

Feature Article

特集論文

2006 堀場雅夫賞 受賞者論文

共鳴X線非弾性散乱を利用した新しいX線分光法の開発

林 久史

共鳴X線非弾性散乱の高精度測定を通じて、内殻寿命幅による分解能制限なしに、X線吸収微細構造(XAFS)スペクトルを求める方法を開発した。この方法を使えば、“寿命幅制限のない価数選別XAFS”や“寿命幅制限のないスピン選別XAFS”など、さまざまなタイプの新しいXAFSも導出できる。本法は、機能性材料全般について、さまざまな状態変化を追う強力なツールに発展する可能性がある。

はじめに

蛍光X線といえば、元素ごとにエネルギー位置が異なる、ピーク状のスペクトルをイメージする人が多いと思う。しかしこのイメージは必ずしも正しくない。吸収端エネルギーという“内殻電子が励起できるぎりぎりのエネルギー”を持った単色X線を入射した時に観測される蛍光X線は、後述のように、励起エネルギーのわずかな違いに敏感に反応して複雑な変化を示す。本研究は、こうした“奇妙な蛍光X線”と吸収スペクトルとの密接な関係に着目し、これを“通常より高度な吸収”の測定に応用しようとするアクロバティックなものである。

背景と開発の経緯

X線の吸収分光が、放射光の出現によってX線吸収微細構造(XAFS)分光として新生して以来、既に30年余になる。現在XAFS法は、主に非晶質・液体を対象とする局所構造や電子状態の元素選択的な分析法として確立されている。しかしXAFS法にも弱点はあり、分解能が内殻寿命幅(原子番号に依存し、K殻では1 eV(バナジウム)から40 eV(タンゲステン))^[1]によって制限されてしまうことはその一つである。そのため、どれほど測定技術が進歩しても寿命幅以内の化学シフトは分離できず、試料中に価数・スピンなど状態の異なる同一元素が含まれている場合には平均化した情報しか得られない、あるいはし

ばしば重要な構造情報をもたらす、対称性の低下による小さなエネルギー分裂の有無を観測することができない等の制約があった。

吸収端近傍のエネルギーで励起した時観測される“蛍光X線”は、1次光学過程による通常のものではなく、2次過程による共鳴X線非弾性(ラマン)散乱と考えるべきであり、これを2次過程の基本式であるKramers-Heisenberg式を用いて解析すれば、“寿命幅による制限を超えた(寿命幅フリー)XAFSスペクトル”が得られるはずである。この着想を得たのは2000年秋のことだが、当時日本にはこれを検証できる実験環境はなかった。そこで米国ブルックヘブン国立研究所のNational Synchrotron Light Source(NSLS)にプロポーザルを提出し、同時に文科省に短期在外研究員の申請をしたところ、幸い双方とも認められて翌2001年秋に約1ヶ月実験を行うことができ、予測を裏付ける結果を得た。本研究に関する最初の2報^[2,3]がNSLSのビームラインX21での結果であるのは、こうした理由による。

その後、科研費若手(A)、科学技術振興機構“さきがけ”等の研究費を活用して、微弱発光分光システム^[4]を設計段階から独自に作り上げ、それを放射光施設Spring-8に持ち込むことにより、世界最高の感度でしかも高分解能な、X線発光測定を行えるようにした。これと並行して解析法に改良を重ね、“寿命幅フリーXAFSスペクトル”の測定・解析法を確立し、更に“寿命幅フリー・スピン選別XAFS^[5,6]”、“寿命幅フリー・価数選別XAFS^[6,7]”等

を導出する道を拓いた。以下では、分光のエッセンスである共鳴X線非弾性散乱と寿命幅フリー-XAFSスペクトルの関係、そしてそれに基づくスペクトル解析法について詳しく説明したい。

共鳴X線非弾性散乱と寿命幅フリー-XAFS

本稿で対象とするのは図1(a)のように1s電子がエネルギー(本稿では角振動数 ω で表記) ω_1 のX線光子を吸収し、その空孔を2p電子が埋め、エネルギー ω_2 の光子が生成する過程であり、励起エネルギーが充分高い場合は通常のK α 発光となる。この過程において、励起エネルギーが吸収端に近い時は吸収・発光という2段階の独立した事象ではなく、1段階の共鳴非弾性散乱として取り扱うべきであり、その場合可視光のラマン散乱同様、2次の過程としてKramers-Heisenbergの式を適用することができる。K β 、あるいはL発光に対応する過程も同様である。この式を図1(a)の過程に適用して主な部分を取り出すと、 ω_1 のX線で励起した時の散乱強度の ω_2 依存性、すなわち非弾性散乱スペクトル $d\sigma(\omega_1)/d\omega_2$ は式(1)のように書ける^[3,8-10]。

$$\frac{d\sigma(\omega_1)}{d\omega_2} \propto \int \frac{(\Omega_{1s} + \omega)(dg_{1s}/d\omega)}{((\Omega_{1s} + \omega - \omega_1)^2 + \Gamma_{1s}^2/4\hbar^2) \cdot ((\omega_1 - \Omega_{2p} - \omega - \omega_2)^2 + \Gamma_{2p}^2/4\hbar^2)} d\omega \dots\dots\dots (1)$$

式(1)の被積分関数は、本質的には図1(a)における励起電子のエネルギー ω を共通な変数とする3関数の重なりである(図1(b))。第一は、中間状態で生成する1s空孔の寿命幅(Γ_{1s})を半値幅として $\omega_1 - \Omega_{1s}$ にピークを持つローレンツ関数(f_1 , 式(1)分母第1項, 通常の吸収スペクトルの分解能はこの幅で制限される), 第二は、終状態の寿命幅(Γ_{2p})で $\omega_1 - \omega_2 - \Omega_{2p}$ にピークをもつローレンツ関数(f_2 , 式(1)分母第2項), そして第三は、物質固有の振動子強度分布 $dg_{1s}/d\omega$ であり、これが寿命幅(Γ_{1s})で鈍っていない高分解能XAFSに相当する。

共鳴非弾性散乱スペクトルを観測することは、図1(b)で f_1 (ω_1 は固定, Ω_{1s} は物質固有)と $dg_{1s}/d\omega$ が一定の条件下で f_2 を動かし、3関数の重なりを散乱光エネルギー ω_2 の関数として測定することに等しい。従って、完全非共鳴条件 $\omega_1 - \Omega_{1s} \ll 0$ ではローレンツ関数 f_1 の裾はほぼ一定と見なせ、散乱スペクトルは $dg_{1s}/d\omega$ を幅の狭い f_2 でコンポジットしたものとなり、高分解能での $dg_{1s}/d\omega$ の測定が実現できる。ただし残念ながら、共鳴条件から遠く外

れるため強度が弱く、広い応用には耐えない。

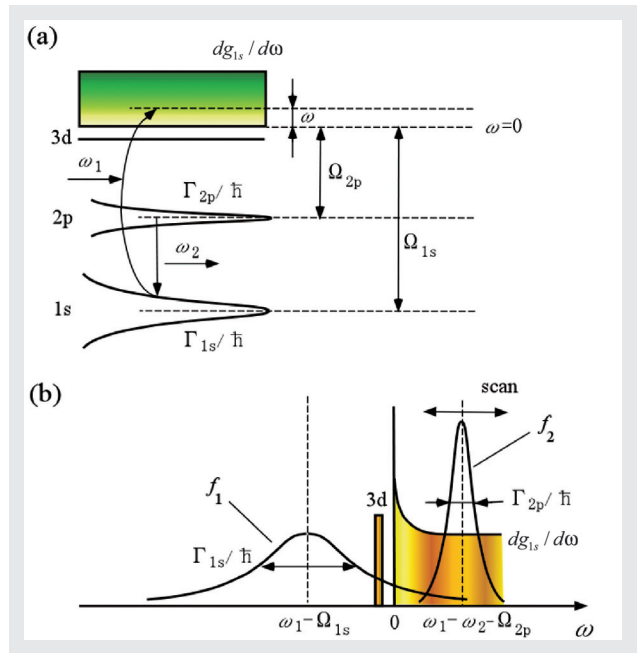


図1 共鳴X線非弾性散乱と寿命幅フリー-XAFSの模式図
(a) 1s2p(K α)共鳴X線非弾性散乱の模式図
(b) 寿命幅フリー-XAFS測定が可能なことを示す模式図

そこで着目したのは次の点である。実用的な強度を持つ、共鳴に近い条件下でX線非弾性散乱スペクトルを測定しても、式(1)を使った数値計算を行えば、実測のスペクトルを最もよく再現するものとして、振動子強度分布 $dg_{1s}/d\omega$ を決められるのではないか。すなわち、図2のフローチャートで示す手順を繰り返すことにより、“寿命幅フリー-XAFS”を共鳴非弾性散乱から求められるのではないか。

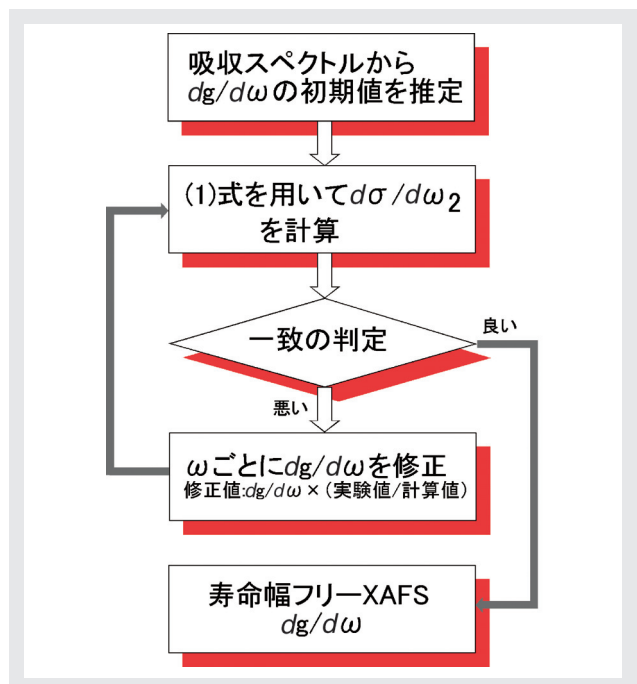


図2 寿命幅フリー-XAFSの導出手順

この考えに従って試みた結果の例^[8]を図3と図4に示す。図3の破線は通常の吸収スペクトルであり、■や▽印は、いくつかの励起エネルギーで測定した発光スペクトル(図4)から、図2の手続きで得られた $dg_{1s}/d\omega$ である。ここで図4を見ると、Cu K α 領域の共鳴X線非弾性散乱(赤色の実線)は、高い励起エネルギー(≥ 8987 eV)では通常のCu K α_1 と同じ形状をしているが、励起エネルギーの低下に伴い劇的に変化している。Cu K α_1 がダブルピーク構造(8983.1 eV)やトリプルピーク構造(8982.1 eV)をとるとか、 ~ 10 eV以上にわたる非対称なバンド構造をとる(8977.1 eV)ことなどは、通常のX線蛍光分析を熟知している人ほど信じがたい事実ではなかろうか。これらの“異常な”スペクトルからは、図2の手続きによって、図3に示したように、ほとんど同じ $dg_{1s}/d\omega$ を導出できる。それら“共鳴非弾性散乱スペクトルから導出された吸収スペクトル”においては、通常の吸収スペクトルでは肩でしかないaが独立したピークとなり、1s \rightarrow 3dの四重極遷移cや立ち上がりの前の裾構造bもはっきりと現れている。吸収スペクトルが高分解能化されているのは明白である。図4の○は、8983.1 eV励起のスペクトルから解析的に得られた $dg_{1s}/d\omega$ (図3▽)を使い、それぞれの励起エネルギーについて式(1)を使って計算したスペクトルである。励起エネルギーによって大きく異なる非弾性散乱スペクトルが、この単一の $dg_{1s}/d\omega$ によってよく再現されることが明らかである。以上の結果は、図4で見られる蛍光X線の“異常な”振る舞いは、Kramers-Heisenberg式を通じて、発光が $dg_{1s}/d\omega$ に支配されているためであること、そして、その $dg_{1s}/d\omega$ が“寿命幅フリー”の高分解能XAFSであることを、疑問の余地なく証明している。

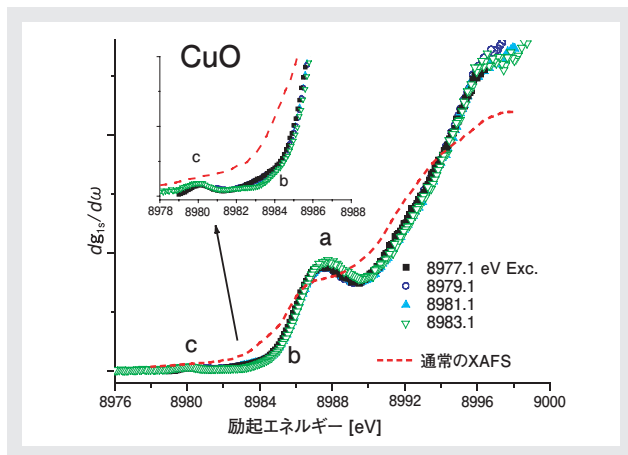


図3 CuOの通常のXAFSスペクトル(破線)と共鳴非弾性散乱から導出した寿命幅フリースペクトル(記号)

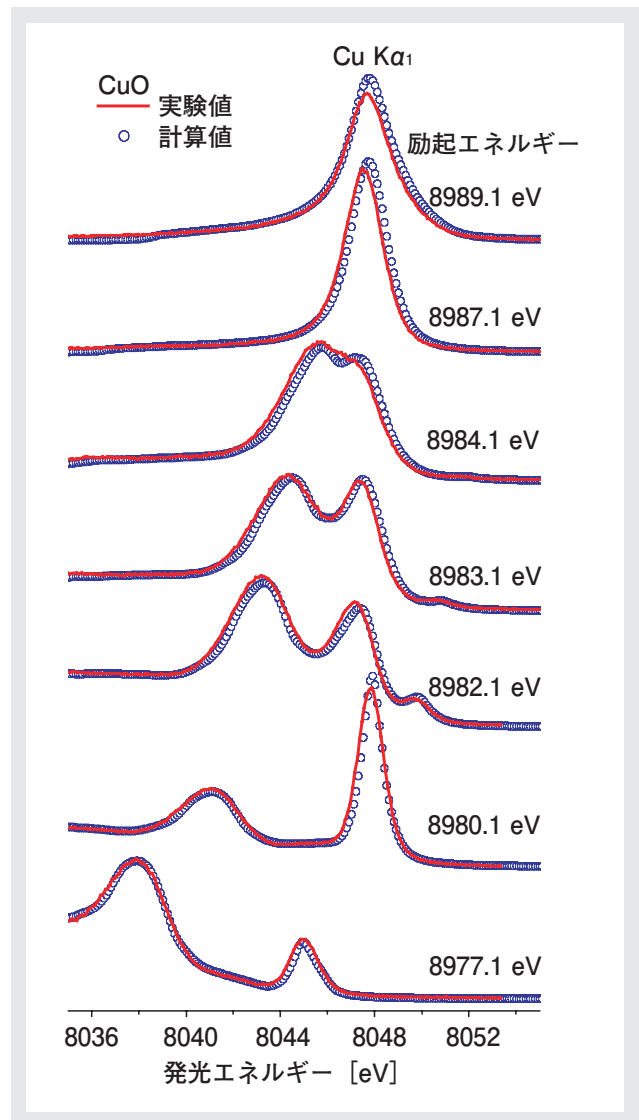


図4 CuOの共鳴X線非弾性散乱スペクトル(赤色の実線)と図3の8983.1 eV励起のスペクトル(▽)から式(1)を使って計算した非弾性散乱スペクトル(○)

本分光法の現状と今後の展開

上述の解析法をCuOについて試験的に適用した2002年の文献²は、最近の小谷章雄先生のレビュー(放射光18,30(2005))において、“CuLsXAS(XAFSと同じ意味)の吸収端近傍の微細構造について驚くべき詳細な情報を与えることができる”と紹介された。開発者としては、現状は、実験精度^[4]も解析法^[8-10]も、当時より格段に進歩したと考えている。

本分光法は、従来のXAFS分光が不得意なさまざまな問題に適用可能である。前述の、主遷移の裾の下に隠れていた銅化合物の空順位の微細構造研究が最初の応用であったが^[2,3,8]、その後、希土類元素の禁制の四重極

遷移を双極子遷移から分離して観測することに成功した^[11]。特にHoについては2p→4f遷移の微細構造まで観測することができた^[12]。また、MnOについてのスピン選別XAFSの観測では過去に報告されていた“スピン選別XAFS”の方法では正しいスピン選択はされていなかったことを明らかにし、その実験結果に関して問題となっていたHundの法則との矛盾点を解決することに成功した^[5]。混合原子価化合物については価数選別XAFSスペクトルの測定が可能であることを示した^[6,7]。単結晶に対しては、偏光実験と組み合わせることで、より詳細な情報が得られる。これを利用してLaMnO₃のスピン選別偏光XAFSから、常磁性相中でも、局所的には反強磁性相的なスピン秩序が残存するという、興味深い結果を得た^[13]。

放射光と結合したX線分光技術の発展と相まって、本分光法の適用範囲は急速に拡大している。高温超電導材料^[14]やバルク磁性材料^[13]については、既に本法を用いた研究が始まっている。担持触媒や錯体溶液も、測定対象になりつつある。生体試料など、より希薄な系もまもなくターゲットにできるであろう。

おわりに

“発光”を利用して“吸収”をはかり、それによって吸収法固有の弱点を乗り越える。曲芸に見えるかもしれない本分光法も、基礎開発段階をひとまず終え、応用段階に突入したように思える。今後、本分光法が、さまざまな機能性材料の微細な、しかし重要な、各種の状態変化を追うツールとして、多くの人に少しでも役立つようになれば、これに勝る喜びはない。

謝辞

本研究を進めるにあたり、東北大学・多元物質科学研究所の宇田川康夫教授に、研究の全領域にわたって意義深い討論と助言を受けたことに謝意を表します。また東大・生産研の七尾進教授、JASRIの河村直巳博士をはじめとする共同研究者の皆様へ感謝いたします。また私立女子大という環境下で、本研究を継続・発展させていくことについてご理解いただき、激励していただいた、蟻川芳子教授をはじめとする日本女子大学・理学部・物質生物科学科の皆様へ御礼申し上げます。

参考文献

- [1] M.O.Krause and J.H.Oliver, *J.Chem.Phys.Ref. Data*, **8** 329 (1979).
- [2] H.Hayashi, Y.Udagawa, W.A.Caliebe, and C.-C. Kao, *Phys. Rev. B*, **66**, 033105 (2002).
- [3] H.Hayashi, Y.Udagawa, W.A.Caliebe, and C.-C. Kao, *Chem. Phys. Lett.*, **371**, 125 (2003).
- [4] H.Hayashi, M.Kawata, R.Takeda, Y.Udagawa, Y.Watanabe, T.Takano, S.Nanao, and N.Kawamura, *J.Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **136**, 191 (2004).
- [5] H.Hayashi, M.Kawata, Y.Udagawa, N.Kawamura, and S.Nanao, *Phys. Rev. B*, **70**, 134427 (2004).
- [6] H. Hayashi, M. Kawata, R.Takeda, A. Sato, Y.Udagawa, N. Kawamura, and S.Nanao, *J. Phys. Chem. Solids*, **66**, 2168 (2005).
- [7] 林 久史, 佐藤 敦, 宇田川 康夫, X線分析の進歩, **37**, 311 (2006).
- [8] H.Hayashi, R.Takeda, Y.Udagawa, T.Nakamura, H. Miyagawa, H. Shoji, S.Nanao, and N.Kawamura, *Phys.Rev. B* **68**, 45122 (2003).
- [9] 林 久史, X線分析の進歩, **35**, 1 (2004).
- [10] 林 久史, 分光研究, **53**, 283 (2004).
- [11] H.Hayashi, R.Takeda, M.Kawata, Y.Udagawa, N.Kawamura, Y.Watanabe, and S.Nanao, *Phys. Rev. B* **70**, 155113 (2004).
- [12] H.Hayashi, M.Kawata, A.Sato, Y.Udagawa, T.Inami, K.Ishii, H.Ogasawara, and S.Nanao, *Phys. Rev. B* **72**, 045114 (2005).
- [13] H.Hayashi, A.Sato, T.Azumi, Y.Udagawa, T.Inami, K.Ishii, and K.Garg, *Phys. Rev. B* **73**, 134405 (2006).
- [14] H.Hayashi, R.Takeda, M.Kawata, Y.Udagawa, Y.Watanabe, T.Takano, S.Nanao, N.Kawamura, T.Uefuji, and K.Yamada, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **136**, 199 (2004).



林 久史

Hisashi Hayashi

日本女子大学
理学部 物質生物科学科 助教授
JSTさきがけ“構造機能と計測分析”研究者兼任
博士(理学)