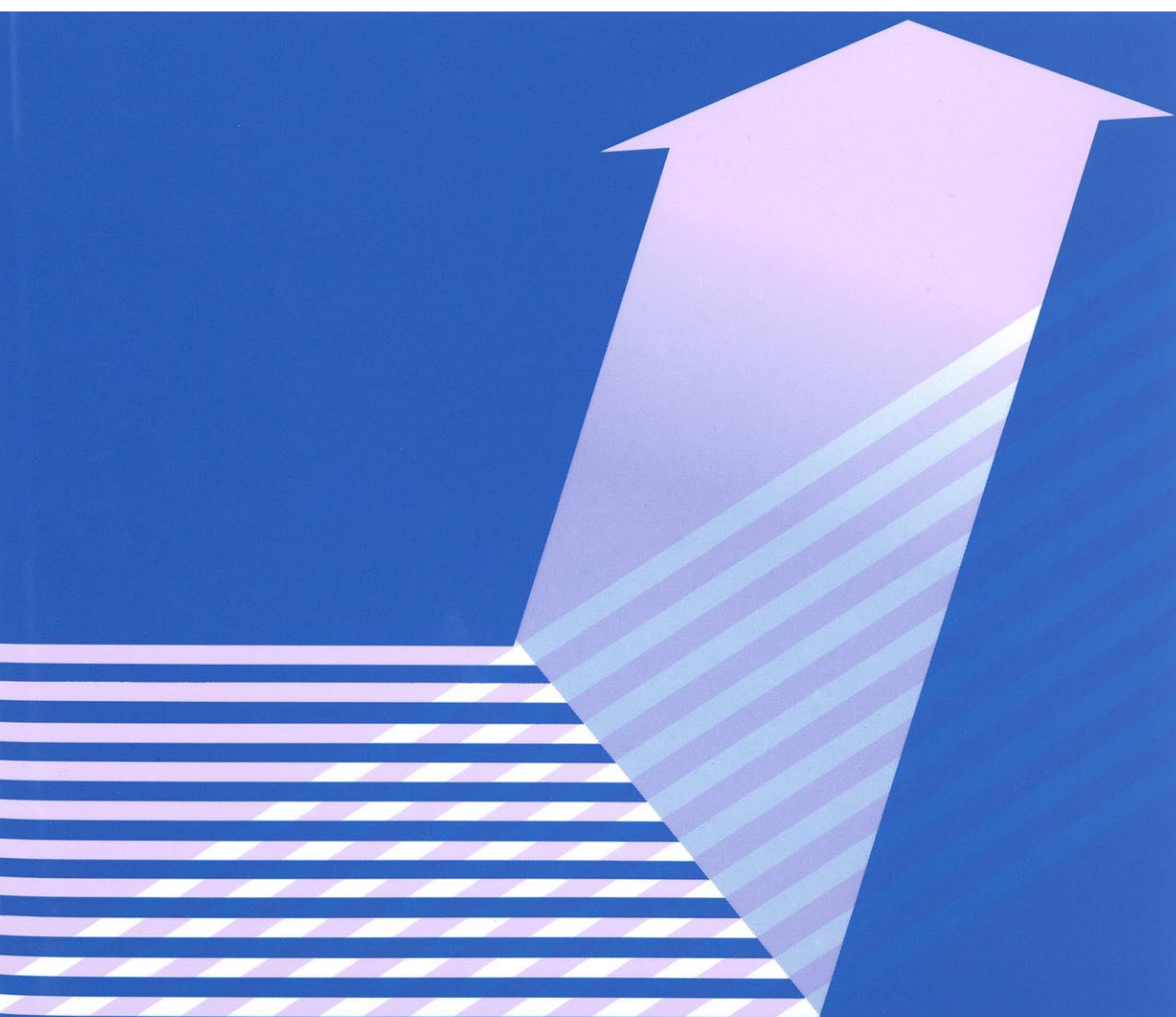


X線ラマン散乱の90年
—その過去, 現在, 未来—

林 久史

X-Ray Raman Scattering: an Historical Review

Hisashi HAYASHI



X線ラマン散乱の90年 —その過去，現在，未来—

林 久史

X-Ray Raman Scattering: an Historical Review

Hisashi HAYASHI[#]

Department of Chemical and Biological Sciences, Faculty of Science, Japan Women's University
2-8-1, Mejirodai, Bunkyo, Tokyo 112-8681, Japan

[#] Corresponding author: hayashih@fc.jwu.ac.jp

(Received 1 August 2013, Revised 6 October 2013, Accepted 21 October 2013)

X-Ray Raman scattering (XRS) provides a means for obtaining the information content of soft X-ray absorption spectra while maintaining the experimental benefits of hard X-ray techniques. In the XRS process, an incident photon is inelastically scattered and part of its energy is transferred to excite an inner shell electron into an unoccupied state. Under the dipole approximation, the resulting features are identical to the corresponding XAS spectrum. In the past, the extremely low cross-section of XRS has made this technique impractical, but intense new X-ray sources and improvements in crystal spectrometers have helped to put XRS on the brink of becoming a routine spectroscopic tool. In this review, we describe the history, theoretical background, instrumental techniques, and recent examples on XRS, comparing other related techniques such as EELS. We also discuss the problems and prospects for the future of XRS method.

[Key words] X-ray Raman scattering, XAFS, EELS, Synchrotron radiation, Light elements, Inelastic X-ray scattering

X線ラマン散乱(XRS)を使えば、硬X線を使う実験的メリットを享受しながら、軟X線吸収スペクトルを測定できる。XRS過程では入射X線が非弾性散乱され、一部のエネルギーが内殻励起に使われる。そして、双極子近似の下では、XRSスペクトルの微細構造は、軽元素XAFSと等価になる。残念ながら、XRSの散乱断面積は非常に小さいので、90年の研究史をもちながら、XRSはごく最近まで実用分析に使われてこなかった。しかしながら、強力な新X線源の登場と結晶分光器の改良によって、様々な問題をはらみながらも、XRSはついに実用化に至った。このレビューでは、EELSのような関連手法と比較しながら、XRSの歴史、理論的背景、測定技術、そして最近の測定例を概観する。XRS分光の将来を見据え、現状での問題点と今後の見通しについても議論する。

[キーワード] X線ラマン散乱, XAFS, EELS, 放射光, 軽元素, X線非弾性散乱

1. はじめに

近年、多くの透過型電子顕微鏡 (TEM) には電子分光器がとりつけられており、入射電子のエネルギー損失を測定する分光法：電子線エネルギー損失分光法 (EELS)^{1,4)} は、かなり身近な試料評価法となっている。一般に電子線エネルギー損失スペクトルでは、「ゼロロス」とよばれる弾性散乱ピークの低エネルギー側に、「ローロス」と呼ばれる価電子励起によるピークが見られた後、内殻電子の励起エネルギーにあたる損失領域から「コアロス」とよばれる非対称なバンドが続く^{1,3,4)}。電子の検出を入射電子の方向から大きくずらした角度で行う場合 (多重散乱の影響が強まるので通常はあまり行われなが) は、ローロスは電子線コンプトン散乱となる¹⁾。本稿と特に関連するのはコアロスである。この成分は、内殻の吸収スペクトルと等価な情報を与え、試料の化学状態評価や元素マッピングに使われている。

コアロスは、電子線の代わりにX線を用いても観測でき、X線分光学では「X線ラマン散乱」⁵⁻¹⁰⁾ と呼ばれている。EELSによるコアロス測定^{1,3,4)} に対し、X線ラマン散乱法には、入射線も散乱線もX線であるため、高真空が不要で窓材が使えるという長所がある。一方、最大の弱点は信号強度が弱いことである。1974年にNagelとBaun¹¹⁾ は「(化学結合効果をX線で調べる上では) 価電子からのX線発光とX線吸収が最も使われており、かつ、最も有用である。放射オージェ効果やX線ラマン散乱などは、その有用性を正しく評価するために、より強力な光源の利用を待っている」とコメントしている。第3世代放射光が定常的に供給され、X線自由電子レーザーの共同利用もはじまった現在は、この約40

年前のコメントについて読者とともを考える良い時期に思え、本稿の執筆に至った。なお、放射オージェ効果の現状については、X線ラマン散乱と似た新規な応用法を開発した、河合のレビュー¹²⁾ を参照されたい。

2. X線ラマン散乱の歴史

X線ラマン散乱の歴史は非常に古い。X線領域のラマン散乱の搜索は、可視・紫外光のラマン散乱 (X線ラマン散乱と区別するため、本稿では「光学的ラマン散乱」という) の発見直後からはじまっている。たとえば、現代では忘れられているラマン散乱理論の提唱者Smekal¹³⁾ は、その主論文¹⁴⁾ の中で、すでにX線領域のラマン散乱について言及している。X線ラマン散乱を観測する試みは少なくとも1928年には確認でき^{15,16)}、はじめて「X線ラマン」という言葉を表題にした論文は、筆者の知る限り、文献15である。

1930年代には、X線領域のラマン散乱は、Du Mond¹⁷⁾ やSommerfeld¹⁸⁾ といった、大物の関心もひいたようである。たとえば、X線ラマン散乱に関する最近のレビュー⁹⁾ にも引用されたSommerfeldのコメントは以下のようなものである。「…私はB. B. Rayの観察 (1930) —まだ他の研究者によって確認されてはいないが—に注意を促したい。その観察とは、カーボンなどの薄膜を透過するレントゲン線 (X線) に関するもので、透過によって主線の長波長側に“非常に弱く、ブロードで、散漫な”線が生じるというものである。その線は“短波長側にいくぶん明確なエッジをもっているようにみえる。”」¹⁸⁾

このように、戦前から「X線ラマン散乱」への関心は高かったが、これら初期の研究における「X線ラマン散乱」は、理論的にも実験的にも、現

代的な意味のX線ラマン散乱(3章参照)ではなかった。たとえば文献16で観測されたという「X線ラマン散乱」は、後の研究^{19,20)}では再現されず、不純物からの蛍光X線(U β)ではないかという見解¹⁹⁾に説得力があった(なお、日本人ではじめて「X線ラマン散乱」に着手したのは文献20のI. Nitta, すなわち大著『X線結晶学』²¹⁾の監修でも有名な仁田勇である²²⁾).

1950年代の終わりから1960年代のはじめにかけて、Das Gupta²³⁻²⁵⁾はポリスチレンに散乱された、Cu K α のC 1sによるX線ラマン散乱(現代の意味でのX線ラマン散乱)の明瞭な観測に成功した。このスペクトルはAgarwalの本⁷⁾にも掲載されている。しかし、1960年代半ばまでは、なお否定的な結果²⁶⁾も報告され、「X線ラマン散乱は、熱散漫散乱のように散漫なプロファイルになろうから、ある程度の断面積があるにしても観測にはかからないだろう」という主張²⁶⁾も強力だった。

X線ラマン散乱の最終的な確認は、水野・大村の理論的研究²⁷⁾と、その前後の鈴木の実験的研究^{5,22,28)}によって1967年になされた。鈴木は、その一連の研究^{5,22,28,29)}の中で、BeやCの1s電子からのX線ラマン散乱がそれぞれのX線吸収と等価になることもはっきりと示している。鈴木によれば「…実際に測定して見れば、従来の実験と同じように、観測にもかかるし、さらに散乱帯の形も判然として来た。また本格的な理論の取扱いによれば、散乱は単にdiffuseではないことが確かめられた」²²⁾とのことである。こうした水野・大村、鈴木の研究は、X線物理学にとどまらず、回折を含むX線コミュニティ全体に大きなインパクトを与えた。たとえば、AzároffのX線結晶学の入門書(1968)(邦訳『X線結晶学の基礎』(平林眞, 岩崎博 訳)³⁰⁾にも

鈴木の研究が記載されているし、1978年に出版された加藤範夫の名著『回折と散乱』³¹⁾でも水野・大村、鈴木の研究にそって、X線ラマン散乱が図入りで解説されている。

X線ラマン散乱が軟X線吸収—軽元素のX線吸収微細構造(XAFS)分光—の代替として応用できることは、1979年に鈴木らのスペクトル(BeとB)を広域X線吸収微細構造(EXAFS)理論で予備的に解析した研究がある³²⁾ことからわかる通り、比較的早期から認識されていた。しかし、実証されたのは、シンクロトロン放射光が広く利用できるようになった1980年代後半のことである。田路と宇田川は1986年頃から回転対陰極を用いて実験室でX線ラマン散乱を試験的に測定していたが³³⁾、1987年から1989年にかけて、フォトンファクトリー(PF)において、グラファイトやダイヤモンドのX線ラマン散乱からC 1sのEXAFS振動を抽出することに成功した^{6,34-39)}。ほぼ同時期に、ドイツのSchülkeの研究グループにいた長沢もLi, Be, グラファイトについて、HASYLABで測定したそれぞれのX線ラマン散乱からX線吸収端構造(XANES)を導出し、軟X線吸収とのよい一致を報告している^{40,41)}。

田路・宇田川と長沢のどちらが先にX線ラマン散乱とX線吸収の対応を実証したかは微妙な問題である。Schülkeは自著¹⁰⁾の中で長沢の研究を「especially noteworthy」と強調している。一方、Bergmannたちのレビュー⁹⁾では文献34と37をサイトしながら、田路・宇田川の研究を紹介しているが、長沢には触れていない。田路・宇田川はレビュー⁶⁾の中で長沢の研究⁴⁰⁾をサイトした上で、XANES観測とEXAFS観測という役割の違いを指摘している。

1990年以降、X線ラマン散乱の応用は徐々にすすみ、21世紀に入って第3世代とよばれる放

射光 (ESRF, APS, SPring-8 など) の共同利用がはじまると、そのポテンシャルは広く知られるところとなった。Schülkeの本¹⁰⁾には、LiからAgに至る、1986年から2005年までの代表的なX線ラマン散乱の研究が24例ほど表にまとめられている。こうしたX線ラマン散乱研究の進展をうけて、1998年、X線ラマン散乱のパイオニアの一人である鈴木は、文献39と42を引用しながら、「X線ラマン散乱の研究は、当該領域の電子分光の研究とも相補的で、著しく進展している」⁴³⁾と記している。

3. X線ラマン散乱の理論

X線ラマン散乱の理解を深めるため、光子(電磁波)と電子系の散乱理論について少し詳しく見ておきたい。電磁場中の電子のハミルトニアンは、非相対論の枠内で

$$H = (\mathbf{p} + e\mathbf{A})^2 / 2m - e\phi \quad (1)$$

で与えられる^{44,45)}。ここで \mathbf{p} は電子の運動量演算子、 e は電気素量、 \mathbf{A} は電磁場のベクトルポテンシャル、 m は電子の静止質量、 $-e\phi$ は電子のポテンシャルエネルギーである。この式を展開して得られる項のうち

$$H_0 = \mathbf{p}^2 / 2m - e\phi \quad (2)$$

は、電磁場との相互作用のないときの電子系のハミルトニアンに相当する。残りの部分、

$$H_1 = (e/2m) \times (\mathbf{p} \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \mathbf{p}) + (e^2/2m) \times \mathbf{A}^2 \quad (3)$$

が電子場と電磁場の相互作用をあらわすハミルトニアンである。ここで $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$ という制限(クーロンゲージ)を課すと、 $\mathbf{p} \cdot \mathbf{A} = \mathbf{A} \cdot \mathbf{p}$ が成立し、(3)式は

$$H_1 = (e/m) \times \mathbf{p} \cdot \mathbf{A} + (e^2/2m) \times \mathbf{A}^2 \quad (4)$$

とさらに簡単な式になる。本稿では(4)式の第

1項を $P \cdot A$ 項、第2項を A^2 項と呼ぶ。通常、 H_1 は H_0 に比べて十分小さいと考えられるので、 H_1 は摂動項として扱える。つまり、 H_1 を電子系の波動関数に作用させ、1次あるいは2次の摂動計算をすることで、X線ラマン散乱を含む、光子と電子系のあらゆる遷移についての遷移確率が求められるわけである。

A の演算子としての実体は、光子の生成演算子と消滅演算子の線型結合であり、 A を電子系の波動関数に作用させるたびに、光子数が ± 1 だけ変化する⁴⁴⁾。散乱現象は一般に1つの光子を吸収し他の1つの光子を放出する2光子過程なので、1次摂動の範囲内では、 A をふたつ含む A^2 項がこれに対応する。2次摂動まで考慮すると、 $P \cdot A$ 項が波動関数に2回作用するので、 $P \cdot A$ 項も散乱に対応ようになる。このように、散乱には $P \cdot A$ 項の2次摂動と A^2 項の1次摂動という、2つのメカニズムが存在する。Fig.1にいくつかの散乱過程のダイアグラムを、 $P \cdot A$ 項の1次摂動によるX線発光やX線吸収のダイアグラムとあわせて示した⁴⁶⁾。

Fig.1に示したように、X線ラマン散乱は A^2 項の1次摂動による散乱である。一般に、 A^2 項の1次摂動による散乱の散乱断面積を規定するのは、

$$|\langle F | \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) | I \rangle|^2 \quad (5)$$

という項である^{31,44,47,48)}。ここで I は電子系の始

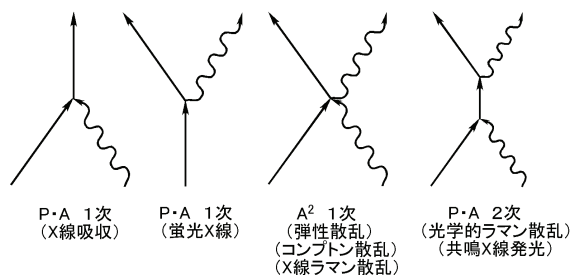


Fig.1 電子系と電磁場の相互作用ダイアグラム⁴⁶⁾。

状態でFは終状態、 \mathbf{r} は電子の座標、 \mathbf{q} は散乱で移行する光子の運動量である。 \mathbf{q} の絶対値(q)は 2θ を散乱角、 λ を入射光子の波長として、近似的に

$$q = 4\pi \sin \theta / \lambda \quad (6)$$

で与えられる。 $\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}$ が小さい場合は、 $\exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r})$ が多項式展開でき、

$$\exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) = 1 + i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} \quad (7)$$

がよい近似となる。これがX線領域で双極子近似と呼ばれている近似である⁴⁷⁾。本稿では、後述の可視・紫外光の場合と区別するため、(7)式の近似を「X線領域の双極子近似」と呼ぶ。X線領域の双極子近似のもとでは、(5)式は

$$|\langle F | I \rangle|^2 + \mathbf{q}^2 |\langle F | \mathbf{r} | I \rangle|^2 \quad (8)$$

と書ける。X線ラマン散乱のような非弾性散乱過程では、電子系の始状態と終状態が異なるので、波動関数の直交性から第1項が消え、第2項だけが残る。この第2項による散乱がX線ラマン散乱である。(8)式第2項の行列要素は、移行運動量 \mathbf{q} を偏光ベクトル \mathbf{e} に置き換えれば、吸収の行列要素と全く同じである^{8,48)}。このため、X線ラマン散乱スペクトルにXANESやEXAFSが出現する。

X線領域の双極子近似((7)式)は、電子の広がり程度が小さいほど成立しやすい。また、電子の広がりが抑制されていけば、多少 q が大きくなっても妥当性が保たれる。これらのことから、X線ラマン散乱は、電子の広がりが小さな内殻電子による非弾性散乱スペクトルとしてまず見出され、長く「X線ラマン散乱=内殻電子によるX線非弾性散乱」と思われてきた。しかし、絶縁体(多くの分子性化合物がそうである)の価電子のように、電子の広がりが比較的小さい場合には、散乱角を小さくして q を小さくすれば「価電子によるX線ラマン散乱」も観測されるはず

である。実際、液体の水について価電子によるX線ラマン散乱が測定されている^{8,49,50)}。

電子の広がりが大きな金属の価電子が関与する場合(r が大)や、散乱角が大きいか入射X線の波長が短い場合(q が大)は、 $\exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r})$ を多項式展開することはできない。そうした $\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} \gg 1$ という条件下では、インパルス近似^{10,51)}と呼ばれる別の近似が(5)式に対して有効になり、X線非弾性散乱は空準位の状態密度ではなく、被占準位の電子運動量分布を反映するようになる。こうした散乱が、古くからX線非弾性散乱の代名詞になってきたコンプトン散乱^{10,51)}である。このように、X線ラマン散乱とコンプトン散乱とは、 $\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}$ 値の変化を通じて、連続的につながっているものである。

これに対し、X線より波長がおおよそ1000倍長い可視・紫外光では、 q の値はX線の1/1000程度しかなく、(7)式は、第2項も無視できて、 $\exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) = 1$ となる。これが可視・紫外領域で双極子近似と呼ばれている近似であり⁴⁵⁾、本稿では「可視・紫外領域の双極子近似」と呼ぶ。可視・紫外領域の双極子近似の下では、 A^2 項の1次摂動による散乱断面積はゼロになり、 $P \cdot A$ 項の2次摂動から得られる項、

$$\sum_{E_E} ((\mathbf{p} \cdot \mathbf{e}_2)_{\text{発光}} (\mathbf{p} \cdot \mathbf{e}_1)_{\text{吸収}}) / (E_E - E_I - \hbar\omega_{\text{入射}} + i\Gamma_E) \quad (9)$$

が散乱断面積を規定する^{31,44,47,48)}。ここで E_I は始状態のエネルギーで、 E_E は寿命幅 Γ_E をもつ中間状態(今の場合は吸収の終状態と同じ)のエネルギー、 \mathbf{e}_1 は入射光子の偏光ベクトルで、 \mathbf{e}_2 は放射光子の偏光ベクトル、 $\hbar\omega_{\text{入射}}$ は入射光子のエネルギーである。光学的ラマン散乱の遷移確率を与えるのはこの項である⁴⁴⁾。

ともに「ラマン散乱」と呼ばれているものの、

P・A項の2次摂動に由来する光学的ラマン散乱とA²項の1次摂動に由来するX線ラマン散乱は、本質的に別物である。両者の違いは、光学的ラマン散乱の選択律は対応する吸収（赤外吸収）と異なるが、X線ラマン散乱の選択律は対応する吸収（軟X線吸収）と同じことにもあらわれている。異なる散乱に同じ名前がつけられたのは、2章で概観したSmekal以来の歴史的経緯による。鈴木²²⁾によれば、1965年のWeissの論文(『Search for the X-Ray Raman Effect』)²⁶⁾によって、この散乱をX線ラマン散乱と呼ぶことが確定しそうだったので、自らもそう呼ぶことにしたという。しかし鈴木は、別種の散乱を等しく「ラマン散乱」とよぶことは「必ずしも本質的には適当でない」とし、「多少の躊躇を感じる」と述べている²²⁾。そして、この散乱は本来、「コンプトン・ラマン効果（散乱）」、あるいは「modified Compton scattering」と呼ぶべきだったと述懐している²²⁾。

X線ラマン散乱と本質的に似ているのは、光学的ラマン散乱ではなく、1章で触れた電子線の非弾性散乱である。入射電子が十分高速で、電子系によってうける散乱電子の波動関数の変調が小さい場合、1次のボルン近似が適用でき、非弾性散乱された電子の散乱断面積は、興味深いことに(5)式と同じ式で規定される^{1,31,50)}。電子線の散乱断面積は q^4 に比例するので、EELS実験は通常、 q が小さい条件で行われる。そこでは、X線領域の双極子近似がよく成立し、電子線エネルギー損失（コアロス）スペクトルからXAFSが得られる。

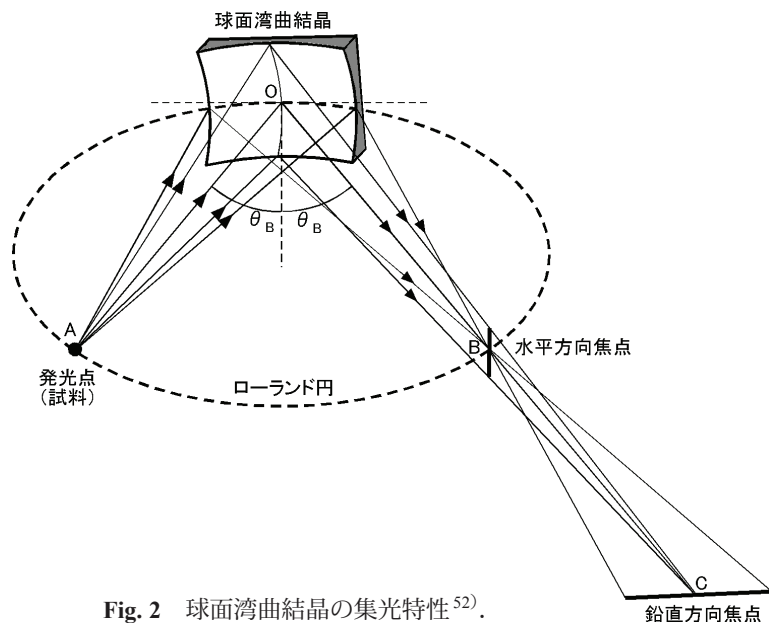
一般に1次摂動で記述される過程の方が、2次摂動で記述される過程より遷移確率が大きいので、X線領域では通常、(9)式の項の寄与は無視される。ただし、ある特定の状態に遷移する確率がその周辺の状態へ遷移する確率に比べ特異

的に大きく（ $(\mathbf{p} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_1)$ 吸収大）、入射X線のエネルギーがその状態への遷移エネルギーに近い場合（ $E_E - E_1 = \hbar\omega_{\text{入射}}$ ）—具体的にはK殻やL殻の吸収端に近いエネルギーのX線を入射した場合—、X線領域でもP・A項の2次摂動による非弾性散乱が重要となる。上記の条件は共鳴条件にほかならないので、このようなX線領域の発光は共鳴X線非弾性散乱、あるいは共鳴X線ラマン散乱と呼ばれている¹⁰⁾。このように「共鳴」ラマン散乱については、X線でも可視・紫外光でも、断面積は等しく(9)式で与えられる。共鳴X線ラマン散乱に関心のある読者は、文献^{8,10,48)}を参照されたい。

4. X線ラマン散乱の測定

X線ラマン散乱からXAFSを得るには、試料からの非弾性散乱スペクトル（エネルギー損失スペクトル）を ~ 1 eV程度の高分解能で、そしてできれば高感度で測定できるような結晶分光器を、放射光施設の適当なビームライン（多くの場合、XAFS測定用ビームライン）に導入する必要がある。21世紀になってから、世界中のXAFSビームラインで高度化がすすみ、こうした結晶分光器を備えたビームラインも増えてきた。放射光用の結晶分光器の多くは、湾曲結晶を高いブラッグ角（ $\sim 70^\circ$ 以上）で用いて、大きな立体角を維持しながら高分解能を確保するタイプの光学系を採用している。こうした光学系の基本的性質は、球面湾曲結晶による集光特性（Fig.2）を通じて容易に理解できる⁵²⁾。

球面湾曲結晶の焦点は2つあり、このうち水平方向の焦点は、結晶の曲率半径 R を直径とする円（ローランド円）上にある。すなわち、ローランド円上の1点から出発したある波長のX線は、球面湾曲結晶で回折された後、ローランド円上

Fig. 2 球面湾曲結晶の集光特性⁵²⁾.

の別の1点Bにおいて水平方向に集光する。焦点距離 ($OA = OB$) は、ブラッグ角 θ_B と結晶の曲率半径 R より

$$OA = OB = R \sin \theta_B \quad (10)$$

で与えられる。もう一方の鉛直焦点の焦点距離 (OC) は、

$$OC = R / \sin \theta_B \quad (11)$$

で与えられる⁵³⁾。こちらは波長の分散方向に延びた線となる。(10)式と(11)式で与えられる2つの焦点距離は、 $\theta_B = 90^\circ$ の直入出射の場合を除いて一致しないので、それぞれの焦点では直線の結像が現れる。ただし、 $\theta_B \geq 80^\circ$ なら、よい近似で水平方向と鉛直方向の焦点を等しいとみなせ、球面湾曲結晶を優れた点集光の高分解能分光素子として利用できる。現在のX線ラマン散乱測定に多く用いられているのは、このタイプの光学系である^{8-10,48,49,54-56)}。

$\theta_B \leq \sim 70^\circ$ では、球面湾曲結晶の焦点距離の不一致が大きくなり、どちらかの焦点しか利用で

きなくなる。そうした場合は、使用しない方の曲率半径を無限大にしても状況は変わらない。片方の曲率半径を無限大にすると、球面湾曲結晶ではなく、円筒面湾曲結晶を使うことに等しい。光学では、1枚の凹面鏡による1方向の集光について、光の進行方向を含む平面内に曲率をもつ場合をタンジェンタル集光、その面内に垂直な面に曲率をもつ場合をサジタル集光と呼んでいる⁴⁷⁾。X線分光で伝統的に採用されてきたローランド配置は、円筒面湾曲結晶と位置検出機能のないX線検出器(0次元検出器)をローランド円上に設置してタンジェンタル集光し、鉛直方向に延びているが水平方向に集光している単色光を、 θ_B と焦点距離を変化させながら掃引していく方式であった。球面湾曲結晶をローランド配置で用いる光学系は、タンジェンタル集光に近似的なサジタル集光を加えたものといえる。

一方、円筒面湾曲結晶をローランド配置から 90° 回転させることで、鉛直方向の焦点も利用で

きる。この方式は、フォン・ハモス方式と呼ばれ、鉛直方向焦点に1次元検出器を設置し、サジタル集光した分散光を同時計測するものである⁵⁷⁾。観測するエネルギー範囲が同じなら、球面湾曲結晶をローランド配置で用いる方法と円筒面湾曲結晶をフォン・ハモス方式で用いる方法の間に感度面で原理的な差はない。ただし目的に応じ

て、実用上の有利不利はある。点集光を使う前者の方法は、迷光を除去しやすく、かつ、特定の発光エネルギーの信号を効率よく収集できる。よってこの方法は、比較的弱い発光X線を、狭いエネルギー範囲で集中的に測定するのに適している。一方、後者の方法は、ブラッグ角が多少小さくなくても分解能が落ちにくいので⁵³⁾、広いエネルギー範囲に亘って発光スペクトルを概観するのに適している。また、時分割実験を指向した「スペクトルのシングルショット測定」に対応可能なのも魅力である。こうしたことから、フォン・ハモス方式は、位置敏感型検出器の進歩とともに、X線ラマン散乱分光において大きな役割を果たすと期待されている⁵⁸⁾。

現在も、より一層の検出感度増大を指向したX線結晶分光器の開発が続いている。そうした先端的な分光器の特徴は、立体角を可能な限り大きく見込めるよう、複数枚の分光結晶が使われていることと、検出効率が上がるよう、検出器が多数化・多次元化されていることにある⁵⁴⁻⁵⁶⁾。こうした結晶分光器には、高分解能を実現するため、 $\theta_B > 70^\circ$ で分光しなければならないという制約がある。これは、結晶面間隔の2倍に近い波長しか分光できないということを意味する。この制約は、特に複数枚の結晶を使う場合、コスト面で深刻な問題になりえ、必然的に、高感度でX線ラマン散乱を測定できる施設⁵⁶⁾を限定する。そのような施設は、残念ながら日本にはない。

ここで実験室でのX線ラマン散乱測定についても言及しておく。まず、高分解能分光器は、強度的には「暗い」分光器であることを思いおこす必要がある。Fig.3の上の図は、SPring-8のビームラインBL39XUが供給する入射ビームをSmSで弾性散乱させ、曲率半径820 mmの球面湾曲

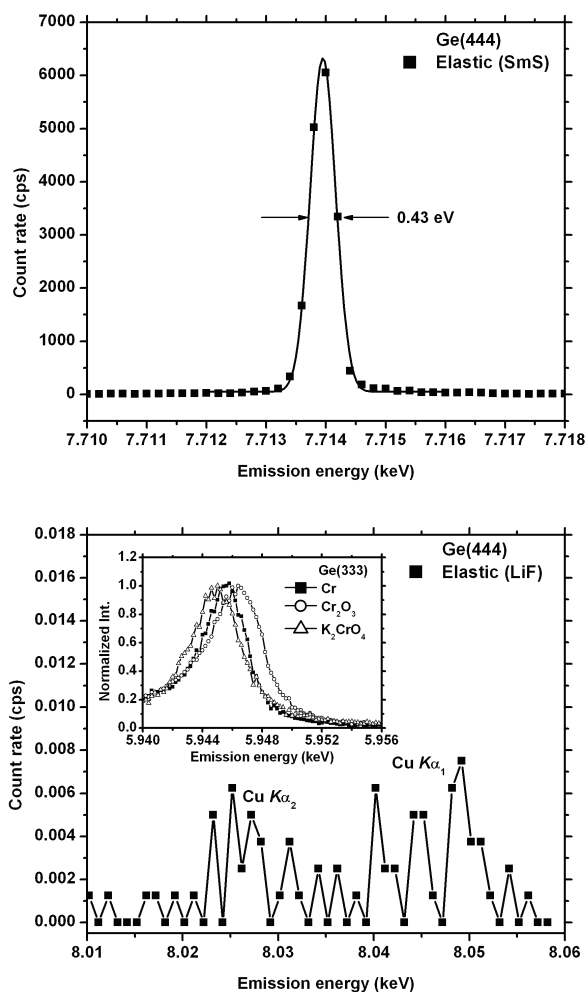


Fig.3 (上) SPring-8 のビームライン BL39XU で測定した SmS の弾性散乱スペクトル。(下) 回転対陰極からの Cu $K\alpha$ 線を光源とし、分光結晶を同じマウント条件に設置して測定した LiF 粉末の弾性散乱スペクトル。挿入図は同じ条件で測定した Cr $K\beta_{1,3}$ スペクトル。

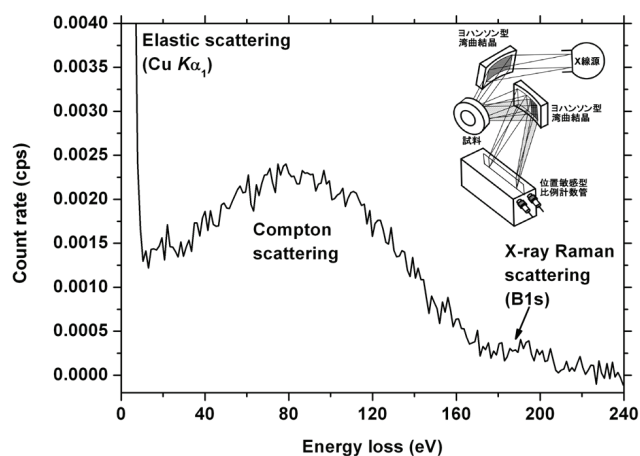


Fig. 4 PBSタイプの分光器(挿入図)で測定した, 回転対陰極からのCu $K\alpha$ 線の, BN粉末によるX線非弾性散乱(エネルギー損失)スペクトル。

Ge(444)結晶を約 80° のブラッグ角で用いて分光したスペクトルである。弾性散乱ピークのカウントレートは6000 cpsを超え, 線幅は0.5 eV以下であった。一方, Fig.3の下の図は, 同じ球面湾曲結晶を実験室にマウントして得た結果である。ここでは, 40 kV \times 200 mAで運転した銅回転対陰極からのCu $K\alpha$ 線を曲率半径450 mmのSi(400)円筒面湾曲結晶で単色化し, LiFで弾性散乱させた。Fig.3の下の図では信号強度があまりに弱いので, $K\alpha_1$ と $K\alpha_2$ の弾性散乱線の片鱗しか見えていない。X線ラマン散乱は, これらの弾性散乱よりさらにおよそ2桁弱い。ただし, このようなマウントでもGe(333)反射を利用すれば, 本誌読者になじみ深いCr $K\beta_{1,3}$ 線が有意な強度で測定できる。そして, Fig.3下の挿入図に示したように, 高分解能を活かした化学シフトも観測でき, 化学状態分析へも応用できる。Fig.3下の例からも, 通常の蛍光X線測定に比べ, X線ラマン散乱測定—特に高分解能測定—が強度的にいかに厳しいか, イメージできるのではなからうか。球面湾曲結晶を使ったX線ラマン散乱の測定は, 放射光では成功したため, 実験室や屋外, さらに空港での荷物検査への応用も期待された⁵⁹⁾。しかし, Fig.3の結果は, それがきわ

めて困難であることを示唆している。実験室レベルでの最高品質のX線ラマン散乱スペクトルは, 筆者の知る限り, 1981年にPattison・Bleif・Schneider (PBS)によって測定されたもの⁶⁰⁾である。Fig.4の挿入図に, 彼等の分光器の模式図を示す。ヨハンソン型の円筒面湾曲結晶を分光結晶としてオフフォーカス配置におき, 位置敏感型検出器を組み合わせることがポイントである。Fig.4に示したスペクトルは, 分光結晶として湾曲ヨハンソンGe(440)結晶を用いて, PBS的な光学系によって実験室で測定したBN粉末の非弾性散乱スペクトルである。このセットアップの分解能は約5 eVで, Fig.3の測定より10倍悪い。しかし信号強度は約10倍になったので, 弾性散乱だけでなく, コンプトン散乱やラマン散乱の立ち上がりも(統計精度は悪いが)観測できている。用いた光学素子が基本的に同じため, Fig.4のスペクトルの品質は, 1986年の田路・宇田川の予備測定³³⁾と同程度である。

5. 放射光で測定されたX線ラマン散乱スペクトル

Fig.5に, 1997年にPFにおいて, フォン・ハモス配置によって約2 eVの分解能で測定された

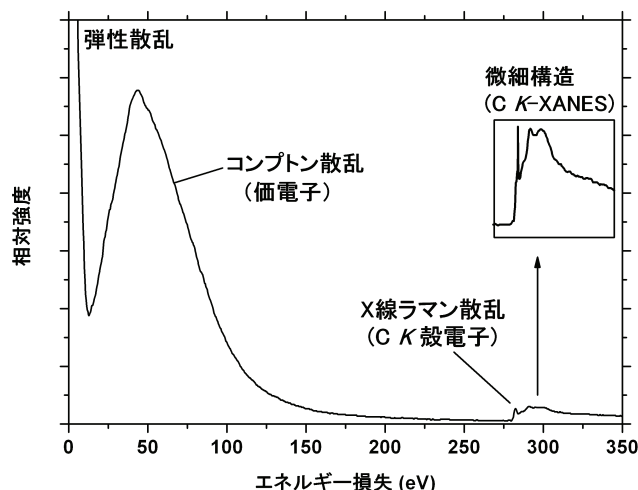


Fig. 5 ベンゼンの非共鳴X線非弾性散乱スペクトル⁶¹⁾. 挿入図ではX線ラマン散乱部分を拡大表示した.

液体ベンゼンの非弾性散乱スペクトル⁶¹⁾を示す. ここでは約7.3 keVのX線を入射し, 散乱角60°で非弾性散乱スペクトルを測定している. この実験条件では, Fig.4の実験室での実験同様, 価電子帯にある電子はインパルス近似を大体満足し, K殻にある電子はX線領域の双極子近似を満たす. こうして, 非弾性散乱スペクトルには価電子によるコンプトン散乱と, K殻電子によるX線ラマン散乱が重畳して観測される. コンプトン散乱の高エネルギー損失側に, CのK殻電子の束縛エネルギー286 eVに相当する部分からX線ラマン散乱のバンドが立ち上がっており, 放射光を利用すれば微細構造まで測定できることがわかる.

3章で述べたように, X線ラマン散乱は内殻電子の吸収スペクトルと等価な情報を与える^{8,48)}. 第2周期元素のK殻電子の束縛エネルギーは100~700 eVの軟X線領域にあり, 吸収スペクトルの測定には真空や窓材といった軟X線特有の実験的問題が生じる. 真空や窓材の問題はEELS実験にもついてまわる. 一方, 励起光も発光も硬X線であるX線ラマン散乱では, その

ような面倒なしに測定ができる. こうした実験の手軽さがX線ラマン散乱分光の最大の魅力であり^{36,39)}, 液体, 高压下の試料, ガス雰囲気下の試料など, 何らかの「窓」が必要な系の測定に最もよく活かされる.

こうした対象の中でも, 化学や生物学における重要性から, 液体の水は特に関心を寄せられていたが, 2000年代に入り, 第3世代放射光によって散乱断面積の小ささという非弾性散乱固有の障害が乗り越えられ, X線ラマン散乱から水のO K-XANES⁶²⁾ (Fig.6挿入図左), O K-EXAFS⁵⁵⁾ (Fig.6挿入図右)が高精度で導出された. Stanford大学で測定された, 水と氷のX線ラマン散乱スペクトルの全体像⁵⁵⁾とあわせてFig.6に示す. この測定では, コンプトン散乱の寄与($\sim 1 \times 10^5$)をさしひいても, ホワイトラインで $\sim 8 \times 10^5$ の計数ができており, 挿入図右のようにEXAFS振動($k^2\chi(k)$)も抽出できている. Fig.6では, 同じセットアップで氷でも水でも測定できるというX線ラマン散乱法の特長を活かして, 氷(Ih)のEXAFS振動も導出されている. 水や氷の場合, 水素はX線にはほぼ透明なので,

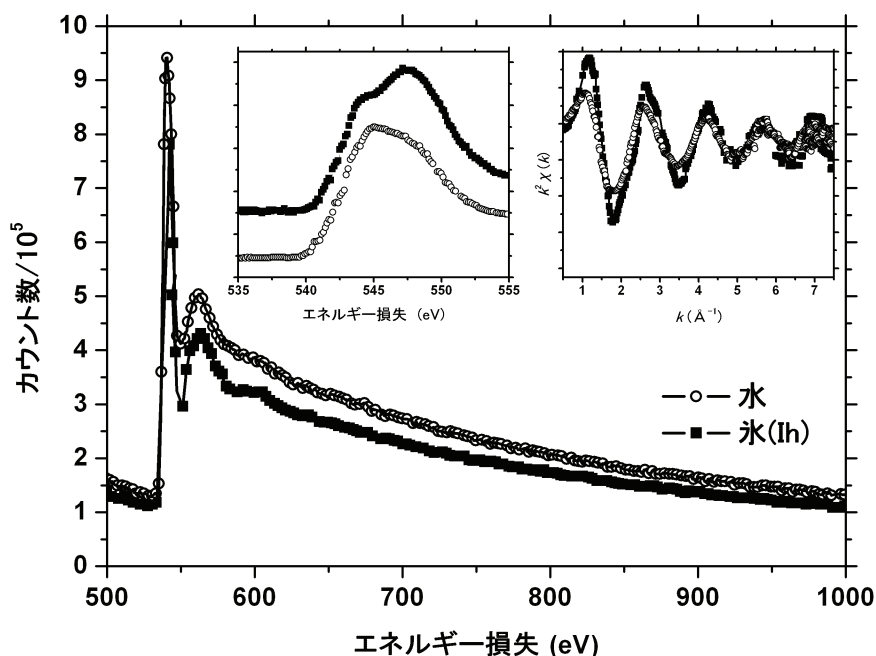


Fig.6 水と氷 (Ih) の X 線ラマン散乱スペクトル⁵⁵⁾. 挿入図左は, 水と氷の XANES の比較⁶²⁾. 挿入図右は, 水と氷の EXAFS 振動の比較⁵⁵⁾.

EXAFS 振動を決めているのは酸素-酸素間距離 (O-O 距離), 特に最近接の O-O 距離である⁵⁵⁾. 水と氷の EXAFS 振動を比較すると, 水の振幅のほうが小さく, 期待通り, O-O 距離の乱れは水の方が大きいことがわかる. よく見ると, わずかながら水と氷の EXAFS 振動には位相の違いもあり, O-O 距離の分布に違いがあることも示唆されている. 意外かもしれないが, 水の最近接の O-O 平均距離は, 未だにはっきりと定まっておらず, 2.73 Å と 2.89 Å の間でゆれており, 氷 (Ih) より長いのか短いのかについても議論があった⁶³⁾. 文献 55 では, Fig.6 の EXAFS 振動から水と氷の O-O 距離の分布関数をもとめ, 分布関数のピークに相当する長さは水と氷でほぼ同じだが (水: 2.70 Å; 氷: 2.71 Å), 水の分布関数の方が長距離側に長く裾をひく (水: 2.81 Å; 氷: 2.76 Å) ことが示されている. こうした知見は, 水の理論

モデルへの重要な制限事項になりうる.

Fig.6 の例が示す通り, そして文献 9 の表題: 『Bulk-sensitive XAS characterization of light elements: from X-ray Raman scattering to X-ray Raman spectroscopy』に自負されている通り, 21 世紀に入り, X 線ラマン散乱は軽元素の局所構造の実用的な研究手段となった. 水-氷系に関しては, 0.25 GPa の高圧下の氷における O K-XANES のプリエッジの温度変化⁶⁴⁾ や, 氷の構造の乱れに応じた O K-XANES のメインエッジの変化⁶⁵⁾ なども, X 線ラマン散乱法を通じて発見された. そうした近年の研究中で特筆すべきは, 25°C から 90°C にわたる水の O K-XANES (Fig.6 挿入図右参照) を, 密度汎関数法によるクラスター計算と比較し, 水分子の大部分が, 従来考えられていたような 4 つの水素結合 (これが氷状の四面体構造をもたらす) をとらず, 1 つの強いドナーと

1つの強いアクセプターとして働く2つの水素結合をしていると論じたStanfordグループの研究⁶⁶⁾であろう。この研究は、現在でも、大きな議論を巻き起こしている。関心のある読者は、最近のレビューエッセイ⁶⁷⁾を参照されたい。

6. おわりに

—X線ラマン散乱法の今後—

さて、冒頭に挙げたNagelとBaunのコメントに対し、我々はどのように答えたらよいだろうか。5章で見たように、X線ラマン散乱は実用に耐える分析法となった。筆者がそのことを実感したのは、2013年に中国・合肥で開催されたVUVX2013という国際会議で、中国科学技術大学とStanford大学の共同研究:『X-ray spectroscopy and scattering study on aqueous solutions of small organic molecules』⁶⁸⁾を聞いたときである。この発表では $(C_nH_{2n+1})_4NBr$ を水に溶かしたときの、 n に応じたO K-XANESの変化を報告していた。0.05～0.20%のスペクトル変化で水和構造を議論していたこともさることながら、そのO K-XANESがX線ラマン散乱で測定されたことすら、予稿でも講演中でも触れられなかったこと—講演後の座長の質問で判明した—に衝撃をうけた。このことは、発表者にとっては、X線ラマン散乱はすでに「普通の」XAFS測定法だったことを示唆しており、少なくともStanford大学では、X線ラマン散乱は完全に実用段階に入っていることの反映と思われた。

X線ラマン散乱法が(特に水—氷系の)実用的な分析法に成長したのは素晴らしいニュースである。とはいうものの、たとえば水の研究には、X線分光法に限っても軟X線発光⁶⁹⁾やコンプトン散乱⁷⁰⁾など、他の強力な方法も利用できるようになった。また、マイクロジェットからの全

電子収量を測定することで、軟X線を使った水のO K-EXAFSの測定も実現した⁷¹⁾。これら他の実験技術の進歩はX線ラマン散乱法に対して、水—氷系以外への、応用展開を強く促している。

水—氷系以外にX線ラマン散乱が有効な系としては高圧試料が挙げられる。すでに高圧下のc-BN⁷²⁾やMgSiO₂ガラス⁷³⁾などにX線ラマン散乱が応用されている。水—氷系以外、高圧以外での利用法としては、アスファルト中の芳香族の定量分析に使うことが提案されている⁷⁴⁾。しかし、これら以外の利用例はあまり見当たらない。そもそもX線ラマン散乱法の基礎をなすXAFS分光法の魅力は、複雑な系の中に少量存在する元素について局所構造が選択的にわかることにあった。ところが、X線ラマン散乱の強度の弱さは、微量成分への応用をなお許さない。田路・宇田川が夢見た「反応ガス共存下の触媒にX線ラマン散乱を応用する」³⁶⁾段階には、まだ至っていないのである。だからこそ、上記のような「主成分元素の局所構造自体が興味あるもので、測定に窓が必要な系」を応用の対象とせざるをえないわけである。もちろん、そうした系はまだ残っているであろう。たとえば、X線ラマン散乱ではないが、価電子帯の興味あるX線非弾性散乱^{75,76)}が測定されているLi-NH₃系⁷⁷⁾への適用は面白いかもしれない。また、新奇な軽元素系材料の中には、X線ラマン散乱による評価が有効なものがあるかもしれない。ロックインアンプを用いた変調分光⁷⁸⁾等を適用し、検出感度のさらなる向上に成功すれば、測定対象をさらに拡大することもできるかもしれない。しかし、そのような展開を期待するとしてもなお、「有効な試料系が限られている」ことは、X線ラマン分光法の重い課題である。

X線ラマン散乱分光には別の課題もある。それ

は、コストが高く、制約が多いことである。たとえば、Stanford大学のX線ラマン散乱測定施設⁵⁶⁾のように、最高レベルの放射光と数10枚の分光結晶を要するというは、そのまま、この方法のコストが高いことを意味する。そもそも、放射光施設での実験は、試料の面でも時間の面でも様々な制約があり、放射光限定の分析技術は、特に日本の産業界においては、汎用的な分析には使いがたい⁴⁾。1998年の放射光討論会（尾嶋正治が記事としてまとめている⁷⁹⁾で河合が「創る専門家が簡便に測れる様にならないと全く新しい物質はできない」と指摘したが、簡便性にも問題がある。基本的に同じ情報が得られ、かつ空間分解能では優れているTEM-EELSという技術がある以上、X線ラマン散乱の魅力—存在価値は、試料の状態を選ばないという汎用性にある。その汎用性をもっとも活かされるのは、様々な試料について試行錯誤している現場（＝実験室）であるのに、実験室で測定できるほど信号強度が強くないこと、これがX線ラマン散乱法の抱える深刻なジレンマである。X線ラマン散乱の利用にあたっては、利用者は「X線ラマン散乱法の高コスト・多制約に見合った、分析における利益は何か」という損益を真剣に考えざるをえない。この当然の考慮が、X線ラマン散乱分光の発展の足かせになりうる。

これらの難題を超えて、X線ラマン散乱法が真に汎用的な分析法まで進化する鍵は、X線検出器の革新にかかっているように思える。X線ラマン散乱法の問題は、つきつめていえば、微弱な発光を結晶分光器で分光しなければならない点にある。ゆえに、もし分解能 $\sim 1\text{eV}$ のエネルギー分解能をもった検出器（TES型マイクロカロリーメーター⁸⁰⁾は有力候補か）が汎用化すれば、上記の問題には解決の目処が立つ。Nagel

とBaunに即して言えば、「その実用性を確立するために、より強力な検出器の開発を待っている」といえようか。

2章で見たように、X線ラマン散乱にはその草創期から日本人が深く関わってきた。日本人の手によって、X線ラマン散乱法が今後さらに発展することを期待したい。

謝 辞

本研究の一部は、科学研究費補助金（基盤研究(B), No.23350036)による支援を受けました。実験室における試験的な測定に対する、日本女子大学理学部の神戸理沙さん、金井典子さんの協力に感謝します。本論文をご精読いただき、貴重なコメントを与えてくださった大村能弘先生に厚く御礼申し上げます。

参考文献

- 1) R. F. Egerton: "Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope, 2nd eds.," (1996), (Plenum Press, New York).
- 2) J. Fink: *Adv. Electr. Electron Phys.*, **75**, 121 (1989).
- 3) 田中 功: ぶんせき, 190 (1997).
- 4) 渡部 孝: 神戸製鋼技報, **55**, 65 (2005).
- 5) 鈴木 皇: 日本物理学会誌, **23**, 12 (1968).
- 6) 田路和幸, 宇田川康夫: X線分析の進歩, **22**, 53 (1991).
- 7) B. K. Agarwal: "X-Ray Spectroscopy, 2nd Eds.," p.202 (1991), (Springer-Verlag, Berlin).
- 8) H. Hayashi, Y. Udagawa, J.-M. Gillet, W. A. Caliebe, C.-C. Kao: in T. K. Sham 編: "Chemical Applications of Synchrotron Radiation, II X-ray Applications," p.850 (2002), (World Scientific, Singapore).
- 9) U. Bergmann, P. Glatzel, S. P. Cramer: *Microchemical J.*, **71**, 221 (2002).
- 10) W. Schülke: "Electron Dynamics by Inelastic X-ray Scattering," (2007), (Oxford University Press, New York).

- 11) D. J. Nagel, W. L. Baun: in L. V. Azároff 編: “X-ray Spectroscopy,” p.445 (1974), (McGraw-Hill, New York).
- 12) 河合 潤: X線分析の進歩, **36**, 171 (2005).
- 13) 河合 潤: “量子分光化学—分光分析の基礎を学ぼう,” (2008), (アグネ技術センター).
- 14) A. Smekal: *Naturwiss.*, **11**, 873 (1923).
- 15) K. S. Krishnan: *Nature*, **122**, 961 (1928).
- 16) B. Davis, D. P. Mitchel: *Phys. Rev.*, **32**, 331 (1928).
- 17) J. M. W. Du Mond: *Rev. Mod. Phys.*, **5**, 11 (1933).
- 18) A. Sommerfeld: *Phys. Rev.*, **50**, 38 (1936).
- 19) W. Ehrenberg: *Zeitschrift fuer Physik*, **53**, 234 (1928).
- 20) D. Coster, I. Nitta, W. J. Thijssen, *Nature*, **124**, 230 (1929).
- 21) 仁田 勇 監修: “X線結晶学上, 下,” (1959), (丸善).
- 22) 鈴木 皇: 日本結晶学会誌, **9**, 115 (1967).
- 23) K. Das Gupta: *Phys. Rev. Lett.*, **3**, 38 (1959).
- 24) K. Das Gupta: *Phys. Rev.*, **128**, 2181 (1962).
- 25) K. Das Gupta: *Phys. Rev. Lett.*, **13**, 338 (1964).
- 26) R. J. Weiss: *Phys. Rev.*, **140**, A1867 (1965).
- 27) Y. Mizuno, Y. Ohmura: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **22**, 445 (1967).
- 28) T. Suzuki: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **22**, 1139 (1967).
- 29) T. Suzuki, T. Kishimoto, J. Kaji, T. Suzuki: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **29**, 730 (1970).
- 30) L. V. Azároff: “X線結晶学の基礎 (平林 眞, 岩崎 博 訳)”, (1973), (丸善).
- 31) 加藤範夫: “回折と散乱 物性物理学シリーズ 6,” (1978), (朝倉書店).
- 32) M. Popescu: *Phys. Lett.*, **73A**, 260 (1979).
- 33) 田路和幸, 宇田川康夫: 分光研究, **35**, 72 (1986).
- 34) K. Tohji, Y. Udagawa: *Phys. Rev. B*, **36**, 9410 (1987).
- 35) Y. Udagawa, K. Tohji: *Chem. Phys. Lett.*, **144**, 101 (1988).
- 36) 宇田川康夫, 田路和幸: 日本金属学会会報, **27**, 878 (1988).
- 37) K. Tohji, Y. Udagawa: *Phys. Rev. B*, **39**, 7590 (1989).
- 38) 宇田川康夫: 日本結晶学会誌, **31**, 24 (1989).
- 39) 宇田川康夫, 田路和幸: 放射光, **2**, 35 (1989).
- 40) H. Nagasawa: *J de Phys.*, **49**, C9-863 (1987).
- 41) H. Nagasawa, S. Mourikis, W. Schülke: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **58**, 710 (1989).
- 42) 林 久史: 日本結晶学会誌, **40**, 177 (1998).
- 43) 鈴木 皇: パリティ, **13**, 52 (1998).
- 44) 堀江一之, 牛木秀治: “光機能分子の科学—分子フォトリクス—,” (1992), (講談社サイエンティフィック).
- 45) 中島貞夫: “物理入門コース6 量子力学II—基本法則と応用—,” (1985), (岩波書店).
- 46) 菊田惺志: “物理工学実験 15 X線回折・散乱技術上,” (1992), (東京大学出版会).
- 47) 渡辺 誠, 佐藤 繁 編: “放射光科学入門,” (2004), (東北大学出版会).
- 48) 林 久史, 宇田川康夫: in 太田俊明, 横山利彦 編著: “内殻分光—元素選択性をもつX線内殻分光の歴史・理論・実験法・応用—,” p.277 (2007), (アイピーシー).
- 49) H. Hayashi, N. Watanabe, Y. Udagawa, C.-C. Kao: *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **97**, 6264 (2000).
- 50) H. Hayashi, Y. Udagawa: in Y Hatano, Y. Katsumura, A. Mozumder 編: “Charged Particle and Photon Interactions with Matter,” p.87 (2010), (CRC Press, New York).
- 51) B. Williams 編: “Compton Scattering,” (1977), (McGraw-Hill, New York).
- 52) 林 久史: in “マイクロビームアナリシス—基礎編—,” p.92 (2014), (オーム社).
- 53) 林 久史: in 日本化学会編: “第5版実験化学講座 物質の構造II 分光下,” p.155 (2005), (丸善).
- 54) Q. Qian, T. A. Tyson, W. A. Caliebe, C.-C. Kao: *J. Phys. Chem. Solids*, **66**, 2295 (2005).
- 55) U. Bergmann, A. Di Cicco, P. Wernet, E. Principi, P. Glatzel, A. Nilsson: *J. Chem. Phys.*, **127**, 174504 (2007).
- 56) D. Sokaras, D. Nordlund, T.-C. Weng, R. A. Mori, P. Velikov, D. Wenger, A. Garachtchenko, M. George, V. Borzenets, B. Johnson, Q. Qian, T. Rabedeau, U. Bergmann: *Rev. Sci. Instrum.*, **83**, 043112 (2012).
- 57) 林 久史: 分析化学, **59**, 425 (2010).
- 58) U. Bergmann, P. Glatzel: *Photosynth. Res.*, **102**, 255 (2009).
- 59) W. T. Elam, G. Seidler, T. Fister, K. Nagel, L. Buck: Technical Report, APL-UW TR 0903, Univ. of Washington, (2009). <http://www.dtic.mil/cgi-bin/GetTRDoc?AD=ADA515364>.

- 60) P. Pattison, H. -J. Bleif, J. R. Schneider: *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, **14**, 95 (1981).
- 61) Y. Udagawa, N. Watanabe, H. Hayashi: *J. de Phys. IV Colloque*, **C2**, 347 (1997).
- 62) D. T. Bowron, M. H. Krisch, A. C. Barnes, J. L. Finney, A. Kaprolat, M. Lorenzen: *Phys. Rev. B*, **62**, R9223 (2000).
- 63) T. Head-Gordon, G. Hura: *Chem. Rev.*, **102**, 2651 (2002).
- 64) Y. Q. Cai, H.-K. Mao, P. C. Chow, J. S. Tse, Y. Ma, S. Patchkovskii, J. F. Shu, V. Struzhkin, R. J. Hemley, H. Ishii, C. C. Chen, I. Jarrige, C. T. Chen, S. R. Shieh, E. P. Huang, C. C. Kao: *Phys. Rev. Lett.*, **94**, 025502 (2005).
- 65) J. S. Tse, D. M. Shaw, D. D. Klug, S. Patchkovskii, G. Vankó, G. Monaco, M. Krisch: *Phys. Rev. Lett.*, **100**, 095502 (2008).
- 66) Ph. Wernet, D. Nordlund, U. Bergmann, M. Cavalleri, M. Odellius, H. Ogasawara, L. Å. Näslund, T. K. Hirsch, L. Ojamäe, P. Glatzel, L. G. M. Pettersson, A. Nilsson: *Science*, **304**, 995 (2004).
- 67) P. Ball: *Nature*, **452**, 291(2008).
- 68) N. Huang, D. Nordlund, A. Nilsson: The 38th International Conference on Vacuum Ultraviolet and X-ray Physics (VUVX2013), Abstract book, pp. 91.
- 69) T. Tokushima, Y. Harada, O. Takahashi, Y. Senba, H. Ohashi, L. G. M. Pettersson, A. Nilsson, S. Shin: *Chem. Phys. Lett.*, **460**, 387 (2008).
- 70) M. Hakala, K. Nygård, S. Manninen, S. Huotari, T. Buslaps, A. Nilsson, L. G. M. Pettersson, K. Hämäläinen: *J. Chem. Phys.*, **125**, 084504 (2006).
- 71) K. R. Wilson, B. S. Rude, T. Catalano, R. D. Schaller, J. G. Tobin, D. T. Co, R. J. Saykally: *J. Phys. Chem. B*, **105**, 3346 (2001).
- 72) Y. Meng, H.-K. Mao, P. J. Eng, T. P. Trainor, M. Newville, M. Y. Hu, C.-C. Kao, J. Shu, D. Hausermann, R. J. Hemley: *Nature Materials*, **3**, 111 (2004).
- 73) S. K. Lee, J.-F. Lin, Y. Q. Cai, N. Hiraoka, P. J. Eng, T. Okuchi, H.-K. Mao, Y. Meng, M. Y. Hu, P. Chow, J. Shu, B. Li, H. Fukui, B. H. Lee, H. N. Kim, C.-S. Yoo: *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **105**, 7925 (2008).
- 74) U. Bergmann, O. C. Mullins, S. P. Cramer: *Anal. Chem.*, **72**, 2609 (2000).
- 75) C. A. Burns, P. Abbamonte, E. D. Isaacs, P. M. Platzman: *Phys. Rev. Lett.*, **83**, 2390 (1999).
- 76) H. Hayashi, Y. Udagawa, C.-C. Kao, J. P. Rueff, F. Sette: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **120**, 13 (2001).
- 77) N. Mott: “*Metal-Insulator Transitions*,” (1990), (Taylor & Francis, New York).
- 78) 林 久史, 河村直己, 七尾 進: X線分析の進歩, **36**, 259 (2005).
- 79) 尾嶋正治: 放射光, **12**, 31 (1999).
- 80) 中井 泉, 小野有紀, 李 青会, 本間芳和, 田中啓一, 馬場由香里, 小田原成計, 永田篤士, 中山哲: X線分析の進歩, **39**, 117 (2008).