

令和 6 年 6 月 14 日現在

機関番号：82502

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K19035

研究課題名（和文）隣接元素を選択して電子状態観測できる新しい放射光硬X線分光法の開発

研究課題名（英文）Development adjacent-element-selective spectroscopy using synchrotron hard x-rays

研究代表者

石井 賢司 (Ishii, Kenji)

国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構・関西光量子科学研究所 放射光科学研究センター・上席研究員

研究者番号：40343933

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：本研究は、化学結合した隣接元素を選択して電子状態を観測することができる、新しい原理に基づく放射光硬X線分光法の開発を目的とした。遷移金属酸化物を測定対象とし、酸素1s電子が遷移金属1s軌道の内殻正孔を埋める原子をまたいだ遷移（交差遷移）を計測することで隣接元素の区別が可能となる。NiOを測定対象とした計測を試み、目的とした交差遷移による成分を捉えた可能性はあるものの、その成分はX線ラマン散乱や蛍光X線の裾に比べて強度が非常に弱いため、現時点では電子状態の議論を行うのは困難であると結論づけた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

放射光X線を利用した分光法は、光源の発展に伴って新たな方法が生まれ、物質の電子状態に関する新たな情報を提供してきた。本研究は、その流れに沿った新しい原理に基づく分光法の開発を目指したものであり、実現すれば、多くの物質・材料での活用が期待された。残念ながら現時点では実現は困難という結論となったものの、このような研究を継続することでまた新たなアイデアが生まれ、科学技術の発展に繋がるものと考えている。

研究成果の概要（英文）：The aim of this study was to develop a new synchrotron hard x-ray spectroscopy method based on a novel principle that allows to select a chemically bonded adjacent element and observe the electronic states of the element. By measuring the cross-transition in a transition metal oxide, where an oxygen 1s electron fills the core hole of a transition metal 1s orbital, it becomes possible to distinguish adjacent elements. Although attempts were made in NiO and there is a possibility that the target cross-transition component was captured, it was concluded that the intensity of this component is extremely weak compared to the x-ray Raman scattering and the tail of fluorescent x-rays, making it currently difficult to discuss the electronic states.

研究分野：放射光X線分光

キーワード：放射光X線分光

1. 研究開始当初の背景

X線吸収分光 (**X-ray Absorption Spectroscopy, XAS**) は、元素選択性を持った実験手法として広範な物質・材料の電子状態の分析に用いられている。特に、吸収端が硬X線領域にある元素を含む物質・材料では、X線の高い透過能を活用して、動作下・反応環境下での電子状態を調べるオペランド計測が盛んに行われている。また、近年の研究動向の一つとして、測定対象がより複雑な系、不均一な系へと進んでいることが挙げられる。その際に大きな問題となるのは、測定したい元素が試料中に複数の状態で存在する場合に、それらのスペクトルが重畳してしまうという点である。金属元素を含んだ試料においては、試料中の金属とどの元素とが結合しているか、また、金属と結合した元素がどのような電子状態にあるかがしばしば論点となっている。通常の**XAS**で議論できる範囲は限られており、それを明確に解決できる実験手法が望まれている。

2. 研究の目的

このような背景のもと、本研究では、硬X線の持つ高透過能の特長を残し、かつ、化学結合した隣接元素を選択して電子状態を観測することができる、新しい原理に基づく放射光硬X線分光法の開発を目指す。具体的には、金属酸化物において、隣接金属の軌道も遷移に関わる光学過程を利用して酸素吸収端の吸収スペクトルと同等の情報を硬X線で取得し、特定の金属と結合した酸素の電子状態を明らかにすることが目的である。

3. 研究の方法

金属酸化物を例にとり、図1を用いて開発する手法の原理を説明する。ここでは隣接元素を含んだ議論となるため、金属外殻軌道(ここでは**3d/4p**を考慮)と酸素**2p**軌道の混成を考慮する。図1(a)に示す酸素**1s**軌道から反結合性軌道への遷移は通常酸素**K**吸収端での**XAS**で、軟X線を用いた超高真空中での実験となる。図1(b)は硬X線の非弾性散乱により酸素**1s**電子が反結合性軌道に励起される過程を測定するもので、**X**線ラマン散乱と呼ばれている。終状態が図1(a)と同じであることから、硬X線を用いて軟X線・真空紫外線吸収と同等のスペクトルを得る手法として知られているが、この手法では依然として隣接元素を区別することができない。図1(c)が本研究で開発する手法である。硬X線領域にある金属の吸収端を利用し、深い内殻軌道(図では**1s**軌道

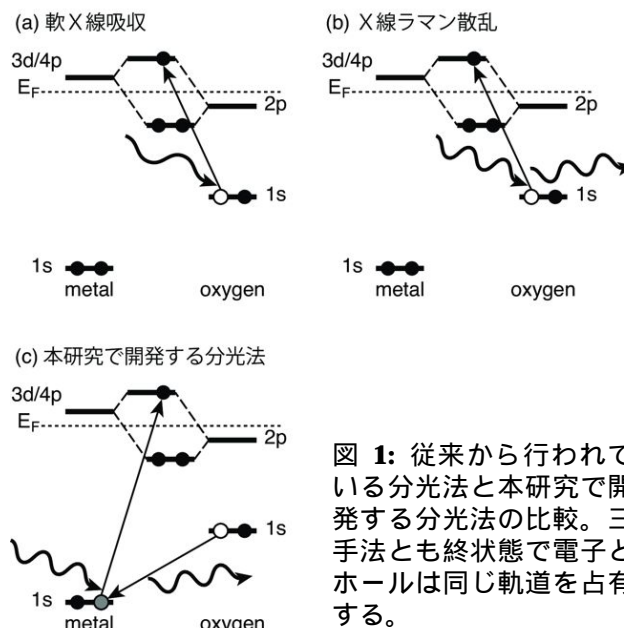


図1: 従来から行われている分光法と本研究で開発する分光法の比較。三手法とも終状態で電子とホールは同じ軌道を占有する。

の電子を反結合性軌道へ遷移させる。そのような中間状態から、酸素**1s**電子が金属**1s**ホールを埋める原子をまたいだ遷移(交差遷移)で発光される硬X線を検出する。選択則は異なるが、電子とホールが同じ軌道を占有するという意味で図1(a)と終状態は同じであり、酸素吸収端の軟X線吸収と同等のスペクトルが得られる。さらに、金属の吸収端を選ぶことで、観測したい酸素が結合した隣接元素の区別が可能となる。

開発のヒントとなった手法が、価電子から内殻への遷移の発光分光 (**Valence to Core X-ray Emission Spectroscopy, VtoC XES**) である。近年、**3d** 遷移金属と窒素、酸素などの軽元素との化合物を中心に、徐々に報告が増えてきている[1]。図2にその光学過程を示す。金属の**3d/4p**軌道と混成した配位軽元素の価電子である**2p**電子やそれに近い**2s**電子が金属**1s**ホールへの遷移する際の**K $\beta_{2,5}$** 、**K β''** 発光を分光するものである。この手法は、いわゆる非共鳴型のX線分光であり、金属原子の吸収端よりも十分にエネルギーの高い入射X線を利用するものである。そこに金属元素の**K**吸収端での共鳴効果を取り入れ、酸素**1s**軌道から金属**1s**ホールへの交差遷移による発光を計測したものが本研究で開発する分光法となる。

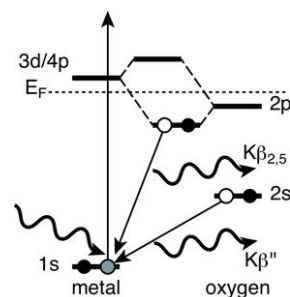


図2: VtoC XESの光学過程。

図1(c)の発光過程にあたる隣接原子からの交差遷移は、隣接元素選択性が得られるという大きな利点を有するが、遷移に関わる波動関数の重なりが小さいため、強度が非常に弱い。現状では、**VtoC XES**以

外ではほとんど利用されていない。本研究は、そのような状況にある交差遷移を用いた新しいX線分光法の開拓に挑戦するものである。観測強度は極めて弱いと危惧されるが、図1(b)のX線ラマン散乱と比較すると、図1(c)の過程は金属の内殻準位に共鳴させたX線ラマン散乱と見なすことができ、共鳴増大効果が幾らかでもあると考えたと少なくともX線ラマン散乱よりも同程度以上の強度が見込むことができる。文献[2]において希土類金属のL吸収端を利用した類似の計測事例の報告があるが、電子状態が議論できるような精度でのスペクトル取得には至っていない。本研究では、遷移金属のK吸収端で酸化物を対象として原理を検証し、電子状態の議論の可否を調べることにした。具体的には、NiOを試料に選び、SPRING-8の非弾性散乱分光器を用いて測定を行った。

4. 研究成果

図3(a)に蛍光法で測定したXASを示す。吸収端より十分低い8320 eV(青矢印)、吸収端立ち上がり前の8340 eV(緑矢印)、XASのピークに対応する8350 eV(赤矢印)を入射X線のエネルギー(E_i)とし、酸素K吸収端のエネルギー近傍に相当する520-560 eVのX線のエネルギー損失の範囲で散乱X線のエネルギー(E_f)を走査した結果が、図3(b)、(c)、(d)である。縦軸は、入射X線の強度で規格化した散乱X線の強度である。図3(b)では酸素K吸収端でのXAS[3]と類似のスペクトルが得られており、これはX線ラマン散乱によるものである。図3(c)では、図3(b)と比べてバックグラウンドが大きく増大しているものの、酸素K吸収端でのXASと類似のスペクトル(シグナル)は存在する。さらに E_i を上げた図3(d)では、シグナル成分は消失し、バックグラウンドだけになった。

吸収端を利用したことによるスペクトル形状変化を詳しく見るため、図3(b)、3(c)のスペクトルから直線で近似したバックグラウンド(図中破線)を差し引き、両スペクトル比較したプロットが図3(e)である。試料の吸収により実効的な入射X線の強度が減少したことにより、吸収端を利用した $E_i = 8340 \text{ eV}$ でのスペクトル強度が少し減少しているが、スペクトルの形状は酷似しており、 $E_i = 8340 \text{ eV}$ のスペクトルの大部分は非共鳴のX線ラマン散乱によるものと言える。

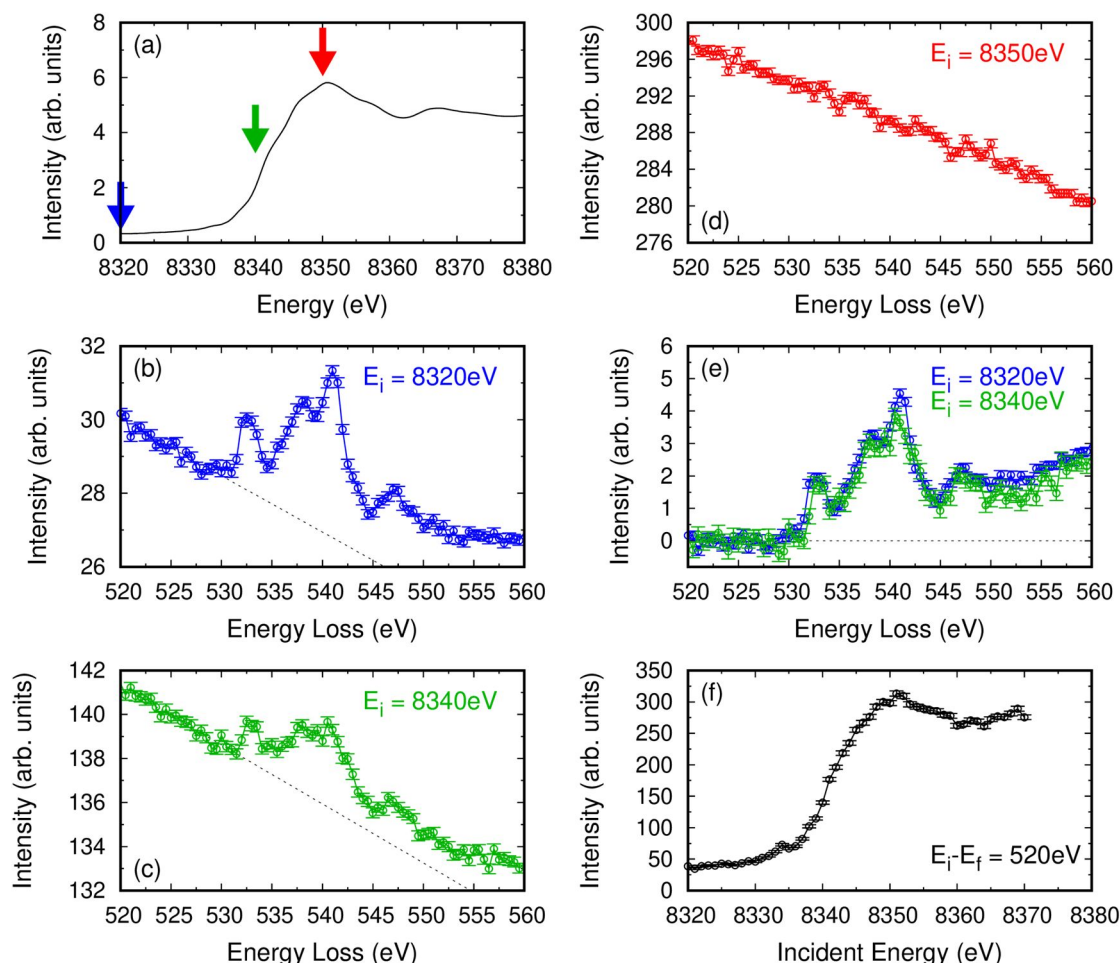


図3: (a) NiOの吸収スペクトル。(b)-(d) 入射X線を(a)の矢印のエネルギーに固定し、酸素K吸収端のエネルギー近傍に相当する520-560 eVのX線のエネルギー損失の範囲で散乱X線のエネルギーを走査した時の散乱強度。(b)、(c)における破線は直線で近似したバックグラウンドを示す。(e) バックグラウンドを差し引いたあとの2つの E_i でのスペクトルの比較。(f) エネルギー損失を520 eVに固定し、入射X線のエネルギーを走査した時の散乱強度。

より細かなところで、**533 eV** のピークの立ち上がりは **E_i = 8320 eV** の方が低エネルギー側にあること、**538 eV** と **541 eV** のピーク強度比が異なっていることなどの違いが見られ、これらの違いが交差遷移により生じている可能性がある。

E_i の増加に伴い増大したバックグラウンドの起源を探るため、X線のエネルギー損失(**E_i - E_f**)を **520 eV** に固定し、**E_i** を走査した。図 **3(e)** に示すその結果は、図 **3(a)** の **XAS** とほぼ同じ形状をしており、吸収量に比例して放出される試料からの蛍光がバックグラウンドの大部分を占めていることを示唆している。計測した散乱X線のエネルギー (**7760-7830 eV**) は、**Ni** の蛍光である **K_{α1}** 線 (**7478 eV**) と **K_{β1}** 線 (**8265 eV**) の間にあたるが、強度の大きな蛍光X線の裾がバックグラウンドとなっていると考えられる。

以上の測定結果から、観測を目指した交差遷移による発光の成分が吸収端を利用したスペクトルに含まれている可能性はあるものの、**X** 線ラマン散乱や蛍光 **X** 線の裾に比べて強度が非常に弱いため、目的とする分光法で電子状態の議論まで行うのは現時点では困難であると言える。何らかの方法でバックグラウンドを低減し、吸収端前後での小さいシグナル成分の差異を議論できるようにするためには、入射X線強度、もしくは、散乱X線の検出立体角を大幅に増やし検出効率を高めることが必要である。

参考文献

- [1] M. Bauer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 13827 (2014).
- [2] N. Sirisit *et al.*, *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* **16**, 387 (2018).
- [3] F. M. F. de Groot *et al.*, *Phys. Rev. B* **40**, 5715 (1989).

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 Yamamoto Naoki, Matsumura Daiju, Hagihara Yuto, Tanaka Kei, Hasegawa Yuta, Ishii Kenji, Tanaka Hirohisa	4. 巻 557
2. 論文標題 Investigation of hydrogen superoxide adsorption during ORR on Pt/C catalyst in acidic solution for PEFC by in-situ high energy resolution XAFS	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of Power Sources	6. 最初と最後の頁 232508 ~ 232508
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jpowsour.2022.232508	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 佐藤遼太郎、上原章寛、大澤大輔、石井賢司、松村大樹、沼子千、及川将一、武田(本間)志乃	4. 巻 54
2. 論文標題 ルビジウム化合物に対する高エネルギー分解能蛍光検出X線吸収微細構造(HERFD-XAFS)測定 生体内ウランの化学形の評価法の前検討として	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 X線分析の進歩	6. 最初と最後の頁 193-201
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2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 石井賢司、藤田全基
2. 発表標題 価電子内殻遷移X線発光分光を利用した銅酸化物超伝導体のキャリア濃度評価
3. 学会等名 第26回XAFS討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 石井賢司、藤田全基
2. 発表標題 価電子内殻遷移X線発光分光を利用した銅酸化物超伝導体のキャリア濃度評価
3. 学会等名 第37回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム
4. 発表年 2024年

〔図書〕 計0件

〔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
--	---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------