

■第9回日本放射光学会奨励賞受賞報告

軟 X 線発光の偏光依存性の研究とその応用

原田慈久 (理化学研究所量子電子材料研究チーム)

1. 研究の背景

軟 X 線発光分光法は広いエネルギー範囲にわたる占有電子状態密度を与える手法として、光電子分光法と相補的な関係にある。その主な特長は、優れた元素選択、対称性の選択、軟 X 線の深い侵入長によるバルク敏感性と光電子放出による電荷蓄積 (チャージアップ) の影響を受けない点にあり、気体、液体、固体のいずれも測定対象となる。一方で、軟 X 線発光は光電子に比べて極めて微弱であるという難点がある。この難点は、シンクロトロン光源の高輝度化や分光器自身の高効率化などによってほぼ克服されつつある。また、エネルギー分解能も光電子分光に双肩するとまではいかないまでも、 $E/\Delta E \sim 1000$ 程度、及びそれを超えるものがここ 2、3 年の間に各国で建設され始めている。

光電子分光との比較という視点で見た場合、軟 X 線発光分光の最大の特長は「対称性選択」にある。双極子遷移選択則と、明確な対称性を持った内殻と光を利用することにより、特定の対称性をもった価電子の電子状態密度 (例えば $2p$ 内殻励起であれば主に d 対称の電子状態密度) が得られる。また、入射光の偏光依存性を利用すれば、価電子励起状態の対称性がさらに分けられる。この価電子励起状態の対称性を分ける実験は分子を対象とした前例¹⁾があったが、固体試料に関しては皆無であった。そこで我々は、従来エネルギーだけを頼りにしていた固体の軟 X 線発光スペクトルの解釈に対称性の情報を付加することを目的として、「直線偏光依存性」を導入するための装置開発を行ってきた^{2,3)}。本稿では、実験の概要といくつかの典型的な試料で行った実験結果、及びそこから得られた知見について紹介する。

2. 実験の概要

入射光と同じ偏光ベクトルの発光成分と異なる偏光ベクトルの発光成分によって、異なる対称性を持った終状態が選択される。軟 X 線領域では適当な偏光素子がないため、直線偏光依存性を考えた場合、独立な光学配置は Fig. 1 に示した 2 種類しかない。Fig. 1(a) は入射光の進行ベクトルと偏光ベクトルに垂直な方向から光を検出する polarized 配置であり、Fig. 1(b) は入射光の偏光ベクトル方向から光を検出する depolarized 配置である。polarized 配置では入射光と同じ偏光ベクトルの発光成分と異なる偏光ベクトルの発光成分が 1 : 1 に混ざった発光が、depolarized 配置では入射光と異なる偏光ベクトルの発光成分のみが観

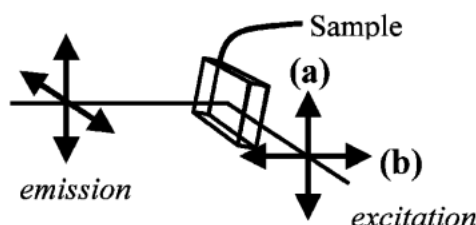


Fig. 1 Schematic drawing of (a) polarized and (b) depolarized configuration.

測される。これらの 2 つの光学配置を用いることで、偏光依存性の測定が可能となる。

発光分光器は、Photon Factory (PF) BL2C, BL19B では、高エネルギー分解能を目指して Rowland 型 (入射スリット, 回折格子, 及び軟 X 線検知器が同一円周上に乗る配置) を採用し²⁾, SPring-8 BL27SU では高検出効率と高エネルギー分解能の両立を図る目的で斜入射 Flat Field 型という新しい方式を採用した³⁾。高検出効率は主に入射スリットレスで実現し、高エネルギー分解能は縮小光学系で縦方向 $10 \mu\text{m}$ を切るビームラインの優れた特性⁴⁾ 及び分光器固定での測定を可能にする縦横直線偏光スイッチング⁵⁾ を利用して実現した。また、集光平面を寝かせることによって検出器の空間分解能の不足を補った。Rowland 型, 斜入射 Flat Field 型いずれの分光器でも、現在 $E/\Delta E \sim 1000$ を超える性能に達している。

3. 偏光依存性を利用した軟 X 線発光分光

3.1 $3d^0$ 系遷移金属化合物の電荷移動励起⁶⁻⁸⁾

いくつかの $3d^0$ 系遷移金属化合物で偏光依存性の実験を行った。Fig. 2 に我々が初めて偏光依存性を観測した rutile 型 TiO_2 結晶の $\text{Ti}2p$ 吸収・発光スペクトルを示す⁶⁾。吸収端に励起した場合 Fig. 2(a), 主に弾性散乱のところで強い偏光依存性が見られている。これに対して 467 eV 以上のサテライト構造に励起すると Fig. 2(b), 弾性散乱がほぼ消失し、励起光から約 14 eV 下のピークで強い偏光依存性が現れる。 TiO_2 の $3d^0$ 基底状態は縮退のない A_{1g} の対称性をもつ。同じ対称性をもった電荷移動状態 $3d^1L$ (L は価電子正孔を表す) が配置間相互作用により $3d^0$ と混成して、 A_{1g} 対称をもった結合, 反結合状態が形成される。偏光依存性はいずれも、入射偏光を保存する発光成分でのみこの A_{1g} への遷移が許容となるために起こる。この実験結果から、 $3d^0$ と $3d^1L$ の間に強い混成があるこ

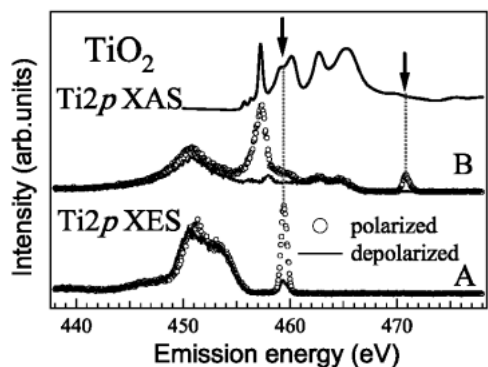


Fig. 2 Upper panel: Polarization dependence in the Ti2p XES of TiO₂. Lower panel: Schematic energy diagram of XES for a 3d⁰ system.

と、また吸収のサテライト構造は電荷移動の反結合状態に対応していることが示された⁷⁾。さらに、内殻励起状態と終状態の波動関数の“位相”が合ったところで強く共鳴することも示された。同じ 3d⁰ 系の KMnO₄ の Mn2p 励起では、3d⁵L⁵ のような多電子励起状態まで 3d⁰ と混成してくるため、この位相が合わなくなって偏光依存性が弱められる様子が観測されている⁸⁾。

3.2 軽元素化合物の振動励起⁹⁾

絶縁性の高い軽元素化合物は一般に基底状態に縮退がなく、3d⁰ 系と同様に弾性散乱が強い偏光依存性を示す。しかし励起エネルギーによっては、depolarized 配置でも弾性散乱の位置にピークが現れることがある。これは軽元素の持つ長い内殻正孔寿命と格子緩和時間が拮抗して、発光が起こる前に振動が誘起されて対称性が崩されるためである。そういう意味ではこれは“弾性”散乱ではなく、再結合発光と呼ぶべきものである。Fig. 3 にグラファイトの σ^{*}内殻励起子に共鳴させた場合に観測される再結合発光の偏光依存性を示す⁹⁾。いずれもピークは低エネルギー側に裾を引いている。内殻励起子に共鳴した場合にのみ強い非対称ピークが観測されることから、電子格子相互作用が重要な役割を果たしており、この裾が格子歪みに伴う多重振動励起によってエネルギーロスした構造であることがわか

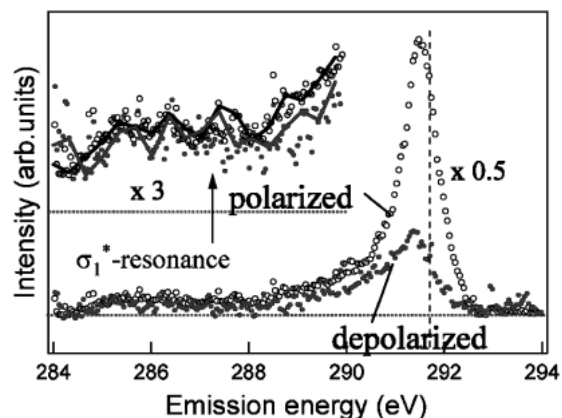


Fig. 3 Polarization dependence in the C1s recombination emission of graphite.

る。

ここで注目すべきは、depolarized 配置でも裾構造が観測されていることである。再結合発光では始状態と終状態で同じ電子配置を取るから、これは偏光を回転させるために対称性を崩す格子振動励起が少なくとも一回起こっていることを意味する。この実験結果は C-C 結合軸方向へのオフセンター緩和のみを考慮した田中・萱沼らの計算^{10,11)}でよく説明され、励起後数フェムト秒の内殻正孔寿命程度の時間内にオフセンター緩和が始まっていることが示された。我々は最近、Y. Ma らの測定したダイヤモンド¹²⁾についても弾性散乱の裾構造を確認し、他にもカーボンナノチューブの C1s 励起、hBN の N1s 励起、KDP の O1s 励起、DNA やその塩基の N1s 励起等、様々な試料で裾構造を観測している。結局、軽元素化合物の内殻励起子励起では、この裾構造が普遍的に見られるものである可能性が高い。今後格子緩和の初期過程を研究する手法として内殻励起の再結合発光が利用されることを期待している。

謝辞

本受賞に至ったきっかけは、PF BL2C, BL19B 及び SPring-8 BL27SU における軟 X 線発光分光器の建設である。東京大学物性研究所・理化学研究所の辛埴教授は、装置作りの基本を知らない私に、またとない機会を与えて下さった。Photon Factory における分光器の建設は、物質構造科学研究所の柳下明教授、北島義典氏、渡邊正満氏（現理化学研究所）、東京大学物性研究所の藤沢正美氏、手塚泰久氏（現弘前大学）、石井啓文氏（現 NSRRC）をはじめ、大勢の施設スタッフの協力のもとに成しえたものである。SPring-8 では、理化学研究所の徳島高氏、高田恭孝氏らと共に発光分光器の立ち上げを行い、ビームライン技術部門の大橋治彦氏、為則雄祐氏には辛抱強く支えていただいた。また、この研究は理論計算の裏付けがあってこそ認められたものと思う。偏光依存性を測ることの重要性

を教えて下さった東京大学物性研究所の小谷章雄名誉教授、松原雅彦氏（現ヘルシンキ工科大）、岡山大学の岡田耕三助教授、大阪府立大学の田中智助教授、萱沼洋輔教授にこの場を借りて御礼申し上げます。

参考文献

- 1) 例えば, S. H. Southworth, D. W. Lindle, R. Mever and P. L. Cowan: *Phys. Rev. Lett.* **67**, 1098 (1991); K. Gunnelin, P. Glans, P. Skytt, J.-H. Guo, J. Nordgren, and H. Ågren: *Phys. Rev. A* **57**, 864-872 (1997).
- 2) Y. Harada, H. Ishii, M. Fujisawa, Y. Tezuka, S. Shin, M. Watanabe, Y. Kitajima and A. Yagishita: *J. Sync. Rad.* **5**, 1013 (1998).
- 3) T. Tokushima, Y. Harada, M. Watanabe, Y. Takata, E. Ishiguro, A. Hiraya and S. Shin: *Surf. Rev. Lett.* **9**, 503 (2002).
- 4) H. Ohashi, E. Ishiguro, Y. Tamenori, H. Kishimoto, M. Tanaka, M. Irie and T. Ishikawa: *Nucl. Instrum. Methods A* **467-468**, 529 (2001).
- 5) T. Tanaka, T. Hara, M. Oura, H. Ohashi, H. Kimura, S. Goto, Y. Suzuki and H. Kitamura: *Rev. Sci. Instrum.* **70**, 4153 (1999).
- 6) Y. Harada, T. Kinugasa, R. Eguchi, M. Matsubara, A. Kotani, M. Watanabe, A. Yagishita and S. Shin: *Phys. Rev. B* **61**, 12854 (2000).
- 7) M. Matsubara, T. Uozumi, A. Kotani, Y. Harada and S. Shin: *J. Phys. Soc. Jpn.* **71**, 347 (2002).
- 8) Y. Harada and S. Shin: *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **136**, 143 (2004).
- 9) Y. Harada, T. Tokushima, Y. Takata, T. Takeuchi, Y. Kitajima, S. Tanaka, Y. Kayanuma and S. Shin: *Phys. Rev. Lett.* **93**, 017401 (2004).
- 10) S. Tanaka and Y. Kayanuma: *Solid State Commun.* **100**, 77 (1996).
- 11) Y. Kayanuma and S. Tanaka: *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **136**, 167 (2004).
- 12) Y. Ma, P. Skytt, N. Wassdahl, P. Glans, D. C. Mancini, J. Guo and J. Nordgren: *Phys. Rev. Lett.* **71**, 3725 (1993).

● 著者紹介 ●



原田 慈久

理化学研究所量子電子材料研究チーム
連携研究員

E-mail: harada@spring8.or.jp

専門：軟 X 線発光分光

【略歴】

2000年3月東京大学工学系研究科博士課程修了, 同年4月より理化学研究所放射光物性研究室基礎科学特別研究員。2003年4月より現職。軟 X 線発光分光による新分野の開拓を目指し, 最近は溶液, 金属タンパク質の測定も始めている。