

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
中項目	1-6. 放射光科学
小項目	1-6-4. 軟X線発光分光

概要（200字以内）

原子間の結合を担う価電子は、物質の特性を決定づける重要な因子である。軟X線を試料に照射し、発光軟X線を分光する軟X線発光分光では、入射軟X線のエネルギーを選ぶことで、特定の環境の元素を選択して、価電子を調べることができる。更に、液体中や、電場・磁場中などの環境下でも適用できる。物質の特性が発現しているその場で、機能を担う価電子の状態を観測できる新しい手法として注目されている。

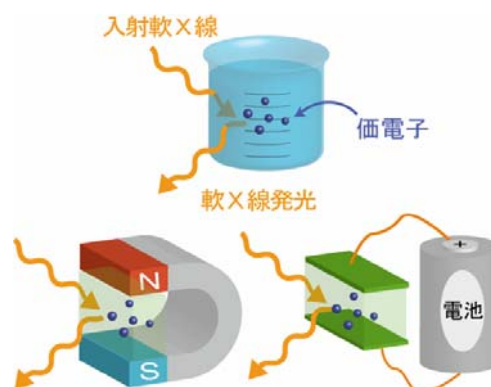


図 軟X線発光分光は溶液や磁場・電場中の価電子を探る新しい手法である

現状と最前線

高エネルギー電子線や軟X線を物質に照射すると、内殻電子を励起あるいはイオン化させ内殻ホールを生じさせることができる。内殻ホールを持つ物質はきわめて不安定であるので、フェムト秒スケールの短時間にオージェ電子放出または軟X線放出といった脱励起過程が起こる。このうち放出される軟X線を分光するのが軟X線発光分光である。原子と原子を結合させている価電子は、物質の特性を決める重要な因子である。価電子が内殻ホールを埋める際の軟X線発光を調べることにより、価電子について束縛エネルギー分布（状態密度）に関する知見を得ることができる。

近年、高強度でかつ波長可変の放射光が利用できるようになった。この場合、（1）励起する軟X線のエネルギーを変えることにより、軟X線放出過程を選択できること、（2）物質のマイクロメートル程度の深い領域について調べることができること、（3）電場や磁場中での測定が可能であること、等の利点が得られる。価電子の状態密度を調べる方法として、光電子分光法が広く用いられているが、軟X線発光分光は、光電子分光法が苦手とする対象に適用可能であることから、これからの発展に期待がもたれている。

（1）高輝度放射光施設では、高強度の単色軟X線を利用することができる。そこで物質に照射する軟X線のエネルギーを変えて、特定の内殻吸収がおこるエネルギーに軟X線のエネルギーを合致させると、その内殻吸収がおこる特定の化学環境・配向にある元素を選択して内殻ホ

ールを生じさせることができる。このような特徴を利用すると、金属表面に吸着した分子を選択して、分子の価電子状態密度が金属との結合によってどのような変化を受けたかを観測し、結合の詳細についての知見が得られている。この場合、光電子分光では金属側の情報に埋もれてしまい吸着分子の情報を抜き出すことが困難である。従って、軟X線発光分光によって初めて得られる情報であるといえる。このような、特定の化学種の価電子状態密度を調べる手法は、機能性セラミック材料や半導体の機能を調べる手法として様々な系に応用されている。(2) 軟X線は、空気によって吸収されるX線であるために軟X線と名付けられている。従って、実験は真空中で行われる。液体を測定する場合、真空と液体試料を隔てる窓材料が必要となるが、軟X線の物質に対する透過力もマイクロメートル程度と小さいため、適切な窓材料がなかった。最近になって良質の窒化ケイ素薄膜を窓材料として利用することにより、1気圧の液体試料を測定できるようになった。この技術を利用して、水やアルコールと水の混合系について、水素結合の詳細や局所構造が議論できることが報告された。この結果が、従来の溶液科学のコンセンサスと異なるため注目されている。(3) 電場、磁場中の試料への応用はまだ始まったばかりでこれからの発展が期待されている状況である。

共鳴条件の実際の実験では、蛍光軟X線とラマン散乱が重なって観測される。これは、励起電子の移動や電子と分子振動の相互作用時間が、内殻励起状態の寿命と時間と同程度であるためである。このため、内殻励起状態での物理過程を解明する手段として注目されており、簡単な気体分子について研究が進んできている。これらの基礎的な研究は上記の分析手段としての軟X線発光分光法の発展にも不可欠なもので、今後の進歩が期待されている。

また、軟X線発光実験は信号強度が弱いいため、放射光実験の中でも困難な実験に分類されている。この現状を解決するために、これまで主に入射軟X線の高輝度化が行われてきたが、現在では試料の損傷が問題となるレベルに達している。そこで、軟X線発光分光器の高効率化が期待されており、世界的に開発研究がおこなわれている。

#### 将来予測と方向性

- ・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題

軟X線発光分光器の大幅な高効率化により適用範囲を拡大する。例えば、現状では励起軟X線によって分解してしまい測定が極めて困難な有機分子の測定を可能にする。さらに、電場印加下での電極反応や動作中のデバイスの電子構造のその場観測、磁場中の磁性体のスピン電子構造観測などの研究ツールとして発展する。また、高効率化によって10-100 nmの空間分解能をもつ顕微軟X線発光分光を実現する。

- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

自由電子レーザーによる高強度なコヒーレントパルス光源を用い、誘導放出などの非線形光学効果を利用した新しいポンプ・プローブ法により、実時間で電子構造の超高速変化を観測する。

#### キーワード

軟X線、価電子、電子構造、部分状態密度、内殻電子

(執筆者： 初井 宇記 )