

令和 6 年 6 月 10 日現在

機関番号：82401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21H03746

研究課題名(和文) 非線形な共鳴非弾性X線散乱の研究

研究課題名(英文) Investigation of nonlinear resonant inelastic X-ray scattering

研究代表者

玉作 賢治 (Tamasaku, Kenji)

国立研究開発法人理化学研究所・放射光科学研究センター・チームリーダー

研究者番号：30300883

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,900,000円

研究成果の概要(和文)：X線領域での新しい非線形過程である非線形な共鳴非弾性X線散乱(非線形RIXS)を提案し、これを観測するための高性能発光分光器を開発した。そして非線形RIXSの観測に成功し、さらにこれを応用した非線形分光法を実現した。非線形RIXSで得られる2次元スペクトルをモデルフリーで解析する方法を考案した。この解析方法を銅で測定されたスペクトルに適用し、非線形RIXSを使うことで、電子状態についてこれまでに得られなかった詳細な情報を明らかにできることを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

X線領域の非線形光学において、これまでに知られていなかった新しい2光子過程を実現した。さらに、これを利用すると従来の蛍光X線分光法に比べて、より詳細に電子状態が調べられることを示した。この成果は、物理や化学といった分野だけでなく、生物学まで含めた広範な応用が期待される。例えば、光合成に関わる光化学系IIでのマンガンの電子状態の変化といった、従来の蛍光X線分光では困難な反応過程の理解に貢献する可能性がある。

研究成果の概要(英文)：We proposed a novel X-ray nonlinear process, which is nonlinear resonant inelastic X-ray scattering (RIXS), and developed a dedicated high-performance emission spectrometer. We successfully observed the nonlinear RIXS process, and applied it to nonlinear spectroscopy. Using our analysis method, we interpreted the two-dimensional spectrum measured by the nonlinear RIXS on copper, which revealed detailed information about the electronic state that could not otherwise be obtained.

研究分野：X線光学

キーワード：X線非線形光学 X線自由電子レーザー 2光子吸収 共鳴非弾性X線散乱 蛍光X線

### 1. 研究開始当初の背景

2009年に世界で初めてのX線自由電子レーザーが発振して以来、世界中でX線領域での非線形光学が研究されてきた。その中で、我々は2光子を吸収するような非線形過程の研究を推進してきた。本研究を開始する頃には、X線非線形光学は黎明期の基礎研究を脱し、応用を見据えた研究が発表され始めていた。我々は本研究でこれまでに観測されていない新しい非線形過程、すなわち非線形な非弾性共鳴X線散乱 (RIXS; resonant inelastic X-ray scattering) とそれを利用した非線形分光を提案した。

### 2. 研究の目的

X線領域で電子状態を調べる強力な分光法として知られている RIXS を非線形な領域に拡張し、非線形 RIXS を実現する。その上で、非線形 RIXS を実験・理論の両面から理解し、電子状態を調べる非線形分光法としての応用展開を目指す。

### 3. 研究の方法

#### (1) 非線形 RIXS の実現

図1に示すように  $K\beta$ 線に対応する光子エネルギーの励起X線を使って、逐次的な2光子吸収からの蛍光X線を測定する。1光子目で  $3p$  電子を真空準位に励起する。生成された  $3p$  ホールに、2光子目で  $1s$  電子を共鳴励起する。その後に出される  $K\alpha$ 線を測定する。信号の強い固体試料(銅)で原理を実証し、解析方法についても検討を行う。その後、スピン状態が蛍光X線スペクトルに現れる2価の Mn 化合物での測定を行い、スペクトルと電子状態の関係を明らかにする。

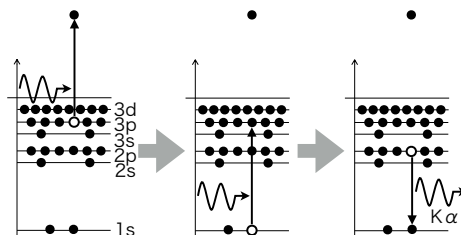


図1. 本研究で提案する非線形 RIXS の概念図

#### (2) 大口径走査型発光分光器の開発

非線形 RIXS で放出される蛍光X線は微弱であるので、高効率・高精度で測定可能な専用の発光分光器を開発する。

### 4. 研究成果

#### (1) 大口径走査型発光分光器の開発と改良

非線形 RIXS を観測するためには微弱な蛍光X線のスペクトル形状を高精度で計測する必要がある。このために専用の発光分光器を設計した。重要なパラメータは2つあり、一つは光子エネルギー分解能、もう一つは分光器の明るさである。まず、光子エネルギー分解能であるが、蛍光X線の線幅が数 eV であることを考えると、形状を詳細に議論するには 0.1 eV 程度の分解能が必要となる。同時に、蛍光X線の全体像を収めるには 10~20 eV 程度の範囲を簡便に測定できなければならない。

X線領域で蛍光X線のスペクトル形状を細かく調べるには、完全結晶のブラッグ反射を利用する。エネルギー分解能は、 $\Delta E/E = \Delta\omega \cot \theta_B$  から見積もれる。ここで、 $d$  は格子面の間隔、 $\Delta\omega$  はブラッグ反射の角度幅 (ダーウィン幅)、 $\theta_B$  はブラッグ角である。この式から、光子エネルギー分解能を高くするには、 $\theta_B$  を 90 度に近づければよいことがわかる。ここで注意しなければならないのは、利用できる結晶はシリコンやゲルマニウムといった完全性の高いものに限られ、このため利用できる  $d$  の値がかなり離散的になる点である。そこで、本発光分光器でもブラッグ角の範囲として、70~85 度を利用することとした。こうすれば、多少光子エネルギー分解能が悪化するが、多くの元素に対して蛍光X線に合った反射面が見つけれられる。

本研究に適したX線領域の発光分光器のデザインとして、フォンハーモス型とローランド型を検討した。フォンハーモス型は発光スペクトルを空間的に分散させる。このため、2次元検出器と組み合わせることで、シングルショットでスペクトルの計測ができる。一方で、単位光子エネルギーあたりの計測立体角を大きくすることは難しい。これに対して、ローランド型では一度に一つの光子エネルギーのみを測定する。このため、スペクトルを得るには測定する光子エネルギーを走査する必要がある。ただし、明るさという点では、フォンハーモス型に比べてかなり大きな立体角を取り込める

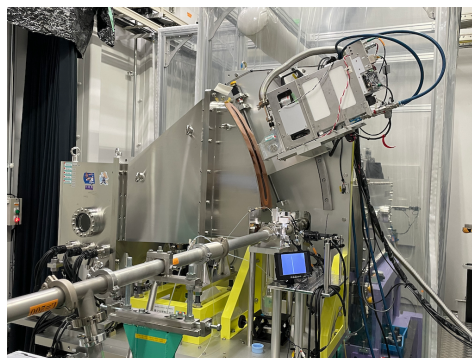


図2. 本研究で開発した大口径走査型発光分光器の外観

という利点がある。本研究では水溶液中で非線形 RIXS の観測を目指していたので、明るさを重視してローランド型を採用することとした。

ローランド型では球面状に湾曲させた分光結晶を利用する。こうすることで、発光点から広がって出てきた蛍光 X 線を同じブラッグ角で反射させて、一つの光子エネルギーの成分だけを取り出せる。しかし、結晶の完全性を保ったまま、球面状に湾曲させるのは困難である。そこで、曲率半径を大きめにすることで、なるべく綺麗な球面になるようにした。一方で、曲率半径を大きくすると発光点と分光結晶の距離も大きくなるので、分光結晶が受けられる立体角が小さくなる。これらを勘案して、本分光器では曲率半径を 1 m とした。

微弱な蛍光 X 線を感度良く測定するためには、取り込む立体角を大きくする必要がある。しかし、製作できる球面湾曲結晶のサイズにも限界があるので、直径は 100 mm とした。結晶を大きくする代わりに、同じものを 3 個並べることでトータルの立体角大きくすることとした。

上のような仕様の分光結晶を使うと、発光点から検出器までの距離は 2 m 程度になる。そこで、空気の吸収を避けるため、X 線の光路を真空チェンバ内に収めた。分光結晶とその駆動機構も同じ真空中とした。以上の検討を元に 2021 年度に開発した装置の写真を図 2 に示す。

本研究ではスピン状態が  $K\beta$  線のスペクトルに現れる  $MnCl_2$  での測定を計画していた。非線形 RIXS を起こさせるには、XFEL のビームを 1 ミクロン程度に集光して試料に照射する必要がある。このときのピーク強度は、 $10^{17}$  W/cm<sup>2</sup> 以上となり、1 ショットで照射部分が蒸発してしまう。分光器の原理上、発光点は固定していなければならないので、固体であれば箔または板状の試料を並進させて測定することになる。しかし、 $MnCl_2$  はそのような形状にすることは困難であるので、水溶液にして測定することとした。このために、2021 年度に XFEL の集光点に溶液ジェットを噴出する装置を開発した(図 3 上)。空気による散乱を極力抑えるために、溶液ジェットの直近まで真空ダクトを伸ばしてある。

図 3 上の装置を使って 2021 年度に行った溶液ジェットの試験では残念ながら問題が発生した。これは、集光した XFEL ビームを照射すると、飛沫が真空ダクトのカプトン窓に付着することが原因であった。測定中に飛沫が窓に徐々に溜まっていき X 線強度が減少し、ある程度付着すると水滴になって流れ落ちて強度が戻る。このような強度変動が繰り返されるので、測定データは解析不能であった。これを避けるために、入射側の窓の直後に飛沫防止用のスクリーンを挿入することとした。このスクリーンにも飛沫が付着するので、低速で巻き取っていくようなデザインとした。2022 年度に開発した飛沫防止スクリーンを図 3 下に示す。大口径走査型発光分光器、溶液ジェット装置、飛沫防止スクリーンを組み合わせると、2022 年度には溶液試料でも非線形 RIXS の測定が可能となった。

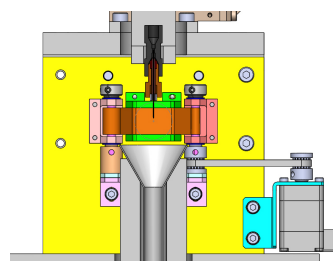
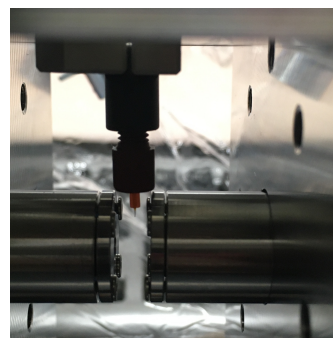


図 3. 溶液試料用のノズル部分(上)と飛沫防止用スクリーン(下)

## (2) 非線形 RIXS スペクトルの解釈

2021 年度から 2022 年度にかけて、銅箔での非線形 RIXS スペクトルの解析方法についての検討を行った。図 4 上に示した銅の非線形 RIXS のスペクトルは、励起光子エネルギーが  $K\beta$  線の全領域、発光光子エネルギーは  $K\alpha_1$  線と  $K\alpha_2$  線の主要部分で測定した。

図 4 上から明らかなように、発光光子エネルギーと励起光子エネルギーの両方向に依存性を持っていて、単純なピークにはなっていない。これが電子状態の情報を含んでいるならば、いくつかの成分に分離できるはずである。しかし、2 次元スペクトルに見られる構造はブロードで、そのまま解析的に構成成分に分離することは困難であった。

そこで各励起光子エネルギーで得られた発光スペクトルを解析する方法を提案した。 $K\beta$  線の光子エネルギーで励起する場合、発光は  $K\alpha$  線になる。 $K\alpha$  線のスペクトル形状は、 $3d$  電子との交換相互作用の影響が小さいので、 $K\beta$  線に比べて単純である。厳密に言えば正しくないが、 $K\alpha$  発光スペクトルがローレンチアンで分解できると仮定した。例えば、 $K\alpha_1$  発光スペクトルで、多くても 3 つのローレンチアンでフィッティング可能である。

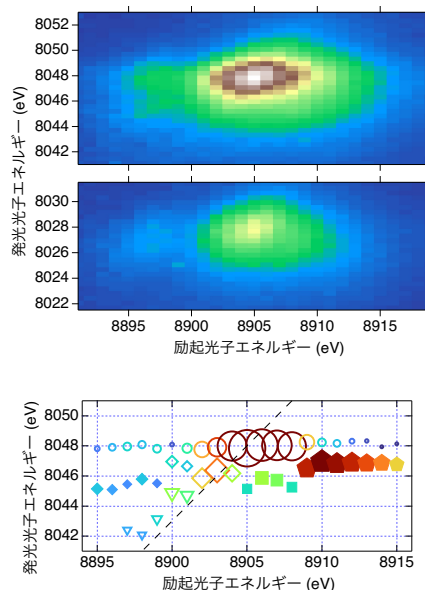


図 4. 銅の非線形 RIXS スペクトル(上)と  $K\alpha_1$  領域の解析結果(下)

このような分解を行った後、励起光子エネルギー方向に隣り合う発光スペクトルは、互いに連結するような成分を持つと期待される。したがって、そのような束縛条件をつけることで、より曖昧さのない解析が可能となると考えられる。しかし、ここで議論する銅の非線形 RIXS スペクトルの解析では、そのような束縛条件を付けずに各励起光子エネルギーでの解析を独立に行った。

フィッティングにより分解した各ローレンチアンに対して、中心を示す光子エネルギーの座標と積分強度が求まる。これらをプロットしたものを図 4 下に示す。発光光子エネルギーや励起光子エネルギーの近いものでまとめていくと、6つの成分に分離できる。この内、斜めに伸びている成分(▽)は通常の RIXS でも見られる Raman tail と呼ばれるものと考えられる。これは励起光子エネルギーと発光光子エネルギーが特定の遷移に厳密に一致していなくても、エネルギー保存則を満たす方向に多少の幅を持てるためである。この斜めの成分で一番強い寄与は、(8905 eV, 8048 eV)にあり、それぞれ通常の K $\beta$ 線と K $\alpha$ 線のピークに一致している。

水平に分布している2つの強い成分(○と◇)は、(8905 eV, 8048 eV)と(8903 eV, 8046 eV)にピークを持ち、通常の蛍光X線との比較から、 $3p^{-1}$ からの RIXS と考えられる。 $3p^{-1}$ 状態はスピン-軌道相互作用で  $3p_{1/2}$  と  $3p_{3/2}$  に分裂しているので、非線形 RIXS でも分離して観測されると考えられる。

残りの3つの弱い成分(◆, ■, ◆)は、理論計算との比較から、 $3p$ だけでなく  $3d$ にもホールがある状態からの RIXS と結論付けた。理論的には、 $3p^{-1}3d^1$ 状態は軌道角運動量の結合の仕方、全軌道角運動量が  $L=1, 2, 3$  の3つに分裂している。それぞれ  $P, D, F$  と記す。そして、スピンの結合でもシングレットとトリプレットに分かれる。結果として、 $^{1,3}P, ^{1,3}D, ^{1,3}F$  の6つに分裂する。ここで、添字は全スピン角運動量  $S$  について、 $2S+1$  を表している。実際にはスピン-軌道相互作用が働き、これらの状態は混ざり合っており、また、細かく分離する。しかし、スピン-軌道相互作用による分裂は実験的には区別できないので、簡単のために  $^{1,3}P, ^{1,3}D, ^{1,3}F$  の表記を使う。

理論計算によると、エネルギー的には  $^1F$  と  $^1P, ^3D$  と  $^3P, ^1D$  と  $^3F$  が互いに近く組になっている。そして、これらの3組のエネルギー差は6~7 eV程度と見積もられる。このエネルギー差は図 4 下で実験的に分離した3つの弱い成分(◆, ■, ◆)の間隔とよく一致している。これらから、◆は  $^1F$  と  $^1P, ^3D$  と  $^3P, ^1D$  と  $^3F$  に対応すると考えられる。このように実験的にスペクトルを分解し電子状態と対応付けられたのは、非線形 RIXS で2次元のスペクトルを測定できたことと本研究で研究した解析方法の成果である。

### (3) 塩化マンガン水溶液中での非線形 RIXS の計測

本研究で開発した装置を組み合わせ、2022年度に  $MnCl_2$  水溶液中で予備的な実験を行い、2023年度に最終的な非線形 RIXS スペクトルの測定に成功した。 $MnCl_2$  水溶液中の Mn は  $3d^5$  の配置をとっており、全てのスピンのそろった高スピン状態にあると考えられている。このため、スピン-軌道相互作用が強く働き、K $\beta$ 線のスペクトルに強いサテライトピークが現れる。本研究の一つの目的は、このサテライトピークが非線形 RIXS スペクトルでどのようになっているかである。

図 5 左に測定した非線形 RIXS スペクトルを示す。銅の研究と同じように、K $\beta$ 線の領域で励起し、K $\alpha$ 線の全領域での発光スペクトルを計測した。また、図 5 右に示した解析は銅で行ったものと同じやり方を採用した。

2価の Mn を対象とした K $\beta$ 線の研究では、6490 eV 付近に5つの  $3d$  電子と  $3p$  電子のスピンの平行な状態 ( $^7P$ ) に対応するメインピークと、反平行な状態 ( $^5P$ ) のサテライトピークが6475 eV 付近に現れるとされている。さらに、メインピークの低エネルギー側には、 $3d$  の電子の1つが反平行になっている状態 ( $^5P$ ) が関与した弱いショルダーが見られる。

通常の K $\beta$ 線スペクトルと比較すると、図 5 右のスペクトルではサテライトピークがはつきりしないという大きな違いがある。この原因として2つの可能性が考えられる。まず、1光子目で  $3p$  電子を励起したときに、シェークオフ過程が起こって電子系が大きく変化してしまうことが

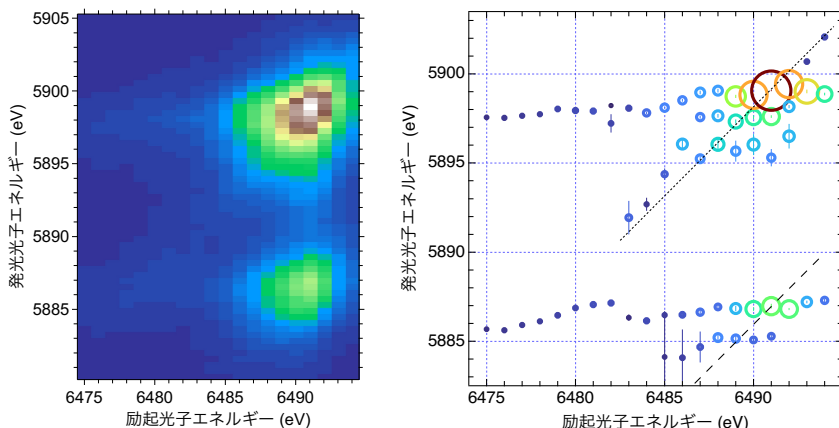


図 5.  $MnCl_2$  水溶液の Mn の非線形 RIXS スペクトル (左) と解析結果 (右)

考えられる。しかし、仮にシェークオフ過程で  $3d$  電子がもう一つ励起されたとしても、依然として弱いサテライトピークが観測されると考えられる。もう一つの可能性として、サテライトピーク側の電子状態では  $3p$  のホール寿命が短いことが挙げられる。非線形 RIXS は逐次的な 2 光子過程を使うので、中間状態の寿命の影響を大きく受けてしまう。

メインピークは 3 つの成分に分離できているが、この帰属についても確定していない。 ${}^7P$  の状態は、スピン軌道相互作用によって、3 つに分裂すると考えられている。そして、分裂幅は 1 eV 程度と予想される。これらから  ${}^7P$  の 3 成分に対応していると考えられるが、理論的な裏付けが必要である。サテライトピークが見えない点と分裂したメインピークの帰属については、今後の理論的な研究で明らかにしていく計画である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Tamasaku Kenji, Taguchi Munetaka, Inoue Ichiro, Osaka Taito, Inubushi Yuichi, Yabashi Makina, Ishikawa Tetsuya	4. 巻 14
2. 論文標題 Two-dimensional K -K fluorescence spectrum by nonlinear resonant inelastic X-ray scattering	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 4262
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41467-023-39967-4	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 玉作賢治	4. 巻 793
2. 論文標題 蛍光X線スペクトルを2次元に拡張	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Isotope News	6. 最初と最後の頁 28-31
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計1件

1. 著者名 Yuya Kubota, Kenji Tamasaku	4. 発行年 2023年
2. 出版社 Springer	5. 総ページ数 28
3. 書名 Nonlinear X-ray spectroscopy for Materials Science	

〔産業財産権〕

〔その他〕

6. 研究組織

	氏名 （ローマ字氏名） （研究者番号）	所属研究機関・部局・職 （機関番号）	備考
研究協力者	田口 宗孝  (Taguchi Munetaka)		

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	井上 伊知郎  (Inoue Ichiro)		
研究協力者	大坂 泰斗  (Osaka Taito)		
研究協力者	犬伏 雄一  (Inubushi Yuichi)		

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関