

状態選別 XAFS 分光

林 久史

日本女子大学理学部物質生物科学科

1. 研究のねらい

X線吸収スペクトルにはしばしば、X線を吸収した元素のまわりの局所的な電子構造・原子構造を反映した特徴的な構造が現れる。この構造をX線吸収微細構造-XAFSと呼ぶ。XAFSは、元素選択性のある、局所構造あるいは電子状態のプロブとして、物質、特に非晶質の評価・分析に広く用いられている。

しかしXAFSにはいくつかの弱点もある。そのひとつは、数eV（電子ボルト： 1.602×10^{-19} J）から数10eVに至る、内殻寿命幅を超えた分解能での測定が原理的に不可能なことである。これは、例えば高機能化を狙って少量の元素をドーブした材料（高温超伝導材料や巨大磁気抵抗材料はその好例）について、そのわずかな状態変化をXAFSで追跡する時に大きな制約となる。また、先端触媒でよく見られることだが、着目している元素が複数の化学状態で混在している場合は、XAFSには平均化された情報しか反映されない。これらの問題を克服し、例えば磁性材料について、スピンの配向別にXAFSを得ることができれば、磁性構造に関する理解は大きく進展し、新材料開発の力強い助けとなるであろう。

本研究は、共鳴X線非弾性散乱-RIXSと呼ばれる、吸収の閾値近傍で観測される微弱な発光X線を利用することによって、通常XAFSの弱点を乗り越え、寿命幅による分解能制限のない、状態別のXAFS（状態選別XAFS）を求め、これを実用材料の分析に応用することを目的とした。

2. 研究成果

状態選別 XAFS 法の試験的な測定は1991年に行われており（K.Hämäläinen et al, *Phys. Rev. Lett.* 67, 2850 (1991)）、その意義は広く認められている（例えばF.de Groot *Chem. Rev.* 101, 1779 (2001)）。にもかかわらず、応用は進まなかった。その最大の原因は、RIXSの強度が弱い

ため、詳細な解析に耐えうるデータの取得が困難だったことにある。そこで本研究ではまず、1eV以下の高分解能 RIXS スペクトルを世界最高の感度で測定できるような、高感度・高分解能 X線発光分光器の開発に着手した。RIXSの検出感度の低さを解消するには、高輝度放射光施設 SPring-8 が供給する強力な励起光の利用と検出システムの高感度化が不可欠である。当面、X線検出器に大幅な感度向上は望めないで、状態選別 XAFS 分光の成否は、放射光に適合させつつ、いかに分光器を高感度化できるかにかかっていた。放射光施設に持ち込み可能で、高感度で高分解能、かつ迷光も拾いにくいという条件を全て満たす市販の分光器は存在しない。そこで研究期間3年のうち1年半を費やして、オリジナルの分光器を、駆動プログラムも含めて設計・製作した。完成した分光器全体の形状が、羽を広げた孔雀を連想させたので、「孔雀型」分光器と名付けた。この分光器を SPring-8 のビームライン BL-39XU にセットした写真を図1に示す。

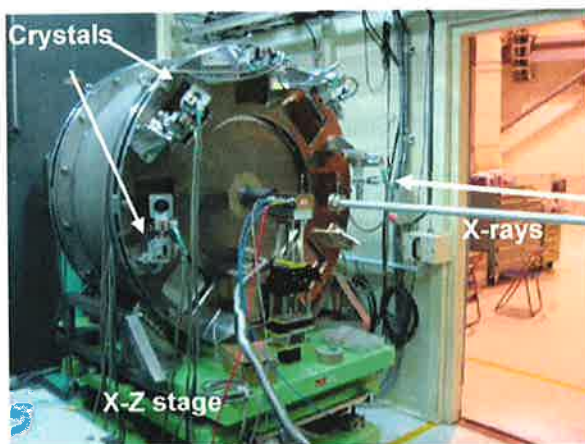


図1「孔雀型」X線発光分光器

この分光器は、X線を分光・集光する「球面湾曲結晶」と「X線検出器」のペアを、共通の方位角上に多数（現在は7組）並べたのが特徴である。またこのペアを結ぶ光路を真空排気して、空気による散乱・吸収を抑制している。この分光器を用いる事によって、図2に示すように、濃度1%（自動車に使う実用触媒の濃度に相当）の銅酸化物ナノクラスターについて、「寿命幅を超えた

高分解能 XAFS (LBS-XAFS) の測定に成功した。図 2 には、8980eV 付近の「プリエッジ構造」とよばれる弱い構造の拡大図も示した。この構造は、本分光法によってはじめて観測されたもので、銅の 1s 軌道から 3d 軌道への遷移に帰属されているピーク (1s→3d) が、銅濃度の減少につれて、シフトしている様子がうかがえる。濃度が数%以下では、銅酸化物は数 nm 以下のクラスター構造をとるが、図 2 の結果はナノ構造が電子状態に影響していることを示唆しており、大変興味深い。また分解能の向上により、プリエッジ以外の領域でも、濃度依存性が顕著に現れている。これなら状態の「指紋」として十分に使える。今後の実用分析へのさらに幅広い応用が期待される。

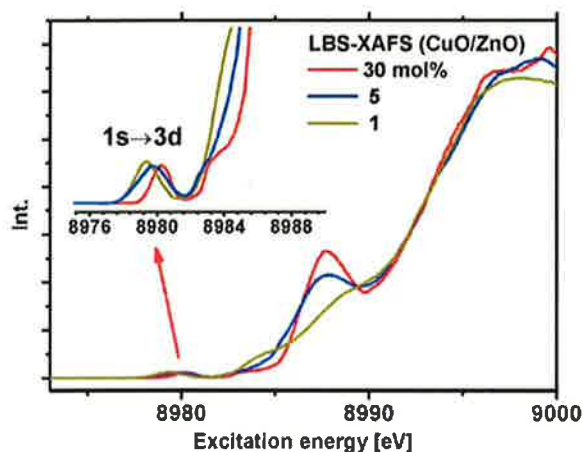


図 2 酸化亜鉛上の酸化銅ナノクラスターの「寿命幅を超えた高分解能 XAFS」

実際、これまでこの分光法を高温超伝導体 ($\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$; 論文 3) や巨大磁気抵抗材料 (LaMnO_3 ; 論文 2)、混合原子価化合物 (GaCl_2 ; 論文 1) に適用し、それぞれ新しい知見を得てきた。特に、 LaMnO_3 については、巨視的には常磁性である相でも、原子レベルで見ると、低温相特有の反強磁性的な秩序が残存していることが、本法による「スピンを選別した XAFS」から明確になり、当該分野に大きなインパクトを与えた。

現在、応用のさらなる拡大を目指して、状態選別 XAFS の理論的解析を深化させつつ、「孔雀型」分光器の高度化を検討している。

3. 主な発表

論文

- (1) H. Hayashi, et al, "Selective XANES spectroscopy from RIXS contour maps," *J. Phys. Chem. Solids* **66**, 2168-2172 (2005).
- (2) H. Hayashi, et al, "Local spin ordering in the antiferromagnetic as well as paramagnetic LaMnO_3 phase revealed by polarized spin-selected 1s→3d absorption spectra," *Phys. Rev. B* **73**, 134405-1-5 (2006).
- (3) H. Hayashi, et al, "Polarized lifetime-broadening-suppressed XANES study of $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$," *Rad. Phys. Chem.* **75**, 1586-1590 (2006).
- (4) H. Hayashi, "Selective XAFS Studies of Functional Materials by Resonant Inelastic X-Ray Scattering," *AIP Conference Proceedings* **882**, 833-837 (2007).

招待講演

- (5) H. Hayashi, "Selective XAFS spectroscopy by resonant inelastic x-ray scattering," International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pasifichem 2005), 2005 年 12 月 15 日～20 日, Honolulu, Hawaii, USA.
- (6) H. Hayashi, "Lifetime-Broadening-Suppressed, Selective Absorption Spectroscopy by Resonant Inelastic X-ray Scattering," The 20th International Conference on Raman Spectroscopy, 2006 年 8 月 21 日～25 日, Yokohama, Japan.

4. 受賞

- ・平成 16 年度トーキン科学振興財団研究奨励賞受賞、「X 線非弾性散乱を利用した吸収スペクトル測定法の開発とその応用」(2005 年 3 月)
- ・第 3 回堀場雅夫賞受賞、「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」(2006 年 8 月)