の短い寿命を反映してスペクトルの自然幅が広い傾向にある。その影響で、分子軌道を完全に分離できない可能性があり、発光エネルギー以外で電子軌道(分子軌道)をアサインする手段が求められる。そこで、特に XES における偏光依存性測定や偏光分離測定による新しい発光分光測定が可能となるように整備する。

省力化機構

RIXS・XES では入射光の極端集光が求められるので試料の位置合わせが重要であり、現状では実験開始や試料交換時に実験者もしくはオペレーターによるアライメント作業が必要となる。しかしながら生物・生体関連試料では多試料の連続測定が想定されることから、実験者の負担が過大となると予想される。そのため、測定の省力化・自動化を機構に整備する。具体的には以下の項目に分けられる。

計測 DX 化戦略

- ・ 測定準備・アライメントの自動化
- ・ 測定およびクイック解析の自動化
- ・ 遠隔地からの実験状況確認・測定パラメータの設定
- ・ 多試料連続測定のためのオートサンプラーの導入
- ・ 実験トラブルの検知・自動通知

分光器とビームライン

本ビームラインで対象とする主な元素と吸収端(BE / eV)

- ・ P (L1: 189, L2: 136, L3: 135)
- ・ S (L1: 230.9, L2(1/2): 136.6, L3(3/2): 162.5)
- ・ Fe (M1: 91.3, M2,3: 52.7)
- ・ Co (M1: 101.0, M2: 58.9, M3: 59.9)
- ・ Ni (M1: 110.0, M2: 68.0, M3: 66.2)
- ・ Cu (M1: 122.5, M2: 77.3, M3: 75.1)
- ・ Zn (M1: 139.8, M2: 91.4, M3: 88.6)

RIXS・XES ではオージェ過程と競争的な発光・蛍光過程を利用するため L, M 吸収端での実験では効率が低下する。更に、検出器に到達するのは試料から放出された発光のごく一部($\sim 10^{-4}$)であり、入射光に対する検出効率は $10^{-6} \sim 10^{-7}$ 以下であると考えられる。このため、入射光のトータルフラックスを向上させることおよび、測定試料(対象元素)を高密度にする必要がある。超高エネルギー分解能を追求する RIXS・XES ビームラインでは入射光のエネルギー分解能も求められるために、入射光のトータルフラックスの向上には限界がある。そこで近年、フラックスと分解能を両立させる 2D-RIXS 法が開拓されつつある。これは入射光を高度に単色化せず、一方向にエネルギー分散した光を使用し、分光された発光を 2 次元検出器で観測するものである。この方法では、入射光の出射スリットを事実上使用しないので、最大でこれまでの 100 倍のフラックスを確保できるとされている。

非共鳴 XES については別の手法も利用できる。非共鳴 XES においては入射光のエネルギー分解能を追求する必要がない。非共鳴 XES は入射光のエネルギーがイオン化エネルギーより十分大きいとき、励起状態の分子軌道や緩和過程は入射光のエネルギーに依存しなくなる。したがって、非共鳴 XES では入射光の極端な単色化は重要ではなくなる。一方で、入射光の集光サイズの拡大は分光器側の分解能を悪化させ、ドロップレットのような微少な試料には対応しづらい。そこで、入射光にはエネルギー分散されたハイフラックスな光を用い、下流に色収差の小さい集光系を配置することで極端集光したハイフラックス入射光を用いる計測も可能となる。以上のように、EUV から超軟 X 線領域では生物・生体関連試料、量子材料ともに注目されている元素の RIXS・XES が可能であり、低い発光・捕集効率を補うために 2D-RIXS および極端集光に対応した光学系を整備する。本手法によって、これまでと比較にならない高速な XES 測定が可能となると考えられ、多試料測定への対応、ポンプ・プローブ実験が実現される。

ここまで UVSOR の光源特性と NanoTerasu や SPring-8(II)でのアクティビティを念頭に、より低エネルギーを利用した UVSOR の特性を生かしたビームライン・エンドステーションデザインを検討した。ここでは触れていないが、現在、試料中に含まれる水の状態分析にフォーカスして行われてきた原田、徳島らによる RIXS のアプローチについては、生命科学研究を考える上で重要と考える。但し、装置デザインとしては別立てを考える必要があるため、今後の議論とする。

12-6 軟 X 線オペランド分光

溶液 XAFS 分光

軟 X 線吸収分光法(XAFS)は、軟 X 線の試料への透過吸収を計測する手法であり、内殻電子が非占有軌道へ遷移する過程を観測するため、元素選択的な電子状態解析が可能である。特に、2 keV 以下の軟 X 線領域には、Li, B, C, N, O などの軽元素の K 吸収端と共に、Mn, Fe, Co, Ni などの遷移金属の L 吸収端が存在するため、化学試料の分析に重要である。しかしながら、軟 X 線は大気や水に強く吸収されるため、試料を真空中におく必要があると共に、液体層の厚さを 1 μm 以下にする必要があるため、液体試料の XAFS 測定は非常に困難であった。UVSOR-III の軟 X 線ビームライン BL3U では、長坂らを中心にして、液体層の精密厚さ制御法(20 - 2000 nm)を独自に開発することで、透過法による液体の XAFS 測定に成功した[1, 2]。これにより、触媒反応、電気化学反応、光化学反応などの溶液の化学現象のオペランド XAFS 計測を行った。本稿では、我々が開発してきた溶液 XAFS 法のこれまでの研究成果を報告すると共に、新たな UVSOR 施設での実現が期待される、溶液 XAFS 法の研究の方向性について議論する。

| 132

溶液 XAFS の測定方法

液体の XAFS スペクトルを得るうえで、液体試料を透過した軟 X 線強度を収量する透過法が最も基本的な測定方法である。しかしながら、液体層の厚さを 1 μm 以下にしなくては、軟 X 線が液体試料を透過できないため、透過法による XAFS 測定は困難であった。そのため、これまでは軟 X 線吸収後の二次過程で発生する蛍光[3]やオージェ電子[4]を収量することで、液体試料の XAFS 測定は行われてきた。最近では、軟 X 線照射後の液体中のイオン電流を計測する方法[5]や、電気化学セルの作用極の電流変化を計測する方法[6]も開発されていて、固液界面を強調した計測など新たな XAFS 測定法が発展してきている。

一方、透過法による XAFS 計測は、2 つの方向性で近年急速に発展している。一つ目は軟 X 線を透過できるフラットジェットを生成して、その XAFS 測定を行う方法である。フラットジェットの生成には、2 種類の液体ジェットを組み合わせる方法[7]や、マイクロ流路において液体ジェットの両側から気流で押す方法[8]がある。窓材が必要ないため、軟 X 線やレーザー照射による試料の損傷がなくて、高強度のレーザーと放射光を組み合わせた光化学反応の XAFS 測定に適している。

二つ目は、液体試料を 2 枚の窒化シリコン(Si_3N_4)膜(100 nm 厚)で挟んだ液体セルを用いて、透過法による XAFS 測定を行う方法である[9, 10]。液体セルを用いる場合には、軟 X 線照射による窓材の損傷について注意する必要があるが、液体の温度制御や、電気化学反応における電位制御など、溶液の化学現象のオペランド測定を行う上で有利である。長坂らは、UVSOR-III の BL3U において、溶液の化学現象のオペランド計測を目指して、透過型液体セルによる XAFS 測定を推進してきた[1, 2]。図 12-6-1 に開発した液体の透過 XAFS 測定装置の模式図を示す。液体セルは常圧のヘリウムを満たした試料槽にあり、超高真空下の軟 X 線ビームラインとは、小さい窓サイズ(0.2 \times 0.2 mm^2)の Si_3N_4 膜で分離している。液体セルにおいて、液体層は 2 枚の Si_3N_4 膜で挟むことで構成している。透過した軟 X 線の強度は、背後に設置されたフォトダイオード検出器により測定する。液体の

XAFS 測定は、 Si_3N_4 膜だけの軟 X 線透過強度(I_0)と、 Si_3N_4 膜で挟まれた液体試料の軟 X 線透過強度(I)を基にして、Lambert-Beer 則 $\ln(I_0/I)$ により求まる。溶質の XAFS 測定の際には、溶媒を I_0 とする。

液体層の厚さは周りを満たすヘリウムの圧力制御により、精密に制御できる。ヘリウムの圧力を上げると、2 枚の Si_3N_4 膜が強く押されることで、液体層が薄くなる。これにより、溶液が高濃度の時には液体層を薄くして、低濃度の時には液体層を厚くすることで、常に最適な軟 X 線吸光度に調整できるため、広い濃度領域で溶液の XAFS 測定が可能である。透過法による XAFS 測定では、透過する軟 X 線強度を収量するため、高強度の軟 X 線でなくても透過できれば測定できる利点がある。そのため、放射線損傷しやすい錯体試料や生体試料の測定の際に軟 X 線強度を調整することが可能である。一方、現在の軟 X 線強度では、10 mM 程度の濃度が XAFS 測定の下限となる。金属錯体や生体試料では 1 mM 以下の濃度しかない試料が大半であり、溶液 XAFS 法の適用は困難である。次世代の放射光源を用いることで、軟 X 線の強度が飛躍的に向上すれば、液体層を厚くすることで、溶媒による軟 X 線の吸収も増えるが、低濃度の溶質の軟 X 線吸収を測定できる可能性が高い。これにより、溶液 XAFS 法を金属錯体や生体試料などの新たな測定対象に展開できることが期待される。

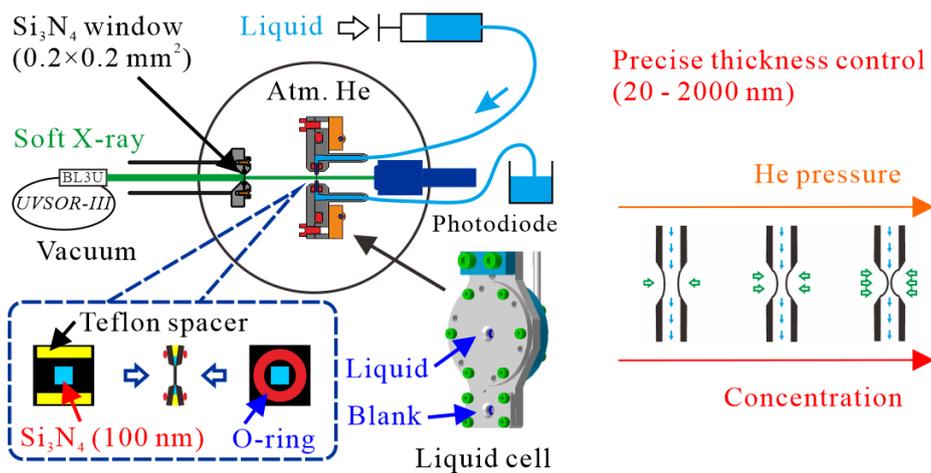


図 12-6-1: 透過型液体セルを組み込んだ溶液 XAFS 法の測定システム。液体層の精密厚さ制御法の模式図も示す

光化学反応のオペランド計測

放射光から発生する軟 X 線は数十ピコ秒の時間構造を持つため、放射光と励起レーザーを同期した時間分解 XAFS 法は、光化学反応のオペランド計測に最適である。UVSOR の次期計画においても、レーザーと放射光の同期を重視しているため、溶液中の光化学反応の時間分解 XAFS 測定は非常に進展すると期待される。金属錯体溶液の光化学反応の時間分解 XAFS 法は、実験が比較的容易な硬 X 線領域で、金属錯体の中心金属の測定を行うことが一般的であった[11]。一方、軟 X 線領域では遷移金属の L 吸収端と共に、配位子の C, N-K 吸収端があるため、金属錯体の中心金

属と配位子の両方から電子状態解析を行える利点がある。しかしながら、鉄錯体溶液の Fe-L 吸収端 XAFS 測定がこれまでの主流であり[12]、配位子側の XAFS 測定はあまり行われてこなかった。

長坂らは、KEK-PF の軟 X 線ビームライン BL-13A において、レーザーと軟 X 線を同期した数十ピコ秒スケールの時間分解 XAFS 法を開発した[13]。図 12-6-2(a)に示すように、鉄フェナントリン錯体水溶液の N-K 吸収端 XAFS スペクトルを、基底状態とレーザー励起して 60 ps 後の状態で測定した。配位子の C=N π^* ピークを観測することで、鉄フェナントリン錯体の配位子側の電子状態変化を観測している。基底状態では低スピン状態であるのに対して、レーザー励起により高スピン状態になり、XAFS スペクトルでも変化がみられる。図 12-6-2(b)に 398.97 eV のスペクトル強度の経時変化を示すが、高スピン状態から低スピン状態への緩和過程が観測できていることが分かる。この緩和過程の時定数は、550 ps となることが分かり、硬 X 線領域の Fe-K 吸収端 XAFS 測定[14]で得られた中心金属の電子状態変化から得られた時定数(690 ps)と近い値となることが分かった。

UVSOR の次期計画による時間分解 XAFS 法の高度化により、光化学反応の素過程だけではなく、それぞれの素過程をつなぐエネルギー・電子移動過程の解析が進むことが期待される。天然の光合成システムは、数多くの有機分子・金属錯体が関与する極めて複雑なエネルギー・電子移動過程からなるため、その機構解明に大きく貢献できると期待される。

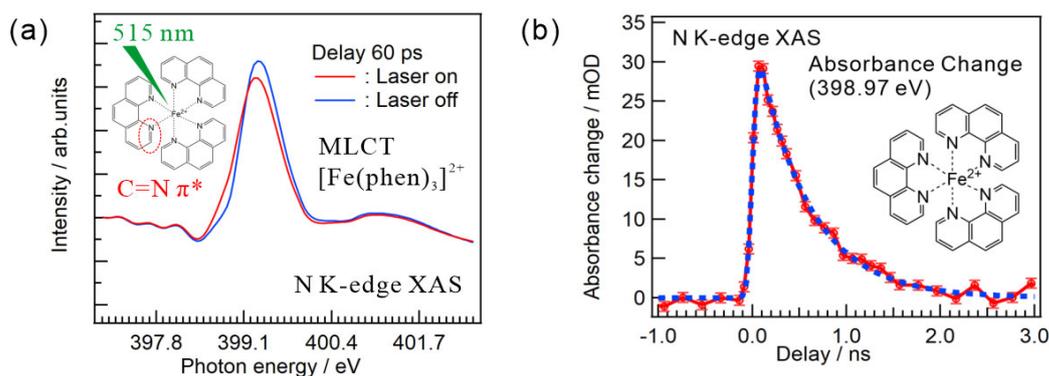


図 12-6-2: (a) 鉄フェナントリン錯体水溶液の光励起過程の N-K 吸収端 XAS スペクトル。
(b) 398.97 eV のスペクトル強度の経時変化

電気化学反応のオペランド計測

長坂らは、UVSOR の BL3U において、電気化学反応の軟 X 線 XAFS 測定に世界で初めて成功した[15, 16]。開発した透過型の電気化学セルでは、液体層を構成する Si_3N_4 膜を金(20 nm)蒸着したものにして作用極として、対極と参照極を入れることで、ポテンショスタットで電極電位を制御している。図 12-6-3(a)に示すように、硫酸鉄水溶液の Fe-L 吸収端 XAS スペクトルを異なる電極電位で測定している。そして、図 12-6-3(b)に示すように、Fe(II)と Fe(III)の割合を XAS スペクトルで求めることで、電位変化による鉄イオンの酸化還元過程を議論している。透過法による XAFS 測定では、電極

固液界面と共に、電解質溶液の寄与も含まれる。液体層の厚さを極限まで小さくすることで、電極固液界面を強調した XAFS 測定も可能である。一方、電気化学反応では、電極固液界面の寄与だけを取り出すことが非常に重要である。最近、作用極における微小電流変化を観測する電子収量法が提案された[6]。電子の脱出深度の関係で、電子収量法では、作用極の固液界面を強調した測定が可能であり、電極固液界面の電子状態変化を詳細に調べることができる。これは、バルクの電解質溶液の電子状態変化も含む透過法による XAFS 測定と相補的な情報となる。電子収量法の測定では、軟 X 線照射により生じる微小電流を計測する必要があるため、次世代の放射光施設による高強度の軟 X 線を用いることが、精度よく XAFS 測定を行う上で、必要不可欠である。

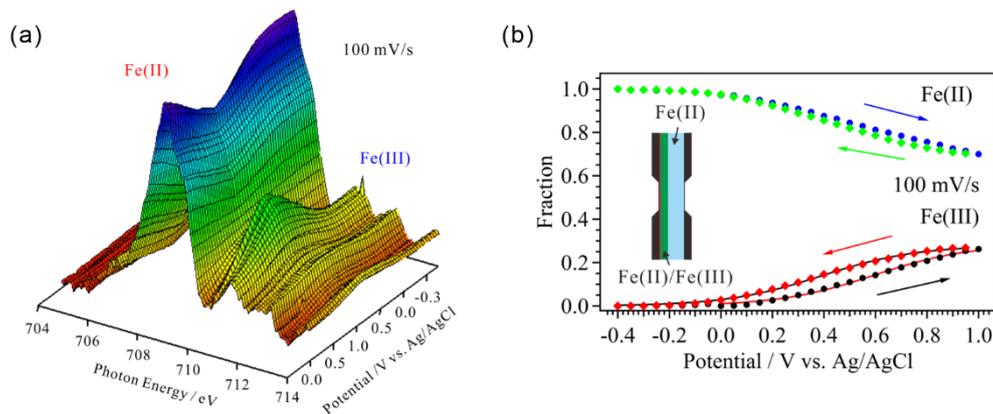


図 12-6-3 (a) 硫酸鉄水溶液の電気化学反応の Fe-L 吸収端 XAS スペクトル。(b) 異なる電極電位における Fe(II)と Fe(III)の割合変化。XAS 測定する電極固液界面と電解質溶液の模式図も示す

マイクロ流路の顕微 XAFS 測定

マイクロ流路は、2 液の混合や層流を利用することで、高効率な溶液反応を実現する有用な化学環境である[17]。長坂らは、UVSOR の BL3U において、マイクロ流路上の液体の分析を行うために、マイクロ流路の顕微 XAFS 法を開発した[18]。マイクロ流路は PDMS 樹脂で作製しているため、軟 X 線を透過できない。そこで、マイクロ流路上に Si₃N₄ 膜を接着したマイクロ流路セルを作製して、蛍光

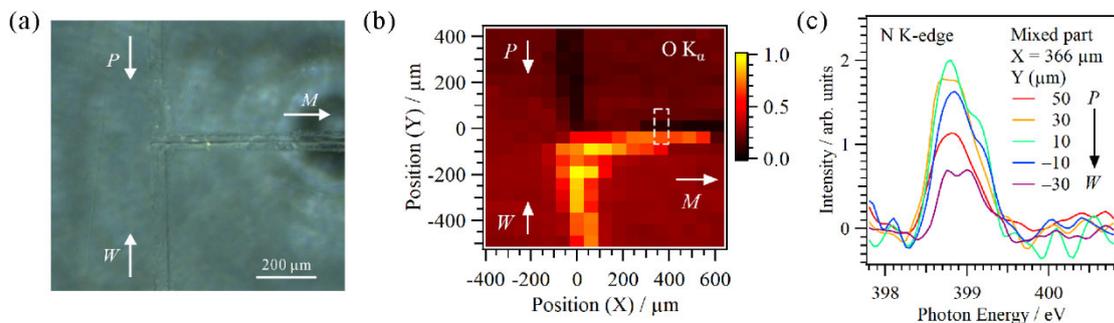


図 12-6-4: (a) マイクロ流路の光学顕微鏡像。(b) 同じ空間領域の軟 X 線蛍光イメージ。(c) 混合部 (b の四角で囲った領域)における N-K 吸収端 XAS スペクトル

収量法で XAFS 測定を行った。

図 12-6-4(a)にマイクロ流路の光学顕微鏡像を示す。そして、図 12-6-4(b)に同じ空間領域における軟 X 線蛍光イメージを示す。550 eV の軟 X 線を照射して放出される O K α の蛍光を異なる位置ごとに観測した。これにより、ピリジン(P)と水(W)が混合して、混合流路(M)でピリジンと水の層流を確認した。図 12-6-4(c)にマイクロ流路の混合部での、N-K 吸収端 XAFS スペクトルを示す。ピリジンの C=N π^* ピークが、ピリジンと水の水素結合の割合により、異なる位置で異なるエネルギーシフトを示している。

マイクロ流路の顕微 XAFS 測定は蛍光収量で行う必要があるため、高強度の軟 X 線を利用できる次世代光源が必要である。また、マイクロ流路を高い空間分解能で観測するには、軟 X 線のビームサイズを小さくする必要があり、これも次世代の放射光源が必要である。マイクロ流路の顕微 XAFS 測定が高度化されたら、層流を利用した触媒反応[19]のように、マイクロ流路特有の化学反応の機構解明につながると期待される。

溶液 XAFS の生命科学への適用

溶液 XAFS 法は、実環境下の溶液試料の測定が行えるため、生命科学への適用も期待できる。図 12-6-5(a)に示すように、膜タンパク質再構成の手法[20]を基にして、 Si_3N_4 膜上にタンパク質を包埋した脂質二重膜を担持することができれば、膜タンパク質の XAFS 測定が実現する。光合成反応に重要な役割を果たす光化学系 II (PSII)タンパク質などは、葉緑体のチラコイド膜中に含まれる膜タンパク質であり、脂質二重膜に包埋された状態で正しい構造と機能が維持される。図 12-6-5(b)に示すように、長坂らは脂質二重膜に包埋した PSII タンパク質の O-K 吸収端 XAFS スペクトルを測定した。532 eV に鋭敏なピークがあり、これは C=O 基由来だと考えられる。また、527 eV 付近と 530 eV 付近にもピークがあるのが分かる。しかしながら、現状では脂質二重膜に包埋した PSII の量が少ないため、O-K 吸収端の測定のみ行っている状況である。今後は、PSII の量を増やすことで、PSII 中の酸素発生中心である Mn_4CaO_5 クラスターの Mn-L, Ca-L 吸収端 XAFS 測定の実現が望まれる。

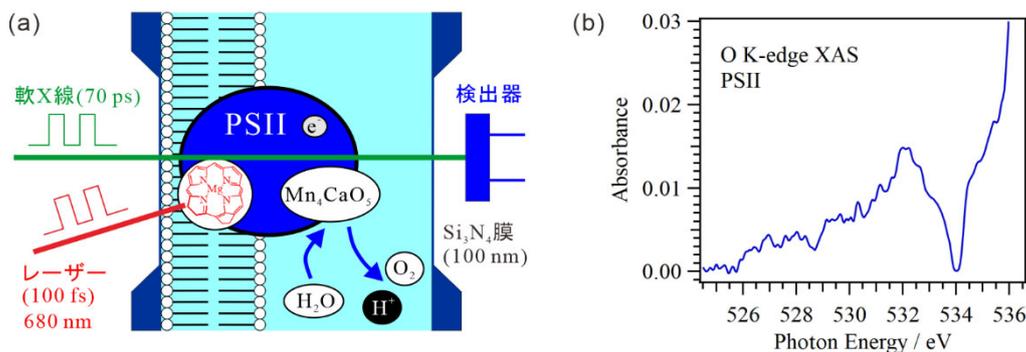


図 12-6-5: (a) PSII タンパク質の光合成反応の時間分解 XAS 測定の様式図。(b) PSII タンパク質の O-K 吸収端 XAS スペクトル

光励起によるエネルギー・電子移動の時間分解 XAFS 法が確立すれば、天然の光合成反応の反応機構を直接観測することも可能になる。光合成反応の明反応は、PSII タンパク質中のクロロフィル a 分子が 680 nm の光を吸収して電子を生成して、酸素発生中心である Mn_4CaO_5 クラスターにより、水から酸素とプロトンが生成することにより開始する。軟 X 線 XAFS による元素選択的な電子状態解析から、それぞれの素過程を分離して、そのメカニズムを調べることができる。このように、溶液中の光化学反応の時間分解 XAFS 法は、そのまま天然の光合成反応などの生体系への適用もできるため、高強度、高コヒーレントな軟 X 線を用いることで、その研究も飛躍的に進展することが期待できる。

XAFS コミュニティーとの対話

2023 年 10 月 2 日～4 日の 3 日間にわたり、岡崎コンファレンスセンターにて分子研研究会 “溶液の化学現象の軟 X 線分光測定の前線：UVSOR-III + MAX IV International Workshop: Frontier of Soft X-ray Spectroscopy for Chemical Processes in Solutions” を開催した。UVSOR とスウェーデンの放射光施設 MAX-IV の研究者の意見交換を目的とし、軟 X 線吸収、イメージング、大気圧光電子分光、軟 X 線発光分光、小角散乱など、化学に関係する幅広い手法について、MAX-IV の研究者および国内からの 25 件の招待講演、16 件のポスター発表があり活発な議論が行われた。また在スウェーデン日本国大使館から国際連携の支援プログラムについて説明があり、今後の連携活動強化にむけた良い布石となった。

講演者およびタイトル

Ryugo Tero (Toyohashi University of Technology) Soft X-ray absorption spectroscopy to investigate artificial biomembranes in aqueous solution

Yitao Cui (Institute of Advanced Science Facilities, Shenzhen, China) Photon-in-photon-out spectroscopy and synchrotron radiation project in Shenzhen

Takehiko Sasaki (The University of Tokyo) XAS study for aqueous cellobiose: Experiment and theory

Jun-ichi Adachi (High Energy Accelerator Research Organization) Measurements with utilizing soft X-ray pulse at the Photon Factory 2.5 GeV ring

Tomás S. Plivelic (MAX IV Laboratory, Lund University, Sweden) Small angle X-ray scattering experiments at the 3 GeV diffraction-limited storage ring at MAX IV Laboratory: Recent results and new opportunities

Masahiro Kobayashi (National Institute for Fusion Science) Study of chirality emergence and structural change of organic molecules by circularly polarized Lyman-alpha (121.6 nm) irradiation in UVSOR-III

Yuta Uetake (Osaka University) Electronic structure analysis of square planer Ni complex bearing tris(pentafluorophenyl)borane as a Z-type ligand

Fumitoshi Kumaki (High Energy Accelerator Research Organization) Time resolved soft X-ray

absorption spectroscopy system for liquid sample in Photon Factory

Shinji Kohara (National Institute for Materials Science) Very sharp diffraction peak in liquids and glasses

Tohru Araki (Institute for Molecular Science) UVSOR BL4U STXM Beamline: Status and Future Outlook

| 138

Osamu Takahashi (Hiroshima University) Structure of aqueous ethanol solution: Soft X-ray emission spectroscopy measurements and theoretical calculations

Yuka Horikawa (Yamaguchi University) Acetic acid in 1-methylimidazole observed by soft X-ray emission spectroscopy

Hikaru Takaya (Teikyo Science University & Institute for Molecular Science) Mechanistic investigation of homogeneous iron-catalyzed organic reactions based on solution-phase XAS analysis

Masanari Nagasaka (Institute for Molecular Science) Operando soft X-ray absorption spectroscopy for observing chemical processes in solutions

Yasuyuki Yamada (Nagoya University) Direct observation of electrochemically generated high-valent iron-oxo species applicable to CH₄ oxidation reaction

Hiroshi Onishi (Kobe University & Institute for Molecular Science) Soft X-ray spectroscopy for semiconductor photocatalysts

Daisuke Asakura (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology) Transition metal L-edge operando RIXS studies of electrode materials for Li-ion batteries

Zhong Yin (Tohoku University) Tracking chemical dynamics through soft X-ray spectroscopy

Morihisa Saeki (National Institutes for Quantum Science and Technology) Development of structural analysis in solution by combining soft X-ray absorption and Raman spectroscopies

Naoya Kurahashi (Institute for Molecular Science) Observation of interactions between functional polymers and water molecules using soft X-ray emission spectroscopy under real atmospheric conditions

Gunnar Öhrwall (MAX IV Laboratory, Lund University, Sweden) Liquid jet photoemission at FlexPES beamline, MAX IV

Andrey Shavorskiy (MAX IV Laboratory, Lund University, Sweden) Soft X-ray operando characterization electrochemical interfaces by ambient pressure photoelectron spectroscopy at MAX IV

Shota Tsuru (RIKEN Center for Computational Science) Geometry sampling and modeling methods to simulate transient X-ray absorption spectra of molecules dissolved in a solvent

Yukio Kajihara (Hiroshima University) A new perspective for understanding the thermodynamics of liquids: Mesoscopic fluctuation

Hiroshi Iwayama (Institute for Molecular Science) Time-resolved and nonlinear soft X-ray absorption, reflection and fluorescence spectroscopy at SACLA BL1 by using ultrathin flat jets

Conny S  the (MAX IV Laboratory, Lund University, Sweden) Veritas: A versatile beamline for high resolution Soft X-ray Resonant Inelastic Scattering at the MAX IV Laboratory

Jun Miyawaki (National Institutes for Quantum Science and Technology) New resonant inelastic soft X-ray scattering facility at NanoTerasu

| 139 **Stephan Th rmer** (Kyoto University) Photoelectron spectroscopy of liquids: Accessing electronic energetics and surface properties

Masaaki Yoshida (Yamaguchi University) Operando observation for water splitting electrocatalysts using hard/tender/soft X-ray absorption spectroscopy

Poster Presentations

Kiyohiro Adachi (RIKEN, Japan) Hybrid structure analysis: Accurate and precise structure determination of mono- and bimetallic spinels by iterative and alternating refinements of PXRD and XAFS

Yuta Uetake (Osaka University) Electronic structure analysis of square planer Ni complex bearing tris(pentafluorophenyl)borane as a Z-type ligand

Takahiro Nishio (DENSO Corporation) Coherent X-ray imaging of the nanostructures of covalent organic frameworks in the initial synthesis process

Takato Maeda (Kyoto Prefectural University) In situ dynamic analysis of acid base equilibrium shift in a microflow platform

Yu Kinjo (Toyohashi University of Technology) Sodium ion coordination to lipid bilayers investigated by X-ray absorption spectroscopy in water

Nobuyuki Ichikuni (Chiba University) XAFS study of cobalt oxide catalysts for effective liquid phase oxidation reactions

Masaya Takeuchi (University of Hyogo) Imaging and spectroscopy of liquid water using X-ray PEEM

Ailong Li (RIKEN) In-situ characterization of water electrolysis for hydrogen production across a current density range from 0 to 2000 mA cm⁻²

Masahiro Kobayashi (National Institute for Fusion Science) Study of chirality emergence and structural change of organic molecules by circularly polarized Lyman-alpha (121.6 nm) irradiation in UVSOR-III

Yasunori Miyazaki (Japan Atomic Energy Agency) Investigation of the electronic structure of HONTA in the n-dodecane media by soft X-ray absorption spectroscopy and quantum chemical calculation

Yasunobu Sugimoto (Institute for Molecular Science) Attempts at structural analysis of biological macromolecules using resonant soft X-ray scattering

Naoya Kurahashi (Institute for Molecular Science) Observation of interactions between functional polymers and water molecules using soft X-ray emission spectroscopy under real atmospheric

conditions

Morihisa Saeki (National Institutes for Quantum Science and Technology) Development of structural analysis in solution by combining soft X-ray absorption and Raman spectroscopies

Yoshiyuki Seimiya (Chiba Prefectural Public Enterprises Bureau) Measurability of chloramines using soft X-ray spectroscopy

| 140

Ryo Fukaya (High Energy Accelerator Research Organization) Development of high-repetition-rate time-resolved resonant soft X-ray scattering measurement system at the Photon Factory

Kentaro Fujii (National Institutes for Quantum Science and Technology) Cu L-edge XANES spectra of Cu protein solutions

Jun-ichi Takahashi (Doshisha University) Polarized Quantum Beam Irradiation and High Magnetic Field Application on Chiral Organometallic Coordination Complexes

参考文献

- [1] M. Nagasaka et al., *Anal. Sci.* **36**, 95 (2020).
- [2] M. Nagasaka et al., *Chem. Lett.* **50**, 956 (2021).
- [3] T. Tokushima et al., *Chem. Phys. Lett.* **460**, 387 (2008).
- [4] K. R. Wilson et al., *J. Phys. Chem. B* **105**, 3346 (2001).
- [5] D. Schön et al., *J. Phys. Chem. Lett.* **8**, 2087 (2017).
- [6] L. Kao et al., *Surf. Sci.* **702**, 121720 (2020).
- [7] M. Ekimova et al., *Struct. Dyn.* **2**, 054301 (2015).
- [8] J. D. Koralek et al., *Nat. Commun.* **9**, 1353 (2018).
- [9] B. X. Yang et al., *Phys. Rev. B* **36**, 1361 (1987).
- [10] J. W. Smith et al., *Chem. Rev.* **117**, 13909 (2017).
- [11] C. J. Milne et al., *Chem. Rev.* **277**, 44 (2014).
- [12] N. Huse et al., *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 6809 (2010).
- [13] F. Kumaki et al., *J. Chem. Phys.* **158**, 104201 (2023).
- [14] S. Nozawa et al., *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 61 (2010).
- [15] M. Nagasaka et al., *J. Phys. Chem. C* **117**, 16343 (2013).
- [16] M. Nagasaka et al., *Rev. Sci. Instrum.* **85**, 104105 (2014).
- [17] G. M. Whitesides, *Nature* **442**, 368 (2006).
- [18] M. Nagasaka et al., *J. Chem. Phys.* **151**, 114201 (2019).
- [19] Y. Uozumi et al., *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 15994 (2006).
- [20] R. Tero, et al., *Sci. Rep.* **7**, 17905 (2017).

12-7 X線磁気円二色性

XMCD 開発の歴史

| 141

軟 X 線・硬 X 線領域の円二色性として最も典型的な計測手法は X 線磁気円二色性(X-ray magnetic circular dichroism, XMCD)であろう。古くから X 線領域の磁気円二色性は可視・紫外領域の磁気円二色性と比べて桁違いに高い感度で観測できることが知られていたが、以前はシンクロトロン放射光で円偏光を供給することの困難さから実測データが皆無であった。1987 年 Schütz ら[1]は金属 Fe の Fe-K 吸収端 XMCD を初めて観測することに成功し、1990 年には Chen ら[2]が金属 Ni の Ni-L_{2,3} 吸収端 XMCD の測定に成功し、これは軟 X 線領域としては初めての観測であり、Fe-K 吸収端 XMCD の感度は 10⁻⁴ 程度であったが、Ni-L_{2,3} 吸収端 XMCD は 10⁰ オーダーの感度であったため極めて大きな注目を集めた。その後、欧米日各国で観測が進められ、1992 年に Thole ら[3]が L, M 吸収端における軌道磁気モーメントの総和則、翌 1993 年には Carra ら[4]が L, M 吸収端におけるスピン磁気モーメントの総和則を理論的に示した。今日に至る間、XMCD は定量的な磁化解析が可能な分析手法として一般的な計測手法と言えるまでに発展してきた。

XMCD は X 線吸収スペクトルであり、通常の XAFS (X-ray absorption fine structure, X 線吸収微細構造)と同様に、X 線吸収原子の局所的情報が得られる特徴を有し、他の手法では計測しにくい元素選択的磁化が得られるという長所をもつため、超強力永久磁石など多元素を含む磁性体の磁気物性研究に不可欠な手法となっている。また、やはり他の手法では計測しにくい元素選択的な軌道磁気モーメントに関する定量的情報が得られ、スピン軌道相互作用が起源である磁気異方性の研究にも有効に活用されてきた。磁気異方性は現在のハードディスクが垂直磁化によって達成できている高密度化に直接関連する基本的な物性であり、XMCD の貢献は極めて高かった。

XMCD は 20 世紀末には汎用的な手法と言えるまでに成長を遂げたが、21 世紀に入ってもシンクロトロン放射光のさらなる技術革新の恩恵を受けてますます発展した。硬 X 線領域では、X 線移相子の開発により直線偏光から円偏光を生成し、高速スイッチングを行うことが簡便となり、交流検出感度が飛躍的に向上し原理的な低感度を克服した。また、光電子放出顕微鏡(Photoelectron emission microscope, PEEM)を利用することで数 10 nm の空間分解能で磁区構造が直接可視化できるようになり、さらには、軟 X 線・硬 X 線とも第3世代光源では集光鏡の革新によりナノメートルサイズの放射光ビームが利用可能となったことから走査型の磁区構造観察も行えるようになった。一方、放射光のパルス性を用いたピコ秒～ナノ秒の高速時間分解磁化測定も実施されるようになり、今日では X 線自由電子レーザー-SACLA を利用することでフェムト秒超高速時間分解磁化測定[5]も可能となっている。磁化のスイッチングは原子内・隣接原子間の超高速スピン反転過程からメゾスコピック・マイクロ秒スケールの磁壁移動による伝播過程まで広い時空間域での現象であり、今後さまざまな時空間磁化計測が進展していくものと期待できる。

XMCD 以外の二色性としては、反強磁性体にも適用できる X 線磁気線二色性(X-ray magnetic linear dichroism, XMLD)が一定のレベルまで確立した手法として利用されている。また、可視・紫外光と同様に、光学活性体で観測される X 線自然円二色性(X-ray natural circular dichroism, XNCD)、光学活性体の吸収係数が磁場によっても変化する現象である X 線磁気キラル二色性(X-ray

magneto-chiral dichroism, XMChD)などが知られており、これらの手法も今後の展開が期待される。

UVSOR における成果例

UVSOR においては、21 世紀はじめ頃から不等間隔回折格子分光器を有する偏向電磁石軟 X 線ビームライン BL4B において XMCD 測定が実施されてきた[7-27]。UVSOR は真空紫外～軟 X 線領域の光源であり、硬 X 線を供する大規模施設と比べて 1 回あたりの利用ビームタイムが長いことを踏まえ、XMCD 測定槽に直結した超高真空試料準備槽で作製した磁性薄膜等をそのまま測定できる環境を重視した設備導入を行った。超高真空試料準備槽では、単結晶等の基板の清浄化に必要な Ar スパッタリング・加熱操作と試料評価のための低速電子回折・Auger 電子分光器や反射高速電子回折を有し、磁性薄膜調製用の金属蒸着源、分子導入用の蒸着源・気体導入なども行えるようになっている。2003 年に導入した XMCD 測定槽は ± 0.3 T の常伝導磁石を利用した[7-10]が、2006 年に ± 7 T スプリット型超伝導磁石とし、測定温度も 5 K 程度の極低温で行えるようにした[11-27]。XMCD は今日では極めて汎用的な放射光測定手法の 1 つであり、国内の放射光施設でも SPring-8, KEKPF, HiSOR で利用可能(NanoTerasu でも設置中)であるが、大気非暴露・保護膜なしで作製した試料をそのまま超高真空・高磁場・極低温環境下で計測できる施設は国内だけでなく海外を含めても大変希少な機器としてこれまで有効に国内外の共同利用に活用されてきた。本装置を用いて、分子等の吸着誘起スピン再配列転移[8-14]、常磁性フタロシアニン単分子薄膜の特異な磁気挙動[17-19,21]、遷移金属窒化物強磁性超薄膜の磁性[13,21-24,26-27]、磁性薄膜の厚みと磁気異方性の周期的相関[20]などで高い評価が得られている研究成果が挙げられている。

| 142

今後の展開

以上の経緯と UVSOR でのこれまでの実績を活かして、新たな UVSOR における円二色性に関する期待を考えたい。まず学術・科学的な観点からの期待として、最近分子研・山本 G が精力的に検討を進め大きな成果が挙げられているキラル誘起スピン選択性(chirality induced spin selectivity, CISS)の放射光計測が想定される。この現象はキラル物質の電気伝導ではスピンの向きによって差が生じるというものであり、その起源はスピン軌道相互作用に由来するはずであるが、従来の理論では全く再現できない桁違いに巨大なスピン選択性が実測されており、これを新しい電子デバイスとして実用化させるためにも今後の詳細な起源解明が期待される。放射光を利用した解析としては先述の X 線磁気キラル二色性 XMChD がまさに直接対応するものである。また、キラル物質の円二色性が双極子禁制(光学遷移理論として双極子近似を用いると光学異性体間で円二色性が生じない)であることは、キラル物質の配向が完全に無秩序でかつ全空間にわたって積分した結果であって、終状態の波動関数の角度依存性を、たとえば放出光電子の角度依存性計測によって行えば、双極子近似の範囲で極めて巨大な円二色性が生じ得る。その意味から、光電子放出円二色性の角度依存性さらにはスピン依存性を計測することで、CISS 効果の起源を詳細に検討できると考えられる。Mn, Fe フタロシアニンなどの金属錯体は中心金属イオンの 3d 軌道角運動量が消失しておらず、球対称原子に匹敵する巨大な値を保持しており、また、配位子構造によりキラル分子としたり、キラルでない錯体分子を結晶としてキラル化できることも知られており、新たな UVSOR が掲げる生命現象への展開も想

定されることから、放射光 X 線分光解析による多彩な研究が可能となろう。

次に、磁性薄膜の表面界面磁化の詳細検討研究が考えられる。磁性は3次元的な原子対ネットワークに基づいて生じる物性であるため、表面(磁性体と真空との界面)あるいは磁性体と非磁性体(電極等)の界面のように磁氣的ネットワークが切断されている境界では、バルク磁性体の性質がそのまま反映されるとは限らない。強磁性体であっても表面は反強磁性的に振る舞い得るし、あるいは、バルクではスピンの完全に偏極しているハーフメタルにおいても表面・界面がこの性質を保持できているとは限らないのである。このような表面近傍の磁気構造を詳細に観測するには、磁性薄膜の磁化を原子層毎に分離観測する必要がある。XMCD 計測手法として通常用いられる電子収量法では、電子の放出角度依存性を計測することにより磁化の深さ依存性が観測可能(放出光電子の平均自由行程に由来して斜出射電子は表面敏感、直出射電子はバルク敏感である性質を有する)であり、これまで広く有効に活用されている[28,29]。しかしこの方法では原子1層毎の磁化を分離観測することは分解能的に困難であり、方法論的な抜本的革新が求められる。最近、軟 X 線反射率の入射 X 線エネルギー依存測定が報告され、原子層毎の化学状態変化が追跡できることが示されるようになった。これを XMCD に適用することで原子層毎・元素毎の磁性薄膜垂直方向層毎の磁化観測が可能となる。さらには、ナノメートルサイズの集光 X 線ビームを用いれば、薄膜垂直方向のみならず薄膜面内方向の顕微磁化観測も可能となり、複雑な磁性体磁気構造のより詳細な理解が可能となろう。

最後に、磁化の時空間発展について言及したい。何らかのパルス状外部刺激による磁化の反転現象を考える。その刺激は外部からの電磁場あるいは隣接原子のスピンの反転等が想定できる。このとき、結晶性固体状態を表す波動関数は無限に履歴したブロッホ周期関数で記述されるが、外部からの刺激に対して履歴波動関数がそのままの形で応答変化するわけではない。たとえば、磁壁移動のように、時間的にゆっくりで、かつ、目に見えるほどの広い空間を伝播する動的過程が結晶の単一ドメイン内で生じる場合、たとえ波動関数がある程度履歴的であっても元のドメイン内に新たな境界が生じる。単一の履歴的定常状態波動関数で記述されていた系が、外部刺激を受けることによってドメイン中に特異点のようなものが生じ、時間の経過に伴って、局所的な励起状態が伝播していくと考えられる。量子力学においては、空間位置と運動量の間の不確定性に加えて、時間とエネルギーの不確定性が存在する。外部刺激が局所的でなくとも刺激に応答する部位は局所的であり得る。この応答部位は原子レベルで局所的かもしれないし、ある程度の空間にわたって同期した遷移が起こっているかもしれない。さらには、異なる原子が混在する磁性体では応答確率が元素の種類に依存するであろうし、時間的な発展を伴って伝播する際には元素が異なることで応答速度も場所によって異なるであろう。サブナノメートル・サブフェムト秒スケールの波動関数の位相まで揃った量子状態の遷移が、時間発展を伴ってマイクロメートル・マイクロ秒スケールの伝播変化をしていく過程を追跡することは、次世代に課せられた学術的に極めて重要な課題であると考えられる。

次期 UVSOR 計画では、シンクロtron放射光源のみならずレーザーや試料環境まで総合的な研究施設を構築し、最適な方法で各研究課題に取り組んでいくことになる。多くの国内外の研究者が一堂に集い、時空間的な条件、試料環境条件に依存する現象に対して最適な計測手法・計測条件を探索しながら新しいサイエンスを展開していける場が分子研に構築できることを切に期待したい。

参考文献

- [1] G. Schütz et al., Phys. Rev. Lett. **58** (1987) 737.
- [2] C. T. Chen et al., Phys. Rev. **B42** (1990) 7262.
- [3] B. T. Thole et al., Phys. Rev. Lett. **68** (1992) 1943.
- [4] P. Carra et al., Phys. Rev. Lett. **70** (1993) 694.
- [5] K. Yamamoto et al., New J. Phys. **21** (2019) 123010.
- [6] M. Kubota et al., Phys. Rev. Lett. **92** (2004) 137401.
- [7] T. Yokoyama et al., Int. Rev. Phys. Chem. **27** (2008) 449.
- [8] T. Nakagawa et al., Phys. Rev. B **71** (2005) 235403.
- [9] T. Nakagawa et al., Surf. Sci. **599** (2005) 262.
- [10] X.-D. Ma et al., Surf. Sci. **600** (2006) 4605.
- [11] T. Nakagawa et al., Phys. Rev. B **74** (2006) 134422.
- [12] X. D. Ma et al., Phys. Rev. B **78** (2008) 104420.
- [13] Y. Takagi et al., Phys. Rev. B **81** (2010) 035422.
- [14] I. Yamamoto et al., Phys. Rev. B **81** (2010) 214442.
- [15] Y. Matsumoto et al., Chem. Phys. Lett. **511** (2011) 68.
- [16] K. Eguchi et al., Phys. Rev. B **85** (2012) 174415.
- [17] K. Eguchi, et al. J. Phys.: Conf. Ser. **430** (2013) 012129.
- [18] K. Eguchi et al., J. Phys. Chem. C **117** (2013) 22843.
- [19] K. Eguchi et al., J. Phys. Chem. C **118** (2014) 17633.
- [20] M. Dabrowski et al., Phys. Rev. Lett. **113** (2014) 067203.
- [21] K. Eguchi et al., J. Phys. Chem. C **119** (2015) 9805.
- [22] Y. Takahashi et al., Phys. Rev. B **95** (2017) 224417.
- [23] S. Nakashima et al., Adv. Func. Mater. **29** (2018) 1804594.
- [24] T. Hattori et al., J. Phys.: Condens. Matter **31** (2019) 255001.
- [25] T. Uchihashi et al., Mol. Syst. Des. Eng. **4** (2019) 511.
- [26] K. Kawaguchi et al., Phys. Rev. Materials **4** (2020) 054403.
- [27] K. Kawaguchi et al., Jpn. J. Appl. Phys. **61** (2022) SL1001.
- [28] K. Amemiya et al., Phys. Rev. B **71** (2005) 214420.
- [29] F. Matsui et al., Phys. Rev. Lett. **100** (2008) 207201.

12-8 赤外線分光・イメージング

テラヘルツ・赤外線分光

| 145

X線・軟X線の利用が主となる放射光において、高輝度かつ広帯域光源として特徴がある赤外線領域放射光は、その利点が1980年代に着目され、UVSORは1985年、世界に先駆けて赤外ビームライン(BL6A1 当時)の共同利用を開始した[1]。こうした技術は他施設へと転用され、2000年に大型放射光施設 SPring-8 で赤外ビームライン BL43IR が稼働し、また、UVSOR では2012年に行われた UVSOR-III へのアップグレードに際し、赤外ビームラインの更新も行われ、BL1B と BL6B として、現在に至るまで活発に運用されている。世界に目を転じると、現在20程度の放射光施設において、赤外ビームラインが稼働し、先端研究が行われている。

一方で、遠赤外線領域(テラヘルツ光)では、高出力レーザー光源の開発と競争下にある。レーザーでは、VUV光源との複合利用によるポンププローブ計測による電子励起ダイナミクスの先端研究が賑わいを見せている。今後の学術展開としては、リング型放射光の利点として、それ以外の広帯域の光源との複合利用の可能性があり、マルチビーム利用やビームアシスト計測など、多彩な応用展開が期待される。一方で、Spring-8II 計画を始めとして、前述の赤外利用可能な放射光施設のうち先端利用施設では同様の第四世代へのアップグレードが数年後に計画されており、高輝度化を目的とした MBA ラティスの導入により赤外線領域の光取り出しが極めて困難な仕様となる。来年度からの運転開始を予定している NanoTerasu も同様の仕様であり、近未来に向けた挑戦的な光の多元・複合利用等を実施可能な施設がほぼ消失することになる点は留意すべきであろう。

赤外分光自体は汎用性が高く、基礎的な測定として多くの研究に利用されている。分子振動や格子振動から組成や結合状態に関する知見が得られ、また、バンド間遷移や自由電子に基づくドレーデ成分の観測などにより低エネルギーの電子状態に関する情報も得られる。放射光を光源として利用する場合、高輝度特性を活かした顕微分光が世界的にも主流で、生物・物性物理・化学・薬学・産業利用・医学利用など多くの研究が実施されている[2]。室温・大気環境下で回折限界に近い空間分解能の赤外顕微分光を行うことも利点ではあるが、赤外線は波長が長く、回折限界の空間分解能は波長に依存して数 μm から数百 μm となり、昨今進展が著しいX線や軟X線を利用した顕微測定に比べるとインパクトに欠ける。現在も開発を進めており、将来達成されるべき技術や利用環境を以下に挙げる。

1) 顕微分光手法を、多様な試料環境で行えるようにする。室温・大気条件に加えて、高圧・低温・高温・加湿・紫外線照射・溶液などの試料環境を選択可能とする。また、赤外分光は測定配置も様々行われているが、顕微分光で基本となる吸収・反射に加え、高屈折率結晶を試料に押し当てて密着部位でエバネッセント光を利用してスペクトルを得る全反射測定方(ATR法)、金属基板に斜入射で赤外光を照射して表面敏感測定を行う表面増強赤外吸収法、などを実施可能とする。さらに光源がカバーする波数領域全体を通じて、上記の試料環境・測定配置での測定を行えるようにする。赤外線は慣用的に近赤外・中赤外・遠赤外に大別されるが、それぞれの帯域で、分光器や窓材の材質や検出器が異なっており、それぞれ適した材質・検出器を切り替える。図12-8-1に多様な試料環境・測定配置・広帯域をカバーする検出器を列挙した図面を示す。試料環境×測定配置×波

数領域の組み合わせで実現されるケースは非常に多く、実現すれば、ユーザーのニーズに応じたオンデマンドの測定が可能となる。個々の項目自体に開発的要素は少ないが、多くの条件を切り替えて光路調整し、測定実施に至るには熟練を要し時間もかかる。将来計画として、短時間でユーザーが切り替え容易なシステムを構築することにより、基礎科学から産業利用まで、広範な利用に寄与する。

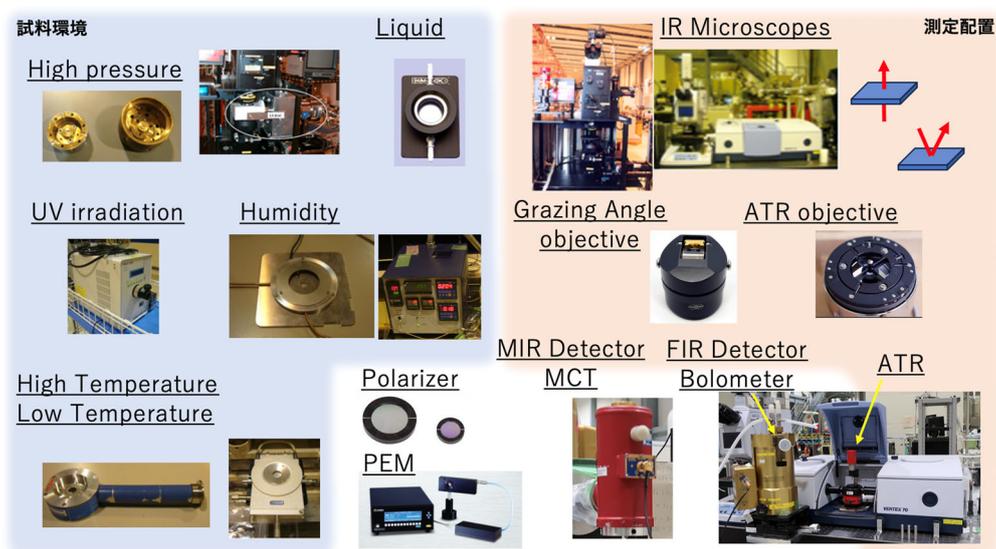


図 12-8-1: 多様な試料環境と測定配置および広帯域をカバーするための検出器

さらに、顕微分光をベースにした放射光利用で注目される先端計測の一つとして、赤外トモグラフィ測定が挙げられる[3]。試料を針先に固定し、回転させながら2次元赤外イメージング測定を行い、特定の分子振動バンド強度に着目して作成した画像を再構築して3D 画像を取得する。赤外スペクトルに現れる様々な振動子について、非破壊で試料内部の分布を解析することができるため、重要な技術として開発が進んでいる。

2) 波長によって制限される回折限界を打破し、ナノメートルオーダーの空間分解能を達成する近接場分光装置を導入する。これは、原子間力顕微鏡(AFM)と赤外分光器(FT-IR)を組み合わせたもので、空間分解能は波長によらず、AFM チップ先端の曲率半径で決まり、ナノメートルオーダーを達成することができる。ナノスケールの空間分解能を達成する方式はいくつかあり、図 12-8-2にそれぞれのチップ近傍の模式図を示す。(a)は散乱型方式、(b)は赤外照射による熱膨張を AFM チップで検知する方式、(c)は熱膨張を同軸入射の可視光の散乱で検出する方式である。(a)の散乱型は、海外の放射光施設における赤外ビームラインで導入が進んでおり、化学組成や分子配向のナノイメージング、ナノスケールの微小試料、メタマテリアルにおける電場分布、プラズモンやフォノンポラリトンなど研究報告数が増加している[4]。今後の展開として、測定効率を向上させるためのチップ改造や、試料環境制御、波数帯域の拡大が挙げられ、これらを達成して、高分子や電池材料、強相関物質、生物試料、環境物質、医薬品などより多くの物質の測定を行い、通常の赤外分光では達成できないナノ物質解析を行う。近年、プローブ顕微鏡装置群の機能強化はめざましく、原子摩擦力、

原子発光などの先端成果が発信されている。一方で、これらの手法と光を組み合わせた新手法の開拓も盛んであり、上述の赤外線以外の広帯域光による研究展開は興味深い。

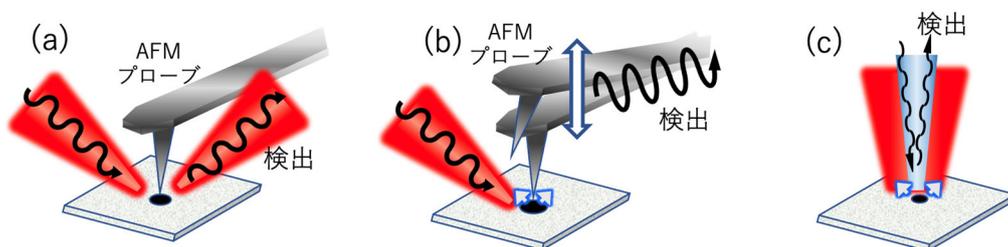


図 12-8-2: 近接場装置のチップ近傍の模式図。(a)は散乱型方式、(b)は赤外照射による熱膨張を AFM チップで検知する方式、(c)は熱膨張を同軸入射の可視光の散乱で検出する方式

3) 偏光解析を推し進め、他の赤外ビームラインと差別化した特色ある測定を行う。キラル分子の構造決定などに利用される振動円二色性分光だが、直線異方性の信号を除去するために、通常は液体試料にするか、試料を微小粉末にして測定を行う。SPring-8 の赤外ビームラインで実施した磁気光学効果測定では、異方的な結晶試料の測定を行うために、光弾性変調器 (PEM) を利用し、さらにその配置や解析手法の開拓を行った[5]。この経験を活かし、固体試料の振動二色性測定的手法を開拓し実施する。キラリティを持つ物質の中には、液晶など、溶液や粉体にできない試料が多数ある。また、キラリティを持つ結晶が細孔を有する物の場合、細孔中に吸着した水等の分子がやはりキラリティをもつ配列になっているかどうかなど、解明すべき課題は多く、これらの研究を遂行する。さらに、二色性にとどまらず、PEM を利用した吸収・反射測定の実施を通じて、赤外の広い範囲にわたって、異方結晶の光学テンソルスペクトルを決定する手法を開拓し、海外を含めて他の赤外ビームラインでは行われていない特色ある実験を行えるようにする。

4) 加速器をベースにした赤外線光源として、放射光の他に自由電子レーザー (FEL) が挙げられる。現在国内では、京都大学 (KU-FEL) と日本大学 (LEBRA) で稼働している。また、東京理科大学で稼働していた装置 (FEL-TUS) は高エネルギー加速器研究機構への移設が行われている。高い輝度が特徴の放射光は分光測定に適した光源である一方、高い強度が特徴の自由電子レーザーは、物質に変化を与える励起光として利用されたり、非線形光学測定に利用されたりする[6]。既に、両光源を含む測定技術・利用研究を議論する国際会議 (International Workshop on Infrared Microscopy and Spectroscopy with Accelerator Based Sources[7]) を、世界各地の主要な施設がホストとなり、隔年で 20 年継続して開催し、良好なコミュニティを形成している。タンパク質のアミロイド線維の分解に関する研究など[8]、FEL と放射光の両方の特徴を活かした相補利用研究も実施されており、これをさらに進展させていく。

5) レーザー光源の進展は目覚ましく、赤外線領域においても、利用が広がっている。これまでのレーザーは基本的にはシングルラインで、波長掃引によってあるバンド幅をカバーするものが主流で、励起光源としての利用あるいは非線形光学研究を行うものが多かった。しかし昨今、中赤外のおよそ

7000–2500 cm^{-1} 程度の領域を一気に(波長掃引することなく)カバーするスーパーコンティニューム光源も市販されており、十分、分光光源として機能する[9]。しかも数百 mW の強度を持つため、FEL と放射光の利点を併せ持つような側面がある。今現在の立ち位置としては、帯域が放射光の方が広く、7000–2500 cm^{-1} はレーザーとしては非常にバンド幅が狭いが指紋領域をカバーできてない。しかし、今後急速に発展する技術を注視してくとともに、レーザーの方が適した測定技術を積極的に取り込んでいく必要がある。レーザー光源が威力を発揮する測定技術として、チップ先端に高効率で集光できる利点から3)に示した近接場分光が挙げられる。赤外ナノ分光技術には方式がいくつかあるが、散乱型意外に光の熱膨張を利用する方式があり(図 12-8-2(b)および(c))、これらへの適応も進むと考えられる。また、界面分析の際に利用される和周波発生(SFG)分光も非線形光学で強度が必要な実験で、適応が期待される。全ての先端計測をビームライン測定に取り入れることは現実的ではないが、圧倒的に強い白色光源の利用技術の確立は進めておく必要があり、多様なサイエンスを展開できる顕微分光、3D トポグラフ測定、ナノ空間分解能を達成する近接場分光への適応を進める。

赤外分光コミュニティとの対話

2023年9月29日、分子科学研究所研究棟201号室において、SPring-8 とのはじめての合同研究会”UVSOR/SPring-8 赤外ビームライン合同ユーザーズミーティング”を開催した。UVSOR と SPring-8 をあわせると、国内のほとんどの放射光赤外ユーザーをカバーしており、放射光赤外ユーザーの声を集約した貴重な会議となった。会議は現地とオンラインのハイブリッドで開催され、15件の講演があり参加者は合計60名を超えた。会議では化学、物理分野に加えて、薬学、医学、法科学、地球生命や産業(民間企業)といった幅広い分野の講演者にご参集いただき、それぞれの分野の最前線の研究について紹介していただいた。ユーザー同士の交流を推進すると共に、最先端の研究状況や装置開について情報を交換するよい機会となった。また参加者内訳では、10社を超える民間企業からの参加があり、民間利用の観点でも放射光赤外分光への期待がうかがえる。

講演者とタイトル:

田中清尚[UVSOR] 趣旨説明とUVSOR赤外BL紹介

池本夕佳[JASRI] SPring-8赤外利用の展望

西田純[分子研] 赤外ナノ・超高速分光の現状と赤外放射光の可能性

小幡誉子[星薬科大学] 皮膚角層赤外吸収特性の解析と製薬開発への応用

瀬戸康雄[理化学研究所] 顕微FT-IRイメージングによる薬物粉末の異同識別

宇山允人[株式会社資生堂] Visualization of glyoxylic acid in human hair by using BL43IR

Aina Reich [neaspec/attocube] The neaSCOPE as a tool for near-field imaging and spectroscopy at the synchrotron

伊藤廉[株式会社ミルボン] 放射光赤外顕微鏡を用いた毛髪の実験と製品への応用

松葉豪[山形大学] マイクロビームFT-IRを用いたポリ乳酸表面における水分子の吸着の評価

児島千恵[大阪公立大学] 赤外分光法による PEG および PEG 修飾 dendrimer の水和状態の解析

川崎平康[高エネ研] 赤外波長選択的振動励起による生体関連物質の化学変換

松井広志[東北大学] フォノンが関わるプロトン移動機構

井口敏[東北大学] BL43IR における赤外磁気光学スペクトル測定:円二色性と旋光性

岡村英一[徳島大学] SPring-8 BL43IR を用いた高圧での分光実験

木村真一[大阪大学] UVSOR での先端赤外分光の試みと今後の期待

講演では、赤外磁気光学スペクトルの解析法の開発や、圧力などの外場環境下での測定など、物理、化学分野の先端分光研究の紹介があった一方、それ以外の分野、特に薬学、医学などの分野では空間分布測定や微量不純物の測定など、顕微機能を利用した研究が多く見られた。現在、UVSOR と SPring-8 では数マイクロメートルの空間分解能を利用した実験が行われているが、より高空間分解能での測定や高効率(短時間)での測定を望む声が、特に民間利用のユーザーから寄せられた。会議では nearSpec/attocube 社の製品紹介の講演と現地での企業展示があり、ナノスケールのプローブ顕微鏡装置の紹介をしていただいたが、放射光赤外分光の目指すべき方向性の一つと考えられる。また SPring-8 では高輝度化を目指して SPring-8 II へのアップグレードを計画しており、SPring-8 II では電子ビームパイプが細くなることで赤外光を取り出す大きな開口部が確保できなくなることが予想され、赤外ビームラインが消滅する可能性が高い状況である。SPring-8 からの装置の移設やユーザーのスムーズな UVSOR への誘導を含めて今後の SPring-8 と UVSOR の協力体制についても議論を開始した。

参考文献

- [1] 難波孝夫, 日本物理学会誌 **46**, 1991, 578.
- [2] H. Okamura et al., Phys. Rev. B, **107**, 045141 (2023). 他
- [3] M. C. Martin et al., Nat. Methods, **10**, 861 (2013).
- [4] H. A. Bechtel et al., Surf. Sci. Rep. **75**, 100494 (2020).
- [5] S. Iguchi et al., Jpn. Phys. Soc. Conf. Proc. **38**, 011148 (2023).
- [6] R. Miyagawa et al., Sci. Rep. **12**, 20955 (2022). 他
- [7] Latest WIRMS URL: <http://www.spring8.or.jp/ext/en/WIRMS2021/>
- [8] T. Kawasaki et al., Int. J. Mol. Sci. **24**, 3686 (2023).
- [9] F. Borondics et al., Optica **5**, 378 (2018).

12-9 ガンマ線分光

概要

電子ビームとレーザーの逆トムソン散乱(Inverse Thomson scattering: ITS)(逆コンプトン散乱やレーザーコンプトン散乱とも呼ばれる)によってエネルギー連続可変かつ準単色ガンマ線を発生する。また、偏光レーザーを用いることで、直線偏光及び円偏光ガンマ線の発生が可能である。同様の方法でエネルギーMeV 領域のガンマ線を発生しユーザー利用が可能なのは 2023 年時点で UVSOR-III、米国 Duke 大学 HgS、NewSUBARU 放射光施設、中国 SSRF のみであり、世界的にも希少な光源である。SPring-8 では、2 GeV ガンマ線の発生が行われている。

レーザーを真空ダクト内部に入射するために、電子蓄積リングの一部に光学窓を取り付け、電子ビームと衝突する。ガンマ線の減衰を最小限にするため、ガンマ線のビーム軸である 0 度ラインと真空ダクトが干渉しない構造にする事が重要である。エネルギーMeV 領域のガンマ線には実用の集光光学系が存在しないため、発生したガンマ線を大気中に取り出し、鉛コリメータを用いて空間的に切り出したガンマ線をそのまま使う事になる。そのため、ガンマ線ビームラインは単純な構造であり、真空と大気を仕切る真空窓、ガンマ線を単色化するための鉛コリメータ、放射線遮蔽ハッチで主に構成される。UVSOR-III では、BL1Uにおいてガンマ線とアンジュレータ光の利用が行われているが、UVSOR-IV では、ガンマ線専用のビームラインを構築する。

ガンマ線源性能

エネルギー範囲: 0.3~17 MeV

エネルギー広がり: 2% @ 9.1 MeV (コリメータ径 1 mm)

ビーム径: 鉛コリメータの径による。直径 1 mm 以上。

試料での強度: 1.3×10^6 photons/sec @ 9.1 MeV (コリメータ径 1 mm)

偏光: 直線偏光または円偏光

試料環境: 大気中で測定可能

検出器: ゲルマニウム半導体検出器、BaF₂ 検出器、2 次元検出器など

利用研究例

原子スケール欠陥の分析

エネルギー 1.022 MeV 以上のガンマ線を試料に照射すると、対生成によって試料内部で陽電子が発生する。陽電子が消滅するまでの時間(寿命)は陽電子密度と電子密度の重なりに依存するため、電子密度の低い材料中の欠陥に捕獲された陽電子の寿命は長くなる。一方で、陽電子が電子と消滅した時に発生する消滅ガンマ線のエネルギーは、電子の運動量によってドップラーシフトする。内殻電子の運動量分布が元素固有であるため、消滅ガンマ線のエネルギースペクトルを測定することで欠陥周囲の元素分析が可能である。

従来の放射性同位元素から発生する陽電子や加速器を用いて発生する陽電子ビームを試料に照射する方法に対して、ガンマ線を用いて試料の内部から陽電子を発生する方法はガンマ線誘起陽電子消滅寿命分光法(GiPALS)と呼ばれる。UVSOR-III では、90 度衝突の ITS によって発生する超短パルスガンマ線を用いた GiPALS の開発とユーザー利用を行っている。GiPALS は従来法に比べて、厚さ数 cm のバルク試料の測定が可能、放射性同位元素を用いた陽電子消滅分光法で問題になる線源成分が存在しない事、ガンマ線の発生がレーザーによって完全に制御可能といった利点がある。これらの特徴を活かすことで、従来法では実施困難であった環境、例えば応力負荷や水素添加時の欠陥形成をその場測定する事が可能となり実際の水素脆化の現場ではどのような種類の欠陥が形成され成長し破壊に至るのかを明らかにできる。

UVSOR-III に比べて UVSOR-IV のビームサイズが小さくなる。また、高繰り返し高出力レーザーを新たに導入する事で GiPALS の計数率が現状に比べて 10 倍以上向上する。限られたビームタイムの中で様々な条件の試料を測定できるようになる。加えて、ガンマ線のビーム径を絞って試料に照射し、試料を走査しながら測定することで欠陥の分布を測定できるようになる。

2 ビーム利用としては、外部レーザーや極端紫外光の照射によって形成される欠陥を超短パルスガンマ線でプローブする事が想定される。例えば、試料に加工用レーザーと超短パルスガンマ線を照射することで、レーザー加工の初期段階でどのような種類の欠陥が形成されるのかをその場測定することができる。

原子核物理

準単色かつ偏光可変のガンマ線を用いた原子核物理実験は電子技術総合研究所(現 産業技術総合研究所)や米国 Duke 大学などにおいて実施されてきた。報告書[1]では、ガンマ線を用いた原子核物理の基礎科学研究から産業利用についてまとめられている。MeV のエネルギー帯には、原子核共鳴蛍光散乱や光核反応といった原子核とガンマ線の相互作用が存在する。原子核共鳴蛍光散乱は、測定対象となる核種の励起状態のエネルギーに等しいガンマ線を照射すると、それとほぼ等しいエネルギーをもつガンマ線が放出される現象である。原子核は、核種によって励起エネルギーが異なるため、原子核共鳴蛍光散乱によって同位体の識別が可能となる。また、ガンマ線は透過力が高いため、隠匿された核物質の検知が可能であり核セキュリティ技術への応用が期待される。UVSOR-III においても、核セキュリティ技術に資する同位体のイメージング技術の開発が行われている[2]。

ガンマ線検出器の評価

ガンマ線の検出は、基礎科学研究のみならず産業用途においても欠くことのできない重要な技術である。その中で偏光ガンマ線の検出は、消滅ガンマ線の偏光を検出し陽電子断層法(PET)の性能を向上する量子もつれ PET や、今後観測が進むと考えられる MeV ガンマ線天文学用のガンマ線検出器にとって重要になる。エネルギー連続可変かつ準単色の偏光ガンマ線を発生できるのは ITS が唯一の方法であり、偏光ガンマ線に対する検出器の応答評価に重宝されると期待できる。UVSOR-III では、PET 用検出器を用いた直線偏光ガンマ線の偏光検出実験が行われている。

ビームライン概要

レーザーは簡単に分割できるので、高出力レーザーを 2 つに分割すれば 2 つのビームラインでガンマ線を同時に発生できる。図 12-9-1 に現状の UVSOR-IV のデザインを示す。一つは、1.5 m の短直線部を使用し、もう一つは高周波加速空洞が設置される直線部の利用可能なスペースを有効活用することで、2 つのビームラインを確保できる。短直線部では、レーザーの入射角度を可変にすることで、エネルギー可変ガンマ線を発生する。高周波加速空洞のある直線部では、利用できるスペースが限られるのでレーザーの入射角度は 90 度に固定してエネルギー固定ガンマ線を発生する。どちらのビームラインでも電子ビームとレーザーのタイミングを合わせる必要がある。片方はレーザーの同期システムの位相調整によって合わせ、もう片方には光学遅延を設ける。

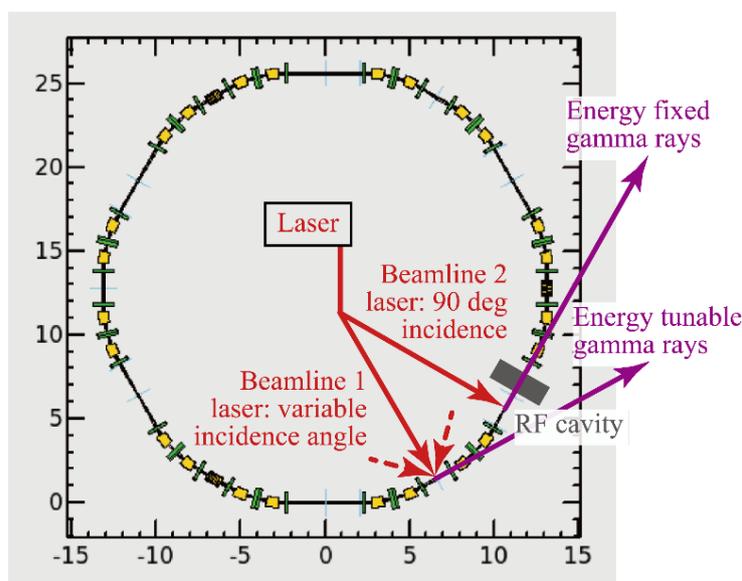


図 12-9-1: Overview of gamma-ray beamlines.

エネルギー可変ガンマ線の発生

BL1U のガンマ線ユーザーのアンケート結果では、エネルギー可変ガンマ線発生の要望が多くあった。ガンマ線のエネルギーを可変にするには、①電子ビームのエネルギーを変える、②レーザーの波長を変える、③レーザーの入射角度を変える、④コリメータの位置及び形状を変えて中心から外れた位置のガンマ線を利用する方法が挙げられる。

方法①は、放射光とガンマ線の同時利用を考えると電子ビームエネルギーを細かく変えて放射光源加速器を運転する事は非現実的である。1 GeV と 0.75 GeV の運転を日によって切り替える事はあり得る。

方法②は、今後のレーザー技術の発展次第では実現する可能性はある。波長可変レーザーを電

子ビームの正面方向から入射することで、エネルギー可変ガンマ線を発生できる。50 W 近いレーザーパワーの波長可変レーザーが将来製品化されれば、後述するように 10^8 photons/sec オーダーのガンマ線の発生が可能である。現状では、例えば Light conversion の波長可変パルスレーザー ORPHEUS は、650~950 nm の範囲で 5~9 W の出力が可能である。

153 方法③は、UVSOR-III においてその原理実証が行われ[3]、中国 SSRF において実用化されている[4]。レーザーの入射角度を変える駆動機構は、真空チャンバーの内部または外部に設ける事が想定される。SSRF では駆動機構を真空チャンバー内部に設けている。この方法ではレーザーの入射角度を連続的に変えられるが複雑な駆動機構になることが懸念される。駆動機構を真空チャンバーの外部に設ける方法は、構造は単純化できるが、広範な入射角度に対応するための真空窓の形状や配置について熟慮する必要がある。一方で、ガンマ線強度を向上するためには、焦点距離の短いレンズでレーザーを集光し電子ビームとの衝突点でビームサイズを小さくする必要がある。焦点距離が短いとレーザーの入射角度の中心値に対して無視できるほど小さくない分散値をもつ。その効果によってガンマ線のエネルギー分布が広がる点に注意が必要である。

方法④は、ガンマ線のエネルギーが散乱角によって同心円状に変化することを利用する。ピンホール型のコリメータをガンマ線の中心軸からずれた位置に移動する場合は、同心円状に分布するエネルギーの等しいガンマ線の内、一部のガンマ線のみを取り込むことになるので、必然的に試料位置でのガンマ線強度は低下する。ピンホール型のコリメータとアブソーバーを前後に並べることでガンマ線をリング状に切り出す方法も検討されている(Fig. 3 and 7 in [5])。この方法では、単色性の高いガンマ線を得る事は難しく、また、消滅ガンマ線も大量に発生するため原子核物理と陽電子消滅分光どちらの利用にとっても適さないと考えられる。

したがって、方法③の入射角度可変を第一候補として検討し、今後のレーザー技術の発展次第では方法②の波長可変レーザーを採用する方針が適当だろう。ただし、方法②を採用した場合、正面衝突で発生するガンマ線のパルス幅は数 100 ps になるため GiPALS の光源には使えない。そのため、45 度や 90 度など斜め入射による超短パルスガンマ線発生も併用すべきであろう。

RF バケットハイト

電子蓄積リングでは、偏向電磁石で電子ビームの軌道が曲げられる際に光を放射し、電子ビームのエネルギーが失われる。失ったエネルギーは、電子蓄積リングの一部に設置される高周波加速空洞によって加速されることで補われる。高周波加速空洞で安定的に加速できるエネルギー範囲が存在し、これがバケットハイトと呼ばれる。

放射光源加速器を使ってガンマ線を発生する際には、ガンマ線のエネルギーが電子蓄積リングのバケットハイトを超えないようにする必要がある。ガンマ線のエネルギーがバケットハイトを超えると電子バンチ内部の電荷量の低下を引き起こし、放射光とガンマ線の同時利用が難しくなる。NewSUBARU では、ガンマ線のエネルギーがバケットハイトを超える実験を行う場合は、放射光利用と共存できず放射光利用後の深夜にガンマ線実験が行われている。UVSOR-IV の現在の設計では、バケットハイトは 1 GeV に対して 2.3 % である。従って、電子ビームのエネルギー損失が 23 MeV 以下であれば、ガンマ線発生によってエネルギーの失われた電子ビームは高周波加速空洞によって加速され安定的

に電子蓄積リングを周回し続ける事ができる。

計算結果(レーザーの入射角度可変)

表 12-9-1 に示す UVSOR-IV の設計値とレーザーの仕様値を使ってガンマ線のエネルギーと強度の計算を行った(図 12-9-2)。レーザーは、Light Conversion の Carbide の仕様に基づいている。90 度衝突においても 10^8 photons/sec に近いガンマ線強度が得られる。

表 12-9-1: Calculated parameters of an electron beam and a laser.

Electron beam of UVSOR-IV	
Energy (MeV)	1000
Bunch current (mA)	12
Revolution frequency (MHz)	3.46
Beam size in rms (mm)	150 (hor), 10 (ver)
Divergence in rms (mrad)	29 (hor), 4.2 (ver)
Bunch length in FWHM (ps)	600 (estimated)
Energy spread in rms	0.000576

Laser	
Wavelength (nm)	1030
Pulse energy (mJ)	0.8
Repetition rate (kHz)	100
Power (W)	80
Beam size in rms (mm)	10
Pulse width in FWHM (fs)	250
Line width in FWHM	0.8%
Injection angle (degree)	18 - 162

ガンマ線の発生点から 9 m 下流に長さ 180 mm の鉛コリメータを置いた場合のガンマ線のエネルギースペクトルの計算結果を図 12-9-3 に示す。シミュレーションには EGS5 を使用した。直径 1 mm のコリメータ通過後のガンマ線強度は、 1.3×10^6 photons/sec であり、エネルギー広がり率は 2.1% (FWHM) である。レーザーの入射角度は、平均値 90 度に対して標準偏差 0.01 rad のガウス分布と仮定して計算した。標準偏差を 0 としたときのエネルギー広がり率は 1.7% である。

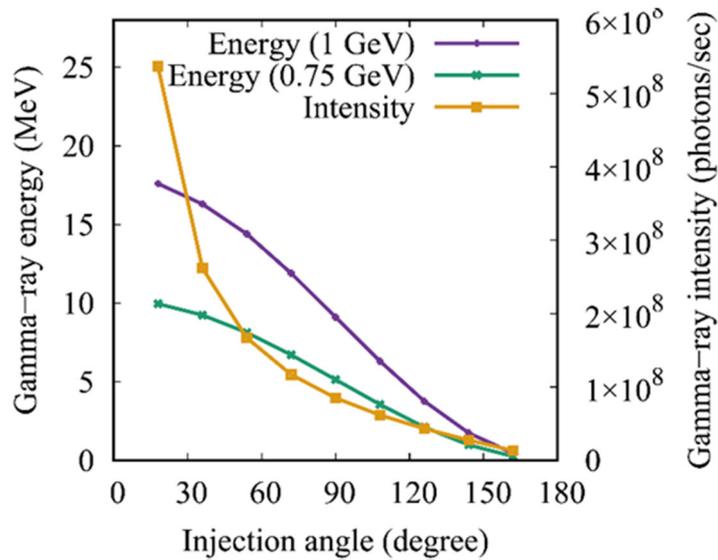


図 12-9-2: Calculated maximum gamma-ray energy and intensity (at the generation point) as a function of laser injection angles for electron beam energies of 1 GeV and 0.75 GeV.

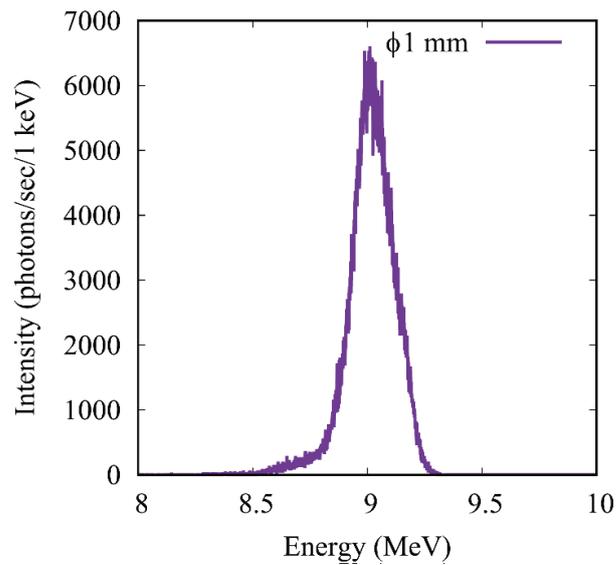


図 12-9-3: Calculated energy spectrum after a lead collimator.

計算結果(波長可変レーザー)

波長可変レーザーを用いた場合の計算結果を図 12-9-4 に示す。電子ビームのパラメータは表 12-9-1 と同じであり、レーザーのパラメータで表 12-9-1 と異なるパラメータのみを表 12-9-2 に示す。レーザーパワーは全ての波長で同一の 50 W と仮定して計算した。また、レーザーのビームサイズは 0.5 mm とし、レーザーの入射角度は正面入射としている。レーザーの波長が長くなるに従ってガンマ線強度が向上しているのは、レーザーのパルスエネルギーが波長によらず一定のためである。ガンマ線のエネルギーはレーザーの波長に反比例するため、波長が 5000 nm の場合でも電子ビーム

が 1 GeV のときガンマ線エネルギーは 3.8 MeV である。さらに低エネルギーのガンマ線が発生する場合は、さらに長波長のレーザーを利用する必要がある。

表 12-9-2: Calculated parameters of a laser.

Laser	
Wavelength (nm)	826 - 4960
Pulse energy (mJ)	0.5
Power (W)	50
Beam size in rms (mm)	500
Injection angle (degree)	0

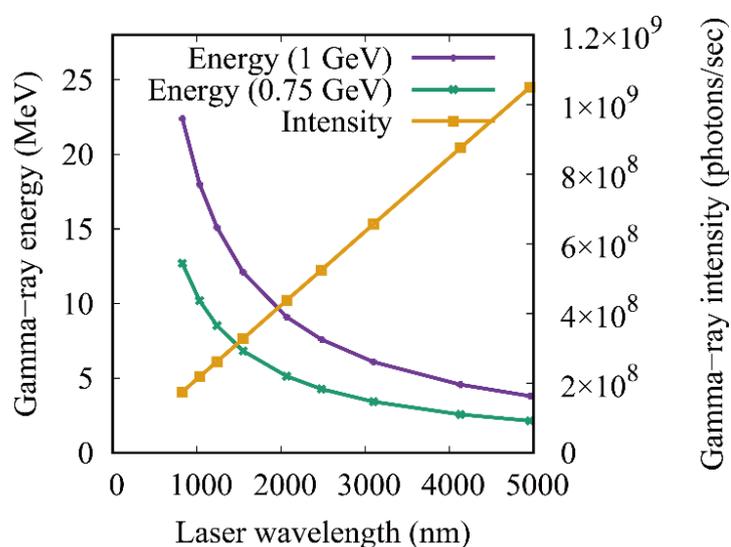


図 12-9-4: Calculated maximum gamma-ray energy and intensity (at the generation point) as a function of laser wavelength for electron beam energies of 1 GeV and 0.75 GeV.

光共振器を用いた大強度ガンマ線の発生

既存の電子蓄積リングと外部レーザーとして数 10W クラスのレーザー光源を使う場合、ガンマ線の強度は $10^8 \sim 10^9$ photons/sec のオーダーで頭打ちとなる。kW クラスのレーザーを使えばガンマ線強度は向上するが、レーザーの安全な輸送方法の構築や、真空窓の損傷の点で懸念が生じる。

世界の潮流としては、電子ビームとの衝突点に光共振器を構築し、数 10kW ものレーザー

パワーを共振器内部に蓄積して $10^{11} \sim 10^{12}$ photons/sec のオーダーのガンマ線発生を目指す研究開発が行われている [6, 7]。放射光源加速器にこれを適用しエネルギー可変ガンマ線を発生するには、光共振器の角度を連続的に変えるか、共振器内部のレーザー波長を連続的に変える必要がある。放射光源加速器の運転と光共振器の動作が問題無く併用できるのであれば、将来導入を検討すべき事項であろう。

バックグラウンド低減

電子蓄積リング内では、残留ガスとの制動放射によってガンマ線が発生する。これは ITS ガンマ線にとってはバックグラウンドとなる。制動放射と ITS ガンマ線は、どちらも電子ビームの進行方向に発生し、それらの角度広がりも同じなので、図 12-9-5(a)のように電子ビームが直線上を運動する場合両者を分離する事は難しい。図 12-9-5(b)のようにレーザーと衝突する部分のみ直線部の電子ビーム軌道からずらすことで、制動放射ガンマ線と ITS ガンマ線を分離することができる。ガンマ線の角度広がりには電子ビームが 1 GeV の場合、1 mrad であるため、最低限その角度だけ電子ビームの軌道をずらせば制動放射ガンマ線と分離できる。蓄積リングの一部にシケインを設ける方法は、文献[6]において検討されている。また、制動放射ガンマ線の発生を抑えるため、真空ダクト内部の真空度を上げる事も効果的である。

ITS ガンマ線起因の信号のみを測定する方法としては、上記のように空間的に制動放射ガンマ線と ITS ガンマ線を分離する方法も有効であるが、パルスガンマ線の場合、レーザーに同期した信号のみを測定する方法が最も効果的である。GiPALS では、レーザーに同期して出力される検出器の信号のみを数 10 ns の狭い時間窓で測定しているので、制動放射ガンマ線由来の信号の検出頻度は $1/10^4$ 以下である。

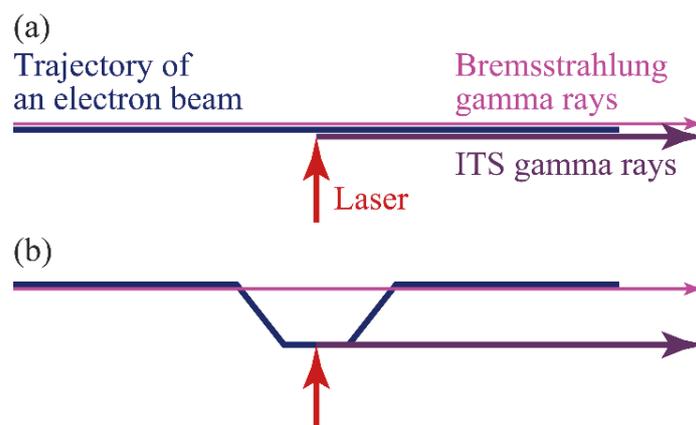


図 12-9-5: (a) Bremsstrahlung gamma rays generated on the same axis as ITS gamma rays. (b) Separation of the two by chicane.

ガンマ線の光渦発生

通常の光は横方向の平面内で位相は一様であるが、位相構造を持つ光も発生可能である。この特殊な光は光渦と呼ばれ、らせん状の波面を形成し軌道角運動量を運ぶ。UVSOR においても円偏光のアンジュレータから発生する高次高調波が、らせん波面を形成する光であることが実測されている。アンジュレータの代わりに高強度の円偏光レーザーを用いれば、非線形逆トムソン散乱によって高次高調波ガンマ線が発生し、その光はらせん波面を形成する。これは理論的に確認されている[8]が、実測はされていない。ガンマ線の位相構造を測定する点に大きな課題がある。また、高エネルギー電子加速器とテラワット級の高強度レーザーが整備されている施設は稀である。一方で、光渦レーザーを電子ビームに入射して光渦のガンマ線が発生する方法も提案されている。新しい特性をもつガンマ線渦の発生及びその測定が実現できれば、ガンマ線の新たな利用を切り開くことが期待される。

参考文献

- [1] 秋宗秀俊, 他, “次世代レーザーコンプトン散乱ガンマ線源とその利用” (2013) 京都大学エネルギー理工学研究所
- [2] K. Ali et al., Appl. Sci. **11**, 3415 (2021).
- [3] Y. Taira et al., Nucl. Instr. Meth. A **652**, 696 (2011).
- [4] H. W. Wang et al., Nucl. Sci. Tech. **33**, 87 (2022).
- [5] H. Ohgaki et al., J. Nucl. Sci. Tech. **44**, 698 (2007).
- [6] C. R. Howell et al., J. Phys. G **49**, 010502 (2022).
- [7] https://www.eli-np.ro/rd2_second.php
- [8] Y. Taira et al., Sci. Rep. **7**, 5018 (2017).

12-10 4重連アンジュレータ光源利用

| 159

放射光を用いた光物性実験においてプローブ光の偏光に依存した測定は様々な物質情報を与える。例えば X 線吸収分光における円二色性の測定は磁性体を構成する元素の軌道およびスピン磁気モーメントの定量評価を可能にし、直線偏光の X 線の入射角依存性から分子の配向を調べることができる。そのため、近年の挿入光源は APPLE(Advanced Planar Polarization Light Emitter)型など偏光制御型のアンジュレータが採用させることが多い[1,2]。直線偏光や円偏光などの制御は蓄積リング中の電子の軌道を変化させることで行われ、これらのアンジュレータでは磁石列を機械的に動作させている。例えば直線偏光の X 線を発生させる場合は電子を蛇行させ、円偏光の場合は螺旋運動をさせる。最近、新たな原理に基づいた偏光制御型アンジュレータが開発された[3-5]。これは複数のアンジュレータから発生した電磁波を重ね合わせることで偏光を制御するものである。例えば円偏光を発生させる場合は縦と横の直線偏光を組み合わせ、直線偏光の場合は左右の円偏光を用いる。このような挿入光源は分割型アンジュレータと呼ばれ、一般的には 4 台以上のアンジュレータセグメントで構成させる。このアンジュレータセグメントとして APPLE 型を採用した場合、従来の APPLE 型アンジュレータを用いた偏光実験に加えて新たな放射光利用が可能となる。

<特徴>

- 1) 円偏光発生時の光エネルギー範囲が3倍になる
- 2) 逆に円偏光を重ね合わせると低エネルギー側に直線偏光のカバー範囲が拡大する
- 3) ミリ秒での偏光切替が可能となり、従来の磁石列を機械的に移動させる方式の APPLE 型に比べて 1000 倍以上高速になる
- 4) 高速偏光切替を用いたロックイン検出など、従来の放射光実験では不可能であった高感度な光物性実験が可能となる
- 5) 偏光切替に伴う電子軌道の揺動がないため、低エミッタンス蓄積リングでの運用が容易である

分割アンジュレータについては、縦横の直線偏光アンジュレータセグメントを用いたものが SPring-8 BL07LSU で建設された[3,4]。世界最速の偏光切替を実証しただけでなく、偏光制御特性を活かした X 線磁気分光の円二色性/旋光性の同時測定による X 線誘電率の決定など新たな測定法も開発された[6-9]。特に直線偏光の角度を任意回転させた測定は、共鳴光電子分光、NEXAFS、XMLD のデータ量を著しく向上させることに成功した。このような研究達成から、APPLE-II アンジュレータを 4 重連にした分割アンジュレータとして PINEAPPLE (Phase INterferometric Ensemble of APPLE) アンジュレータが提案された[5]。そして、次世代放射光施設 NanoTerasu にて「APPLE-II ベース分割アンジュレータ」として、上記の特徴を有したビームラインの建設が進められている[10,11]。

次期 UVSOR ならではの分割アンジュレータ利用の一例として、まず光電子運動量顕微鏡を発展させた円偏光軟 X 線による XMCD と X 線励起共鳴光電子分光の融合技術の開発に取り組みたい。軟 X 線円偏光を利用した光電子運動量顕微鏡実験ステーションとしては、すでに TPS(台湾)で建設中であるが、高速偏光スイッチングを活用することで、円二色性の高感度・高速測定が可能という

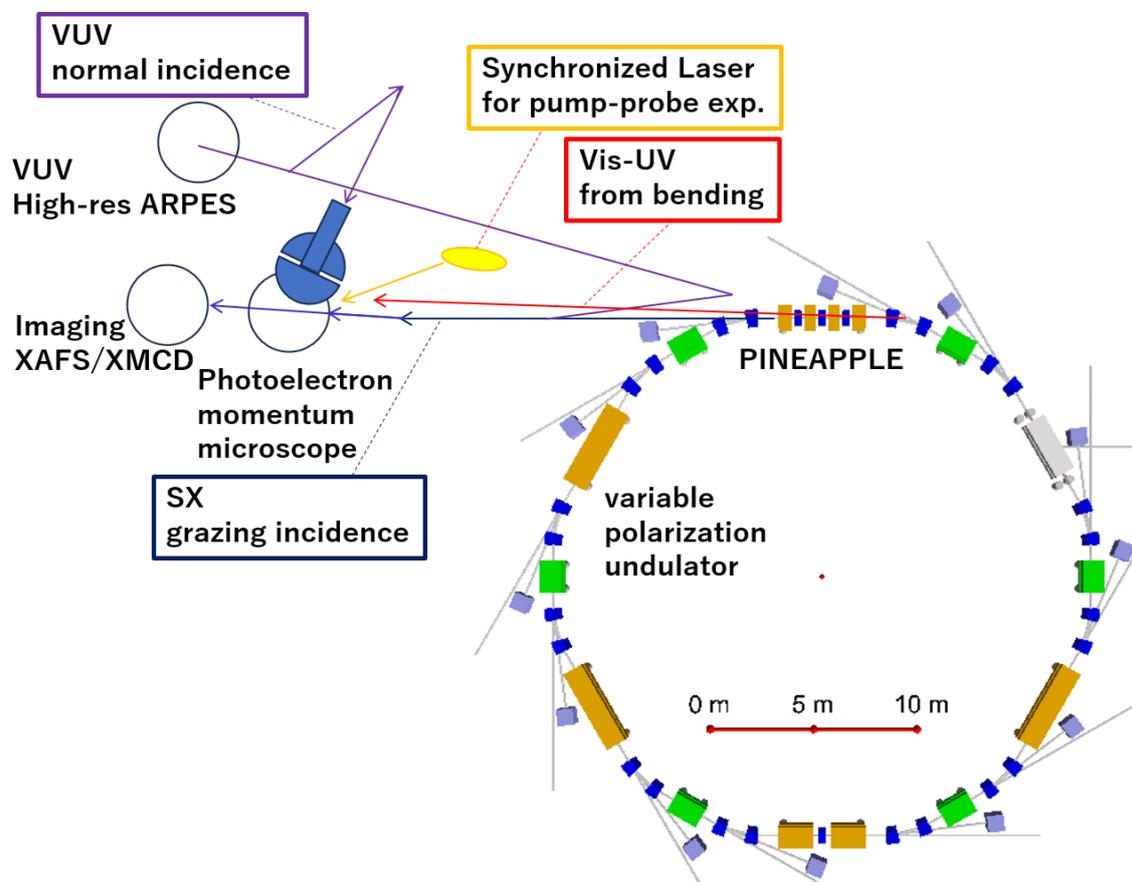
利点がある。ロックイン検出による円二色性・線二色性の PEEM/ARPES 観察により、磁性体表面だけではなくキラル誘起スピン選択効果(CISS)などによる natural circular dichroism を通じたキラルナノ構造の電子物性研究が展開できる。

また、光渦・軌道角運動量光を利用した計測技術の創発が待たれている。光渦を試料表面に集光し、 μm スケールで様々な偏光励起が同時に実現できる。光電子運動量顕微鏡の顕微機能を活用することで同一試料(温度)での偏光依存性を計測することができる。

最後にマルチビーム利用の可能性について検討する。UVSOR-III では光電子運動量顕微鏡ステーションにて SX 斜入射(BL6U)と VUV 直入射(BL7U)の同時利用が可能になった。同じ試料に対し、異なる光エネルギー帯・偏光を利用した光電子実験が展開されている。提案の配置図では PINEAPPLE からの VUV 光を直入射分光器ブランチに導入し、光電子運動量顕微鏡に直入射で供給できるようにする設計案を示した。

SR 光に同期したレーザーによるポンプ・プローブ実験も予定する。

偏光磁石由来の迷光がビームラインの途中でビームカレントモニターなどに当たることもある。これを積極的に利用する励起状態の光電子分光計測を標榜したビームライン設計も面白い。



参考文献

- [1] S. Sasaki, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A **347**, 83 (1994).
- [2] M. Calvi et al., J. Synchrotron Rad. **24**, 600 (2017).
- [3] S. Yamamoto et al., J. Synchrotron Rad. **21**, 352 (2014).
- | 161 [4] J. Miyawaki et al., AAPPS Bulletin **31**, 25 (2021).
- [5] I. Matsuda et al., e-J. Surf. Sci. Nanotechnol. **17**, 41 (2019).
- [6] Y. Kubota et al., Phys. Rev. B **96**, 214417 (2017).
- [7] M. Horio et al., J. Phys. D, in press (2023).2023 Jul 21;35(42). doi: 10.1088/1361-648X/ace600.
- [8] Y. Kudo et al., e-J. Surf. Sci. Nanotechnology, **20**, 124 (2022).
- [9] Y. Kudo et al., Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A **1018**, 165804 (2021).
- [10] Y. Ohtsubo et al., J. Phys.: Conf. Ser. **2380**, 012037 (2022).
- [11] QST ビームライン:BL13U: 軟 X 線ナノ吸収分光ビームライン (XMCD)
<https://www.qst.go.jp/site/3gev/41279.html>