

# 軟 X 線発光分光における直線偏光依存性

原田慈久<sup>1</sup>、辛 埴<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>理化学研究所、<sup>2</sup>東京大学物性研究所

## Polarization dependence of the soft X-ray emission spectroscopy

Yoshihisa HARADA<sup>1</sup> and Shik SHIN<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>The Institute of Physical and Chemical Research(RIKEN)

<sup>2</sup>Institute for solid state physics, University of Tokyo

### 1. はじめに

約 100 年前に X 線が発見されて以来、電子線や、強力 X 線管などを用いた X 線分光は、長い間、物質の分析手段として用いられてきた。一方、物性研究として電子状態を知る実験手段としては、ごく一部の利用にとどまっていた。最初のブレークスルーは高分解能光電子分光によってもたらされた。最近では 1meV 近くの超高分解能でフェルミ準位近傍の詳細な電子状態を調べることが可能になり、高温超伝導体などの物質科学に大きなインパクトを与えたことはよく知られている。一方、光電子分光と相補的な実験手法として X 線・軟 X 線発光分光があるが、信号が極めて微弱であるために強度、分解能とも制約が大きかった。近年の放射光源の進歩に伴って、高輝度の X 線を利用することが可能になり、検出技術の向上と相まって、レーザーが可能にしたような光物性研究が X 線・軟 X 線領域においてもようやく始まりつつある。本稿では特に、最近 BL-2C を中心に展開している軟 X 線ラマン散乱・蛍光の直線偏光依存性について紹介する。

### 2. 軟 X 線発光の与える情報

シンクロトロン放射光を用いて高エネルギー領域の光で固体を励起すると、Fig.1 に示すような相互作用が起こる。それぞれ固体の電子状態を知る上で重要な実験手段になっている。(a) は内殻吸収を表している。内殻吸収が行われた後に生じた内殻正孔に価電子が落ち込むときに生じるものが (b) の軟 X 線発光である。参考のために光電子分光 (c) と逆光電子分光 (d) のプロセスを書いてある。Fig. 1 から (a) 軟 X 線吸収と (d) 逆光電子分光では伝導帯の情報を得ることが出来る。一方、(b) 軟 X 線発光と (c) 光電子分光では、価

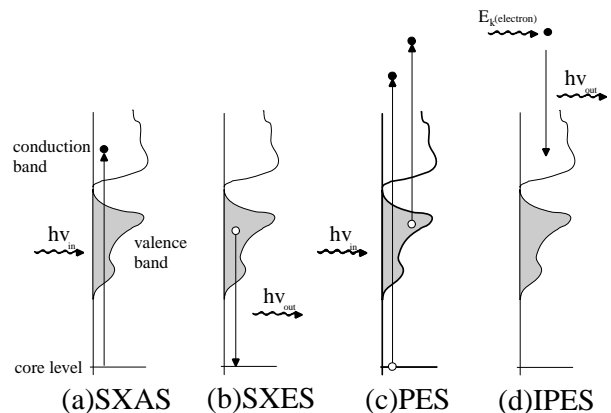


Figure 1. Schematic view of transition processes in the soft X-ray region: (a) Soft X-ray absorption (SXAS), (b) Soft X-ray emission (SXES), (c) Photoemission (PES), (d) Inverse photoemission (IPES). SXAS and IPES are used to study unoccupied electronic states, whereas SXES and PES are used to study occupied electronic states.

電子帯の情報を得ることが出来る。このように、軟 X 線発光と光電子分光は対応しており、よく似た情報を与えていることがわかる。励起光と発光のコヒーレンスがない場合は、いわゆる蛍光が生じるが、強く相関している 2 次光学過程の場合は、いわゆるラマン散乱も観測される。軟 X 線蛍光・ラマン散乱実験は以下のような特徴を持っている。

軟 X 線蛍光はほぼ 100% 双極子遷移選択則に従っている。始状態の角運動量が  $l$  の成分を持っているときに  $l \pm 1$  の終状態へ遷移する明確な選択則を持つので、価電子帯の部分状態密度を知ることが出来る。例えば、 $C1s$  内殻を利用するときは  $C2p$  の価電子帯の部分状態密度を知ることが出来る。

- ② 軟X線ラマン散乱は主に光学禁制な価電子励起の情報を与える。これにより、光学吸収やX線ラマン散乱では許容遷移に埋もれてしまいがちな  $d-d(f-f)$  遷移などを許容遷移として直接見ることができるため、 $d$  電子系、 $f$  電子系の研究に適している。軟X線蛍光と軟X線ラマン散乱は通常混ざって観測される。
- ③ 光の平均自由行程が電子に比べると著しく長いいため、表面処理がほとんど必要なく、バルクの情報を知ることができる。この超高真空がいろいろな利点は極めて大きい。超高真空が光電子分光実験普及の最大の障害になっていることを考えると、軟X線蛍光・ラマン散乱実験は真空測定の人でも容易に実験できる可能性を秘めている。
- ④ 内殻正孔が局在しているために、特定の原子に局在した状態密度を知ることができる。この性質は、多元系の研究に利用できる。最近、高温超伝導体や、機能性物質などの多元系物質の開発が進んでいるので、特に物質科学に有効である。また、酸素、炭素、ボロン、窒素などの軽元素の研究ができる。これらの物質は、材料工学的に人間の生活に極めて重要な物質であるが、光電子分光では、これらの原子の散乱断面積が著しく小さいので観測が難しく、これまでほとんど研究が進んでこなかった。
- ⑤ 光電子分光と異なり、電子を使わないためにいわゆるチャージアップという現象がなく、絶縁体でも測定できる。この性質を利用すれば、セラミックスや、生体物質、粉体、複合物質など、光電子分光が苦手としてきた物質の実験が可能になる。

### 3. 直線偏光依存性の与える情報

軟X線共鳴発光による単位立体角当たりの散乱断面積は、光散乱で一般に用いられる Kramers-Heisenberg の式で次のように記述される。

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \propto \sum_f \left| \sum_m \frac{\langle f | \mathbf{e}_{out} \cdot \mathbf{r} | m \rangle \langle m | \mathbf{e}_m \cdot \mathbf{r} | i \rangle}{E_m - E_i - h\nu_m - i\Gamma} \right|^2 \cdot \delta(E_f + h\nu_{out} - E_i - h\nu_m), \quad \dots \quad (1)$$

ここで、 $h\nu_m$ 、 $h\nu_{out}$  は励起光、出射光のエネルギー、 $|f\rangle$ 、 $|m\rangle$ 、 $|i\rangle$  は始状態、中間状態、終状態の波動関数、 $E_i$ 、 $E_m$ 、 $E_f$  はそれぞれの状態の固有エネルギー、 $\Gamma$  は中間状態の寿命幅、 $\mathbf{e}_{in}$ 、 $\mathbf{e}_{out}$  はそれぞれ入射光と出射光の偏光ベクトルである。光の偏光によって、中間状態、終状態の対称性を選ぶことができる。

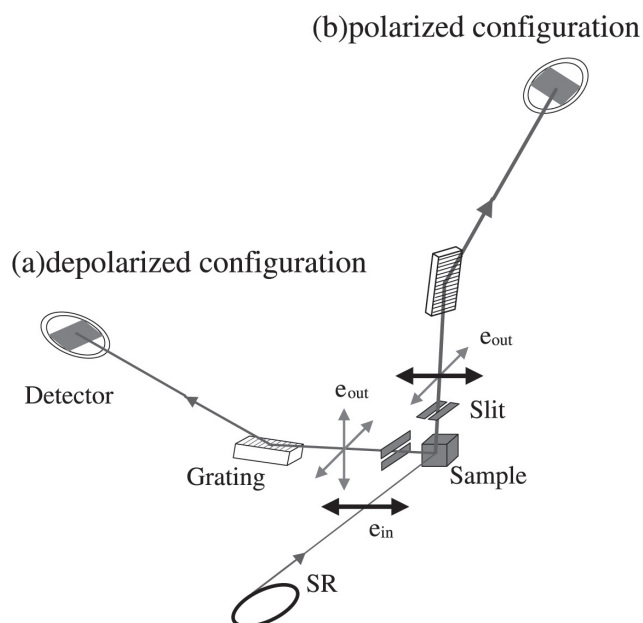


Figure 2. Experimental setup for polarization dependence of the soft X-ray Raman scattering; (a) depolarized configuration, (b) polarized configuration.

励起光に直線偏光を用いた場合、試料に異方性があれば軟X線吸収、軟X線蛍光、軟X線ラマン散乱のいずれも励起光の偏光に依存するが、これは偏光依存性というよりも、励起軸依存性とみなせる。測定対象が等方的な場合は、軟X線ラマン散乱のみが偏光依存性を期待できる。軟X線領域では偏光を分けるフィルターが普及していないため、偏光依存性を測定するためには分光器固定のまま入射光側で縦横偏光をスイッチするか、BL-2Cのように入射光が水平偏光で固定の場合、発光分光器側を縦横配置でスイッチしなければならない[1]。Fig.2に示すように、(a) 励起光の偏光と直交する成分のみを観測する配置 (depolarized 配置) と、(b) 励起光の偏光を保存する成分と直交する成分が1:1で混ざった散乱光を観測する配置 (polarized 配置) は等価でない。試料の異方性ではなく、入出射光の偏光ベクトルの関係で決まるという点で、これが本来の意味での偏光依存性である。その典型例として、Fig.3に  $3d$  電子数が形式上0個である  $\text{TiO}_2$  (ルチル構造) の  $\text{Ti}2p$  励起による (a) 軟X線吸収及び (b) 軟X線発光を示す[2]。  $\text{TiO}_2$  は、半導体的な側面と強相関的な側面の両方を持つ中間的な物質である。このため、  $\text{TiO}_2$  の軟X線分光スペクトルはバンド計算で解釈されたり、クラスターモデルで解釈されたりしている。このような電子物性の解釈には偏光依存性が重要な役割を果たす。Fig.3(b)で、横軸は励起光からの

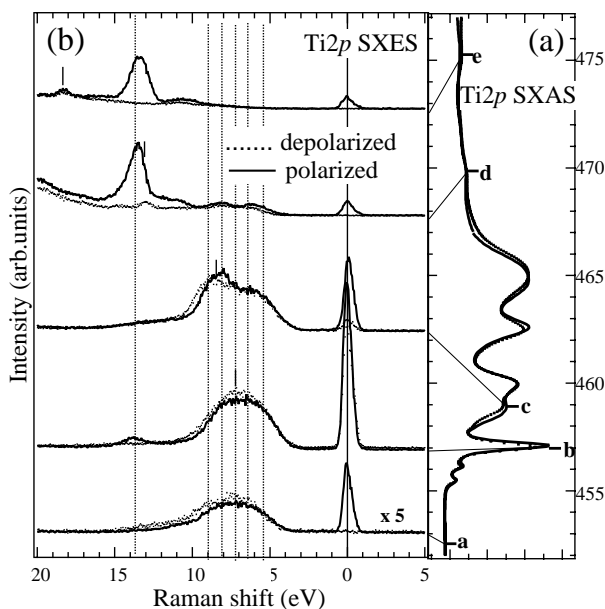


Figure 3. Ti2p (a) absorption and (b) emission spectra of TiO<sub>2</sub>. The excitation energy for each emission spectrum is shown by alphabets in the absorption spectrum. The emission spectra are plotted to the Raman shift energy.

シフトエネルギー(ラマンシフト)で表示しており、実線は polarized 配置、点線は depolarized 配置での軟 X 線発光スペクトルを表す。スペクトルは弾性散乱(レイリー散乱) 5eV から 10eV の幅広い構造、14eV の鋭い構造の 3 種類あることがわかる。ルチル構造の場合、Ti 原子を中心に見た局所的な対称性は僅かに正八面体(O<sub>h</sub>)配位からずれており、Ti2p 吸収スペクトルはこの異方性を反映して、e<sub>g</sub> 励起に相当する 460eV 付近の構造が 2 つに分裂している。また、この領域で励起した軟 X 線共鳴発光スペクトルは、僅かな励起軸依存性を示している。しかし軟 X 線発光スペクトルは両偏光配置でほぼ一致しており、異方性の影響は無視できると言ってもよい。これに対して、吸収スペクトルのサテライト領域で励起した軟 X 線発光スペクトルは、弾性散乱と 14eV の構造に顕著な偏光依存性を示す。これらの構造は polarized 配置でのみ共鳴し depolarized 配置ではほとんど見えない。これは Ti 原子周りの僅かな異方性では全く説明のつかないものである。

正八面体(O<sub>h</sub>)配位を仮定した場合の軟 X 線共鳴ラマン散乱の偏光依存性に関する選択則は、対象とする電子系及び遷移演算子を O<sub>h</sub> 点群の既約表現で表すことによって導かれる[3] ( Fig.4 )。対称性選択則から、特に終状態で始状態と同じ A<sub>1g</sub> の対称性を持つ電子状態は polarized 配置でのみ選ばれるこ

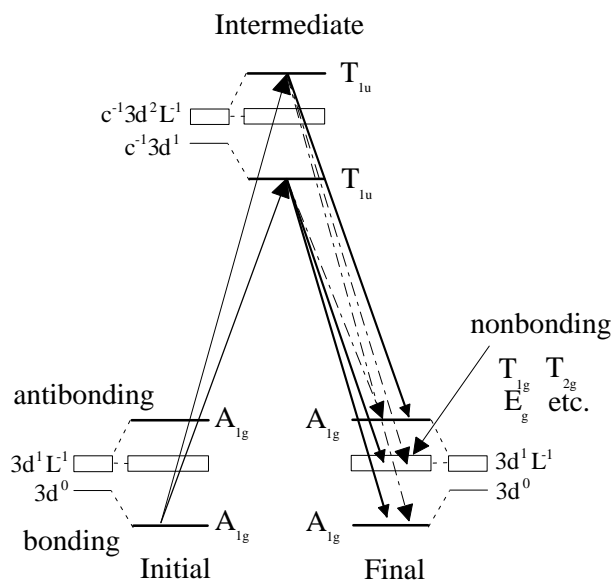


Figure 4. Schematic energy level diagram for the Ti2p soft X-ray Raman scattering of TiO<sub>2</sub>.

とが示される。このことから、polarized 配置でのみ共鳴した構造は始状態と同じ A<sub>1g</sub> 対称性を持つ反結合終状態へ遷移する共鳴ラマン散乱であると結論付けられる。このような構造はバンド描像では説明できない。

#### 4. おわりに

これまで軟 X 線発光実験では、光電子分光と相補的に部分状態密度を得るための手段として軟 X 線蛍光が主に利用されてきた。しかし軟 X 線ラマン散乱の励起光依存性と偏光依存性を積極的に使えば、価電子励起状態を対称性によって分離することができる。そしてこれこそが放射光の優れた直線偏光特性、及び励起エネルギーを自由に選択できる特性を最大限に活かす実験であると言える。我々は一連の 3d<sup>f</sup> 系のみならず、始状態で 3d 電子を顕わに含む系や Ce 化合物を中心とした 4f 電子系について d-d (f-f) 励起の偏光依存性を観測し、クラスター計算との比較による詳細な物質パラメータの決定を試みている[4-6]。また最近では、高温超伝導体母物質の O1s 励起による Zhang-Rice 1 重項の観測にも成功している[7]。

ラマン散乱は光の強度に比例する事が知られているが、軟 X 線領域では斜入射光学系を取らざるを得ないため励起光強度が低くなり、発光分光器も同様に立体角を稼げないために発光強度は極めて微弱になる。そのため、レーザー領域では当たり前

見られる現象であるラマン散乱も、軟X線領域での観測例はそれほど多くない。しかし、最近では世界中で高輝度光源が出現し始めているので、これから実験データが急激に増えることが予想される。現在は、ちょうど、水銀灯でラマン散乱を観測していた時代から、レーザーが出現してラマン散乱の研究が急に盛んになり始めた時代に近いように思える。よく知られているように、レーザーラマン散乱は物性研究に極めて大きな成果を上げている。軟X線領域でも将来はこのような研究分野が形成されることを期待したい。

最後に、軟X線発光分光器の建設に協力して下さった柳下明、北島義典(PF)の各氏、及び実験データの解釈に協力して下さった小谷章雄、松原雅彦(東大物性研)の各氏に感謝致します。本研究はS2 課題 98S2-002 を利用して上記各氏と渡邊正満(理化学研究所)、石井啓文、石渡洋一、江口律子(東大物性研)、竹内智之(東京理大)各氏との共同研究で行われました。

## 引用文献

最近の軟X線発光分光の展開については、例えば A. Kotani and S. Shin, *Rev. Mod. Phys.* **73** 203 (2001) に詳しい解説がある。

- [ 1 ] Y. Harada, H. Ishii, M. Fujisawa, Y. Tezuka, S. Shin, M. Watanabe, Y. Kitajima and A. Yagishita, *J. Sync. Rad.* **5**, 1013 (1998).
- [ 2 ] Y. Harada, T. Kinugasa, R. Eguchi, M. Matsubara, A. Kotani, M. Watanabe, Y. Yagishita and S. Shin, *Phys. Rev. B* **61**, 12854 (2000).
- [ 3 ] M. Matsubara, T. Uozumi, A. Kotani, Y. Harada and S. Shin, *J. Phys. Soc. Jpn.* **69**, 1558 (2000).
- [ 4 ] H. Ishii, Y. Ishiwata, R. Eguchi, Y. Harada, M. Watanabe, A. Chainani and S. Shin, *J. Phys. Soc. Jpn.* **70**, 1813 (2001).
- [ 5 ] T. Higuchi, T. Tsukamoto, K. Kobayashi, Y. Ishiwata, M. Fujisawa, T. Yokoya, S. Yamaguchi and S. Shin. *Phys. Rev. B* **61**, 12860 (2000)
- [ 6 ] M. Watanabe, et al., to be published in *Phys. Rev. B*.
- [ 7 ] Y. Harada, et al., unpublished.

## 著者紹介

原田 慈久 Yoshihisa HARADA

理化学研究所 放射光物性研究室 基礎科学特別研究員

〒679-5148 兵庫県佐用郡三日月町光都 1-1-1

TEL : 0791-58-0802 ex.3966

FAX : 0791-58-2934

e-mail : harada@spring8.or.jp

略歴：平成 12 年東京大学大学院工学系研究科卒、平成 13 年～現職、工学博士。

最近の研究：軟X線光散乱。

趣味：廃墟めぐり。

辛 埴 Shik SHIN

東京大学物性研究所 先端分光部門 教授

〒277-8581 千葉県柏市柏の葉 5-1-5

TEL : 0471-36-3380

FAX : 0471-36-3383

e-mail : shin@issp.u-tokyo.ac.jp

略歴：昭和 58 年東京大学大学院理学系研究科卒、昭和58年東北大学・科学計測研究所助手、平成元年東北大学・科学計測研究所助教授、平成3年東京大学・物性研究所助教授、平成13年～現職、理学博士。

最近の研究：軟X線光散乱、超高分解能光電子分光。

趣味：会議中の昼寝。