

ディビジョン番号	1
ディビジョン名	物理化学

大項目	1. 分子および分子集合体の構造
中項目	1-6. 放射光科学
小項目	1-6-0. 総論

概要（200字以内）
<p>放射光科学とは光源加速器、分光器、検出器などの開発研究から多様な放射光利用研究まで含む学際的な研究分野である。研究対象として化学は最も重要なもののひとつである。物理化学的には多様な化学現象に応用するための方法論的研究、特に新たな分光学の開拓研究が重要。</p>
現状と最前線
<p>放射光とは 1960 年代に本格利用が始まった電子をほぼ円形に周回させる電子貯蔵リング型加速器(シンクロトロン)の偏向磁石で電子の軌道が曲がったときに接線方向に放出される指向性の高い光のことである。最近、国内では、偏向磁石間の直線部分に挿入した多数の小磁石列で干渉的に光増幅された挿入光源(アンジュレーターと呼ばれる)や直線加速器を使った自由電子レーザーのように加速器をベースとした高輝度な光源のことも広く放射光源と呼ぶようになった。挿入光源を中心にしたリング型高輝度光源は第三世代放射光源と呼ばれ、大型のものは日欧米にそれぞれ1施設ずつ SPRING-8、ESRF、APS があり、X線(大気中でも減衰が少なく硬X線とも呼ばれる)を得意とする。大気中で減衰が大きな約4keV以下の軟X線を得意とする中型の第三世代光源は国内にはないが、アメリカにALS、ヨーロッパにSLS、BESSY-II、MAX-II、韓国にPAL などがある。さらに低エネルギーの小型高輝度光源としては、分子科学研究所にUVSORがあり、軟X線の他、真空紫外光や赤外・遠赤外(テラヘルツ)光を得意とする。</p> <p>放射光は白色光であり、X線分光では結晶分光器で波長を走査する必要がある。放射光源の出現により局所構造解析手法であるEXAFS(広域X線吸収端近傍微細構造)法が飛躍的に発展した。隣接元素の後方散乱との干渉で吸収端から1000eV以上にわたって微小な波打ちが観測される現象である。吸収端50eVくらいまでに現れる微細構造は電子構造を反映する空準位への励起に起因しておりXANES(X線吸収端近傍構造)と呼ぶ。現在、まとめてXAFS(X線吸収微細構造)と呼ぶ。X線分光の大きな特徴は元素によってエネルギーが大きく異なる内殻準位を調べることにある。元素分析は敢えて言う必要もないほど当然であり、さらに同じ元素でも励起状態に差があれば化学状態分析やサイト選択さえも可能である。これらは内殻スペクトロスコピーによる局所状態分析として広く特徴付けられている。</p> <p>(硬)X線の利用を中心に発展してきた放射光科学であるが、レーザーの短波長化も飛躍的に延びているわけではないため、軟X線も積極的に利用されている。ただし、軟X線は波長的に大気によく吸収されるため、真空中での試料の準備に時間が掛かったり、測定時間が掛かったりするので、X線と比較すると利用層が薄いと言わざるを得ない。長期滞在型実験に適した放射光源施設の研究環境の改善も放射光物理化学、放射光分光学の発展には不可欠である。</p>

最近、(硬) X線が**光電子分光**にも使われるようになった。光電子の検出には真空が必要であり、X線励起では、光電子を放出する確率も低く、しかも高速な光電子を検出する必要がある。しかし、X線の大きな**侵入深さ**のため、試料の表面処理が不必要となり、固体内部の**バルクや界面に敏感な方法**となる。一方、軟X線励起による通常の光電子分光は、固体の**表面敏感な方法**として清浄表面上の吸着分子などの電子構造や配向構造の研究に特徴を持つ。

軟X線が真空中でなければ扱えないということは、物質との相互作用が大きく電子構造研究に重要な光源であることを意味しているが、いわゆる**透過法による吸収分光**が難しいことにもなる。ところが、X線の吸収確率は原子の内殻電子が励起される確率に等しいために、内殻励起状態の**脱励起(失活、崩壊)**確率に比例する現象からも吸収確率を知ることができる。細かいことを言えば、励起状態によって脱励起過程は異なってくるが、実験的には吸収が大きいかどうかの情報を得るだけで十分な場合が多い。**オージェ過程**などで固体から放出される電子を集める**電子収量スペクトル**が内殻吸収スペクトルの代用としてよく用いられる。

軟X線では光電子放出の確率が大きいため、光電子分光が有利である。確率が小さい**蛍光X線(軟X線発光)**を観測するには光強度を増やすか、検出効率を上げるか、のどちらかである。電子ではなく発光を測定するメリットは必ずしも真空を必要としないところにある。測定する光の吸収がない媒体(窓材、雰囲気ガス)を選ぶことで、化学にとって重要な軽元素をターゲットにした**軟X線によるその場観測**が可能となる。ただし、その場観測それ自身は真空をそもそも必要としない(硬) X線領域の方が有利である。以前から特性X線(蛍光X線)による元素分析が盛んに行われてきたが、最近、高輝度な放射光利用により、状態分析が可能となり、微弱な**X線非弾性散乱(IXS)**の実験も共鳴条件(RIXS)に加えて非共鳴条件でも可能となった。

大型光源による波長域の拡大や高輝度光源を活かした分光器開発によるエネルギー高分解能化が満足できるレベルまで来ている現状では、今後は**時間と空間の分解能の向上**が重要である。10fs クラスで実用レベルの光パルスを得るには**直線加速器**をベースにした**X線自由電子レーザー(XFEL)**や**エネルギー回収型ライナック(ERL)**を待たねばならない。一方、集光特性については、空間コヒーレンスのあるアンジュレーター光源でフレネルゾーンプレートを使えば100nmを切るレベルまで絞り込むことが可能である。光電子や二次電子の検出器側に**電子顕微鏡(PEEM)**や**STM**を組み合わせることで、10nmレベルの空間分解能での**元素・状態選択的なイメージング**も実現しつつある。

偏光特性や干渉性も重要である。これまでは装置的に試料の方を回転できるようにしなければならなかった。しかし、偏光面が回転できるアンジュレーターや**円偏光アンジュレーター**の開発、**偏光子・移相子**の開発により、試料に対する制約も緩和される。最近ではこれらを組み合わせて**X線磁気円二色性(XMCD)**等による**ナノスケールの磁性研究**までも実現しつつある。

将来予測と方向性

5年先にX線自由電子レーザー(XFEL)、10年先にエネルギー回収型ライナック(ERL)

キーワード

リング型放射光源、直線型放射光源、硬X線、軟X線、元素分析、状態分析、局所電子構造解析

(執筆者： 小杉 信博)