

研究課題別評価書

1. 研究課題名

状態選別XAFS分光

2. 氏名

林 久史

3. 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原子配置や、それによって定まる局所的な電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、局所的な電子・原子構造のプロブとして、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ピングした材料(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、先端触媒に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にはその平均情報しか反映されない。これらの問題を克服できれば、XAFS分光法は材料開発・評価において、さらに強力なツールとなるであろう。

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、上記の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。

4. 研究成果

状態選別XAFS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の強度が弱いこと、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、RIXSスペクトルを1eV以下の高分解能で、かつ世界最高の感度で測定できるようなX線発光検出システムの開発から始めた。現在のX線分光技術をもってすれば、1eVを切る高分解能化は、それほど難事ではない。しかし、この分解能を保ちながら、RIXSを十分な統計精度で測定することは実験室では絶望的であり、SPring-8のような高輝度放射光施設が供給する強力な励起光を利用して、検出系に何らかの高感度化を施さない限り、困難である。X線検出器自体の感度を大幅に向上させることは、残念ながら当面望めないため、状態選別XAFS分光の成否は、高分解能分光器を放射光に適合させつつ、どれほど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、高感度で高分解能という条件を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、オリジナルの発光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」分光器と命名した。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。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に示したように、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[1]。

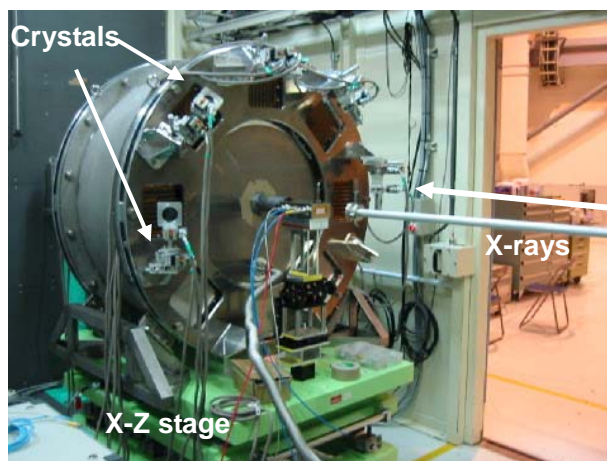


図1「孔雀型」X線発光分光器

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。

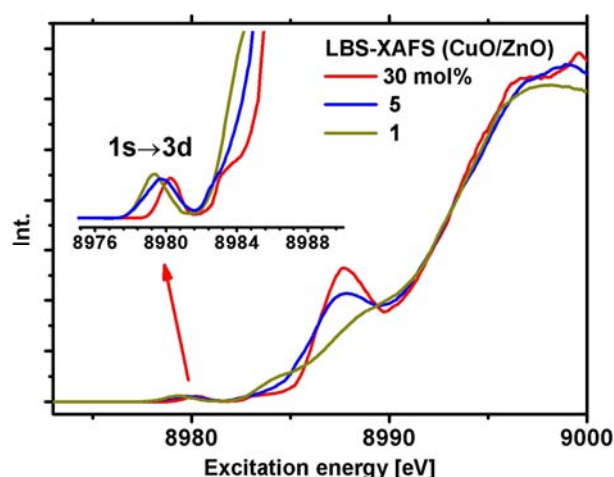


図2 酸化亜鉛上の酸化銅ナノクラスターの「寿命幅を超えた高分解能 XAFS」

実際、高温超伝導体($\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ [2])や巨大磁気抵抗材料(LaMnO_3 [3])、混合原子価化合物(GaCl_2 [4])など、比較的高濃度の試料については、状態選別XAFS法を適用して、それぞれ成果をあげてきている。例えば、 Ho_2O_3 を試料とした実験[5]では、状態選別XAFS分光による高分解能化の極限に挑み、図2のようなプリエッジの、さらにその中にある微細構造の抽出に成功した。Ho(L_3 殻)の内殻寿命幅は約4.3eVだが、上記の微細構造の観測には最低でも0.5eVの分解能が必要であり、通常XAFSの約10倍の高分解能化を達成したことになる。これにより、ランタノイドの4f軌道と5d軌道の相互作用をより精度良く研究するための土台が整えられた。

XAFSの高分解能化の威力は、高温超伝導を示すプロトタイプ物質、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 単結晶($x=0, 0.15, 0.29$)の測定[2]においても発揮された。ここでは1s2p($K\alpha$)RIXSが、結晶のc軸方向に対して

明確な異方性を示し、この異方的RIXSから導出された高分解能XAFSのプリエッジ領域には、Srのドーピング量(x)に応じて変化する、異方的な1s-3d四重極遷移バンドが見出された。このバンドの濃度変化の原因としては、Cu3dとO2p軌道の混成が考えられる。こうした微細な(しかし重要な)効果は、状態選別XAFSでなければ検知できないものであり、あらためて本法の有効性が立証された。

RIXS、ひいては状態選別XAFSの異方性は、代表的な巨大磁気抵抗材料、LaMnO₃の単結晶について、反強磁性体になる45Kと常磁性体になる273Kでスピン選別XAFSを測定した実験[3]においても重要な役割を果たした。反強磁性相で観測されたスピン選別XAFSの異方性は、遷移に伴うスピン保存則に、Mn4p軌道とそれに隣接するMnの3d軌道の混成とを組み合わせで解釈できた。興味ぶかいことに、異方性を含めて、スピン選別XAFSスペクトルに温度依存性はほとんどなかった。この結果は、ニール温度よりもはるかに高温になっても、反強磁性的な秩序が残存していることを意味する。一見、常識と矛盾しているこの結果は、「きわめて速い局所的なプローブ」というXAFSの特質で説明できた。つまりLaMnO₃については、巨視的には常磁性である相でも、高速で原子数個レベルの磁気秩序を観測すると、低温相特有の反強磁性的秩序が残っているというわけである。この結果は、磁性研究に新たな示唆を与えるものであり、当該分野に大きなインパクトを与えた。この成果を基に、類似の系(La_{1.2}Sr_{1.65}Ca_{0.15}Mn₂O₇)への応用もはじめている[6]。

また1価Gaと3価Gaの混合原子価化合物であるGaCl₂を試料とした実験[4,7]では、GaK β_2 線のRIXSを測定することで、Ga3価を選別したXAFSの導出にはじめて成功した。この成果[4]は、掲載雑誌(X線分析の進歩)に関する書評中で言及され(今城尚志, 分光研究, 55, 273, (2006))、「内殻寿命幅を超えた高い分解能で、価数ごとのX線吸収を得るという、最近までほとんど夢物語だったことが現実化したことを教えてくれる」と評された。

状態選別XAFS分光に対する関心は、最近ますます高まっているようである。そのことは、本研究の総まとめとして作成したレビュー論文[8]が掲載号の「注目論文」に選ばれたことや、ごく最近Oxford Science Publicationsから出版された本(W. Schülke, “Electron Dynamics by Inelastic X-Ray Scattering”, 2007)の中で、本研究者が考案した「RIXSによる高分解能化の原理図」など、本研究の一部がおおよそ3ページにわたって紹介されたこと、さらには、研究期間中に本研究者が内外含めて7件もの招待講演を行ったことにも現れている。

現在、さらなる応用の拡大を目指して、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。また状態選別の新しい可能性を拓くため、新しい蛍光X線の化学効果の探索もはじめている。

【引用文献】

- (1) Hisashi Hayashi, “Selective XAFS Studies of Functional Materials by Resonant Inelastic X-ray Scattering”, AIP Conference Proceedings **882**, 833 (2007).
- (2) Hisashi Hayashi, Tomofumi Adumi, Atsushi Sato, Rumi Takeda, Masaki Kawata, Yasuo Udagawa, Naomi Kawamura, Kazuyoshi Yamada, and Kazuhiko Ikeuchi, “Polarized lifetime-broadening-suppressed XANES study of La_{2-x}Sr_xCuO₄”, Rad. Phys. Chem. **75**, 1586 (2006).

- (3) Hisashi Hayashi, Atsushi Sato, Tomofumi Azumi, Yasuo Udagawa, Toshiya Inami, Kenji Ishii, and K.B. Garg, “Local spin-ordering in antiferromagnetic as well as paramagnetic LaMnO_3 phase revealed by polarized spin-selected $1s \rightarrow 3d$ absorption spectra”, *Phys. Rev. B* **73**, 134405 (2006).
- (4) Hisashi Hayashi, Atsushi Sato, and Yasuo Udagawa, “Ga 化合物の寿命幅フリー・価数選別 XAFS”, *X線分析の進歩 (Advances in x-ray chemical analysis)* **37**, 311 (2006).
- (5) Hisashi Hayashi, Masaki Kawata, Atsushi Sato, Yasuo Udagawa, Toshiya Inami, Kenji Ishii, Haruhiko Ogasawara, and Susumu Nanao, “Fine structure in quadrupolar transition of Ho L_3 pre-edge by lifetime-broadening-suppressed XANES spectroscopy”, *Phys. Rev. B*, **72**, 045114 (2005).
- (6) K. B. Garg, Hisashi Hayashi, A. Sato, T. Azumi, Y. Udagawa, Kenji Ishii, Toshiya Inami, and T. Chatterji, “Polarized SSXANES study of spin ordering in ferromagnetic and paramagnetic phases of $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.65}\text{Ca}_{0.15}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ”, *J. Mag. Magn. Mat.* **320**, 1528 (2008).
- (7) Hisashi Hayashi, Masaki Kawata, Rumi Takeda, Atsushi Sato, Yasuo Udagawa, Naomi Kawamura, and Susumu Nanao, “ Selective XANES spectroscopy from RIXS contour maps”, *J. Phys. Chem. Solids* **66**, 2168 (2005).
- (8) Hisashi Hayashi, “Lifetime-Broadening-Suppressed Selective XAFS Spectroscopy”, *Anal. Sci.* **24**, 15 (2008).

5. 自己評価

「X線吸収分光法-XAFS とその応用-(太田俊明編、アイピーシー、2002)」という X 線分光の教科書の中に、状態選別 XAFS 法に関する次のような記述がある。「…(状態選別 XAFS 法)は、実用分析にも電子状態の基礎理論にも多くの寄与が期待できる夢の分光学的実験法である。」本研究は、高感度で高分解能な分光器を新規開発することによって、この「夢」の実現に挑んだものである。その結果、成果①で紹介した書評がいみじくも「夢物語だったことが現実化したことを教えてくれる」と述べてくれたように、夢は実現できたと考えている。正直に言えば、これは、今回開発した分光器の功績だけによるものではない。光源として選んだ SPring-8 が運よく研究期間中に高機能化され、入射光強度が当初の見積もりより 10 倍近く増幅されたことも大きかった。おかげで、分光器開発の途中段階でも、最終目標だった試料を次々と測定できた。一方、研究期間の半ばで所属が変わったことで、およそ半年近くブランクができてしまった事、さらに教育や委員会活動のため、その後の実験にブレーキがかかってしまったのは遺憾であった。これがなければ、応用の幅を期間内にもっと広げられたかもしれない。ただし振り返ってみると、この異動は必ずしもマイナス点ばかりではなく、分光法の理論的側面を見つめるよい機会も与えてくれた。それは、研究最終年度における予想外の展開の萌芽ともなった。以上を総合すると、自己評価は80点というところである。

6. 研究総括の見解

Spring-8 の強力 X 線源と今回開発した「孔雀型」分光器と名づけた高感度・高分解能分光器を組み合わせ、状態識別 XAFS の実用化に挑んだ。主たる成果は次の2点である。

- ①自動車用銅酸化物触媒をサンプルとして局所的なクラスター構造を明らかとした。寿命幅を超えた高分解能 XAFS 分光が可能であることを明らかとした。
- ②高温超伝導体や巨大磁気抵抗材料の単結晶をサンプルとして、スピンを選別した XAFS が可能なことを実証した。

これらにより寿命幅に制限されない状態選別 XAFS を実現し、本研究により初めて明らかになった結果を多く示した点は高く評価できる。

研究成果は 12 篇の原著論文、7 件の学会招待講演にまとめられている。またこれら成果により、「平成 16 年度トーキン科学振興財団研究奨励賞」、平成 18 年度に「第 3 回堀場雅夫賞」を受賞している。

本研究により、状態選別 XAFS 分光は実用的な計測法として一步を踏み出したといえる。今後、この方法の有用性を示す応用研究が幅広い分野に広がることを期待する。「孔雀型」X線分光器はまだまだ発展途上であるが、今後さらなる高性能化が期待できるため、状態選別スペクトルもさらに高分解になると予測され、材料分析分野の基盤技術としての有用性はますます高くなると考える。

7. 主な論文等

(A)さきがけの個人研究者が主導で得られた成果

(1)論文(原著論文)発表

論文(国際)

- ・ Hisashi Hayashi, Masaki Kawata, Atsushi Sato, Yasuo Udagawa, Toshiya Inami, Kenji Ishii, Haruhiko Ogasawara, and Susumu Nanao, “Fine structure in quadrupolar transition of Ho L_3 pre-edge by lifetime-broadening-suppressed XANES spectroscopy”, *Phys. Rev. B* **72**, 045114 (2005).
- ・ Hisashi Hayashi, Masaki Kawata, Rumi Takeda, Atsushi Sato, Yasuo Udagawa, Naomi Kawamura, and Susumu Nanao, “ Selective XANES spectroscopy from RIXS contour maps”, *J. Phys. Chem. Solids* **66**, 2168 (2005).
- ・ Hisashi Hayashi, Atsushi Sato, Tomofumi Azumi, Yasuo Udagawa, Toshiya Inami, Kenji Ishii, and K.B. Garg, “Local spin-ordering in antiferromagnetic as well as paramagnetic LaMnO_3 phase revealed by polarized spin-selected $1s \rightarrow 3d$ absorption spectra”, *Phys. Rev. B* **73**, 134405 (2006).
- ・ Hisashi Hayashi, Tomofumi Adumi, Atsushi Sato, Rumi Takeda, Masaki Kawata, Yasuo Udagawa, Naomi Kawamura, Kazuyoshi Yamada, and Kazuhiko Ikeuchi, “ Polarized lifetime-broadening-suppressed XANES study of $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ”, *Rad. Phys. Chem.* **75**, 1586 (2006).
- ・ Hisashi Hayashi, “Lifetime-Broadening-Suppressed Selective XAFS Spectroscopy”, *Anal.*

Sci. **24**, 15 (2008).

(2)特許出願 なし

(3)受賞

- ・平成 17 年 3 月 平成 16 年度トーキン科学振興財団研究奨励賞
- ・平成 18 年 8 月 第 3 回堀場雅夫賞

(4)著書（国内）

- ・林 久史, 宇田川 康夫, “非弾性X線散乱分光”, 太田俊明・横山利彦 編著, “内殻分光-元素選択性をもつX線内殻分光の歴史・理論・実験法・応用-”, (2007) 277, アイピーシー

(5)学会発表

口頭発表(国際)

- ・Hisashi Hayashi, Tomofumi Adumi, Atsushi Sato, Rumi Takeda, Masaki Kawata, Yasuo Udagawa, Naomi Kawamura, Kazuyoshi Yamada, and Kazuhiko Ikeuchi, “Polarized temperature dependent lifetime-broadening-suppressed XANES study of $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ”, X05: X-ray and Inner-Shell Processes, 2005

口頭発表(国内)

- ・林 久史, “高感度・高分解能「X線発光」測定が切り開く、新しい「X線吸収」分光”, 第 41 回 X線分析討論会, 2005
- ・林 久史, 河村直己, 大沢仁志, “「忘れられた蛍光X線」 $\text{EuL} \gamma_4$ の化学効果”, 第 21 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム, 2008

ポスター発表(国際)

- ・Hisashi Hayashi, “Lifetime-broadening-suppressed XANES spectra of metal complexes”, IXS2007 (The 6th International Conference on Inelastic X-ray Scattering), 2007
- ・H. Hayashi and K. Okada, “Chemical Effects on Valence \rightarrow L Emission of Lanthanide Compounds”, The 19th International Congress on X-ray Optics and Microanalysis and the 43rd Annual Conference on X-ray Chemical Analysis, 2007

(6)招待講演

招待講演(国際)

- ・Hisashi Hayashi, “Selective XAFS spectroscopy by resonant inelastic x-ray scattering”, 2005 環太平洋国際化学会議(Pacificchem2005), 2005
- ・H. Hayashi, “Selective XAFS Studies of Functional Materials by Resonant Inelastic X-ray Scattering”, 13th International Conference on X-ray Absorption Fine Structure (XAFS13), 2006

- ・ H. Hayashi, “Resonant Inelastic X-ray Scattering spectroscopy for advanced XAFS studies”, 66th Okazaki Conference: International Workshop on Soft X-ray Raman Spectroscopy and Related Phenomena (IWSXR), 2006
- ・ H. Hayashi, “Lifetime-Broadening-Suppressed, Selective Absorption Spectroscopy by Resonant Inelastic X-ray Scattering”, The 20th International Conference on Raman Spectroscopy (ICORS), 2006

招待講演(国内)

- ・ 林 久史, “選択的XAFS分光”, 第19回日本放射光学会年会, 2006

(B) その他の主な成果

なし