

高感度・高分解能「共鳴 X 線非弾性散乱」測定による、新しい「X 線吸収」分光

(東北大多元研、科学技術振興機構 さきがけ) 林 久史

'Next-generation' x-ray absorption spectra obtained by high-resolution resonant inelastic x-ray scattering measurements with high-sensitivity

Hisashi Hayashi^{1,2}

¹IMRAM, Tohoku University, Katahira, Sendai, 980-8577, JAPAN

²PRESTO, JST, 4-1-8, Honcho Kawaguchi, Saitama, 332-0012, JAPAN

はじめに

吸収端近傍のエネルギーで励起した時に観測される発光 X 線(共鳴 X 線非弾性散乱:RIXS)は、通常の蛍光 X 線とは異なり、空準位の状態密度を反映した複雑なスペクトルを示す。これを二次光学過程の基本式を用いて解析すれば、発光 X 線の種類に応じて、様々なタイプの新しい X 線吸収微細構造(XAFS)を導出できる。¹⁾ 図 1 にいくつかの蛍光 X 線放出のダイアグラムを示す。1s や 2p など、内殻間の電子遷移に伴う発光(K α)では、発光プロファイルは、両方の内殻寿命に対応する巾をもつローレンツ関数で表せる。吸収端より低いエネルギーで励起すると、線幅は 1s の寿命幅 Γ_{1s} で制限されなくなり、そこから Γ_{1s} の影響を受けない高分解能 XAFS(寿命幅フリー XAFS)を導出できる。^{1,2)} 一方、遷移金属の K β のような、外殻電子の遷移に伴う発光では、様々な要因によってスペクトルが分裂する。分裂の由来を特定できれば、スピンの向き¹⁾や化学状態を選別した XAFS^{3,4)}(状態選別 XAFS)が導出できる。

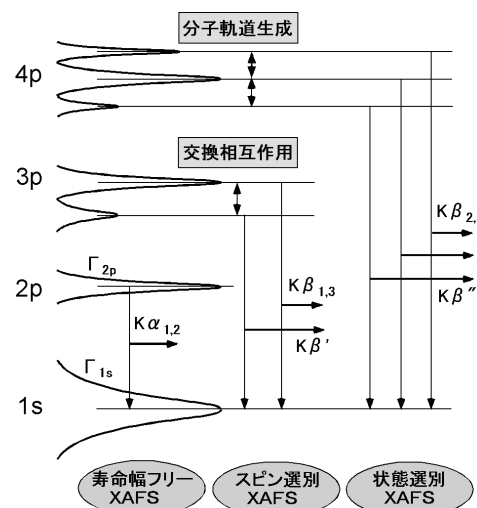


図1 蛍光 X 線の概念図と各種 XAFS との対応

高感度・高分解能 X 線発光分光器

こうした新しい XAFS の観測は、「強度の弱い RIXS を、いかに高分解能かつ高感度で測定するか」に全てが、かかっている。この要件を満たすためには、第三世代放射光の利用が必須だが、それだけでは不十分で、特別な X 線発光分光器を用いる必要がある。例として図 2 に、我々が製作した分光器の例を示す。^{1,5)} この分光器では、5 枚の円筒面湾曲結晶を擬似的なローランド円上に置き、およそ同じエネルギー範囲の発光 X 線を縦方向に集光、横方向に分散させる。個々の結晶で分光された X 線を 2 次元 PSPC 上で画像として検出し、エネルギー更正後に加算することで、通常の 1 結晶分光器の 5 倍の感度でスペクトルを取得できる。本発表で示すスペクトルの大半は、この分光器で得られたものである。

超伝導材料(La_{2-x}Sr_xCuO₄)の寿命幅フリー XAFS

寿命幅フリー XAFS の例として、図 3 に超伝導物質 La_{2-x}Sr_xCuO₄ 単結晶の、CuO₂ 面内方向

に対する偏光・寿命幅フリー-XAFSの結果を示す。⁶⁾ Pと記した1s-3dプリエッジ領域に明確な構造があるが、これは通常法では寿命幅の裾に覆われて、ほとんど見えない。興味深いことにこのバンドは、超伝導を起こす最適ドーピング条件(x=0.15)でのみ、非常にブロードになっている。これは、高温超伝導を理解する鍵のひとつになるかもしれない。今後の展開に期待したい。

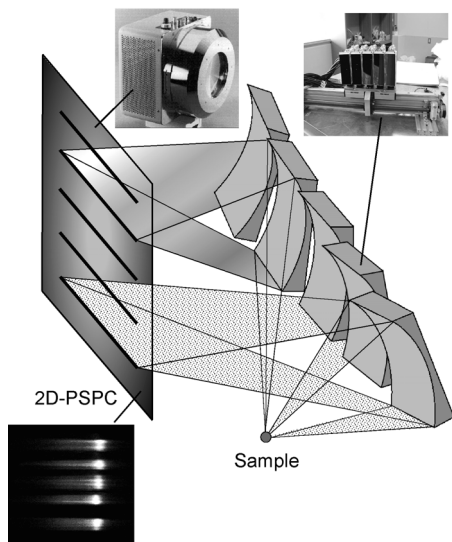


図2 高感度・高分解能 X線発光分光器概念図⁵⁾

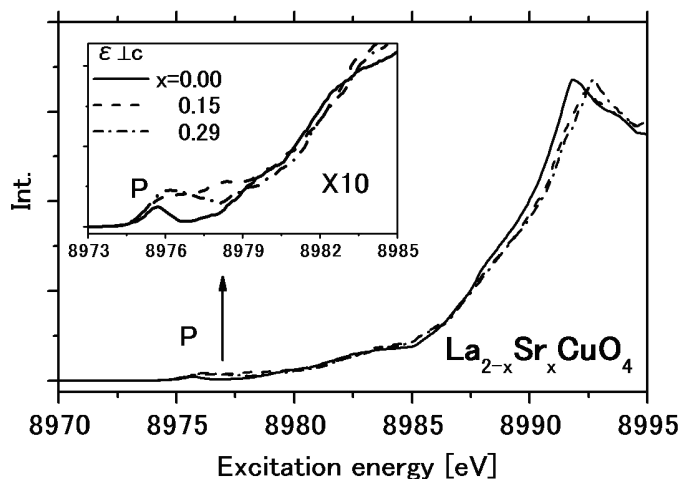


図3 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ の偏光・寿命幅フリー-XAFS⁶⁾

混合原子価化合物 (GaCl_2) の価数選別 XAFS

図4に、 GaCl_2 の $K\beta_2$ 領域のRIXSから導出したXAFS⁴⁾を、通常のXAFSとあわせて示す。 GaCl_2 は1価と3価の混合原子価化合物で、通常XAFSでは、 Ga^+ と Ga^{3+} の寄与が、吸収端近傍の別々のピークとして現れる。一方、 $K\beta_2$ -RIXSから導出したXAFS(寿命幅フリーのため構造がシャープになっている)では、1価対応の成分がほとんどなく、その3価選択性を明瞭に示している。詳細は当日議論したい。

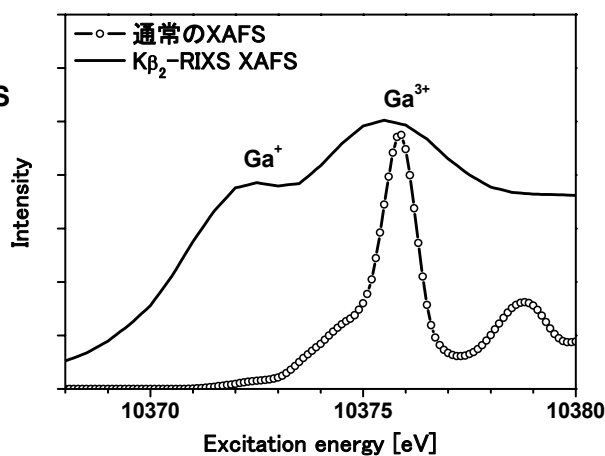


図4 GaCl_2 の価数選別・寿命幅フリー-XAFS⁴⁾

おわりに

RIXSを利用した新しいXAFS分光は、今や応用段階に突入した。今後、実験面ではより低濃度の試料を測定できるような分光器の開発、理論面ではRIXSと新しいXAFSとの関係を検討しつつ、新しいXAFSを解析する枠組みを確立することが重要になる。

1) 林 久史, 分光研究 **53**, 283 (2004).

5) H. Hayashi et al, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **136**, 191.

2) H. Hayashi et al. Phys. Rev. B **68**, 45122 (2003).

3) H. Hayashi et al, J. Phys. Chem. Solids **66**, 2168 (2005). 6) H. Hayashi et al, Rad. Phys. Chem. (in press).

4) 林 久史等, X線分析の進歩 **37**, (in press).