

蛍光 X 線スペクトルを 2 次元に拡張

玉作 賢治
Tamasaku Kenji

1. はじめに

原子を X 線等で励起すると蛍光 X 線が放出される。蛍光 X 線の光子エネルギーは元素に固有なので、元素分析に広く利用されてきた。測定技術の進歩により蛍光 X 線のスペクトルが精度良く測定できるようになると、その形状が原子の電子状態を反映していることが分かってきた^{1,2)}。これを利用して、例えば、触媒反応中に活性中心の原子のスピンの状態や価数がどのように変化しているのかを調べる研究等に应用されはじめた。以下、3d の遷移金属（チ

タンから銅まで）に絞って話を進める。

3d 遷移金属の蛍光 X 線は大きく $K\alpha$ 線と $K\beta$ 線に分けられる（図 1(a, b)）。 $K\alpha$ 線は 1s 軌道のホールを 2p 電子が埋めるときに放射される。実は、 $K\alpha$ 線は $K\alpha_1$ と $K\alpha_2$ 線に分離して観測される。これは、スピン-軌道相互作用で 2p 準位が分裂するためである。一方、 $K\beta$ 線では 3p 電子が 1s ホールを埋める。3p 軌道でもスピン-軌道相互作用が働くが、その効果は小さく、 $K\beta$ 線が割れるほどではない。 $K\beta$ 線では 3p と 3d の間の交換相互作用が支配的である^{1,2)}。スピンや価数を決める 3d 電子の状態は、3p-3d 交換相互作用を通して $K\beta$ 線のスペクトル形状に反映されるわけである。

蛍光 X 線のスペクトルから電子状態を調べる方法は強力であるが、定量的に議論するのは容易ではない。原子を励起して 1s にホールを作った状態で許される電子配置が多いためである。これらは少しずつ異なるエネルギーを持ち、対応するスペクトル成分が重畳して観測される。このため、個々の成分を分離して、関与した電子状態を 1 つ 1 つ議論することが困難となる。

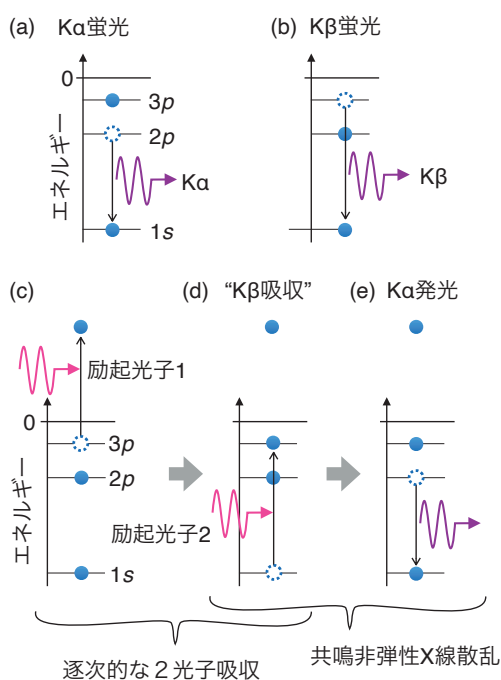


図 1 本研究に関する電子状態の模式図

2. 蛍光 X 線スペクトルの 2 次元化

蛍光 X 線から電子状態をより良く理解するために、スペクトルを 2 次元に拡張することを考えた（図 1(c-e)³⁾。1 次元のスペクトルで重なっていた成分も 2 次元面上では分離しやすくなると期待したのである。まず、思考実験として、図 1(d) のように 1s 電子を 3p 軌道に励起するような吸収過程を考

える。これは図 1(b)の $K\beta$ 線の発光の逆過程とみなせる。したがって、基本的には同等の情報が含まれるはずである。この“ $K\beta$ 吸収”が起こった後に、 $1s$ 軌道にホールが残されることがポイントである。この状態からは蛍光 X 線が放出される (図 1(e))。例えば、 $K\alpha$ 線のスペクトルを測定しながら“ $K\beta$ 吸収”スペクトルを測定していけば、スペクトルを 2 次元化できる。

“ $K\beta$ 吸収”- $K\alpha$ 発光は良いアイデアに思われるが、その実現には大きな問題がある。つまり、初期状態では $3p$ 軌道は完全に埋まっていて、そこへの $1s$ 電子の励起は厳密に禁止されている。これを回避するために、逐次的な 2 光子吸収と呼ばれる非線形過程を利用することを思いついた。すなわち、1 つ目の X 線光子で $3p$ 電子を真空準位に励起して、 $3p$ 軌道にホールを作っておくのである (図 1(c))。この下準備により、2 つ目の X 線光子による“ $K\beta$ 吸収”が許容になる。なお、 $3p$ 電子の束縛エネルギーは小さいので、2 つの光子エネルギーは同じが良い。また、2 つ目が共鳴吸収となることに注意が必要である。このため、 $K\alpha$ 発光と合わせて一連の過程として取り扱わなければならない。つまり、“ $K\beta$ 吸収”- $K\alpha$ 発光の部分は、共鳴非弾性 X 線散乱 (RIXS; resonant inelastic X-ray scattering) と呼ばれるものになる⁴⁾。逐次的な 2 光子吸収も利用しているので、全体として「非線形な共鳴非弾性 X 線散乱」と呼ぶべきものである。

少し補足すると、通常の蛍光 X 線分光では、十分に高い光子エネルギーの X 線で $1s$ 電子を真空準位高くまで励起して測定する。このとき、励起された電子は、元の原子とほとんど相互作用しない。励起電子は残された電子系の状態に関与せず、蛍光 X 線スペクトルにも影響しない (図 2(a))。このため、励起過程と分けて発光過程のみを議論できる。これに対して今の場合は、“ $K\beta$ 吸収”で $1s$ 電子がどういう状態に励起されたかで、後で見るように $K\alpha$ 発光のスペクトルが変化してしまうのである。

3. 非線形な共鳴非弾性 X 線散乱の測定

実際に非線形な共鳴非弾性 X 線散乱を測定するには、フェムト秒 (fs) の X 線パルスを生成する X 線自由電子レーザーが必須である。この非線形過程で

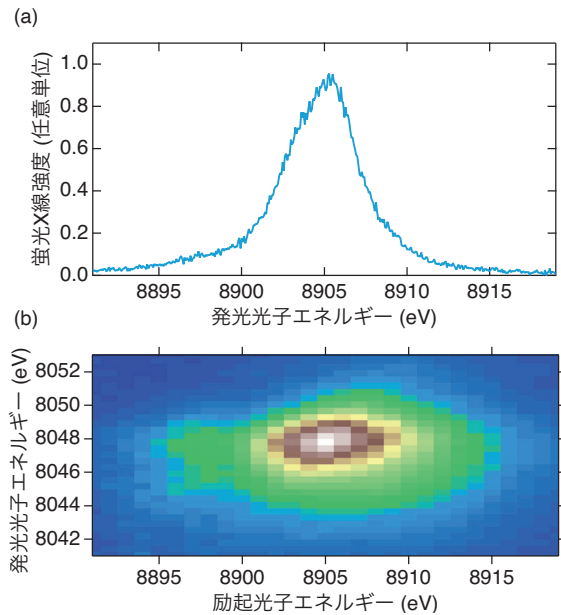


図 2 蛍光 X 線分光で得られた通常の $K\beta$ 線のスペクトル(a)と非線形な共鳴非弾性 X 線散乱で明らかにされた 2 次元スペクトル(b)

は、 $3p$ のホールが存在する間に 2 つ目の X 線光子を吸収させなければならない。 $3p$ ホールの寿命は非常に短いので、高ピーク強度のビームが必要となる。そこで、SACLA⁵⁾ の BL3 にて、2 結晶分光器で単色化した X 線ビームを KB (Kirkpatrick-Baez) ミラー⁶⁾ で集光して励起光とした。集光サイズは、 $0.72 \times 0.92 \mu\text{m}^2$ であった。今回の実験では、パルス幅は 8 fs、平均パルスエネルギーは $8.0 \mu\text{J}$ であったので、平均のピーク強度は $1.5 \times 10^{17} \text{W/cm}^2$ と見積もられる。

測定試料は 10 ミクロン厚の銅箔とし、これに集光ビームを照射した。銅箔は 1 ショットで穴が開くので、常時移動させて新しい面に照射するようにした。銅箔からの蛍光 X 線は発光分光器で測定した。具体的な手順は、 $K\beta$ 線付近の各光子エネルギーに 2 結晶分光器を調整して、発光分光器による $K\alpha$ 発光スペクトルの測定を繰り返すというものである。

非線形な共鳴非弾性 X 線散乱は 2 光子吸収過程なので、発光強度は励起強度の 2 乗に比例する。このため、発光分光器で観測されたものは求めるスペクトルではない。そこで、各励起・発光光子エネルギーで励起強度依存性を解析し、2 次の係数を抽出する必要がある。これが非線形な共鳴非弾性 X 線散乱の散乱断面積に比例して、求める 2 次元ス

ペクトルになる (図 2(b))。発光光子エネルギーの方向だけでなく、吸収側になる励起光子エネルギーの方向にも依存する構造を持つことが分かる。

4. 2次元蛍光 X線スペクトルの解析

観測した2次元スペクトルは、通常の蛍光 X線スペクトル (図 2(a)) に比べて情報が増えていそうであるが、その解析は容易ではない。本研究では発光光子エネルギー方向のスペクトル形状がローレンツ関数でフィットすることにより分解できると仮定して解析することとした。第一原理計算によると、このような仮定はやや乱暴であるが、励起光子エネルギー方向に比べれば遥かに良い近似と考えられる。

各励起光子エネルギーでの発光スペクトルは、 $K\alpha_1$ と $K\alpha_2$ の領域に分割して、それぞれ最大でも3つのローレンツ関数だけを使ってフィッティングを行った。図 3(a) に特徴的な例を2つ示す。励起光子エネルギーでスペクトルが変化することが分かる。ところで、分離した各ローレンツ関数は、両隣の励起光子エネルギーに連続する成分があるのが自然である。したがって、隣接するローレンツ関数の中心光子エネルギーが近くなるような束縛条件を課せられる。しかし、今回はそのような操作は行わなかった。

前記のような解析を行って、2次元スペクトルを分解した結果を図 3(b) に示す。ここでは特に $K\alpha_1$ 線の領域、つまり発光光子エネルギーが 8048 eV 付近のみを示した。詳細は省略するが、 $K\alpha_1$ 領域は6つの成分に分けられる。この内、逆三角 (▽) で示した斜めに伸びている成分は、Raman tail と呼ばれるもので、通常の RIXS でも普遍的に現れる。これはエネルギー保存が満たされる方向に裾を引く寄与で、本質的ではない。残りの5つについては、スペクトルの位置や理論計算との比較から以下のように対応付けられる。

まず、励起と発光の光子エネルギーの組合せが、(8905 eV, 8048 eV) と (8903 eV, 8046 eV) 付近にある2つのグループ (○と◇) が目につく。これらは3pにホールが1つある状態 ($3p^{-1}$) が関わっていると考えられる。 $3p^{-1}$ 状態はスピン-軌道相互作用により、 $3p_{1/2}$ と $3p_{3/2}$ に分裂している (図 4(a))。こ

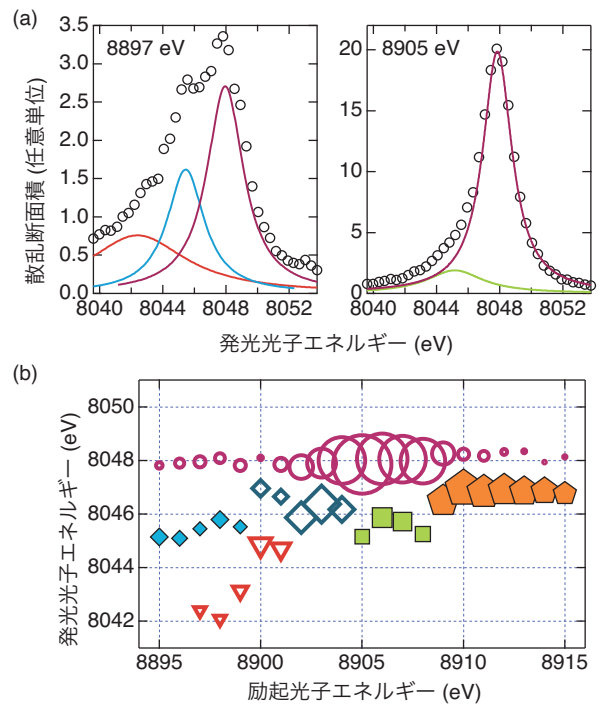


図 3 特徴的な励起光子エネルギー (8897 eV と 8905 eV) での発光スペクトルのフィッティング例 (a) とフィッティングで求めた各成分の重みをマーカーサイズで表現した解析結果 (b)

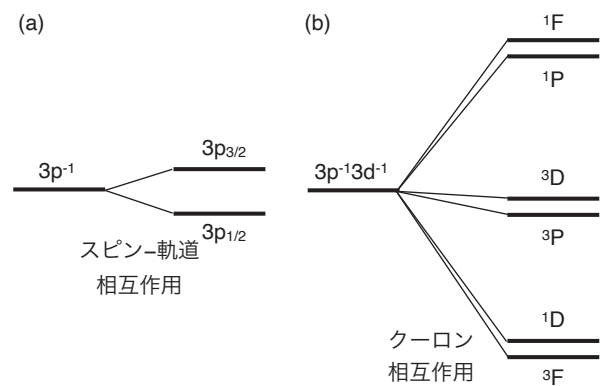


図 4 3p にホールがある状態 (a) が 2 つに、3d にもホールがある状態 (b) が 3 つに分かれていて、それぞれ図 3(b) の ○、◇と◆、■、●に対応する

れが2つに分かれたグループに対応すると考えられる。

残りの3つ (◆, ■, ●) は、3pに加えて3dにも1つホールがある状態 ($3p^{-1}3d^{-1}$) が関与していると考えられる。3dにホールができるのは、最初に3pにホールを作るときに電子間の相互作用で3d電子もはじき出されるためである。これはシェークオフ過程と呼ばれ、これに起因する構造は通常の蛍光 X線スペクトルにも見られる。このとき2つのホー

ルが持つ軌道角運動量の結合の仕方が3通り存在する。

やや専門的になるが、観測したスペクトル構造を理解するために、 $3p^13d^1$ 状態の分裂について概略を説明する⁷⁾。先に述べたように、3通りの結合の仕方があるが、それらは合成した軌道角運動量 L に応じて、 P 、 D 、 F と表記する。記号はそれぞれ、 $L=1, 2, 3$ を表す。スピン角運動量の結合の仕方は2つで、シングレットとトリプレットである。それぞれ合成したスピン角運動量は、 $S=0$ と 1 である。これらの LS 項は ^{2S+1}L と書き記す。今着目している $3p^13d^1$ 状態は $^1P, ^1D, ^1F$ と書ける。ここで電子間のクーロン相互作用が働くと、各状態のエネルギーが変化する。その結果、 1F と $^1P, ^3D$ と $^3P, ^1D$ と 3F の3組に分かれる (図4(b))。更に、スピン-軌道相互作用が働くので、これらの状態は混ざり合いながら更に細かく分裂する。しかし、その分裂は小さく、実験的には分離不能である。そこで、見やすい LS 項の表記のまま議論を続ける。

第一原理計算によると、3つに分かれた $3p^13d^1$ 状態のエネルギー差は、 $(^1F, ^1P)$ と $(^3D, ^3P)$ の間が7 eV 程度、 $(^3D, ^3P)$ と $(^1D, ^3F)$ の間が6 eV 程度である。図3(b)を見ると、理論的に予測されるエネルギー差が、残る3つのグループと合致していることが分かる。以上より、実験的に分離された3つのグループが、 $3p^13d^1$ 状態を経由した過程に対応していると考えられる。

5. まとめ

今回の測定試料は金属銅なので、2次元蛍光 X 線

スペクトルを分解した5つのスペクトル成分から電子状態に関する新しい知見が得られるようなことはない。しかし、当初の期待どおり、各電子状態に対応したスペクトル成分を分離可能なことが示されたと考えている。繰り返しになるが、これらの5つの成分を図2(a)の通常 $K\beta$ 線のスペクトルから分離することはできない。

冒頭で述べたように $K\beta$ 線のスペクトル形状は原子の酸化状態やスピン状態に敏感なため、物理・化学・生物の様々な分野で利用されている。その中には、光合成に関わる光化学系 II 内のマンガンカルシウムクラスターにおけるマンガンの電子状態の研究がある⁸⁾。しかし、実際に測定された $K\beta$ 線スペクトルの形状変化は小さく、電子状態について決定的な結論は得られていない。今回可能となった2次元蛍光 X 線スペクトルであれば、1次元の $K\beta$ 線スペクトルでは区別できなかった各スペクトル成分の変化を明らかにでき、マンガンの電子状態の解明に役立つと期待している。

参考文献

- 1) P. Glatzal, *et al.*, *Coord. Chem. Rev.*, **249**, 65 (2005)
- 2) U. Bergmann, *et al.*, *Photosynth. Res.*, **102**, 255 (2009)
- 3) K. Tamasaku, *et al.*, *Nat. Commun.*, **14**, 4262 (2023)
- 4) A. Kotani, *et al.*, *Rev. Mod. Phys.*, **73**, 203 (2001)
- 5) T. Ishikawa, *et al.*, *Nat. Photon.*, **6**, 540 (2012)
- 6) H. Yumoto, *et al.*, *Nat. Photon.*, **7**, 43 (2013)
- 7) F. de Groot, *et al.*, *Core Level Spectroscopy of Solids* (2008)
- 8) J. Messinger, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 7804 (2001)

(理化学研究所)