

# 超高压下での X 線分光法： シリケートガラスに対する X 線ラマン散乱

福井宏之 兵庫県立大学大学院物質理学研究科 〒678-1297 兵庫県赤穂郡上郡町光都 3-2-1  
平岡 望 国家同步輻射研究中心 (NSRRC) 台湾 スプリングエイト台湾ビームラインオフィス  
〒679-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1

**要旨** 非共鳴な X 線非弾性散乱により、極限状態下の試料に対して有効なプローブである硬 X 線を用いて物質の電子励起状態を測定することができる。なかでも、X 線ラマン散乱は内殻電子の励起を測定するもので、注目した原子の非占有電子軌道の状態密度（電子構造）に関する知見を与える。本稿では高压下における X 線ラマン散乱の測定法について解説し、電子状態から見るシリケートガラスの局所構造の圧力変化の研究について紹介する。

## 1. はじめに

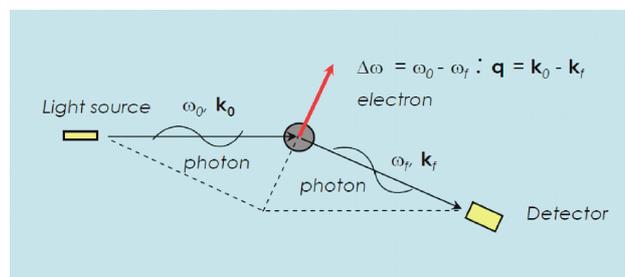
超高压物質科学において、高輝度 X 線を生み出す放射光は必要不可欠なツールである。超高压における物性の研究を遂行するためには、試料に対して高い圧力を加える必要がある。そのため、試料は概して容器の中に入れられている。そのような状況にある試料に対して、透過力の高い X 線は非常に相性の良いプローブとなるからだ。事実、世界的に見ても高压という名を冠したビームラインが多くの放射光施設に存在している。これらのビームラインでは、回折を用いた構造解析が主たる研究手法であった。しかし近年では、さまざまな技術開発の結果、回折以外の測定が高压その場条件の物質に対して行われ始めている。例えば、二次元の透過画像をリアルタイムに観察するラジオグラフィや X 線吸収量から二次元断面像を得るコンピューター・トモグラフィ (CT) などに代表されるイメージング法、及び X 線の波長を変えながら物質との相互作用を測定する吸収・発光分光法などである。

X 線は  $10^2 \sim 10^6$  eV という広いエネルギー範囲で定義されているが、これは内殻電子の束縛エネルギーから原子核の結合エネルギーに対応している。通常、例えば  $10^4$  eV という硬 X 線は、同様のエネルギーレベルの励起についての良いプローブである。しかし、以下で詳しく述べるが、非弾性散乱を用いると硬 X 線をプローブとしながらも赤外・可視・紫外光、そして軟 X 線に対応する格子振動や電子励起に相当するエネルギー状態 ( $10^{-3} \sim 10^2$  eV) を調べることが可能である。さらに、非弾性散乱の場合は移行運動量  $\mathbf{q}$  をパラメータとできる利点がある。物質内部で生じる物理過程のエネルギー状態は、その物質の構造に依存している。このため、第一原理計算では構造を与え

ることにより物質のエネルギー状態を計算することができる。これを逆に捉えると、構造を直接決定し難い物質（非晶質など）の場合、エネルギー状態を測定することで構造・物性を解き明かすための有力な情報が得られるということになる。本稿では、X 線分光法の内でも X 線非弾性散乱、特に X 線ラマン散乱 (X-ray Raman Scattering: XRS) を用いた高压下での超高压物質科学について解説し、その応用例として地球物質科学におけるシリケートガラスの圧力誘起構造変化についての研究を紹介したい。

## 2. X 線非弾性散乱

物質に入射された X 線の多くは吸収あるいは弾性的に散乱されるが、その一部は非弾性的に散乱される。Fig. 1 に X 線非弾性散乱の概略図を示す。入射 X 線と散乱 X 線のエネルギーを、 $\hbar\omega_0$ ,  $\hbar\omega_f$ 、波数を  $\mathbf{k}_0$ ,  $\mathbf{k}_f$  と定義すれば、



**Fig. 1** Diagram of inelastic x-ray scattering: Incident photon has energy  $\hbar\omega_0$  and momentum  $\mathbf{k}_0$ , while scattered photon has  $\hbar\omega_f$  and  $\mathbf{k}_f$ . Energy of  $\hbar\Delta\omega = \hbar(\omega_0 - \omega_f)$  and momentum of  $\mathbf{q} = \mathbf{k}_0 - \mathbf{k}_f$  are transferred to an excited particle (or particles).

エネルギー  $\hbar\Delta\omega = \hbar(\omega_0 - \omega_f)$  と運動量  $\mathbf{q} = \mathbf{k}_0 - \mathbf{k}_f$  が電子系あるいは格子系に移行する。これを利用して、各々の散乱角で散乱 X 線のエネルギースペクトルを測定することにより、エネルギーと運動量の関数として電子や格子の励起状態を調べるのが X 線非弾性散乱測定である。一口に X 線非弾性散乱といっても応用は多種であるが、二つのカテゴリーに大別される。一つはフォノン分散（エネルギーと運動量の相関曲線）の測定に代表される非共鳴非弾性散乱で、もう一つは特定元素の共鳴吸収効果を利用する共鳴非弾性散乱（Resonant Inelastic X-ray Scattering: RIXS）である。XRS は、もともとは X 線非弾性散乱全体を指す言葉であったが、近年では電子励起を伴う非共鳴非弾性散乱、より狭義では内殻電子を励起させる非共鳴非弾性散乱のことを指す。本稿の主題は、この狭義の XRS の応用である。

共鳴非弾性散乱<sup>1)</sup>およびフォノン励起の高分解能非弾性散乱<sup>2)</sup>については優れた解説があるので参照頂きたい。また、同様なフォトンイン-フォトンアウト測定として X 線発光分光（X-ray Emission Spectroscopy: XES）がある。XES にも非共鳴と共鳴発光分光（RXES）があり共に高压研究に利用することができるが<sup>3)</sup>、それらには今回は触れない。発光は非弾性散乱と本質的に異なるものであるが、共鳴状態では両者の明確な区別が難しくなる。RIXS と RXES という単語がしばしば同義のように用いられているのはそのためである。

散乱理論をおさらいしてみよう。非弾性散乱断面積は、共鳴効果が得られない条件下では、2 光子過程のハミルトニアン  $H_2$  を用いて次のように記述される。

$$H_2 = \frac{e^2}{2mc^2} \sum_j \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \mathbf{A}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r})$$

$$\frac{d^2\sigma}{dEd\Omega} = \frac{L^6}{\hbar^2 c^2 (2\pi)^2} \sum_f k_f^2 |\langle f | H_2 | 0 \rangle|^2 \delta(E_0 - E_f + \hbar\Delta\omega)$$

ここで  $e, m, c, \hbar$  はそれぞれ電気素量、電子の静止質量、光速、プランク定数である。 $\mathbf{r}_j$  は実空間における電子の座標をあたえる。また、 $L^3$  は系の体積である。 $E_0$  と  $E_f$  は基底状態  $|0\rangle$  および励起状態  $|f\rangle$  の電子系のエネルギーである。また、 $\mathbf{A}$  はベクトルポテンシャルであり、

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = cL^{-3/2} \sum_{\mathbf{k}_s} \left( \frac{\hbar}{\omega_{\mathbf{k}_s}} \right)^{1/2} \{ \boldsymbol{\varepsilon}_s a_{\mathbf{k}_s} e^{i\mathbf{k}_s \cdot \mathbf{r}} + \boldsymbol{\varepsilon}_s^* a_{\mathbf{k}_s}^\dagger e^{-i\mathbf{k}_s \cdot \mathbf{r}} \}$$

で与えられる。ここで、 $\mathbf{r}$  は実空間における座標、 $\boldsymbol{\varepsilon}_s$  は光子の偏光ベクトル、 $\mathbf{k}$  は光子の波数、 $a_{\mathbf{k}_s}$  と  $a_{\mathbf{k}_s}^\dagger$  は光子の消滅および生成演算子であり、この表現は一般的な非弾性散乱に適用される。本稿のテーマである X 線ラマン散乱は内殻電子による X 線の散乱であり、散乱断面積は、 $\hbar\Delta\omega$  が内殻電子の束縛エネルギー近傍において急激な立ち上が

りを示す。観測対象となる散乱に関与する電子が他の電子との相関が無く（一電子近似）ある特定の内殻軌道電子のみが励起される場合、 $j$  についての和を取る必要がないため、次のように書き直すことができる。

$$\frac{d^2\sigma}{dEd\Omega} = \left( \frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \sum_f \frac{k_f}{k_0} (\boldsymbol{\varepsilon}_f \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_0)^2 |\langle f | e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} | 0 \rangle|^2 \delta(E_0 - E_f + \hbar\Delta\omega)$$

この散乱断面積を評価するに当たり演算子  $e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}}$  の取り扱いが問題となってくるが、電子軌道半径が大きな価電子の励起とは違い、内殻電子を扱う XRS では、 $qr \ll 1$  であるという近似（電気双極子近似）のもとにおいて、 $e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \approx 1 + i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}$  として取り扱うことが主であった。第一項の 1 は遷移を導かないので省くと、この近似の下で得られる散乱断面積は X 線吸収断面積と相似形であるため、X 線吸収スペクトルとの比較を通じた議論が可能で、スペクトルの形状は内殻電子が移る非占有電子軌道のうち電気双極子遷移により許容されている部分状態密度（ただし内殻空孔の影響を考慮したもの）に対応する。しかしながら、実際の測定において必ずしもこの近似は成立しない。特に高压試料に対する測定では実験上の制約が多く、双極子近似が成り立つ条件での測定を行えない場合が多いからだ。そこで、運動量変化を考慮した X 線ラマン散乱スペクトルの理論的な記述を行う試みが必要となる。双極子近似では  $qr \ll 1$  の条件の下で指数をベキ級数へと展開することで評価した。これに対して、近年 Soinen 等は球面調和関数を用いた展開を提案している<sup>4)</sup>。これにより、双極子禁制遷移を含むすべての遷移を考慮に入れたシミュレーションが可能となる。この計算方法は現在 Feff コード<sup>5)</sup>に採用されており、運動量変化の依存性を取り入れた有効散乱振幅 ( $\mathbf{f}_{\text{eff}}(\mathbf{q}, \omega)$ ) を計算することができるため、 $qr \geq 1$  で測定された XRS スペクトルに対する EXAFS 解析も今後の発展が期待される。

### 3. 高压試料に対する X 線ラマン散乱測定

ここでは、実際の高圧下の XRS 測定について解説する。一般的な解説は以前にされているので、参考文献<sup>6)</sup>をご覧ください（これには前章で示した散乱理論についての説明も書かれている）。XRS は着目した原子の 3 次元の局所構造を調べるために非常に有効な手段であると共に、使用する X 線は元素の特性吸収端エネルギーに縛られないという特徴を持つ。特性吸収端が数百 eV という軟 X 線領域にある元素に対して X 線吸収スペクトルを測定することを考えよう。軟 X 線の物質との相互作用は著しく、数ミクロンの有機薄膜にでさえも激しく吸収をうける。軟 X 線実験は基本的に光源から試料まで窓なしの高真空が前提となっている。このことが高圧下の軽元素の吸収端測定を実質不可能にしてきたが、XRS を使えば硬 X

線をプローブとして吸収端の構造を測定することができる。先に述べたとおり、透過力の高い硬 X 線は圧力発生装置内の試料に対し相性の良いプローブであり、特に軽元素を対象とした高圧物質科学における XRS の有用性は以前より指摘されていた。しかしながら応用にあたっては実験上の問題から近年まで行われてはいなかった。高圧セルを貫通させ内部の試料を照射すると、セルからの散乱は試料からの散乱よりはるかに大きく、検出すべきシグナルに対しバックグラウンドが圧倒的に大きくなる。計数率が 1 Hz 程度しかない高圧 XRS 測定において、高いバックグラウンドは致命的である。問題は、いかにして散乱断面積の小ささと微小試料体積に起因する弱いシグナルを得るかであり、言い換えるとバックグラウンドをより低くした条件でより強いシグナルを測定する（高い S/N 比を得る）ということに尽きる。たとえカウントレートが 1 Hz 程度でも S/N 比が高ければ、長時間測定を続けさえすれば有意義なデータが得られる。しかし S/N 比が低ければ、数日続けても有用なデータにならない。高圧下の物質の場合、圧力は面積に反比例するため、試料体積を X 線の侵入長が許容するまで大きくするという訳にはいかない。これに対する解決法も踏まえつつ、実験上の技術面について、測定系（ビームライン）と試料環境（高圧発生装置など）の両面から述べる。

### 3.1 測定系

Fig. 2 には高圧下 X 線ラマン散乱用の測定系の一例として SPring-8 台湾ビームライン BL12XU の光学系と非弾性スペクトロメータを示した。今や XRS のみならず高圧試料に対する単色 X 線を用いた測定にとって高輝度アンジュレータ光源は不可欠な存在となっている。光源より放射された放射光は Si111 二結晶モノクロメータ (DCM) により単色化される。単色化された放射光は、Si または Pt コリメーション・ミラー (CM) により高調波を除去されたあと、Pt 集光ミラー (FM) により、試料位置で 80(v) × 120(h) μm<sup>2</sup> (FWHM) へと集光される。多くの高圧実

験ではさらに小さなビームが要求される。そこで FM と試料と間に Kirkpatrick-Baez ミラー (KB) を設置することで、半値全幅で 20 × 20 μm<sup>2</sup> 程度のビームサイズが得られている<sup>7)</sup>。散乱 X 線は、一つまたは複数（通常は縦に配列した 3 つ）の球面湾曲結晶（アナライザ）により分光されたあと、Si 固体検出器によりカウントされる。通常 XRS では散乱 X 線ではなく入射エネルギーをスキャンする。複数あるアナライザよりもモノクロメータでエネルギーをスキャンを行うほうが容易だからである。必要に応じて、DCM, CM の後にチャンネルカット高分解能モノクロメータ (HRM) を設置し、エネルギー幅を 0.1 eV 程度にまで絞ることも可能である。ダイヤモンド移相子 (PR) を用い水平偏光から垂直偏光あるいは円偏光にも変換できるため、吸収法と同様に単結晶試料を用いれば偏光-結晶方位依存性を、磁場と共に用いれば磁気円二色性を利用した測定を行うことも可能である。

球面湾曲結晶は非弾性 X 線散乱の分析結晶としてよく使われるが、それについて要点をのべておきたい。ブラッグの回折条件を微分して得られる式 ( $\Delta E/E = \Delta\theta/\tan\theta_B$ ) は次のことを意味している。

- (i) エネルギー分解能は、X 線の発散角あるいは試料上の有限のビームサイズ等の幾何学的効果と結晶の角度アクセプタンスにより決まる  $\Delta\theta$  に比例する
- (ii)  $\theta_B \rightarrow 90^\circ$  のとき  $\Delta\theta$  の寄与は最小となり、分解能は最高となる

そのため、入射エネルギーに任意性のある非共鳴非弾性散乱では出来るだけ背面反射 ( $2\theta_B \sim 180^\circ$ ) で使用するのが一般的である。球面湾曲結晶は、点光源を仮定すれば、広い立体角で同じ  $\theta_B$  を保つことができる。それゆえ点光源とみなせるだけ入射光を集光し、散乱強度を稼ぐために大面積 (~100 mm $\Phi$ ) の球面湾曲分析結晶を、球面に沿って出来るだけ多数並べる。meV クラスの高分解能非弾性散乱用の分光器もこの原理に基づいている。さらに背面反射配置と球面湾曲結晶の相性のよいところは、Fig. 2 中の垂直軸（分散軸）と水平軸（サジタル軸）の集光点が一致

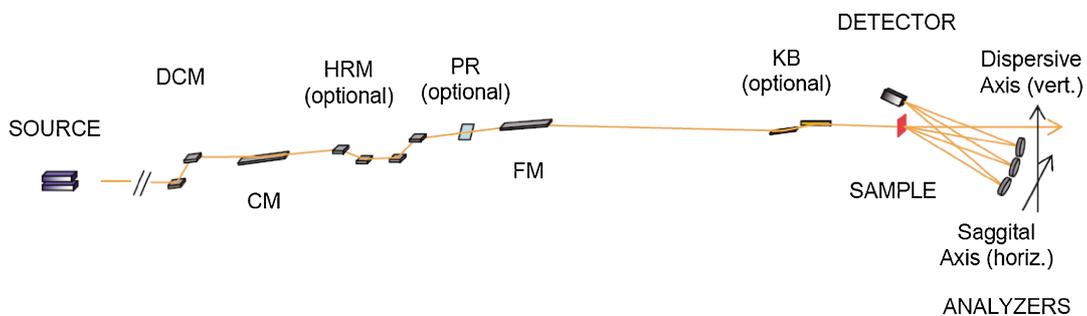


Fig. 2 Optics of Taiwan IXS beamline, BL12XU at SPring-8. DCM: silicon 111 double crystal monochromator, CM: silicon (or platinum) collimating mirror, HRM: high-resolution monochromator using silicon 400 (220 or 333) channel-cut crystals, PR: diamond 220 phase retarder, FM: platinum focusing mirror, KB: Kirkpatrick-Baez mirror.

するため、検出器の面積を最小化 ( $\sim 2 \times 2 \text{ mm}^2$ ) できる。一般の  $\theta_B$  では、両者は一致せず、集光点はいずれかの方向に伸びることになる。検出面積の最小化はバックグラウンド低下のためには単純かつ有効な手段であり、測定のカウントレートが 1 Hz 程度しかない高圧 XRS 測定には重要である。

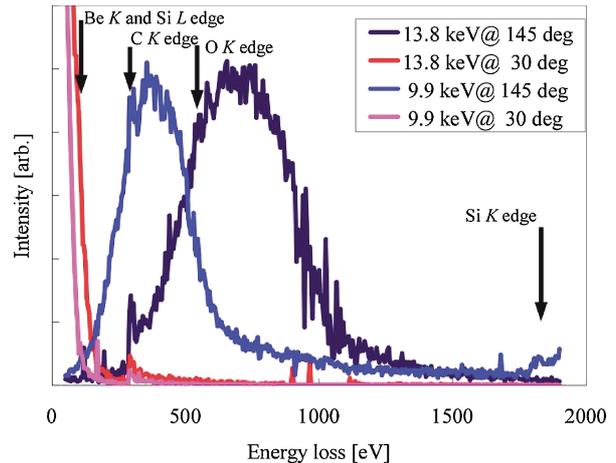
後方散乱分析結晶のエネルギー分解能を  $\theta_B \rightarrow 90^\circ$  の極限で与えるのは、動力学回折理論があたえるダーウィン幅であるが、これは X 線エネルギーが上がるにつれて、急激に減少する。温度因子にもよるが、たとえば、9.9 keV (Si555 反射,  $\theta = 88^\circ$ ) では  $\sim 15 \text{ meV}$  であるが、22 keV (Si 11 11 11 反射,  $\theta = 88^\circ$ ) では  $< 1 \text{ meV}$  である。これが meV クラスの高分解能非弾性散乱では 20 keV 程度の X 線が用いられている理由である。分解能が上がれば、その分反射強度は弱くなる。にもかかわらず高分解能非弾性散乱が現実的にフォノン分散測定ツールとして確立しているのは、測定対象がフォノンであり、それは電子励起に比べ  $10^2 \sim 10^3$  倍も強い散乱強度を持つためである。電子励起を対象とした場合、本来であれば 10 keV 程度の X 線を用い、モノクロメータのエネルギー幅も含めて、0.1~1 eV のエネルギー分解能で実験を行うのが最も現実的であろう。

しかし一方で高圧 XRS では高い透過能力をもつ  $\geq 20 \text{ keV}$  の X 線利用に対する要望がある。現実的な計数率、つまり現実的なダーウィン幅を保つためには、分光器として低角反射  $\theta < 30^\circ$  を利用しなくてはならない。しかし、それでは既に述べたとおり  $\tan \theta_B$  が小さくなる分、 $\Delta\theta$  の寄与が大きくなり分解能が低下する。また、検出器の面積が大きくなりバックグラウンドが増加する。さらには高エネルギー X 線に対して検出器素子が Si では検出効率が不十分で、CdTe などの吸収係数の高い重元素が必要となるなど克服すべき課題は多い。

### 3.2 試料環境

高圧実験を行うためには、試料を圧力媒体中に配する必要がある。強いシグナルを得るためには、用いる X 線のエネルギーを適切に選択することから始まる。XRS には硬 X 線を使用できると述べた。高エネルギーの X 線を入射することにより、試料へと届くフォトン数が増加するだけでなく、理論的にはより高エネルギーの入射 X 線を用いれば散乱断面は増加する。また、X 線侵入長が大きくなるので、体積効果による散乱強度の増加が期待される。しかしながら事はそう単純ではない。例えば、前述した高エネルギー領域における分析結晶の反射率低下や、高圧試料を侵入長程度に大きく取ることができないという理由のため、シグナルの強度が小さくなってしまったり、マイナス面も存在する。Si の hhh 背面反射を分析結晶として用いた場合について考えたならば、現実的な選択は、9.9 keV (Si555) と 13.8 keV (Si777) のいずれかである。

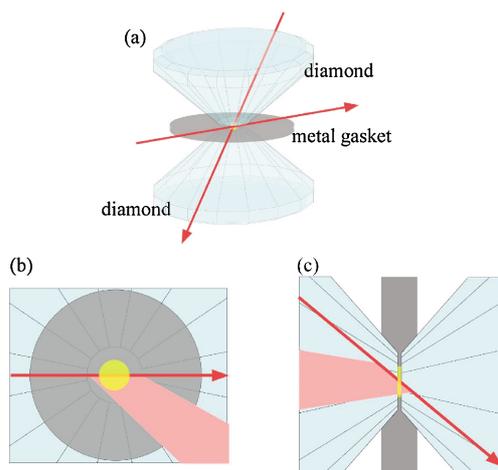
次にバックグラウンドを抑える方法である。測定したい



**Fig. 3** Inelastic X-ray scattering spectra from diamond anvil cells and their dependence on the incident energy and the scattering angle. There are mainly contributions from the Compton scattering or scattering due to plasmons. The inelastic scattering band appears at higher energy loss region with increasing the incident X-ray energy or the scattering angle. Black arrows indicate specific edge positions of elements in an XRS spectrum.

XRS バンドに対して、(1)試料以外からの散乱と(2)コンプトン散乱の寄与が主なバックグラウンド源となる。高圧実験では、試料以外の物質の体積は試料に比べて圧倒的に大きく、それからの散乱も圧倒的となる。また、コンプトン散乱は XRS よりもずっと強度が強いため、これら 2 つは非常に高いバックグラウンドとなる。(1)は入射 X 線としてマイクロビームを用いたり、試料と分析結晶の間にスリットを配したりすることにより減ぜられる。マイクロビーム、スリットシステムの配置は重要である。(2)は試料以外の物質からだけではなく試料由来のものが多分にあるため、スリットシステムで除去することは不可能である。ただし、コンプトン散乱のプロファイルは入射線のエネルギーと散乱角とに依存するため、これらを適切に選択することにより、着目するエネルギー移行領域におけるコンプトン由来のバックグラウンドを減らすことができる。**Fig. 3** は入射 X 線エネルギーと散乱角を変えて実際に測定したスペクトルである。入射エネルギーあるいは散乱角が高くなるにつれて、現れるコンプトン散乱のピーク位置のエネルギー移行量が大きくなるが見取れる。

測定対象となる元素について具体的に考えてみよう。これまで高圧下では、ダイヤモンドアンビルセル (DAC) を圧力発生装置として用いることで、 $\text{B}_2\text{O}_3$ <sup>8)</sup>、 $\text{H}_2\text{O}$ <sup>9-11)</sup>、ベンゼン<sup>12)</sup>、 $\text{C}_{60}$ <sup>13)</sup>、 $\text{O}_2$ <sup>14)</sup> などについて、ボロン、炭素、酸素の K 吸収端に関する XRS 測定が行われている。DAC は、ガスケット (通常は金属製) にあけた穴に試料を入れ、それをダイヤモンドの先端で挟み、反対側に力を加えることで試料を加圧する装置で (**Fig. 4a** 参照)、コンパクトであるため様々な測定装置と共に用いることが容易



**Fig. 4** (a) Schematics of a diamond anvil cell (DAC) and possible incident beam directions (red arrows). A sample in a DAC (yellow) is usually a disc-shaped plate. The plate is parallel to culets of diamonds. Generally, the diameter of a sample disc is a few times larger than its thickness. (b) Through gasket configuration: The incident and scattering X rays go through a gasket made of usually beryllium. A sample disc is located in the scattering plane. Therefore, scattering volume is governed by the sample diameter. (c) Through diamond configuration: The incident and scattering X rays go through one of the diamond and the directions are nearly normal to a sample disc. Therefore, the scattering volume is governed by the sample thickness.

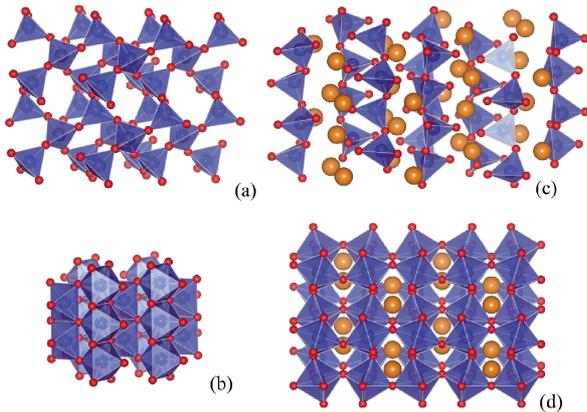
である。高圧下での X 線吸収分光法では、鉄の *K* 端に対する測定は測定例があるものの<sup>15)</sup>、それよりも軽い元素では非常に難しくなる。よって第 2 周期元素と第 3 周期元素が XRS の主たる対象となる。第 2 周期元素を対象とする場合、ベリリウム製のガスケットを通して測定するのがよい。まずベリリウムは大気中で安定な固体のなかで原子番号が最も小さいため、X 線の透過率が高い。また、DAC 内の試料形状から分かっていただけと思うが (Fig. 4a および b)、散乱に参与する試料領域を広く取ることができる。これら 2 つの理由から S/N 比を高くすることができる。またベリリウムの *K* 端はリチウムの *K* 端から 50 eV 高いところにあり、次のボロンとは 80 eV も離れているため、ベリリウムの XRS は、ベリリウムを試料としない限り、第 2 周期元素の XRS 測定に際して致命的なバックグラウンドとはならない。コンプトン散乱についても、ボロンより重い元素であれば、散乱角が低い場合には大きな問題とならない。

第 3 周期元素の場合は少々厄介である。シリコンについて考えてみよう。*K* 端 ( $\Delta E = 1839$  eV) と *L* 端 ( $\Delta E = 99$  eV) の 2 つの吸収端が測定対象となりうる。しかし *K* 端の XRS バンドの強度は非常に弱いため、試料体積が小さい高圧実験の場合 *L* 端の測定を行うほうが現実的である。高圧下での XRS 測定においてベリリウムガスケットを使用するメリットは第 2 周期元素の場合で述べたが、シリコン *L* 端 XRS 測定においてはベリリウムの *K* 端が

約 110 eV とシリコンの *L* 端に近く、ポストエッジの微細構造を測定する場合においてベリリウムからのシグナルと重なるため、ベリリウムの使用は適切ではないように思われる (ただし、プレエッジ近傍の構造を議論したい場合に、ベリリウムガスケットで測定が不可能だと確認したわけではない)。代案としては、さまざまな測定で一般的に用いられるようなダイヤモンドを通した方法がある (Fig. 4a および c)。高圧ではアンビルの間隔が狭くなるためダイヤモンドからの入射では試料の散乱体積が小さくなるという難点はあるが、測定は可能である。よく用いられている入射 X 線エネルギー (約 10 keV) と散乱角 (約 30 度) の場合、シリコン *L* 端のエネルギー領域ではコンプトン散乱の寄与が大きくなる。コンプトンプロファイルは散乱角とエネルギーが大きくなるにつれ高エネルギー側へとシフトするので、条件を選べばシリコン *L* 端の領域のバックグラウンドを下げ比較的 S/N 比の高いスペクトルを得ることが可能となる (Fig. 3)。

#### 4. 研究例：シリケートガラスの構造変化

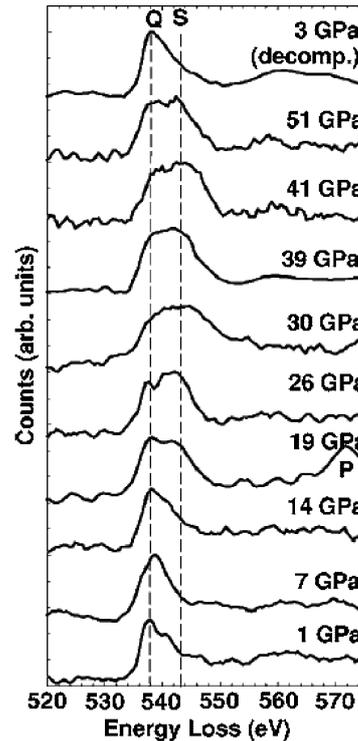
ここで、XRS の超高圧物質科学への適用例として、シリケートガラスの構造変化についての研究を紹介したい。地球内部は大雑把に地殻・マントル・核という層状構造をしており、地殻およびマントルの主要構成物質はケイ酸塩 (シリケート) であるとされている。これらを構成する元素比率は多い順に酸素、シリコン、マグネシウム…となっている。地球内部構造は、地球形成の初期段階において地球表面を覆っていたシリケートの熔融体 (マグマオーシャン) 中で元素分別が起こった結果であると考えられている<sup>16)</sup>。このマグマオーシャンは深さ 2000 km にまで達していたともいわれており、その中で元素分別について理解するためには、シリケート熔融体がマグマオーシャンの温度圧力条件で示す物理化学特性が重要な情報となる。物質の性質は構造と密接に結びついていることから、シリケート熔融体が高温高圧下でどのような構造をとるのかには非常に興味を持たれている。しかしながら、ケイ酸塩の融点は常圧でも非常に高く (例えば  $\text{SiO}_2$  で 1986 K,  $\text{MgSiO}_3$  で 1833 K)、加圧により融点はさらに上昇するため、このような超高温状態でのシリケート熔融体のその場観察は非常に困難である。よって、熔融体のアナログ物質としてのガラスを試料とした研究が盛んに行われている。組成が単純かつガラスが得られやすい系として  $\text{SiO}_2$  と  $\text{MgSiO}_3$  がある。 $\text{SiO}_2$  ガラスは非晶質の圧力誘起構造変化および結晶の圧力誘起非晶質化という面から物質科学的にも注目されている物質である。一方で地球科学的には、ケイ酸塩の主要元素のうち上位 3 つを含む  $\text{MgSiO}_3$  ガラスに、より興味をもたれている。一般にガラスの構造変化は、結晶の構造変化との比較から、 $\text{SiO}_4$  四面体が形成する 3 次元網目構造が隙間の多い状態から小さい状態へと



**Fig. 5** Structures of SiO<sub>2</sub> (a: quartz (Qz), b: stishovite (St)) and MgSiO<sub>3</sub> (c: orthoenstatite (OEn), d: perovskite-type MgSiO<sub>3</sub> (Pv)) polymorphs. Red, blue, and orange balls indicate oxygen, silicon, and magnesium atoms, respectively. Low pressure phases (Qz and OEn) consist of SiO<sub>4</sub> tetrahedra whereas high pressure phases (St and Pv) are made up of SiO<sub>6</sub> octahedra. Each SiO<sub>4</sub> tetrahedron connects to four others in Qz whereas to two in OEn. The structure of St appears to consist of edge-sheared SiO<sub>6</sub> chains. A three-dimensional network structure by corner sheared SiO<sub>6</sub> octahedra is seen in Pv.

変化し、その後 SiO<sub>6</sub> 八面体をユニットとする構造へと変化すると考えられている。これらの構造変化は概して可逆的であり、その場条件での観察・測定が必須である。**Fig. 5** に SiO<sub>2</sub> および MgSiO<sub>3</sub> の結晶構造を示す。常圧で安定な石英 (Qz) および斜方輝石 (OEn) は SiO<sub>4</sub> ユニットの構造中に持つが、高温高压で安定となるスティショバイトおよびペロフスカイト型 MgSiO<sub>3</sub> は SiO<sub>6</sub> ユニットの構造を持つ。ガラスでも同様のシーケンスで構造が変化すると考えられているが、並進対称性による束縛がないため、中間的な構造が現れるなどの相違点が存在すると考えられる。

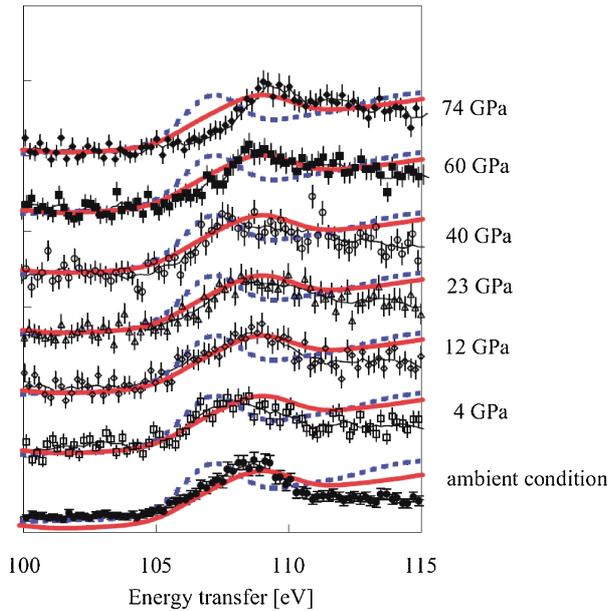
過去の研究により、SiO<sub>2</sub> ガラスの構造が10–50 GPaの圧力範囲において変化することがレーザーラマン分光、赤外吸収分光、X線回折の測定により分かっている<sup>17–19</sup>。その変化としては SiO<sub>4</sub> ユニットの多員環の組み替えやシリコンの配位数の4から6への増加などが提案されているが、コンセンサスは得られておらず、変化が起こる圧力についても議論の余地が残されていた。この問題に対して電子構造・局所構造という視点から新しい情報を与えるために、常圧下で安定な SiO<sub>2</sub> 結晶多形と高压力下にある SiO<sub>2</sub> ガラスに対して酸素 K 端とシリコン L 端に関する XRS 測定が APS の13-IDD と16-IDD、および SPring-8 BL12XU において行われた<sup>20–22</sup>。ガラスについての測定では、高压発生装置としては DAC を使用し、酸素 K 端はベリリウムガasketを通して、シリコン L 端はダイヤモンドを通して測定された。散乱 X 線エネルギーとしては、酸素 K 端に対しては、APS では9.7 keV、SPring-8 では9.9 keV が、シリコン L 端については13.3ある



**Fig. 6** XRS spectra of the oxygen K edge in compressed SiO<sub>2</sub> glass. The spectra between 1 GPa and 14 GPa is an intense peak located at around 538 eV (labeled as Q), which is a prominent feature in the XRS spectrum of quartz. An additional, intense peak appears at around 544 eV at pressures above 19 GPa (labeled as S). The spectrum at 3 GPa was collected from the sample quenched from ~45 GPa. (J. F. Lin et al. <sup>21</sup>): Copyright (2008) American Physical Society)

いは13.8 keV が用いられた。

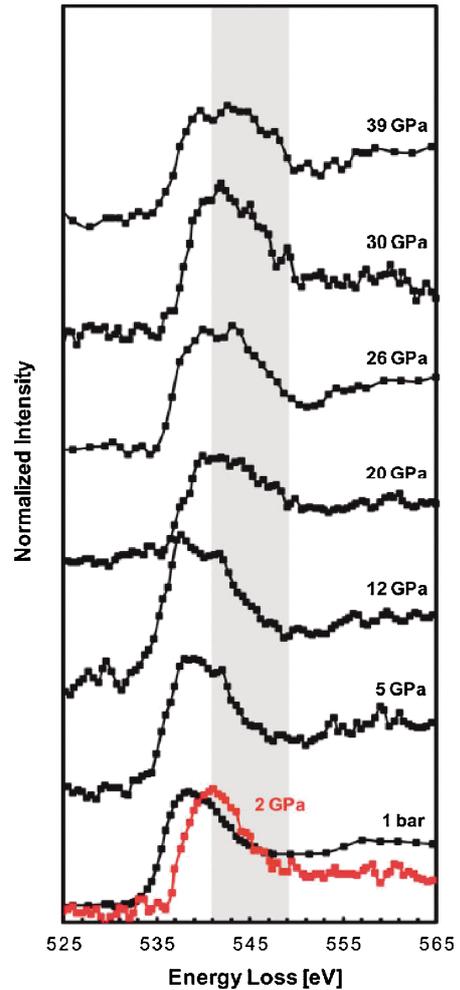
SiO<sub>2</sub> ガラスの酸素 K 端 XRS スペクトルの圧力変化を **Fig. 6** にシリコン L 端スペクトルを **Fig. 7** に示す。ガラスの XRS スペクトルの解釈は SiO<sub>2</sub> の結晶相である石英とスティショバイトで得られたスペクトルとの比較により行われた。酸素 K 端スペクトルは常圧では石英に特徴的なピーク (**Fig. 6** 中 Q) を示すが、19 GPa ではスティショバイトに特徴的なピーク (同 S) が顕著となっている。一方でシリコン L 端スペクトルでは40 GPa においてもスティショバイト型の特徴 (**Fig. 7** 中青点線) を示さない。また石英型とも若干異なる特徴を示しているようである。SiO<sub>2</sub> ガラスの XRS スペクトルを解釈するために実験的および理論的に提案されている結晶構造に基づいた非占有電子軌道の状態密度の第一原理計算が行われた<sup>20</sup>。詳しく説明はしないが、計算により得られた状態密度をスペクトルと比較する際、エネルギーの原点 (吸収端とフェルミエネルギーとの差、あるいは遷移エネルギー) の決定に問題がある。酸素の場合は幅の広い特徴的な構造が得られるためピークの位置はそれほど問題とならず比較は容易であるが、シリコンの場合は構造に特徴が乏しくピークの位置が問題になるため、XRS スペクトルと電子状態密度との比



**Fig. 7** XRS spectra of the silicon *L* edge for SiO<sub>2</sub> glass under high pressure. The thin lines are smoothed curves by the three points binning to guide the eyes. Those of quartz (red/solid) and stishovite (blue/dotted) shown are also shown with each spectrum for comparison. (H. Fukui et al.<sup>22</sup>); Copyright (2009) American Physical Society)

較は難しい。理論的に提案されている高压クリストバライト相 (SiO<sub>4</sub>四面体を構造ユニットとする)<sup>23</sup>とペンタ SiO<sub>2</sub>相 (5配位のシリコンと2配位および3配位の酸素からなる)<sup>24</sup>について電子状態を計算したところ、両者とも酸素の電子構造はスティショバイト型を示した。これにより、酸素の電子構造が石英型からスティショバイト型へと変化するためには配位数増加の必要はなく、Si-O-Si結合角の大きな減少(約135度以下と推測される)により可能であることが明らかとなった。一方シリコンについては、先に述べた問題点があるため、計算された状態密度から確定的な制約を得るには至らなかったが、ひとつの可能性として5配位シリコンの形成が提案された<sup>22</sup>。近年 SiO<sub>2</sub>ガラスのX線回折実験および密度測定がより精密に行われ、その結果からは約40~45 GPaにおいてシリコンが6配位となっているという報告がなされた<sup>25</sup>。このX線回折の結果を考慮すると、45 GPa以上の高压 SiO<sub>2</sub>ガラスではシリコンは6つの酸素に配位されているが、同じく6配位シリコンを含むスティショバイトとは異なる電子状態になっていることが分かる。高压 SiO<sub>2</sub>ガラスの詳細な構造は未だ不明であるが、稜共有しない SiO<sub>6</sub>が多く存在しているとか、SiO<sub>6</sub>が正八面体から大きく歪んだ形になっていると予測される。いずれにせよ、XRSスペクトルにより得られた電子状態が、ガラス構造モデルの妥当性を評価する重要な指標となることは間違いない。

Leeらは酸素 *K* 端についてのXRS測定を MgSiO<sub>3</sub> ガラスについて行い、12~20 GPaの圧力範囲で酸素の電子構



**Fig. 8** XRS spectra of the oxygen *K* edge for MgSiO<sub>3</sub> glass. Gray area represents energy range from 539 to 549 eV, where the intensity goes up with increasing pressure. (S. K. Lee et al.<sup>26</sup>); Copyright (2008) National Academy of Sciences, U.S.A)

造に変化が生じていることを明らかにした (Fig. 8)<sup>26</sup>。彼等はこの変化が酸素のトリクラスター (3つのシリコンが配位した酸素)の形成を意味していると論じている。つい最近、この物質についてシリコンおよびマグネシウムの *L* 端のXRS測定が行われた<sup>27</sup>。これにより、シリコンの電子状態変化は酸素の電子状態が変化する圧力で変化するという、SiO<sub>2</sub>ガラスとは異なった結果が得られた。その原因は、MgSiO<sub>3</sub>の場合は、マグネシウムの存在により SiO<sub>6</sub>八面体が形成された場合でも比較的乱れた構造が取りやすいためではないかと考えられる (Fig. 5参照)。また、マグネシウムのスペクトルでは酸素やシリコンのスペクトル変化に先立って変化が見られた。これは、低圧での圧縮挙動が Si-O-Si 角度の減少などによるマグネシウムサイトの圧縮であるという従来の考え方と調和的である。

## 5. 終わりに

X 線ラマン散乱は散乱強度が非常に小さい過程であり、微小試料しか用意のできない超高压試料に対して適用するのは非常に難しいが、ユニークな情報を与える実験手法であることは分かっていたと期待する。今後、XRS を利用した構造研究や電子状態研究はどのように展開していくのだろうか。本稿で紹介した研究対象であるシリケートガラスは、シリケート熔融体のアナログ物質としての側面があることは述べた。よって、今後は熔融体を対象とした測定への展開が期待されるが、先に述べたとおり超高温条件を実現させなければならない。また、XRS にも現れる磁気円二色性を利用した測定も興味深い。これを実現するためにはまず高压低温高磁場の発生を行わなければならない。XRS スペクトロメータ上で複合極限状態を安定に発生させる装置の開発が必要となろう。

XRS スペクトルからよりはっきりとした情報を得るためには、モデル物質を用いた理論計算によるスペクトルとの比較が非常に有効であると筆者は考える。X 線吸収スペクトルを計算するための第一原理計算パッケージとして有名な Feff<sup>5)</sup> や Wien2k<sup>28)</sup> が XRS スペクトルを計算するためのコードを実装し始めていることから XRS スペクトル解釈におけるモデル計算の必要性が高いことがわかる。ただし第 4 章で述べたように、吸収端エネルギーの決定については大いに改善の余地があるようだ。XRS の持つもう一つの可能性は、広域微細構造 (EXAFS) である。X 線吸収法との類似性から、XRS の広域微細構造が物質の局所構造の定量的評価において有効な情報であることが推測されよう。実際それらを用いて構造評価を行った研究報告もある。広域構造の解釈は電子双極子近似に基づく理論であり、これが 1 以上の条件で測定されたデータの解析に適用することができない。今後、電子双極子近似を超えた X 線非弾性散乱理論の確立が非常に待たれるところである。

XRS スペクトル解釈における最も基本的で重要なポイントは、何度も繰り返すが S/N 比が大きいスペクトルを測定することである。定量的な解析に耐えうる広域微細構造を測定するためには更に劇的な向上が求められるだろう。バックグラウンドを低くする検出器とより高輝度な光源の必要性は既述のとおりである。分析結晶および検出器などについては、近年目を見張るような技術開発がなされており、それらの導入が非常に待たれるところである。一方で光源についてはどうであろうか。2010 年現在、世界の趨勢を見ると中エネルギー蓄積リングを有する放射光施設が次々に建設されているようである。これらは赤外、紫外、および軟 X 線源としては非常に強力なものであるが、10 keV 以上の硬 X 線領域でいえば今だ SPring-8 のビーム強度は他の放射光施設をリードしている。この SPring-8 の標準的アンジュレータ光源を以ってしても、高压試料

に対して統計性の良いスペクトルを得るためには数日の露光が必要である。今後更なる極限状態 (例えば 50 GPa, 5000 K) での測定を考えると、数日はそういった状態を安定的に保持するには長すぎる感がある。今後、更なる複合極限条件下での測定を行うためにも、更なる高輝度・高フラックスを持つ硬 X 線源の開発を切に願ひ、本稿の結びとしたい。

## 謝辞

本研究において、NSRRC の Yong Q. Cai 博士 (現在は Brookhaven National Lab.) および岡山大学の神崎正美教授には大変お世話になりました。また本稿をまとめる機会を与えてくださった編集委員会に感謝いたします。

## 参考文献

- 1) 例えば、石井賢司：放射光 18, 347 (2005) など。
- 2) 例えば、A. Q. R. Baron：分光研究 58, 205 (2009); A. Q. R. Baron：固体物理 44, 205 (2009) など。
- 3) 例えば、J.-P. Rueff and A. Shukla: Rev. Mod. Phys. 82, 847 (2010) など。
- 4) J. A. Soininen, A. L. Ankudinov and J. J. Rehr: Phys. Rev. B 72, 045136 (2005)。
- 5) J. J. Rehr: <http://leonardo.phys.washington.edu/feff/> (2002)。
- 6) 例えば、宇田川康夫、田路和幸：放射光 2, 35 (1989); 林久史、宇田川康夫：内殻分光 (太田敏明・横山利彦 編 アイピーシー2007), 277-298 など。
- 7) C.-Y. Huang, Y. Q. Cai, N. Hiraoka, C.-C. Chen, S.-C. Chung, Y.-F. Song and K.-L. Tsang: J. Synchrotron Radiat. 15, 50 (2008)。
- 8) S. K. Lee, P. J. Eng, H.-K. Mao, Y. Meng, M. Newville, M. Y. Hu and J. Shu: Nat. Mat. 4, 851 (2005)。
- 9) 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 and C. C. Kao: Phys. Rev. Lett. 94, 025502 (2005)。
- 10) W. L. Mao, H.-K. Mao, Y. Meng, P. J. Eng, M. Y. Hu, P. Chow, Y. Q. Cai, J. Shu and R. J. Hemley: Science 27, 636 (2006)。
- 11) H. Fukui, S. Huotari, D. Andrault and T. Kawamoto: J. Chem. Phys. 127, 134502 (2007)。
- 12) M. Pravica, O. Grubor-Urosevic, M. Hu, P. Chow, B. Yulga and P. Liermann: J. Phys. Chem. B 111, 11635 (2007)。
- 13) R. S. Kumar, M. G. Pravica, A. L. Cornelius, M. F. Nicol, M. Y. Hu and P. C. Chow: Diamond and Related Materials 16, 1250 (2007)。
- 14) Y. Meng, P. J. Eng, J. S. Tse, D. M. Shaw, M. Y. Hu, J. Shu, S. A. Gramsch, C. C. Kao, R. J. Hemley and H.-k. Mao: Proc. Natl. Acad. Sci. USA 105, 11640 (2008)。
- 15) 例えば、K. Osumi, S. Sueno, I. Nakai, M. Imafuku, H. Morikawa, M. Kimata, M. Nomura and O. Shimomura: J. Phys. Colloque C8, 189-192 (1986); F. M. Wang and R. In-galls: Phys. Rev. B 57, 5647-5654 (1998); Fukui et al.: *unpublished* など。
- 16) 例えば、高橋栄一：岩波講座 地球惑星科学 1 地球惑星科学入門 (住 明正, 平 朝彦, 鳥海光弘, 松井考典 編, 岩波書店 1996), 111 など。
- 17) R. J. Hemley, H. K. Mao, P. M. Bell and B. O. Mysen: Phys. Rev. Lett. 57, 747 (1986)。

- 18) Q. Williams and R. Jeanloz: Science 239, 902 (1988).  
 19) C. Meade, R. J. Hemley and H. K. Mao: Phys. Rev. Lett. 69, 1387 (1992).  
 20) H. Fukui, M. Kanzaki, N. Hiraoka and Y. Q. Cai: Phys. Chem. Miner. 36, 171 (2009).  
 21) J.-F. Lin, H. Fukui, D. Prendergast, T. Okuchi, Y. Q. Cai, N. Hiraoka, C.-S. Yoo, A. Trave, P. Eng, M. Y. Hu and P. Chow, Phys. Rev. B 75, 012201 (2007).  
 22) H. Fukui, M. Kanzaki, N. Hiraoka and Y. Q. Cai: Phys. Rev. B 78, 012203 (2008).  
 23) L. Huang, M. Durandurdu and J. Kieffer: Nature Mater. 5, 977 (2006).  
 24) J. Badro, D. M. Teter, R. T. Downs, P. Gillet, R. J. Hemley and J. L. Barrat: Phys. Rev. B 56, 5797 (1997).  
 25) T. Sato and N. Funamori: Phys. Rev. Lett. 101, 255502 (2008).  
 26) 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 and C.-S. Yoo: Proc. Natl. Acad. Sci. USA 105, 7925 (2008).  
 27) H. Fukui and N. Hiraoka: in preparation.  
 28) P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz: WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties Revised ed. (Vienna University of Technology, Vienna, 2001); <http://www.wien2k.at/>

● 著者紹介 ●



**福井宏之**

兵庫県立大学大学院物質理学研究科助教

E-mail: fukuhi@sci.u-hyogo.ac.jp

専門：高圧物質科学 X線分光法

**【略歴】**

2002年大阪大学大学院理学研究科宇宙地球物質科学専攻博士後期課程修了，理学博士。2002-2004年日本学術振興会特別研究員PD。2003-2004年パリ第六大学鉱物結晶学研究所客員研究員。2004-2006年岡山大学地球物質科学研究センター助教。2006-2009年理化学研究所播磨研究所放射光科学総合研究センター協力研究員。2009年10月より現職。



**平岡 望**

国家同步輻射研究中心 (NSRRC) 台湾

スプリングエイト台湾ビームラインオフィス助研究員

E-mail: hiraoka@spring8.or.jp

専門：X線非弾性散乱 固体物理学

**【略歴】**

2000年姫路工業大学（現：兵庫県立大学）理学研究科博士課程を単位取得の上中退。翌年，同大学にて博士論文を提出し学位取得（理学博士）。1997年より理化学研究所ジュニアリサーチアソシエイト。2000年より高輝度光科学研究センター奨励研究員，翌年同研究所協力研究員。2002年より欧州放射光施設 (ESRF) ポストドクトラルフェロー。2004年より現研究所にてポストドクトラルフェローを経て現職に至る。

## X-ray Spectroscopy at in-situ high-pressure conditions: X-ray Raman scattering on silicate glasses

**Hiroshi FUKUI**

Department of Material Science, University of Hyogo  
3-2-1 Koto, Kamigori, Hyogo 678-1297

**Nozomu HIRAOKA**

SPring-8 Taiwan beamline office, National Synchrotron Radiation  
Research Center, Taiwan, 1-1-1 Koto, Sayo, Hyogo 679-5148

**Abstract** Nonresonant inelastic X-ray scattering investigates electronic excitation using hard X-ray, and is therefore applicable to materials under extreme conditions, e.g. high pressure. Excitations of inner-shell electrons measured by so-called X-ray Raman scattering give information on unoccupied electronic structures. In this article, we discuss applications of X-ray Raman scattering to high pressure studies from technical points of view, and then introduce examples of investigations on the pressure variations on local structures of silicate glasses discussed from the electronic structures.