

次世代放射光施設利用研究検討委員会 WG 報告書

ビームライン名

超高エネルギー分解能共鳴非弾性軟 X 線散乱

WG 構成メンバー

宮脇 淳、原田 慈久（東京大学物性研究所）

藤井 健太郎、石井 賢司（量子科学技術研究開発機構）

雨宮 健太（高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所）

遠山 貴巳（東京理科大学）

山崎 裕一（物質・材料研究機構）

小林 正起（東京大学）

朝倉 大輔（産業技術総合研究所）

以上 9 名

概要

共鳴非弾性 X 線散乱(RIXS)は、X 線照射/X 線検出の分光手法で、物質や状態を選ばず、バルク敏感に、元素・化学状態・サイト選択性を持って、**電子状態**や電荷・軌道・スピン・格子などの**素励起の分散を直接観測できる手法**である。量子物質では、電荷・軌道・スピン・格子の励起は、複雑な相互作用の下、これらの自由度が準粒子として振る舞った結果であるので、その分散関係を得ることはこれらの相互作用、すなわち物性の起源を明らかにする上で非常に重要である。**RIXS はこれら全ての自由度に由来する励起を観測できるので、量子物質の複雑な物理を理解するための最適な手法**と言える。また、分子系では、詳細な分子軌道を選択的に観測できることは言うに及ばず、**選択的な振動や回転の多重励起の観測から化学反応を支配するポテンシャルエネルギー面を描くことが可能**である。このような特長は、より一般的に、表面、界面、触媒、電極材料などにも、これらが温度、圧力、電場、磁場などの外部刺激によって特異な物理現象を示す環境下で適用可能であり、RIXS はあらゆる分野において、重要な役割を果たすと考えられる。これを実現させるためには運動量分解と超高エネルギー分解能は必須の要素であり、既存技術の限界と言える $E/\Delta E > 100,000$ 、つまり **1000 eV 以下で全エネルギー分解能 10 meV 以下を目標**とする超高エネルギー分解能共鳴非弾性軟 X 線散乱ビームラインを開発し、最先端の学術・産業研究を追求する。

1. ターゲットとする研究開発

共鳴非弾性軟 X 線散乱(SX-RIXS)とは、「軟 X 線」を「共鳴」条件で物質に照射した際の「非弾性散乱」現象を利用した観測手法のことである。非弾性散乱とは、粒子を物質に衝突させた時、散乱過程において粒子と物質間でエネルギーの授受が起こり、散乱前後で粒子のエネルギーが異なる散乱のことで、そのエネルギー変化を観測することによって（図 1）、**物質中の低エネルギー励起を最も直接的に観測できる手法**である。ラマン散乱や中性子の非弾性散乱などが、物性の根源的な解明のために古くから幅広い分野で利用されてきたのは広く知られるところである。数ある量子ビームの中でも軟 X 線領域の光子を利用するのは、軽元素の *K* 端や 3*d* 遷移金属の *L* 端、ランタノイドの *M* 端などの、物質の機能と密接に関わる価電子への吸収端がこのエネルギー領域に数多くあり（図 2）、エネルギーをある電子状態に共鳴させることによって（吸収が起こり内殻正孔の生成が伴う）、元素選択性だけでなく高い化学状態・サイト選択性という特長を持つからである。

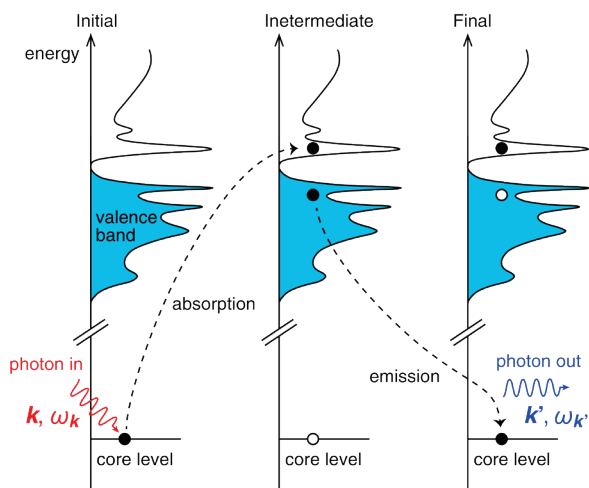


図 1 RIXS 過程の模式図。

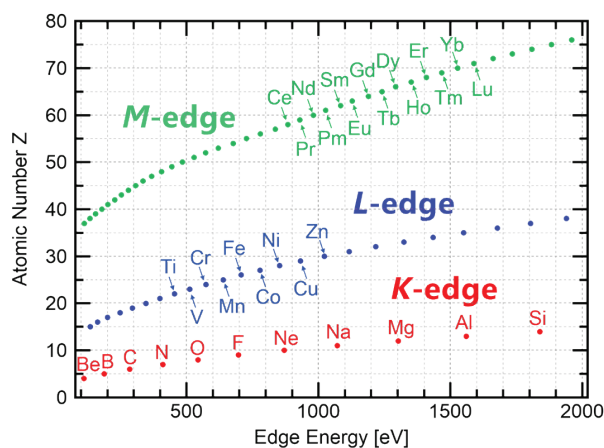


図 2 軟 X 線領域の吸収端。

RIXS で観測できる励起は、電子状態そのものを反映する結晶場や軌道内遷移 (*dd* 励起や *ff* 励起など)、電荷遷移励起などの幅広いエネルギー範囲の素励起だけでなく、固体中の磁気励起 (マグノン) やフォノン、分子系の振動励起などにも及ぶ。また、散乱過程ではエネルギーの授受だけでなく、運動量の授受も起こるため、散乱角 (検出角) を変えることによって、固体中の集団励起の分散測定や分子中の励起の対称性を決定することも可能である。さらに、X 線を照射し、X 線を検出するため、試料への侵入長が深くバルク敏感であり、電場や磁場などの外場による影響を受けることなく電子状態の観測が可能であり、物質の状態 (固体や液体、気体) や電気伝導性 (金属や半導体、絶縁体) などを選ぶことなく測定できることから、広く利用されてきた。このように、**SX-RIXS は物性研究、物質科学において最強の分光手法の一つ**と言っても過言ではない[1,2]。

以下では、フラッグシップの設定、長期的な目標、短期的な成果、難易度等について記載し、RIXS の適用範囲の広範さを鑑みて、1) 固体、2) 原子・分子、3) 電気・触媒化学、4) スピントロニクスデバイスの分野に分けて詳細を述べる。

本ビームラインでのフラッグシップ研究には、最大の特長である超高エネルギー分解能

を活かす研究を設定する。超高エネルギー分解能になって初めて観測が可能になる対象は、量子物質の低エネルギー励起全般や、原子・分子系の振動構造、軌道の微細な分裂がある。一般的には、固体のスピンや格子由来の素励起（マグノンやフォノン）の観測や、水溶液や気体の分子振動の観測などが研究課題となるが、重要性やトレンドを考えて以下をフラッグシップとする。量子物質を対象とした研究では、銅酸化物超伝導体の擬ギャップ・超伝導ギャップ・電子格子相互作用の解析、多軌道電子系・磁性体のスピン励起解析による物性解明、磁性と格子が結合したエレクトロマグノンの観測や励起子絶縁体といった特殊な電子状態の解明を目指す。原子・分子系では、気相・液相における振動構造・電子状態解析による機能解明を目指す。また、新たな手法である共鳴非弾性 X 線回折の開発も行う。優先順位は、装置の提供順によって決まるものであるが、最初に固体試料系、その後、セルなどの測定環境の開発が必要となる原子・分子、触媒、電気化学系、デバイスの研究を行う。短期的には、超高エネルギー分解能が観測に直結し、かつ試料環境として技術が確立している固体試料で成果を出す計画である。その他については、固体試料の測定に並行して試料環境の開発を行い順次研究を行う。ただし、超高エネルギー分解能の原子・分子系の RIXS は先例のないものであり、国内での開発の先例から技術・知見の蓄積もあることから、できるだけ早く開発して、世界初の成果として発表を急ぐ。難易度は、特長となる超高エネルギー分解能の開発にかかる部分が超高難度になり、最終目標である分解能を達成するにはファーストビームから数年が必要になると見込んでいる。しかし、ある一定のエネルギー分解能は運転開始時から達成できる見込みで、これによって上述の短期的な成果を上げる。また、試料環境の開発については、国内での研究が多数あり、難易度的に大きな問題となるものではなく、予算、開発リソースに依存するものである。

1) 固体

量子物質の物性がわずかな外場（温度など）で変化するということは、低エネルギーの励起状態が物性を支配しており、それが様々な機能へと繋がっていることを意味する。量子物質では、電荷・軌道・スピン・格子の自由度の相互作用が多様な相図を描き、思いもよらない物性を示す新たな相を生み出している（図 3 左）。マクロな物性の発現機構を明らかにし、究極には自由度を制御して新たな物性を創造するためには、自由度の相互作用の結果生じた素励起の完全な情報を取得し、直接理解することが必須である。

強相関電子系は、ここ数十年、量子物質の中で最も精力的に研究が行われてきたが、銅酸化物や鉄ニクタイトが示す高温超伝導のメカニズムは未だ完全に解明されてはいない。量子物質の理解にブレークスルーをもたらす、新たな理論や実験手法が求められている。自由度が生み出す準粒子の研究は今日非常に進んできたが、その集団励起を直接観測し、研究を行う効果的な手法にはいまだ事欠いている。RIXS は電荷・軌道・スピン・格子全ての自由度に敏感であるので、量子物質の複雑な物理を理解するための最適な手法と言えるであろう。ただし、量子物質の基底状態は競合する相互作用の非常に微妙なバランスの上に成り立っているため、関連する素励起は、典型的には高く数百 meV 程度で、多くの素励起は 100 meV 以下の非常に低いエネルギー範囲に現れる（図 3 右）。このため、従来の RIXS のエネルギー分解能では不十分であり、画期的な超高エネルギー分解能の RIXS が待

ち望まれている。

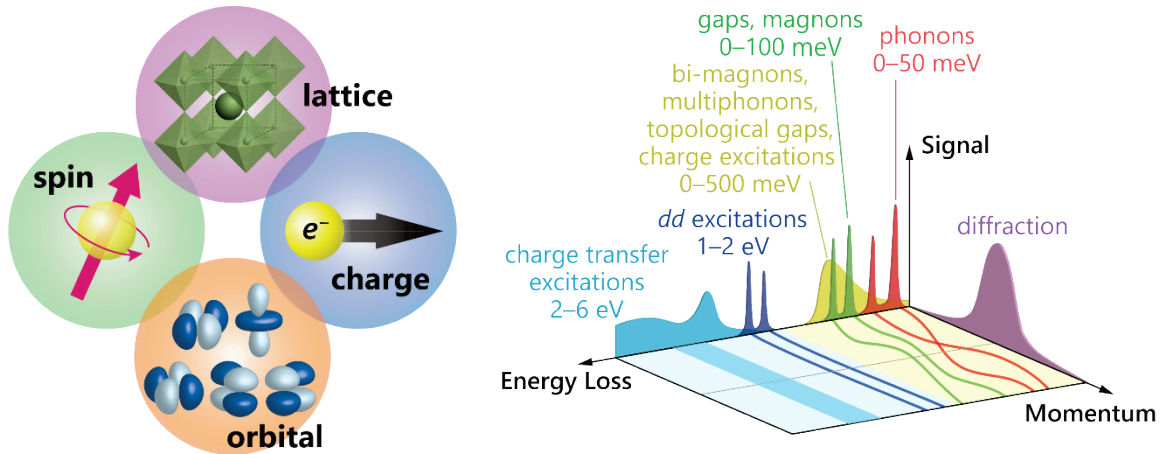


図3 (左) 量子物質の多彩な物性を生み出す電荷・軌道・スピン・格子の相関。
(右) RIXS で観測される素励起。

数ある量子物質の中で、高温超伝導体はおそらくもっとも代表的な研究対象であろう。また、広く研究されているという意味で、新たな理論や実験手法を磨いていくための良い対象でもある。これまで、角度分解光電子分光(ARPES)や非弾性中性子散乱(INS)のような運動量分解できる分光法によって、高温超伝導物質の一粒子スペクトル関数と磁気励起に関する多くの情報が明らかにされてきた。しかし、電荷や軌道の励起に関する情報は、INSでは観測できないため欠けていた。そこに、エネルギー分解能の向上によって、**RIXS が、電荷・軌道・スピン・格子の自由度に関連する素励起を観測する強力な手法として登場した**。CuL 端のエネルギー分解能が 100 meV 程度になって、銅酸化物超伝導体における磁気励起の観測が可能となり[3]、理論的な解釈の発展の後押しもあり[4]、RIXS は他の手法と相補的に強相関電子系の磁気励起を研究するための成熟した手法として認められたと言える程になった。特に、INS との相補性という意味で、分解能では、10 meV を優に切る INS に全く敵わないが、INS が不得意な高エネルギー領域のスピン励起、INS では観測できない電荷励起を、ダイナミクスを議論する上で重要となる 100 meV 程度の分解能で観測できるようになったことに、大きな意味があった。

最近では、エネルギー分解能が 50 meV を切るに至って、フォノンの分散 (図 4)、超伝導ギャップ (図 5) の観測なども可能となってきている。**銅酸化物超伝導体での残された課題として、超伝導ギャップ、擬ギャップの運動量依存性の観測が挙げられる**。銅酸化物など、電子格子相互作用を起源とする BCS 理論では説明できないとされる超伝導体では、しばしば超伝導ギャップが運動量空間で異方的になる。ギャップの運動量依存性から超伝導の対称性を知ることは、クーパー対形成の引力となる相互作用を考える上で不可欠である。上述のギャップの観測は $\Delta \approx 60$ meV, 30 meV の $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ と $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ に対するものであったが、多くの超伝導ギャップのエネルギースケールは 10 meV 程度かそれ以下であり、このようなギャップを観測するには、10 meV を切るような超高エネルギー分解能が必要となる。**RIXS でギャップ励起の運動量依存性が観測できれば、RIXS 過程とコヒーレンス因子を理論研究と連携して解析することによって[5,6]、高温超伝導の起源に迫ること**

が可能となるので、最初の実験の候補の一つである。

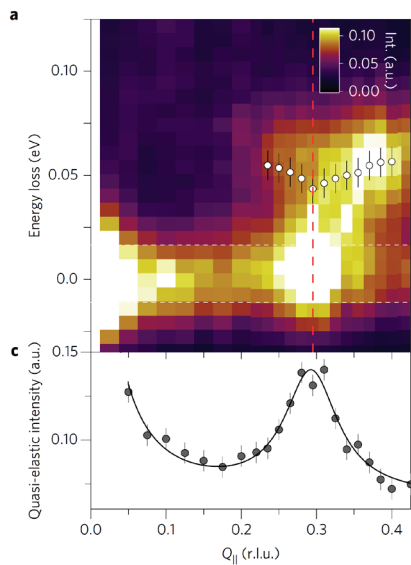


図4 Bi₂Sr₂CaCu₂O₈の電荷密度波とフォノン[7]。

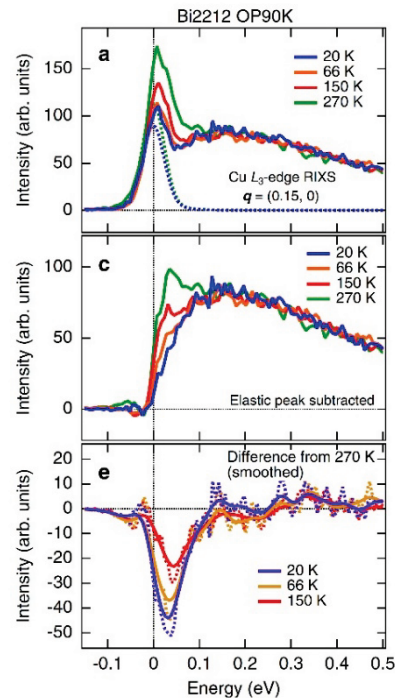


図5 Bi₂Sr₂CaCu₂O₈の超伝導ギャップのRIXSによる観測[8]。

格子の自由度の観点では、RIXSはフォノンそのものを観測することも可能であるが、**電子と格子の結合に関する情報の取得に期待**が持たれる。実際、 $\Delta E \approx 40$ meVの高エネルギー分解能 RIXS を使った研究で、電荷励起とフォノンが結合することによってフォノンの分散が強調されるという現象が初めて観測された(図4)。高エネルギー分解能化すれば、電子格子結合による新しい現象を捉えられると期待している。また、RIXSで観測されるフォノンの強度の励起エネルギー依存性を詳細に解析することによって、**電子格子結合定数の決定が可能**であることが示され[9,10]、結合定数の q 依存性という、INS、非共鳴非弾性X線散乱(IXS)、ラマン分光、ARPESに相補的な情報が得られることがわかった。電子格子相互作用はBCS型超伝導、電荷密度波などの相転移やポーラロン形成による有効質量の増大など、物質中の電子輸送に強く関わっており、高分解能化によって観測可能となるフォノンの強度から定量的に電子格子結合定数を決定する方法が明らかとなったことで、**RIXSは電子状態や磁気情報だけでなく、電子格子相互作用を研究する上でも今後の重要な計測手法となる。**

スピンの自由度については、直接的にはスピン励起の観測が挙げられる。スピン励起は銅酸化物超伝導体で観測され、高エネルギー分解能 RIXS のブレークスルーをもたらしたが、多軌道系においては、電荷・軌道・スピン励起の混成が起こる上、一般にスピン励起の強度は軌道励起よりも弱いため、観測は困難になる。このように様々な励起が複雑に絡み合って観測される複雑なスペクトルにおいて、励起を同定するには散乱X線に対する偏光解析が有効であり、本ビームラインの特長である高エネルギー分解能と散乱X線の偏光解析の両方が活用されるフラッグシップ研究となる。まだそのスピン励起の実態が明らか

となっていない対象としては、鉄系超伝導体で議論されている軌道・スピンのネマティック揺らぎやスピン・ネマティックなどの液晶状態を示す量子液晶物質のほか、スピン液体状態を示すと考えられているフラストレーションを持つ量子磁性体が挙げられる。現在、このような状態が実現する可能性があるとして知られているのは一握りであるが、特にフラストレート量子磁性体での最大の関心はスピン液体状態の種類を特定するために特異なスピン励起のスペクトルを完全に解明することにある。超高分解能SX-RIXSと偏光解析は、この情報を得るための非常に強力な手法であり、現在手に入る微小結晶にも適用できることはさらなる強みと言えるであろう。

また、スピン励起の準粒子にあたるマグノンでは、それを情報媒体としたスピントロニクスデバイス応用に使おうというマグノニクスがある。マグノニクスは、電子やスピンを利用するエレクトロニクス、スピントロニクスと比べて、ジュール熱の発生がないことや、平均自由行程が長く長距離の伝達に有利なこと、波動性を利用した情報処理の可能性などから、近年、基礎・応用の両面から活発に研究が行われている[11,12]。この分野では、高効率、高速に動作させるためにマグノンを制御することに努力が払われているが、マグノンの振る舞いを知り、デバイス開発を進展させるためには、**マグノンの分散関係を観測し、磁気相互作用や磁気異方性などの相互作用を微視的に解明することが必須**である。しかも、高速動作のための10~数10 meV程度のテラヘルツ領域のマグノンの分散が重要であり、これに超高分解能 RIXS を適用する。特に、デバイス動作時のオペランド分光には RIXS は非常に適しており、その観点でも非常に有力な研究課題となり得る。さらに、**マルチフェロイクス物質で観測されているマグノンとフォノンが結合したエレクトロマグノンや、励起子絶縁体や磁気八極子といった高次の電子状態を反映した新しい素励起の観測への展望も期待される。**

高エネルギー分解能化による従来研究の発展について疑うところはないが、新たに開発を目指す「**共鳴非弾性 X 線回折**」について説明する。RIXS で素励起の分散が測定可能であるということは、非弾性散乱のエネルギー保存則 $h\nu_{in} = h\nu_{out} + E_h - E_e$ に加えて、 $\mathbf{q}_{in} = \mathbf{q}_{out} + \mathbf{k}_h - \mathbf{k}_e + \mathbf{G}$ というより一般的なブラッグ様の法則が成立しているとして表式される。ここで、 $h\nu_{in}(\mathbf{q}_{in})$ 、 $h\nu_{out}(\mathbf{q}_{out})$ は入射 X 線と散乱 X 線のエネルギー（運動量）、 $E_h(\mathbf{k}_h)$ 、 $E_e(\mathbf{k}_e)$ は終状態で生成された価電子帯の正孔と伝導帯の電子のエネルギー（運動量）、 \mathbf{G} は結晶の逆格子ベクトルである。通常の場合には弾性散乱の場合で ($E_h = E_e$ 、 $\mathbf{k}_h = \mathbf{k}_e$)、 $\mathbf{q}_{in} = \mathbf{q}_{out} + \mathbf{G}$ となり、固体で見られる一般的なブラッグの法則になる。

ここで、**共鳴非弾性散乱と回折が同時に起こる時**、すなわち $\mathbf{q}_{in} = \mathbf{q}_{out_inelastic} + \mathbf{k}_h - \mathbf{k}_e + \mathbf{G}$ と $\mathbf{q}_{in} = \mathbf{q}_{out_elastic} + \mathbf{G}$ を満たし、 $\mathbf{q}_{out_inelastic} + \mathbf{k}_h - \mathbf{k}_e = \mathbf{q}_{out_elastic}$ の時（図6）、**共鳴非弾性散乱の強度が回折のアシストによって増大する**ことが予想される。例えば、ナノ粒子の場合では、素励起自身の運動量分散は小さく、軟 X 線領域の回折は、硬 X 線の小角散乱と同様の（ただし、軟 X 線では波長が長くなるため広角領域にピークが現れる）構造情報を反映するプロファイルを示すので、回折によって特定のサイズのナノ粒子からの非弾性散乱強度を増強させることが可能となる。このように、「電子状態」を測定する RIXS と「構造（結晶構造や電荷・磁気秩序など）」を測定する回折の組み合わせであることから**共鳴非弾性 X 線回折 (resonant inelastic X-ray diffraction: RIXD)**と名付けた本手法は、**従来にない全く新しいプロ**

セスであり、RIXS の新たな方向性を示すものである。図7に RIXD によるサイズ弁別電子状態解析のイメージを示す。RIXD は、特定の q を選び、回折によって構造を選別した上で RIXS を測定することで、特定のサイズや構造の非弾性散乱=電子状態を増強して観測できる新たな手法であり、高エネルギー分解能と RIXS 分光器の回転機能による運動量分解を最大限活用して初めて実現するものである。将来オペランド分光と組み合わせれば、特定のナノ構造を持った物質やナノスケールの部位を特定しつつ、その電子状態や反応性を明らかにする新手法として活用されることが期待される。

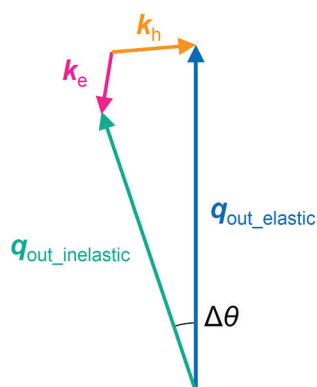


図6 運動量保存則の模式図。

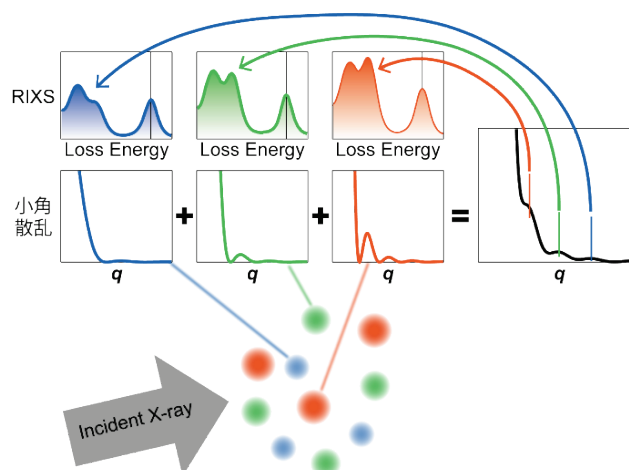


図7 RIXD によるサイズ選別電子状態観測のイメージ。

2) 原子・分子

RIXS の高エネルギー分解能化によって、気体だけでなく溶液環境にある分子中の個々の官能基の振動スペクトルを観測する事ができるようになってきている。酸素ガスやアセトン、水で実証されているように[13,14]、共鳴励起を用いた選択的な振動構造の観測は光学吸収では不可能なもので、これによって確実な化学状態の同定が可能であることが示されてきた。

RIXS から得られた比較的単純な分子系の振動スペクトルの理解が進むにつれ、より複雑な分子材料や溶液への展開が進められつつある。アセトン溶液で示されたように、RIXS では電子線励起でよく見られる多重励起やイオン化によって引き起こされるブロードニングがないため、RIXS で得られる振動スペクトルは基底状態での振動準位を自然幅で直接観測している。振動準位間のエネルギー差は基底状態のポテンシャルエネルギー曲面によって決まるため、逆算することによって正確に基底状態のポテンシャルエネルギー曲面が得られる(図8)。すなわち、RIXS は振動部位を選択し、そのローカルな基底状態のポテンシャルエネルギー曲面を詳細に描くことが可能である。化学反応の選択性や反応速度は、反応生成物や遊離基、中間体のポテンシャルエネルギー曲面上での反応経路によって決定される。また、化学反応における活性サイトは、通常、反応の相手である気相や溶液中の分子と作用する特定の官能基上に存在する。したがって、活性サイトのポテンシャルエネルギー曲面を選択的に得ることのできる RIXS は、化学反応の選択性や速度を直接議論できる

唯一無二の手法であり、高エネルギー分解能は分子中の振動だけでなくより低エネルギーの回転や束縛回転振動の観測、そのポテンシャルエネルギー曲面の議論を切り拓く重要な道筋である。

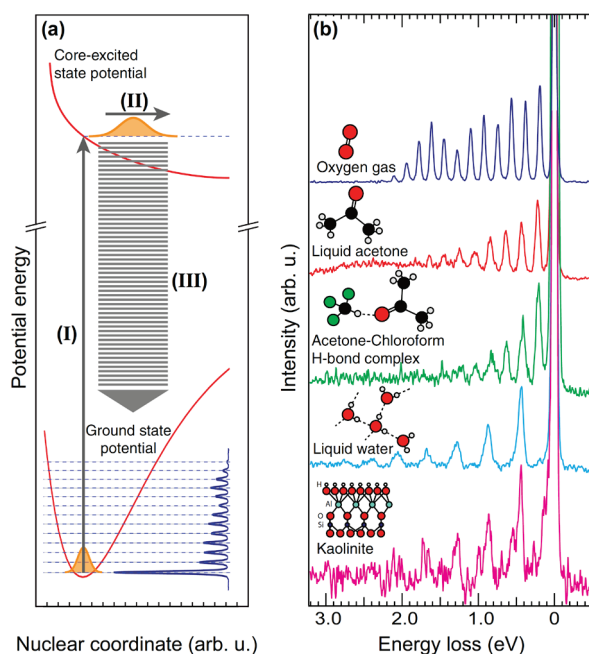


図 8 RIXS の振動スペクトルとそれから得られる基底状態のポテンシャルエネルギー曲面[14]。

これまで溶液や気体の分子系で得られてきた知見を元に、液体・濡れた系や高い蒸気圧を持つような系へ RIXS を適用すれば、手付かずの新たな知見が得られるに違いないが、未開拓なままである。また、液体や分子材料自身は当然としても、太陽電池や燃料電池、蓄電池技術の開発や界面での腐食のより深い理解などに関係する**触媒や電気化学プロセスの in-situ/オペランド分光**などは、固液や固気界面での溶液、気体の化学であり、将来性は非常に高い。さらに、溶液の RIXS では、**調剤や生物化学における溶液中での重要な反応プロセスへのアクセスが約束**されているが、タンパク質のような巨大分子になるほどエネルギーレベルの微細化が起こり、より高いエネルギー分解能が要求される。また、RIXS は高分子中に数個程度しか含まれない金属中心を選択的に観測できることから、金属原子やフッ素、塩素といった生体分子内のマイナー元素周辺のポテンシャルエネルギー曲面を詳しく調べることが現実的となる。これらの知見は、**効率の良い創薬の設計に資するだけでなく、光合成のような極めてエネルギー変換効率の高い光学デバイスの開発に役立つ知見となる**。本ビームラインの高エネルギー分解能 RIXS を持ってしてその電子状態と作用機序の関係が初めて明らかにされるであろう。ただし、生物系の試料は、基本的には濃度が希薄で、金属の濃度としては 1 mM を切ることが多い。従って、信号強度が問題になるのに加えて、酸化還元活性な金属中心は X 線損傷をより受けやすい傾向にあることから、実験上の難易度は高い。ごく最近、特定の立体構造を持たない天然変性タンパク質分子が会合して形成される液滴の相分離構造が、RNA の転写やタンパク質の機能発現の機構を左右することが示唆されている[15,16]。この相転移現象には会合したタンパク質分子の水和構

造の変化が深く関わっていると考えられ、これまでの分子生物学の理解にパラダイムの転換を与えることが見込まれている。前述の共鳴非弾性 X 線回折を用いて、相分離に係る水和構造のポテンシャルエネルギー曲面の探索により、これらの量子論的な理解を目指す。

3) 電気・触媒化学

現代社会における人類の最大の課題は、機能材料をエコに製造するだけでなく、**エネルギーの持続可能な創出、貯蔵、利用**であることは間違いない。経済性・機能性を最大限引き出すように物質を創出し、ロスのないエネルギーサイクルを完璧に制御するためには、物性の背後にあるドライビングフォースを根本的に理解し、太陽などの豊富なエネルギー源から様々な変形を経てエネルギーを得るプロセスを完璧に制御することが必要である。

物性やエネルギーサイクルの様々な**プロセスを決定する化学・物理は、複雑な化合物、電子系の中の特定の電子状態に埋もれている**。全体の電子状態は様々な分光手法で特定されるが、**実際の条件下で全電子系のどの電子状態がどのような励起状態になっているか**ということを解析できて初めて、完全な理解が得られる。

これらの要求に対して、RIXS の様々な特長の中でも、元素選択性、化学状態・サイト選択性や測定環境（液体、アンビエント、電場下など）の柔軟性が特に有効である。例えば、Li イオン電池や燃料電池材料の研究では、電極材料と電解液もしくは反応ガスとの固液・固気界面での反応を、電圧印加した実条件下で特定の元素・サイトごとに追跡することが必要である。**オペランド RIXS は、元素選択性を利用し、電極材料や電解液の特定の元素が動作によってどのような化学状態変化を起こすかを明らかにしてきた**[17,18]。これと並行して、近年、固体の電解質を用いた全固体リチウムイオン電池の研究開発が進んでおり、固固界面における電子状態の解明を目的とした全固体オペランド測定の開発にも取り組んでいる。また、触媒材料では、実動作環境（高温、高圧ガス、電圧印加）下において、ヘテロな触媒の元素・サイト選択をすることによって、触媒だけでなく、吸着ガスの電子状態解析も可能であり、両者間で結合がどのように形成、切断されるかを追跡できる。これまでの化学状態の解析は、スペクトルの全体的な形状の解析から、主に価数変化を追うものであった。しかし、**高エネルギー分解能化**によってより詳細な電子構造が明らかになると、単なる価数の分別だけでなく、**多重項の詳細な解析による結晶場パラメータの精密決定や、軌道ごとの電子状態の追跡が可能**となり、ひいてはエネルギー変換、充放電や触媒現象における素過程現象の解明へとつながる。

4) スピントロニクス・デバイス

電子の「電荷」と「スピン」を両方活用するスピントロニクスは、不揮発性、低消費電力、再構成可能性、非相反性、量子情報、ニューロモルフィックコンピューティングなどの機能をもたらす可能性があり、次世代技術の有力候補として大きく期待されている。実際に、近年、スピン関連現象を利用した新しい機能性を有するデバイス、例えばスピン MOSFET やスピン LED、超低消費電流磁気トンネル接合素子の開発が進んでいる[19–21]。エネルギースケールの小さいスピン現象を用いたこれら**デバイスの性能向上および物性の**

発現機構の解明には、デバイスに用いられている**材料の評価および動作環境下での実デバイスの評価が必要不可欠**となる。

スピントロニクスデバイスの機能性を担う材料は磁性体が主であり、ホイスラー合金、垂直磁化膜や磁性半導体など多岐に渡る。より優れた特性を示すスピントロニクス材料を開発するためには、物性の発現機構やその起源を知ることが重要である。物性の発現機構の理解には、その物質の電子状態に関する知識が必要となる。RIXSはX線照射/X線検出の測定であるため、検出長が深く、外場を印加して元素選択的に電子状態を調べることが可能であり、スピントロニクス物質の電子状態・磁気状態の評価において強力な実験手法の一つである。RIXSはXASと同様に局所電子状態にとっても敏感な手法であり、さらに、RIXSは内殻励起からの発光という二次過程のため、一次過程のXASでは判別ができないような価数や配位子との混成状態を明らかにする[22]。また、RIXSの磁気円二色性(RIXS-MCD)は、原理的にはスピン分解光電子分光と同等、XASとは相補的な情報が得られ、さらに、*dd*励起のRIXS-MCDでは個々の*d*軌道に関する磁気的な情報を得ることが可能である[23,24]。これらの計測から得られる知見は、スピントロニクス物質の物性解明に役立つだけでなく、物質開発のためのマテリアルインフォマティクスにとっても重要である。よって、RIXSによる電子状態解析は今後、スピントロニクス物質の開発に大きく貢献することが期待される。

現代の情報化社会の基盤を築く半導体テクノロジーは素子の微細化により発展しており、スピントロニクスデバイスの発展においても微細加工技術は大きな役割を果たしている。成膜技術に代表される微細加工技術の発展により、量子効果を利用したスピントロニクスデバイスの開発が進んでいる。この例のように、今後は、発展を続けるスピントロニクスデバイスの動作原理解明のため、実デバイスにおける電圧や磁場印加による動作環境下での評価はますますその必要性が高まることが予想される。サブマイクロサイズ、ナノサイズにパターニングされたデバイスにおける電子状態解析に関して、検出長が深く元素選択的に電子状態・磁気状態を観測することができる顕微 RIXS 測定は究極的な実験手法として大いに期待される。

海外の研究動向

世界における軟 X 線 RIXS のエネルギー分解能の状況を表 1 に示す。

固体については、高エネルギー分解能化の効用が非常に出やすく、超高分解能の RIXS 実験ができる施設が世界各国で 5 年ほど前から運用を開始した。一方、**日本では、超高分解能化を実現する光源も RIXS 分光器も存在せず、エネルギー分解能で大きく引き離され、遅れを取っている**。海外では、SLS、ESRF が実績も多く、数多くの論文を出版している。特に、銅酸化物超伝導体での成果が多く、超高分解能 RIXS で初めて観測可能となった素励起の観測結果によって、ユニークかつインパクトのある成果を出している。上述の銅酸化物超伝導体の磁気励起の観測の他に、鉄系超伝導体の磁気励起[25–28]や *4f* 電子系の結晶場基底状態[29]の観測などもある。国内では、いくつか例を挙げると、OK 端を活用した電荷励起の観測や RIXS の磁気円二色性の結果などがあるが[23,30]、**エネルギー分解能という観点では海外の施設の高分解能 RIXS が優位な状況にある**。

一方、**原子・分子や電池材料**については、SPring-8 BL07LSU の HORNET において積極的に進めている**試料環境の開発によって世界をリードしている**と言っても過言ではない[17,18,31,32]。溶液の RIXS では、高分解能化によって水の RIXS スペクトルにピークの分裂を観測し、水の 2 状態モデルを提案し[33]、選択的分子振動の観測[13,34]、閉じ込め状態の水の観測やポリマーへの吸着水の水の構造決定など[35]、実際の機能を明らかにしようとする段階にまで発展してきており、実験上のノウハウなども含めて他の追随を許さない。

電池材料については、産総研のグループの他に ALS のグループも積極的に RIXS の測定を進めている。ALS では、高効率 RIXS ビームラインを用いた高容量型正極材料の酸化還元反応の解明が精力的に進められているが、大気非曝露搬送機構による試料へのケアが行われているものの、あくまで電池を解体した後の電極試料の測定に留まっている。一方で、**独自開発の電池セルを用いた電圧制御状態でのオペランド測定手法を確立しているのは日本の産総研のグループだけ**であり、クラスターモデルを用いた多重項計算による遷移金属 L 端 RIXS スペクトルの解析[18,36]と併せて、**他を大きく引き離す独自技術を確立している**。

世界が分解能競争によって次々と超高分解能化を成し遂げている中、与えられた環境の中で知恵を絞って世界との競争力を保って来たのがこの 5 年間であると言える。試料環境に関する部分では世界トップレベルにあり、雌伏の時を経て、分光の最も本質的な部分であるエネルギー分解能での遅れを取り戻せば、世界をリードする存在となる。

表 1 世界の高分解能 SX-RIXS。E/ΔE の括弧内の値は設計値。

Facility	Energy Range [eV]	E/ΔE @930eV	2θ	Length	Year	Type	Reference
HORNET@SPring-8	350–750	5,000@530 eV	45°–135°	2.5 m	2009	SVLS	[41]
SAXES@SLS	400–1600	>11,000	20° step	5 m	2006	SVLS	[42]
AERHA@SOLEIL	50–1000	6,000	50°,90°,135°	3 m	2013	SVLS	[43]
eRIXS@ESRF	400–2000	25,000	50°–150°	11 m	2015	SVLS	[44]
PEAXIS@BESSY II	200–1200	10,000	30°–150°	5 m	2016	SVLS	[39]
iRIXS@ALS	80–1500	1,500	160°	2 m	2016	Hettrick Underwood	[38]
IXS@DLS	250–1500	30,000	50°–150°	15 m	2018	SVLS	[45]
SIX@NSLS-II	165–2300	42,000 (70,000)	38°–150°	15 m	2019	Hettrick Underwood	[40,46]
AGM-AGS@TPS	400–1500	24,000@530 eV (50,000–100,000)	17°–163°	8 m	2019	AGM-AGS	[47]
VERITAS@MAX-IV	275–1500	(40,000)	30°–150°	10 m	2019?	Rowland	[48]
METRIXS@BESSY II	250–1000	(25,000)	35°–120°	7.5 m	2020?	SVLS	[49]
hRIXS@European XFEL	250–1600	(20,000)	65°–145°	5 m	2020?	SVLS	
qRIXS@LCLS-II	250–1600	(30,000)	40°–150°	6 m	2021?	Rowland	
IPE@SIRIUS	400–1800	(40,000)	30°–150°	5 m	2021?	SVLS	[50]
HORNET II@Tohoku	250–1000	(20,000)	45°–135°	2.5 m	2023?	SVLS	
RIXS@Tohoku	250–2000	(100,000)	30°–150°	12 m	2023?	SVLS	

当該ビームラインの整備による実現内容

超高分解能 RIXS ビームラインを整備することによって、全エネルギー分解能 $E/\Delta E$ で 100,000 以上、 ΔE で **1000 eV 以下で 10 meV 以下を目指す**ものである。これによって新たに展開される研究については、上述した通りである。

国内の既存の放射光施設にある高分解能軟 X 線 RIXS 装置は、SPring-8 BL07LSU にある HORNET のみで、その全エネルギー分解能は $E/\Delta E \approx 5,000$ 程度であることから、飛躍的な分解能の向上になる。海外を見ると、ESRF, DLS, NSLS-II など超高分解能を達成していることから、同程度のエネルギー分解能は最低限達成できると考えているが、本ビームラインではさらなる高分解能化のための開発を行い、世界一の分解能を目指す。

また、これほどの超高分解能でありつつ、HORNET で展開してきた**様々な試料環境の導入を予定**しており、超高分解能を達成している海外の RIXS では固体試料の測定のみを行っているので、本ビームラインでの**溶液や電池などの超高分解能 RIXS は唯一のものとなる**。

期待される波及効果

分解能による研究競争力は、エネルギー分解能が足りなければ、見たいものが見られず、競争力は全く無いということになる。特にエネルギー分解能が必要となる量子物質の研究では、100 meV 以下に現れる低エネルギー励起を議論できるエネルギー分解能が必要である。しかし、現行の HORNET では建設からの時間の経過とともに分解能で見劣りするようになり、**超高分解能が必要とされる研究では全く歯が立たないという状況**になっている。結果、超高分解能を必要とするユーザーは海外の SLS の SAXES、ESRF の ϵ RIXS にビームタイムを求め、ビームタイムは飽和状態にある。従って、**超高分解能化が達成されれば、世界一の物性解明の競争力、さらには他に類を見ない多彩な試料環境による唯一の競争力が得られる**ことになる。後者の競争力は、分解能競争とは独立して得られものであり、継続的なアップデートも可能であることから将来に渡って色褪せるものではない。また、他の手法との比較で言うと、特に INS のエネルギー分解能にオーバーラップしてきて、相補的な利用が視野に入ってくる。

産業応用については、超高分解能による物性解明によって物質開発に大きな貢献が期待される。ここで有効になるのは、RIXS が物質の状態を選ばず、非常に高い選択性を持って、バルク敏感に測定ができる特長である。バルク感性によって硬 X 線光電子分光(HAXPES)が急速に汎用的な分光手法になったことはよく知られるところであるが、RIXS はそれを上回るバルク感性がある上に、選択性、試料環境での高い柔軟性があるので、**超高エネルギー分解能によって本当に見たいものが見られるということが認知されれば、汎用性の高さからも HAXPES と同等かそれを凌ぐニーズが現出する**であろう。産業応用的には、超高分解能による精密な物性解明よりも、大量の試料の高効率測定から物質探索を行いたいという要求も想定される。この用途にはパートナー側整備予定のビームラインで提案されている高効率 RIXS の使用を想定している。**本ビームラインの RIXS は高エネルギー分解能を追求し、パートナー側整備予定のビームラインで提案されている RIXS は高効率を追求しており、相補的な性能を有する**。高効率 RIXS では、多次元の大量のデータを短時間に取り

得することが可能であり、ビッグデータから科学的に重要な非常に弱い信号を見つけて取り出すという情報科学を駆使して、材料探索的な利用を見込んでいる。一方、高エネルギー分解 RIXS の目的は特定の物性の解明を究めることであり、両者の性能・目的は大きく異なる。海外では、異なる放射光施設の RIXS 間でこれらの目的の棲み分けをしており、相補的な利用がスタンダードになっている。例えば、最近建設された高効率のビームラインには、ALS の *q*RIXS [37]や *i*RIXS [38]、BESSY-II の PEAXIS [39]などがあり、明確に目的を切り分けている。次世代放射光施設では、これら 2 つの異なる性能・目的の RIXS を同一施設内に有し、相補的に利用する体制を構築することを目指す。2 台体制によって、実験効率が向上することは言うまでもなく (図 9 左)、高効率 RIXS で試料探索、実験条件出しを完了した後に、特定の材料について高エネルギー分解能 RIXS で物性を解明し、物質・材料開発にフィードバックするというサイクルを両 RIXS で作ることによって、両者の目的の融合・相乗効果を図り、より効率良く、迅速に研究を進める体制の構築も目論んでいる (図 9 右)。

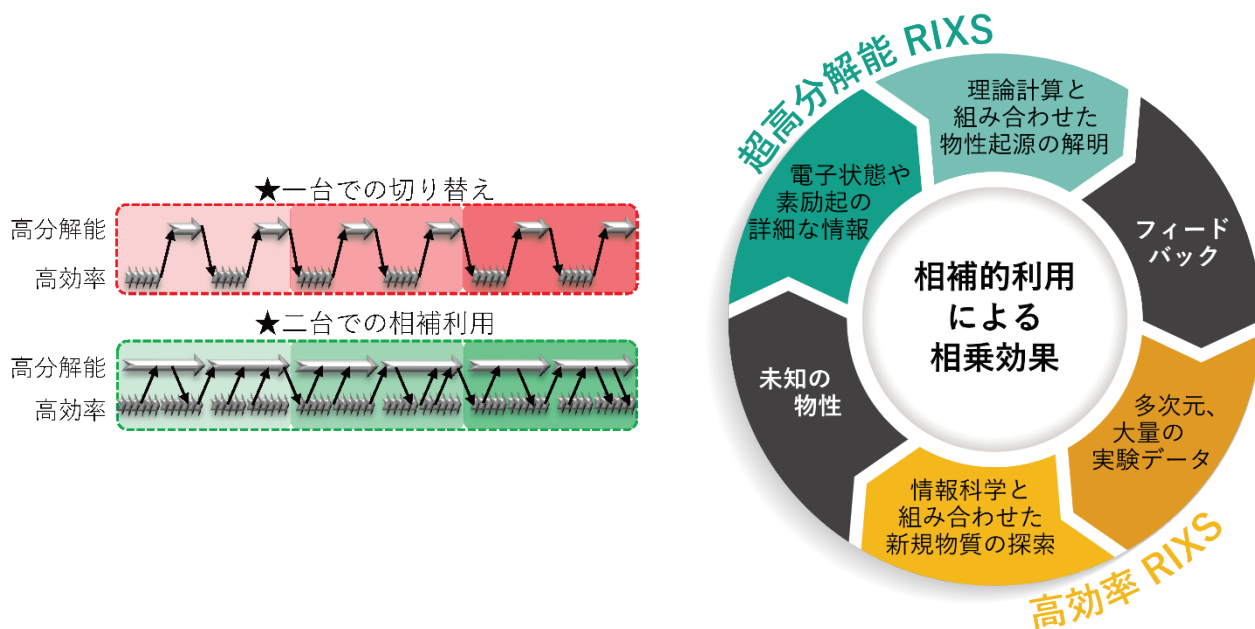


図 9 (左) 一台と二台の RIXS 分光器で高エネルギー分解能と高効率の実験を行う場合の比較。(右) 超高分解能 RIXS と高効率 RIXS の相補的利用による物性物理と物質科学の相乗効果。

References

- [1] A. Kotani *et al.*, *Rev. Mod. Phys.* **73**, 203 (2001).
- [2] L. J. P. Ament *et al.*, *Rev. Mod. Phys.* **83**, 705 (2011).
- [3] J. Schlappa *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 047401 (2009), L. Braicovich *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 077002 (2010); M. Guarise *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 157006 (2010); M. Le Tacon *et al.*, *Nat. Phys.* **7**, 725 (2011); J. Schlappa *et al.*, *Nature* **485**, 82 (2012); M. P. M. Dean *et al.*, *Nat. Mater.* **11**, 850 (2012); M. P. M. Dean *et al.*, *Phys. Rev. B* **88**, 020403R (2013); M. P. M. Dean *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 147001 (2013); M. P. M. Dean *et al.*, *Phys. Rev. B* **90**, 220506R (2014); K. Ishii *et al.*, *Nat. Commun.* **5**, 3714 (2014); M. Guarise *et al.*, *Nat. Commun.* **5**, 5760 (2014); W. S. Lee *et al.*, *Nat. Phys.* **10**, 883 (2014); S. Wakimoto *et al.*, *Phys. Rev. B* **91**, 184513 (2015); Y. Y. Peng *et al.*, *Phys. Rev. B* **92**, 064517 (2015); S. Moser *et al.*, *Phys. Rev. B* **92**, 140404R (2015); M. Minola *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **114**, 217003 (2015); C. Monney *et al.*, *Phys. Rev. B* **93**, 075103 (2016); D. Meyers *et al.*, *Phys. Rev. B* **95**, 075139 (2017); Y. Y. Peng *et al.*, *Nat. Phys.* **13**, 1201 (2017); H. Miao *et al.*, *Proc. Natl.*

- Acad. Sci. U. S. A. **114**, 12430 (2017); J. Schlappa *et al.*, Nat. Commun. **9**, 5394 (2018); L. Chaix *et al.*, Phys. Rev. B **97**, 155144 (2018); Y. Y. Peng *et al.*, Phys. Rev. B **98**, 144507 (2018); M. Kang *et al.*, Phys. Rev. B **99**, 045105 (2019); R. Fumagalli *et al.*, Phys. Rev. B **99**, 134517 (2019).
- [4] M. W. Haverkort, Phys. Rev. Lett. **105**, 167404 (2010); L. J. P. Ament *et al.*, Phys. Rev. B **84**, 020403R (2011); L. J. P. Ament *et al.*, EPL **95**, 27008 (2011); J. van den Brink *et al.*, Synchrotron Radiat. News **25**, 29 (2012); J. Igarashi *et al.*, Phys. Rev. B **85**, 064421 (2012); C. J. Jia *et al.*, Nat. Commun. **5**, 3314 (2014); B. H. Kim *et al.*, Phys. Rev. B **92**, 081105R (2015); C. Jia *et al.*, Phys. Rev. X **6**, 021020 (2016); T. P. Devereaux *et al.*, Phys. Rev. X **6**, 041919 (2016).
- [5] P. Marra *et al.*, Phys. Rev. Lett. **110**, 117005 (2013).
- [6] P. Marra *et al.*, Sci. Rep. **6**, 25386 (2016).
- [7] L. Chaix *et al.*, Nat. Phys. **13**, 952 (2017).
- [8] H. Suzuki *et al.*, Npj Quantum Mater. **3**, 65 (2018).
- [9] W. S. Lee *et al.*, Phys. Rev. Lett. **110**, 265502 (2013).
- [10] M. Rossi *et al.*, Phys. Rev. Lett. **123**, 027001 (2019).
- [11] V. V. Kruglyak *et al.*, J. Phys. D: Appl. Phys. **43**, 264001 (2010).
- [12] A. V. Chumak *et al.*, Nat. Phys. **11**, 453 (2015).
- [13] Y. Harada *et al.*, Phys. Rev. Lett. **111**, 193001 (2013).
- [14] S. Schreck *et al.*, Sci. Rep. **7**, 20054 (2017).
- [15] A. R. Strom *et al.*, Nature **547**, 241 (2017).
- [16] J. F. Yu *et al.*, Cell. Mol. Life Sci. **73**, 2949 (2016).
- [17] D. Asakura *et al.*, Electrochem. Commun. **50**, 93 (2015).
- [18] D. Asakura *et al.*, Phys. Chem. Chem. Phys. **21**, 2635 (2019).
- [19] T. Dietl, Nat. Mater. **9**, 965 (2010).
- [20] M. Tanaka *et al.*, Appl. Phys. Rev. **1**, 011102 (2014).
- [21] L. D. Anh *et al.*, Phys. Rev. Appl. **12**, 041001 (2019).
- [22] M. Kobayashi *et al.*, Phys. Rev. Lett. **112**, 107203 (2014).
- [23] J. Miyawaki *et al.*, Phys. Rev. B **96**, 214420[9pp] (2017).
- [24] R. Y. Umetsu *et al.*, Phys. Rev. B **99**, 134414[10pp] (2019).
- [25] J. Pelliciani *et al.*, Phys. Rev. B **95**, 115152 (2017).
- [26] J. Pelliciani *et al.*, Commun. Phys. **2**, 139 (2019).
- [27] F. A. Garcia *et al.*, Phys. Rev. B **99**, 115118 (2019).
- [28] M. C. Rahn *et al.*, Phys. Rev. B **99**, 014505 (2019).
- [29] A. Amorese *et al.*, Phys. Rev. B **98**, 081116R (2018).
- [30] K. Ishii *et al.*, Phys. Rev. B **96**, 115148[8pp] (2017).
- [31] H. Niwa *et al.*, Electrochem. Commun. **35**, 57 (2013).
- [32] M. Al Samarai *et al.*, ACS Appl. Mater. Interfaces **11**, 38595 (2019).
- [33] T. Tokushima *et al.*, Chem. Phys. Lett. **460**, 387 (2008).
- [34] Y. Harada *et al.*, J. Phys. Chem. Lett. **8**, 5487 (2017).
- [35] K. Yamazoe *et al.*, Langmuir **33**, 3954 (2017).
- [36] D. Asakura *et al.*, Phys. Chem. Chem. Phys. **21**, 18363 (2019).
- [37] Y.-D. De Chuang *et al.*, Rev. Sci. Instrum. **88**, 013110 (2017).
- [38] R. Qiao *et al.*, Rev. Sci. Instrum. **88**, 033106 (2017).
- [39] C. Schulz *et al.*, ArXiv:1906.09455 (2019).
- [40] J. Dvorak *et al.*, Rev. Sci. Instrum. **87**, (2016).
- [41] Y. Harada *et al.*, Rev. Sci. Instrum. **83**, 013116 (2012).
- [42] V. N. Strocov *et al.*, J. Synchrotron Radiat. **17**, 631 (2010).
- [43] S. G. Chiuzbăian *et al.*, Rev. Sci. Instrum. **85**, 043108 (2014).
- [44] N. B. Brookes *et al.*, Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A **903**, 175 (2018).
- [45] <https://www.diamond.ac.uk/Instruments/Magnetic-Materials/I21.html>.
- [46] I. Jarrige *et al.*, Synchrotron Radiat. News **31**, 7 (2018).
- [47] D. J. Huang *et al.*, Synchrotron Radiat. News **31**, 3 (2018).
- [48] <https://www.maxiv.lu.se/accelerators-beamlines/beamlines/veritas/>.
- [49] A. Pietzsch *et al.*, Synchrotron Radiat. News **31**, 20 (2018).
- [50] G. L. M. P. Rodrigues *et al.*, AIP Conf. Proc. **2054**, 040007 (2019).

2. 必要とされるエンドステーションの仕様

エンドステーションの個数は1つで、超高分解能 RIXS のみを考えている。必要となるビームラインと RIXS 分光器の仕様を表2にまとめる。

表2 ビームライン、エンドステーションの仕様。

ビームライン	
エネルギー範囲	250–2000 eV (1000eV 以上は高次光を利用)
偏光	水平・垂直直線偏光、左右円偏光
エネルギー分解能	1000 eV 以下で $E/\Delta E > 150,000$
試料位置での光量	500–1000 eV で $E/\Delta E \approx 150,000$ の時、 5×10^{10} – 1.0×10^{11} ph/s
集光サイズ	$< 0.5 \mu\text{m}$ (V) \times $\sim 2.5 \mu\text{m}$ (H)
RIXS 分光器	
エネルギー範囲	250–2000 eV
エネルギー分解能	1000 eV 以下で $E/\Delta E > 150,000$
散乱角	$30^\circ \leq 2\theta \leq 150^\circ$
偏光解析	多層膜ミラーによる散乱 X 線の偏光解析装置を備える

エネルギー範囲は、ビームライン、RIXS 分光器ともに 250–2000 eV をカバーし、特に 500–1000 eV での運用に最適化して設計する。このエネルギー範囲は以下の要求を満たすために設定している。

- ・ 3d 遷移金属の $L_{2,3}$ 端 (共鳴効果が特に強く、これらがメインターゲット)
- ・ C, N, O の K 端 (有機、生物系の研究で重要)
- ・ 4d 遷移金属の $M_{2,3}$ 端
- ・ ランタノイドの $M_{4,5}$ 端

エネルギー分解能は、ビームライン、RIXS 分光器ともに 1000 eV 以下で $E/\Delta E > 150,000$ を目指し、両者を合わせた全分解能で $E/\Delta E > 100,000$ を目指す。エネルギー範囲 250–2000 eV とこのエネルギー分解能を実現するために、ビームラインは低エネルギー用と高エネルギー用の 2 種類の回折格子を、RIXS 分光器は低、中、高エネルギー用の 3 種類の回折格子を備え、どの回折格子も各エネルギー範囲で、エネルギー分解能に特化した仕様とする。

散乱角は、様々な配置での実験を想定し、 $30^\circ \leq 2\theta \leq 150^\circ$ とする。

RIXS での偏光解析は、観測された励起を同定するのに、特に磁性体において、極めて有用な情報を与える。そこで、光源では APPLE-II 型アンジュレータによって水平・垂直直線偏光、左右円偏光が供され、散乱 X 線の偏光解析には多層膜ミラーを用いた装置を RIXS 分光器に備える予定である。

試料位置での集光サイズは、垂直方向のサイズが RIXS 分光器の分解能を決める要素の一つのため、 $0.5 \mu\text{m}$ 以下に集光されるようにビームラインを設計している。原則として、集光位置の安定性を考えて集光サイズは固定であり、可変にすることは想定していない。

ビームラインの構成および RIXS 分光器の回転範囲を図 10 に示す。ビームラインの全長は、超高分解能を達成するため、建屋内で通常よりも長尺にできる部分への設置を想定し、光源から試料位置まで 76 m で設計を行っている。

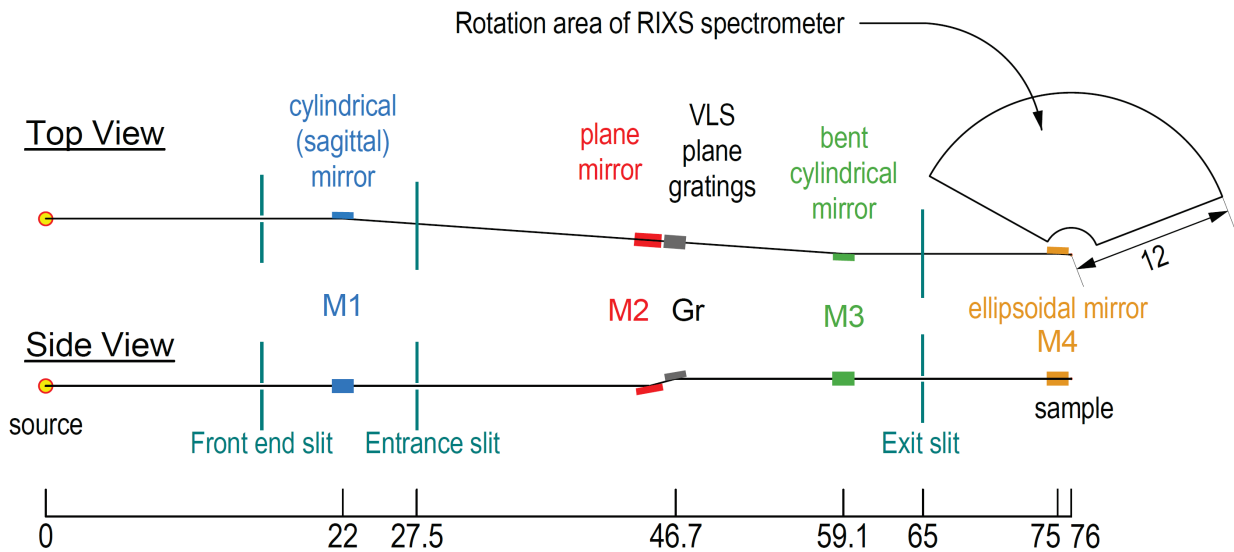


図 10 ビームラインの光学系レイアウト。

エンドステーションの模式図を図 11 示す。エンドステーションは、測定試料と散乱 X 線を平行化するための 2 枚の放物面ミラーを収納するメインチャンバーとその架台、回折格子チャンバーと偏光解析を備えた検出器チャンバーで構成される RIXS 分光器が、主要機器である。RIXS 分光器の全長は、試料位置から検出器までで約 12 m である。

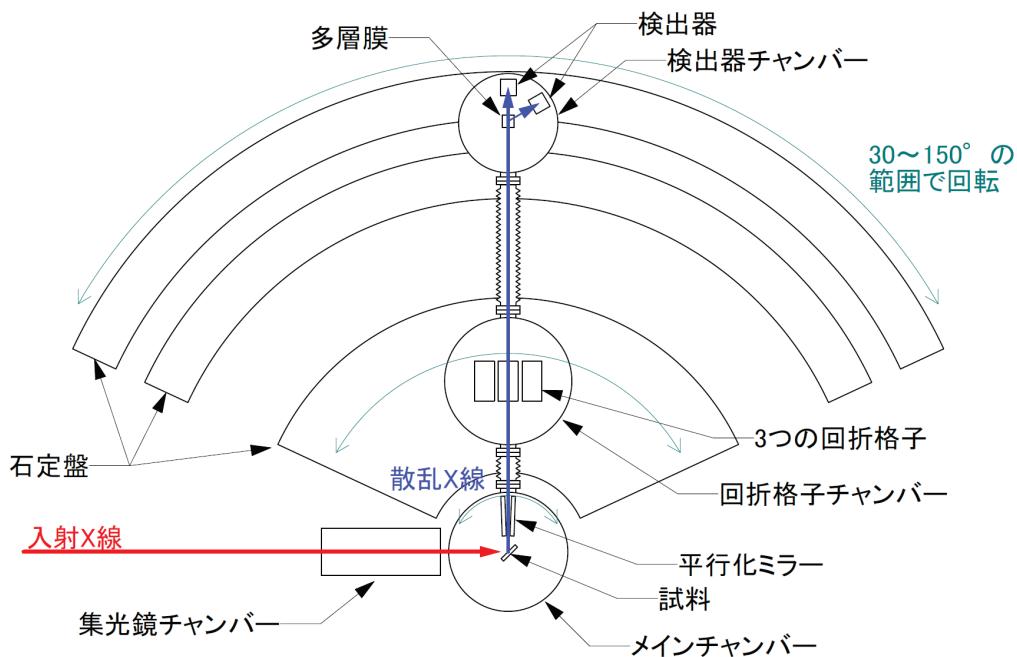


図 11 超高分解能 RIXS エンドステーションの模式図。

RIXS 分光器の構成を図 12 に示す。集光した X 線を試料に照射し、そこからの発光・散乱を光源点と見做すので、エネルギー分散方向である鉛直方向の集光サイズを小さくすることがエネルギー分解能を向上させるために重要である。試料からの発光・散乱は全立体角で起こるため検出効率を向上させるためには、いかに多くの立体角で取り込めるかが重要であり、このために試料の近い位置に 2 枚の放物面ミラーを配置する。これにより、水平方向の取り込み角を大幅に増大させ、全長 12 m と大型化したことによって水平方向の取り込み角が小さくなる影響を抑え、効率を向上させる。分光のための光学素子は円筒面の不等間隔回折格子のみで、各エネルギーで $r_1, r_2, \alpha, \beta, \gamma$ を最適化することによって、CCD 上に集光させる。高分解能化のためには、回折格子の形状誤差が小さく、CCD の位置分解能が高いことが重要である。励起の同定に重要となる散乱 X 線の偏光解析は、分光された散乱 X 線を検出器の手前に配置する多層膜ミラー（不使用時は退避する）で反射することによって行う。偏光解析のためには CCD が 2 台必要となる。

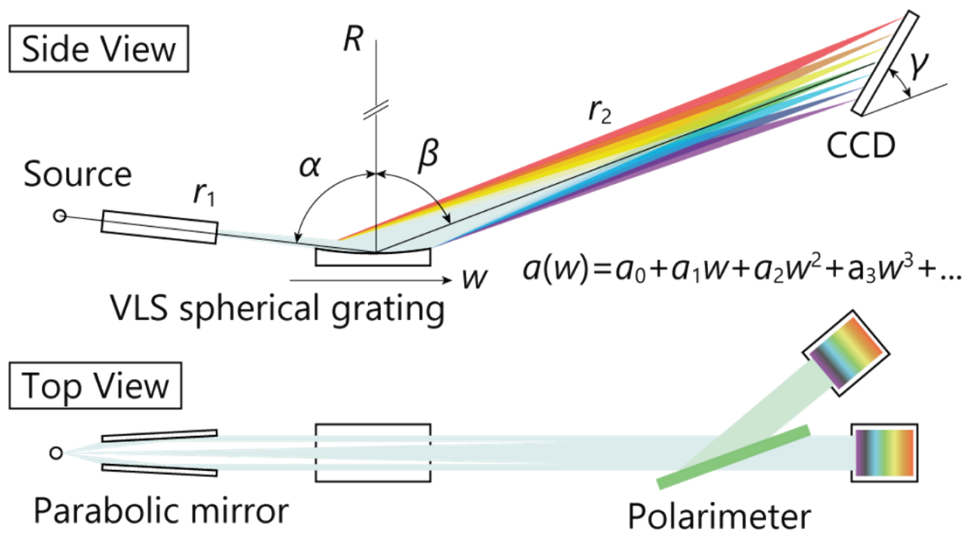


図 12 RIXS 分光器の光学系レイアウト。

1000 eV 以下で $E/\Delta E > 150,000$ のエネルギー分解能を、ビームライン全長 76 m（光源から試料位置まで）で実現するためのビームライン用回折格子のパラメータを表 3 にまとめる。分解能への各光学素子の寄与と全エネルギー分解能を図 13 に、出射スリット S2 上で 1000 eV と 1000 eV \pm 6 meV の X 線が作る集光パターンを図 14 に示す。超エネルギー分解能を達成するためには、回折格子には高刻線本数、非常に低い形状誤差が、スリットには非常に狭い開口制御が求められ、後述する非常に高い機械的な安定性が必要となる。

表 3 ビームライン用回折格子とスリットのパラメータ。

	LE	HE
Energy Range (eV)	250–600	500–2000
a_0 (l/mm)	1800	2000
a_1 (l/mm ²)	0.203825	0.236512
a_2 (l/mm ³)	1.59681×10^{-5}	1.78836×10^{-5}
Entrance slit (μ m)	<10	
Exit slit (μ m)	2	
Slope Error (μ rad in rms)	0.05	

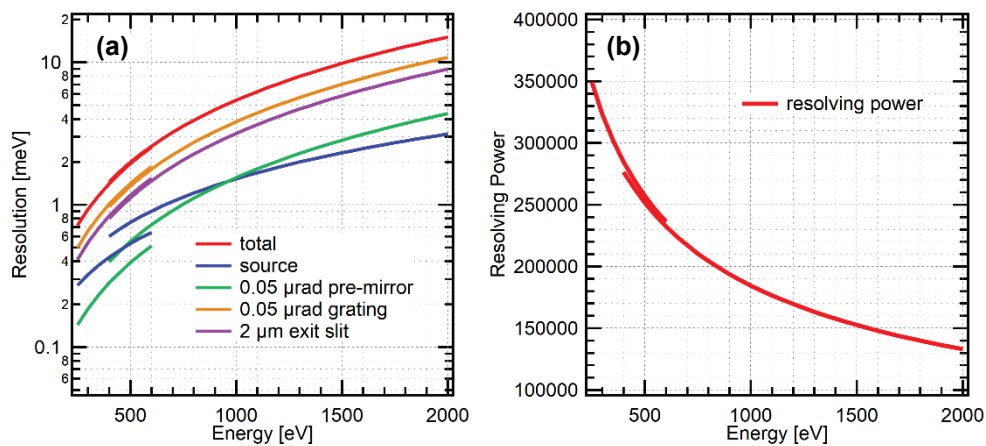


図 13 ビームラインのエネルギー分解能。(a) ΔE と各要素の寄与。(b) $E/\Delta E$ 。

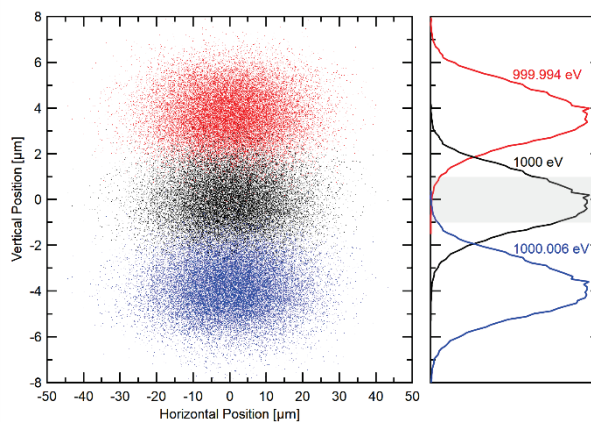


図 14 ビームラインの出射スリット上での集光パターン。

1000 eV 以下で $E/\Delta E > 150,000$ のエネルギー分解能を、RIXS 分光器の全長約 12 m で実現するための RIXS 分光の主要な光学パラメータを表 4 にまとめる。回折格子と CCD の位置と、その時の $r_1, r_2, \alpha, \beta, \gamma$ の関係を図 15 に示す。 $\Delta r_1 \approx 1$ m, $\Delta r_2 \approx 1.5$ m, $\Delta \alpha \approx 0.6^\circ$, $\Delta(\alpha + \beta) \approx 6^\circ$, $\Delta \gamma \approx 15^\circ$ と、現実的な駆動範囲で集光条件を満たすことができる。

表 4 RIXS 分光器の光学系パラメータ。

	LE	ME	HE
Energy range (eV)	250–500	450–1000	950–2000
E_0 (eV)	500	1000	1500
Radius of curvature (mm)	137373	149792	136433
a_0 (l/mm)	2000	2200	2500
a_1 (l/mm ²)	0.25781	0.28292	0.27424
a_2 (l/mm ³)	1.5513×10^{-5}	-6.7537×10^{-5}	-7.7061×10^{-5}
a_3 (l/mm ⁴)	1.8632×10^{-8}	2.9553×10^{-8}	5.4444×10^{-8}
Vertical spot size (μm)	0.5		
Spatial resolution of CCD (μm)	2		
γ (degree)	20–40		
Slope error (μrad in rms)	0.05		

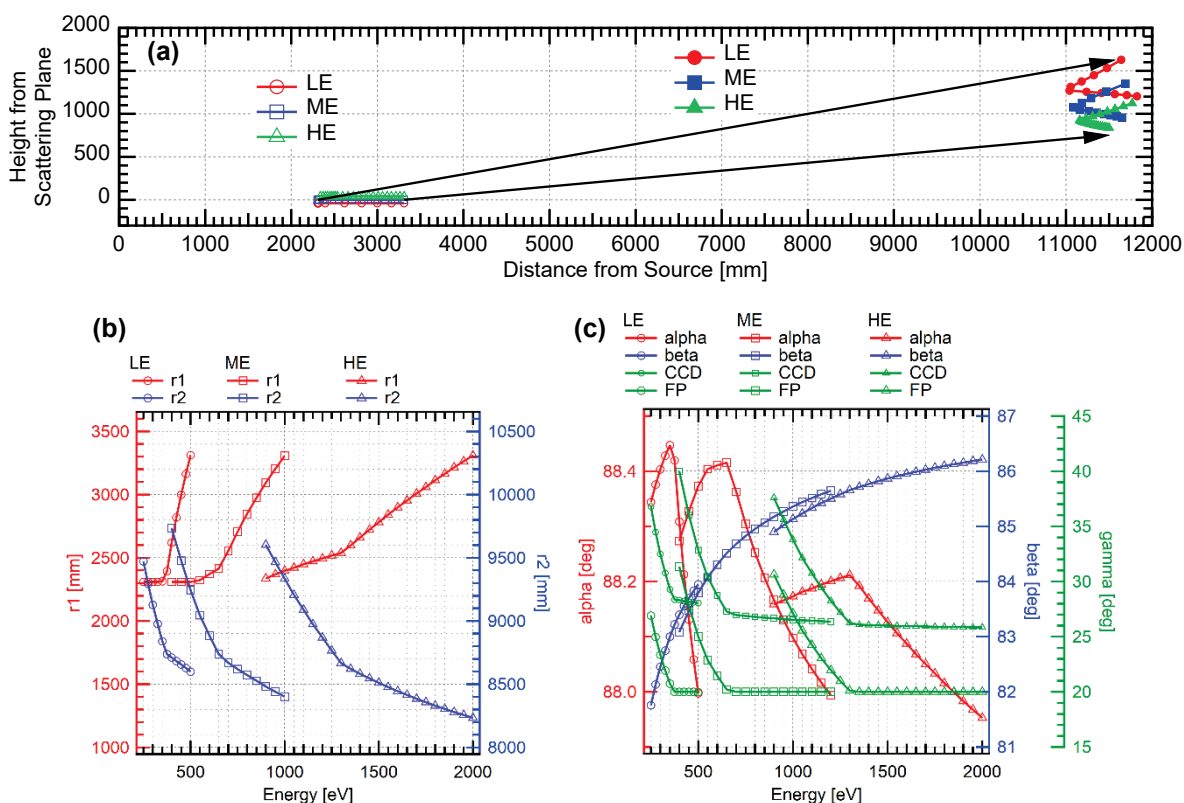


図 15 エネルギーを変えた時の(a) 回折格子と CCD の位置と各エネルギーでの(b) r_1, r_2 , (c) α, β, γ 。

RIXS 分光器単体のエネルギー分解能と 1000 eV と $1000 \text{ eV} \pm 6.5 \text{ meV}$ の散乱 X 線の CCD 上での集光の様子を図 16 に示す。試料位置での鉛直方向の集光サイズが $0.5 \mu\text{m}$ 、回折格子の形状誤差が $0.05 \mu\text{rad}$ 、検出器の位置分解能が $2 \mu\text{m}$ と、いずれも非常に性能要件が高く、後述の通りビームラインと同様に非常に高い機械的安定性が求められる。

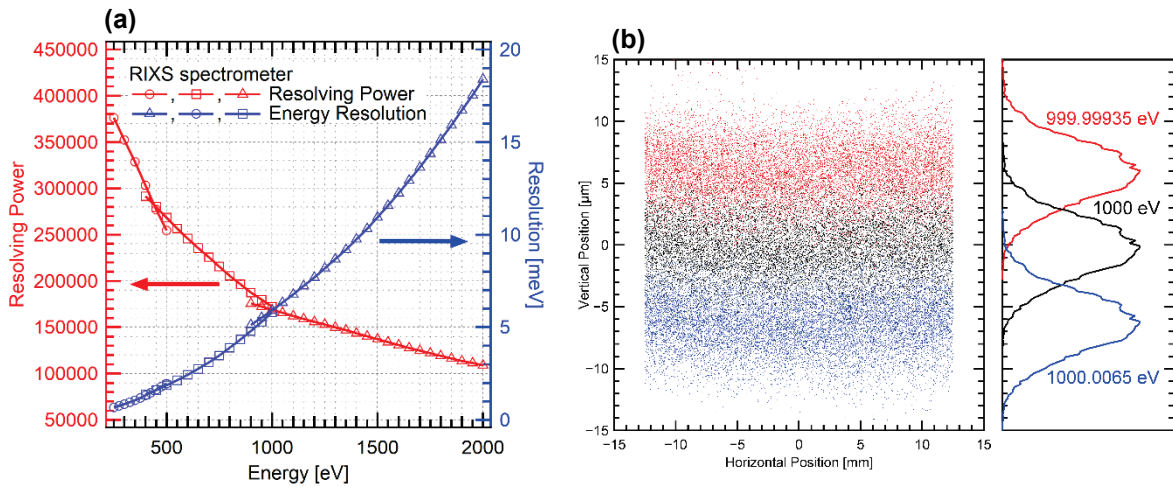


図 16 (a) RIXS 分光器の分解能と(b) 検出器上での集光パターン。

ビームラインと RIXS 分光器の分解能を合わせた全エネルギー分解能を図 17 に示す。光学素子、検出器に対する上述の非常に高い性能要件、また後述の非常に高い機械的安定性がある初めて、1000 eV 以下で $E/\Delta E > 100,000$ 、 $\Delta E < 10 \text{ meV}$ という目標が達成される。

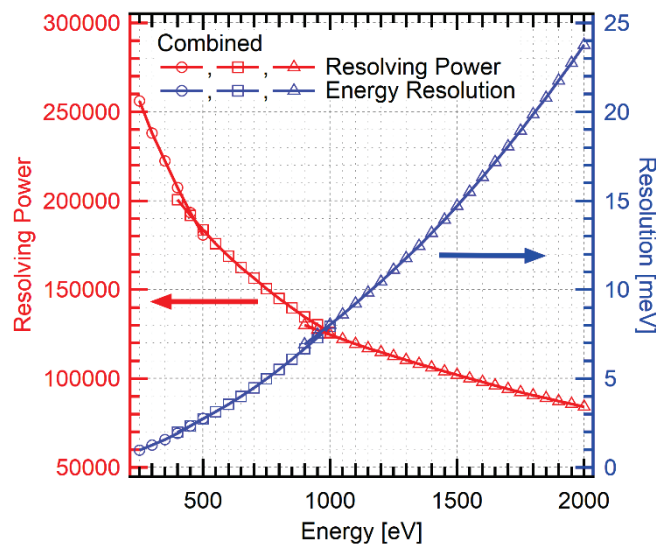


図 17 ビームラインと RIXS 分光器を合わせた全エネルギー分解能。

必要となる周辺機器

下記に必要とされる周辺機器を、優先順位とともに示す。

ビームラインの運転上に必須な機器

- ・ ビームラインのエネルギー分解能の評価、調整のための XAS 用ガスセル
- ・ ビームラインのエネルギー較正用の電子分光器
- ・ メインチャンバーでの固体試料方位出しのためのセットアップ（軸たて用回折計）
- ・ 固体試料準備関係

実験環境としてあると望ましい機器

- ・ 低温用クライオシステム
- ・ 部分蛍光収量 XAS 用検出器
- ・ 磁場印加システム
- ・ 液体・ガス・電気化学セル
- ・ 溶液用ジェットシステム

3. その他

延伸エリアの利用について

ビームラインの長尺化は、光学系のレイアウトの自由度を増やし、高分解能化や高倍率の縮小光学系の設計などメリットがある。将来の延伸エリア利用時の光学レイアウト案を図 18 に示す。図 10 の建屋内のレイアウトと同じコンセプトに基づいており、全長が伸びることに合わせて、各パラメータを変更したのみである。このレイアウト案の時のエネルギー分解能と建屋内のビームライン案の時のエネルギー分解能の比較を図 19 に示す。ビームラインの出射スリットまでは建屋内が 65 m、延伸エリアが 128 m とほぼ倍の長さになっているが、分解能の向上は 1.2 倍程度である。これは、回折格子のスロープエラーによる分解能の悪化は全長には依存しない要素であるが、これが分解能を決定づけているためである（図 19(a) のオレンジの点線と実線は重なっており、赤の分解能の大部分を占めている）。このように、従来の回折格子の利用方法では高分解能化は限界を迎えるため、1 meV を目指すさらなる高エネルギー分解能化のためには、回折格子の開発が必要となる。原理的には、高刻線密度、高次の回折の利用により高分解能化は可能であるが、回折効率が著しく低下するため、ブレード回折格子や多層膜コートなどと組み合わせた高効率化の開発が必須である。しかし、1 meV 級の分解能が達成されれば、転移温度が 10–20 K クラスの超伝導体の超伝導ギャップが観測可能となり、また、マグノンのモード解析（偏光依存性、偏光解析により区別できる可能性も考えられる）や、分解能的に観測可能となれば、共鳴によって特定の光学フォノンを励起し、その電子格子相互作用を定量的に決定できる事になり、INS や IXS では得られない情報が得られるなど、高分解能化のための延伸エリアの利用は非常に重要である。

延伸エリアの利用は、光学系のレイアウトのためだけではなく、後述の RIXS 分光器に求められる高安定性を実現するという観点からも、非常に重要である。特に、機器の位置・

角度安定性に直結する床の振動や温調精度は、別建屋による独立の床、独立の空調が効果的であり、このためにも延伸エリアに超高分解能 RIXS が設置されることが望ましい。

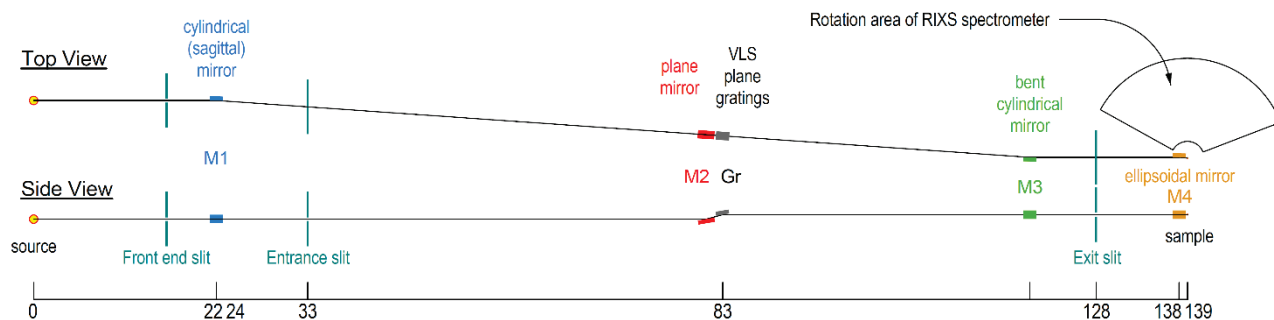


図 18 延伸エリア利用時の光学系レイアウト案。

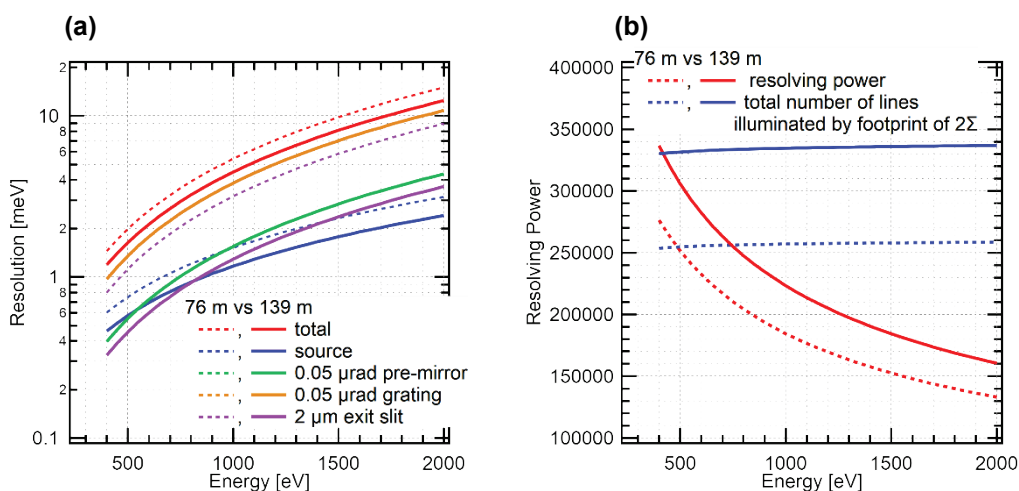


図 19 延伸エリア利用時のビームライン案(139 m)と建屋内でのビームライン案(76 m)のエネルギー分解能の比較。(a) ΔE と各要素の寄与。(b) $E/\Delta E$ 。

想定されるデータサイズ

最終的な 1 本の RIXS スペクトルのデータサイズは、数百 kB 程度。1 スペクトルの測定には 30 分から 1 時間程度かかるので、容量は大きくない。

検出器のイメージデータとしては、1 枚が 5 MB 程度で 10 秒から数十秒に raw と重心演算処理後のイメージを保存するので、1 時間で 3.6 GB 程度の容量が必要となる。イメージデータを全て保存すると、年間で 10 TB 程度が必要となる。

データマネジメントについては、イメージの解析に関して、超高エネルギー分解能化のために独自の解析処理が必要になってくる可能性があるが、高性能なデスクトップ程度で十分である。ハードウェアよりも、ソフトウェア開発をするための人的リソースなど、データマネジメント用ソフトウェアの開発体制の方が問題になると考えている。

建屋の環境（振動対策、温度・湿度制御、等）

表 5 に、主要な光学素子で、超高分解能の達成に必要な機械的安定性を示す。このように**非常に高い位置・角度安定性が求められる**。従って、**低振動、高い温調精度、メカの精度が求められる**。現在、メカの精度に対して業者と相談して検討中である。温調の精度についても検討中であるが、NSLS-II では、一本のスペクトルを 30 分から 1 時間程度で測定することを想定し、この時間内では無視できる程度のメカのドリフトを考慮して、**温調精度を $\pm 0.02^{\circ}\text{C}$** に設定[40]、実際に建設、運用されている。

表 5 超高分解能に必要な機械的安定性。

光学素子	動作方向	許容範囲
M2	Pitch	± 24.4 nrad
	Vertical	± 0.5 μm
BL grating	Pitch	± 6.98 nrad
	Vertical	± 0.2 μm
	Longitudinal	± 2.3 μm
RIXS spectrometer grating	Pitch	± 5.67 nrad
	Vertical	± 1.23 μm
	Longitudinal	± 0.6 μm
Detector	Perpendicular	± 0.073 μm
	Parallel on detector along X-ray	± 0.2 μm

インフラ

SPring-8 で提供される一般的な電気系統、圧空、冷却水、ネットワークは必要。
真空リーク用の乾燥窒素ガス。

エンドステーションの整備や運転・管理等への特別な配慮（スキル・人数等）の必要性

一般的な BL、エンドステーションの開発、運用にかかる要員に加えて、超高分解能 RIXS ビームラインの BL やエンドステーションの光学系は、非常に高精度を求められる唯一設計の装置であることから、光学系、メカに関する高度なスキルを有する人員、また、唯一設計の装置のための制御系を構築できるソフトウェアエンジニアの配置を求める。

その他、自由記載

施設として、世界最高の高品質なスペクトルが取得できる環境を提供するということが前提であるが、解析プラットフォーム、特にスペクトル計算を提供できる体制も今後の RIXS の飛躍的発展には不可欠である。実験と理論の両輪があつてこそ、装置の真価を發揮できる。