

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 6 月 11 日現在

機関番号： 84502

研究種目： 若手研究(B)

研究期間： 2010～2011

課題番号： 22740208

研究課題名（和文）

高分解能 X 線吸収・発光分光の磁気円二色性測定法の開発と多電子励起機構の解明

研究課題名（英文）

Development of magnetic circular dichroism in high-resolution X-ray absorption and emission spectroscopy and clarification of the mechanism for multielectron excitations

研究代表者

河村 直己 (KAWAMURA NAOMI)

財団法人 高輝度光科学研究センター・利用研究促進部門・副主幹研究員

研究者番号： 40393318

研究成果の概要（和文）:

物質は光(光子)を吸収することによって、エネルギーが高い状態、いわゆる励起状態を形成する。X 線領域でも 1 光子で 2 電子以上が励起される「多電子励起」状態が観測されるが、Mn や Fe のような元素ではその確率は小さい。しかし、近年の高輝度放射光の出現によって、「多電子励起」状態が観測できるようになった。その励起機構を解明するために、新たな観測手法、高エネルギー分解能 X 線発光分光装置を開発し、高精度スペクトルの計測に成功した。得られた信号強度は、期待される程大きくはなかったものの、得られた結果は今後、多電子励起機構を解明する上で重要な役割を果たすものと期待される。

研究成果の概要（英文）:

An excited state, which is a high-energy state, is formed by absorption of light (photon) in materials. The multielectron excitations, whose state means two electrons are excited by one photon, is observed in X-ray region, but the probability is very small for the elements such as Mn and Fe atoms. Recently, high-brilliant synchrotron radiation enables us to observe the phenomenon of multielectron excitations. To clarify the mechanism of multielectron excitations, a new spectrometer, a high-energy resolution X-ray emission spectrometer, was developed and a measurement of the spectra with high precision was successful. The obtained signal is not so large as expected. However, it is expected that the results play an important role to clarify the mechanism of multielectron excitations in the future.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2011 年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野： 数物系科学

科研費の分科・細目： 物理学・物性 I

キーワード： X 線磁気円二色性、X 線発光分光、多電子励起、3d 遷移金属強磁性体

## 1. 研究開始当初の背景

2個以上の電子が励起される現象、多電子励起(MEE)は、多くが窒素や酸素といった軽元

素から構成される分子などで特徴的に観測されているが、強力なレーザー光や放射光を利用することで真空紫外光やX線の吸収(XAS)

過程においても観測される。XAS過程で観測されるMEE(XAS-MEE)は、大きなXAS信号に重畳する小さな構造であり、その構造自体を抽出することが困難で、XAS-MEEに対する研究は多くなされていない。

XAS-MEEの研究過程で、3d 遷移金属(TM)強磁性体のK-吸収端において、X線磁気円二色性(XMCD)スペクトル中にMEEに起因する構造が明瞭に観測されることを発見し、その機構は終状態が $(1s)^1(3p)^5(3d)^{n+2}$ で記されるsuper Coster-Kronig過程に起因することを提唱した。しかしながら、その提唱した機構に対する実験的証拠はなく、MEE機構解明のためには別の視点からの情報収集が必要であった。

## 2. 研究の目的

XAS-MEE機構を解明するためには、その電子遷移過程を特定することが重要である。そこで本研究では、TM K-吸収端で顕著に観測されるXMCD-MEEに着目し、その信号の微細構造の観測や明瞭化を目指した高エネルギー分解能XASおよびX線発光(XES)に対する磁気円二色性(MCD)スペクトル測定の実現を目的とする。

## 3. 研究の方法

XMCD-MEEの微細構造の観測・明瞭化を実現するために、(1)高エネルギー分解能XMCDおよびXES-MCDの計測を実現し、(2)対象元素は、XMCD-MEE信号強度の強いMnおよびFeに焦点を絞る。

高エネルギー分解能XMCDスペクトルの導出には、XES-MCDスペクトルを精度よくかつ高いエネルギー分解能で計測する必要がある。XES-MCDスペクトルは、XESスペクトルの左右円偏光の差として得られるが、個々のXESスペクトルの計測は、主として(1)球面集光型と(2)円筒面集光型で行われる。(1)の場合は、高い感度を有するが、計測には多軸モーターを同時駆動させる必要がある。(2)の場合には、感度は落ちるが二次元検出器(PILATUS)を用いることでスペクトルを一括して計測できる。スペクトル測定はSPring-8 BL39XUおよびBL12XUで行われたが、(1)はBL12XUで可能であり、(2)の装置をBL39XUで新たに開発した。本研究に適した計測法を選択する上で、両者の方法によるXES-MCDスペクトル計測が、Mn  $K\alpha_{1,2}$ 線(2p 1s)、 $K\beta_{1,3}$ 線(3p 1s)、Fe  $K\alpha_{1,2}$ 線、 $K\beta_{1,3}$ 線に対して行われた。

## 4. 研究成果

本研究では、主として以下の4つの成果が得られた。以下、各成果について図を交えて簡潔に記す。

## (1) エネルギー分散型XES計測装置の開発と球面集光型XES計測装置との比較

SPring-8 BL39XUにおいて、円筒面集光型湾曲結晶と二次元検出器(PILATUS)とを組み合わせたエネルギー分散型XES計測装置の開発を行った。図1には、PILATUSで計測されたMn  $K\beta_{1,3}$ 線に対するXESスペクトルの一例を示す。二次元検出器を用いた場合、アナライザー結晶の結晶性や湾曲した歪の具合を評価することができる。SiやGeのような母材の結晶性の高いものは、収差もほとんどなく、集光状態もよいことがわかった。InSbのような結晶性にやや難があるものに関しては、集光状態もよくないが、円筒面湾曲結晶の場合には、それほどエネルギー分解能に影響がないことも明らかになった。達成されたエネルギー分解能は0.3 ~ 0.5 eVであるが、これは現状として、検出器の位置分解能で決まっており、将来、位置分解能の高い検出器を用いることで、さらにエネルギー分解能の向上が期待できる。

エネルギー分散型XES計測方式の場合、XESスペクトルの導出は、二次元画像の必要最小限の部分のみ利用する。図1では、四角で囲まれた領域を縦方向に積分することによって、チャンネルごとの積分強度を導出する。各チャンネルは、発光エネルギーに対応しているが、そのエネルギー校正は弾性散乱エネルギーを用いて行う。現状では、80~100 eVのエネルギー範囲をカバーでき、このエネルギー範囲においては、チャンネルとエネルギーの関係は直線となる。開発されたスペクトロメーターは、設置する試料周りの装置(電磁石、冷凍機等)にも依存するが、Bragg角60~80°で利用可能であり、アナライザー結晶を選択することにより、4~10 keVのエネルギー範囲をカバーできる。したがって、Ti~Cu, La~Luなどの主要な磁性元素での計測が可能となっている。

円筒面集光方式では、駆動させる部分がなく、試料への入射X線強度や位置変動による影響が小さいため、安定したスペクトルの計測が可能である。アナライザー結晶の球面収差の影響を受けにくいいため、比較的広いBragg角で利用可能となり、エネルギー領域の空白を生じにくい。また、スペクトルが比較的広いエネルギー範囲で、かつ一括で測定できるため、化学反応等のリアルタイム観察のような時間分解測定が可能である。

一方で、球面湾曲結晶では、湾曲する際に発生する結晶の歪の影響や、結晶の中心から離れるほど球面収差が大きくなるため、エネルギー分解能の劣化が生じる。エネルギー分解能の劣化を避けるために、Bragg角は70 ~ 80°の高角に限られてしまうため、利用できる結晶(結晶面)に限られてしまう。さらに、結晶へのストレスに限界があるため、曲率

半径を小さくできず、立体角を多く稼ぐことができない。立体角を稼ぐためには、結晶の数を多くすることで対応できる可能性があるが、スペクトル計測の際には、結晶の角度や検出器を駆動させる必要があり、多軸モーター駆動による時間的ロスが発生する。これらの問題点を克服できれば、スペクトルの微細構造や微小信号の観測に関しては、球面集光方式の方が円筒面集光方式よりも精度よい測定ができると考えられる。

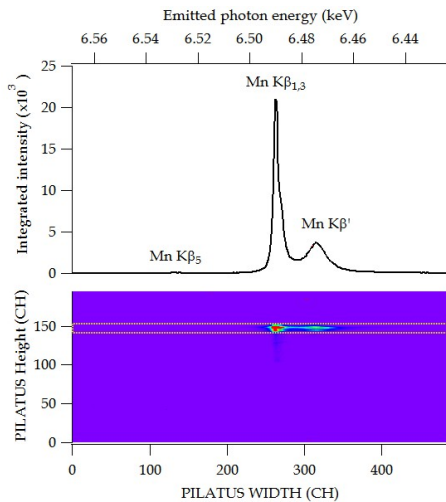


図1 Ge 440 円筒面湾曲結晶(曲率半径  $R = 500$  mm)と PILATUS 二次元検出器を用いて測定した Mn  $K\beta_{1,3}$  線の XES スペクトル(入射エネルギーは 6.5545 keV)。

## (2) XES-MCDスペクトルの計測

高エネルギー分解能XAS-MCDスペクトル計測を目指し、XES-MCDスペクトルの入射エネルギー依存性の測定が、(1)で開発したエネルギー分散型XES計測装置で行われた。図2に、 $MnFe_2O_4$  における Mn  $K\alpha_{1,2}$  線の XES および XES-MCD の入射エネルギー( $E_i$ )–損失エネルギー( $E_l$ )依存性を示す。

XESにおいては、主としてXASのpre-peakに起因するピーク $P_A$ および $P_B$ 、main-peakに起因するピーク $M_A$ および $M_B$ が観測される。この2つのピークの分裂 $\zeta_{2p}$ (FS)が終状態における $2p$ のスピンの軌道相互作用であり、よく知られた $K\alpha_1$  ( $2p_{3/2} \rightarrow 1s$ )、 $K\alpha_2$  ( $2p_{1/2} \rightarrow 1s$ )に対応する。一方で、XES-MCDでは、XASのpre-peak位置に非常に強いMCD信号が観測されているのがわかる。 $K\alpha_{1,2}$ 線では、ピークは正のピーク $P_P$ および負のピーク $P_N$ の2本に分裂しており、このピークの分裂は $2p$ - $3d$ 間のクーロン斥力によるものである。また、ピーク $P_P$ と $P_N$ の重心位置の入射エネルギー側方向のズレが、中間状態の $3d$ スピンの軌道相互作用 $\zeta_{3d}$ (IS)によ

るものである。

SPring-8 BL39XUにおけるエネルギー分散型XES計測において特徴的なことは、エネルギー分解能0.4 eVで、非常に精度よいスペクトルが得られていることである。XES-MCD信号は、 $MnFe_2O_4$ のMn  $K\alpha_{1,2}$ 線ではpeak-to-peakで59%、 $Fe_3O_4$ のFe  $K\alpha_{1,2}$ 線では40%が得られている。ESRF ID26で $Fe_3O_4$ に対する同様の結果が得られているが、その強度は16%との報告がある。この相違は、エネルギー分解能がESRF ID26の1/3である、円偏光度が90%以上(ESRF ID26では75%程度)である、ことが挙げられる。XESやXES-MCD強度、微細構造を用いて電子状態の議論を行う際には、エネルギー分解能も重要であることが、本研究の結果から理解できる。

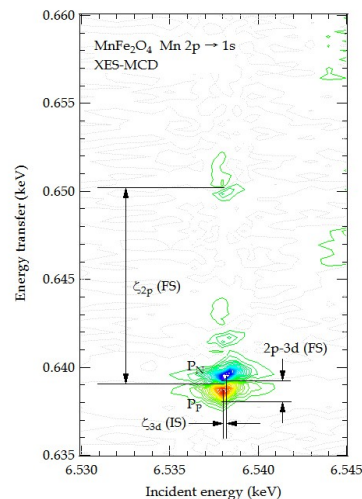
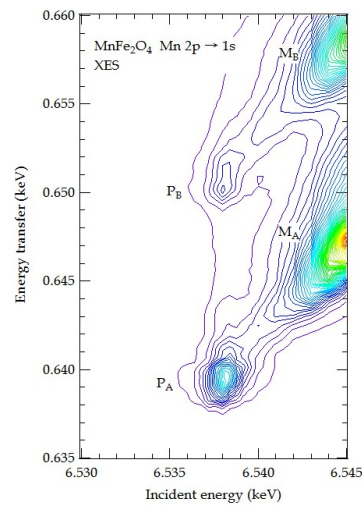


図2  $MnFe_2O_4$  における Mn  $2p \rightarrow 1s$  ( $K\alpha_{1,2}$  線) の XES(上)および XES-MCD(下)スペクトルの  $E_i$ - $E_l$  等高線図。

### (3) 軌道選別XMCDスペクトル

XESおよびそのMCDスペクトルは、励起後の脱励起過程を観察するため、高エネルギー分解能でXESスペクトルを計測することで電子遷移過程が明確に同定できる。TM  $K$ -吸収端のXMCDでは、 $1s$   $4p$ 遷移が主であり、試料依存性(吸収原子周りの配位環境の相違)が強い、磁性の主起源である $3d$ 電子に関する直接的な情報が得られない、多体効果を考慮する必要がある等、得られたスペクトルに対する解釈が困難であった。本研究で得られた高精度XES-MCDスペクトルを用いることで、XMCDスペクトルの解釈に対する新たな知見が得られ、XMCDやXES-MCDが有用なツールとして利用できることが期待される。その一つとして提案するのが、図3に示すような軌道を選別したXMCDスペクトルである。

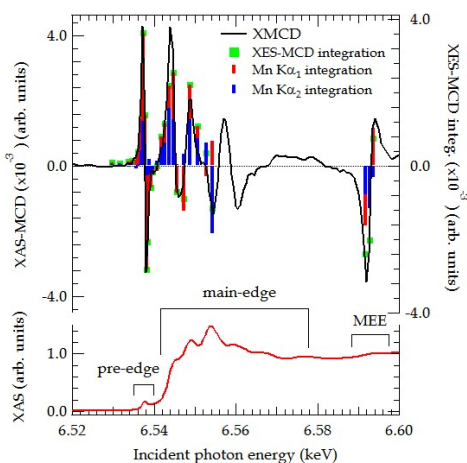


図3 MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>におけるMn  $K$ -吸収端での軌道選別 XMCD スペクトル (■および▼)。比較のために、透過法によるXAS (—)、XMCD (—)、およびXES-MCDによる蛍光法のXMCDスペクトル (—) を併せて示す。

図3は、MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>のMn  $K$ -吸収端での結果であるが、XES-MCDスペクトルを全エネルギー範囲で積分した結果は、蛍光法によるXMCDスペクトルと等価である。図3の結果には、透過で得られたXMCDとXES-MCD積分による結果を併せて示しているが、この両者がよく一致していることがわかる。これは、XES-MCDスペクトルが非常に精度よく測定できていることを示している。この結果を踏まえて、Mn  $K\alpha_1$ 線( $2p_{3/2} 1s$ )および $K\alpha_2$ 線( $2p_{1/2} 1s$ )を分離して積分した結果をヒストグラムとして示している。興味深いことに、XES-MCDに対する $K\alpha_1$ 線と $K\alpha_2$ 線による寄与が入射エネルギーによって異なっている。例

えば、pre-edgeでのXMCDは、正から負へと変化する分散型形状を示しているが、高エネルギー側の負のピークの寄与の大半は $2p_{3/2} 1s$ によるものであることがわかる。また、main-edgeの寄与の一部では、 $2p_{3/2} 1s$ によるものと $2p_{1/2} 1s$ によるものが打ち消し合っているものもある。詳細な電子状態に関する情報は、実験結果の正当性も含めて理論計算を進めていく必要があるが、同様な結果は、Fe  $K$ -吸収端でも得られており、このような結果は、XMCDスペクトルの解釈が大きく進展するものと期待される。

### (4) XMCD-MEEに起因したXES-MCDスペクトル

XMCD-MEE信号が観測される入射エネルギーにおいて、高エネルギー分解能XES-MCDスペクトル測定が行われた。図4には、MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>におけるMn  $K\alpha_{1,2}$ 線および $K\beta_{1,3}$ 線における結果を示す。

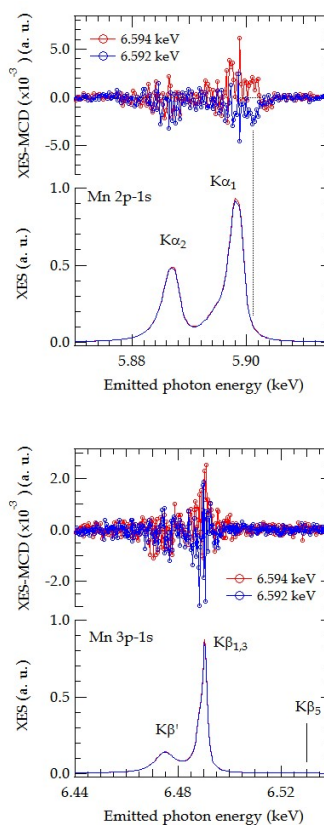


図4 MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>のMn  $K\alpha_{1,2}$ 線(上)、 $K\beta_{1,3}$ 、 $K\beta_5$ 線(下)におけるXMCD-MEEの観測される入射エネルギーでのXESおよびXES-MCDスペクトル。

XMCD-MEE信号は比較的大きい6.592 keVおよび6.594 keV (図3参照)での測定結果であるが、期待される程大きなXES-MCD信号は観測されていない。Mn  $K\alpha_{1,2}$ 線および $K\beta_{1,3}$ 線の両者とも、XES-MCD信号の符号はXMCDの符号と一致している(6.592 keVで負、6.594 keVで正)。特徴的なこととして、MCD信号は $K\alpha_{1,2}$ 、 $K\beta_{1,3}$ 線でも基本的に主のライン上に観測されているが、 $K\alpha_{1,2}$ 線では4 eV程高エネルギー側にも比較的大きな構造が観測されている。これらのXES-MCDスペクトル構造は、XASのpre-edgeやmain-edgeで観測されたものと、その形状が明らかに異なっている。しかしながら、現状では統計精度の問題もあり、スペクトル形状の微細構造までは同定できていない。本研究で得られたXES-MCDスペクトルが、XMCD-MEEに起因するものか否かは、今後、理論計算による検証が必要である。

本研究課題にて達成された「高精度XES-MCDスペクトル計測」および「軌道選別XMCDスペクトルの導出」は、MEE機構の解明を目指す上で不可欠な要素であるだけでなく、解釈が困難であったK-吸収端でのXMCDに対して非常に有用なものであるといえる。特に、「軌道選別XMCDスペクトルの導出」は、高精度・高分解能XESスペクトルならではの成果であるといえる。

今後、MEEに起因するXES-MCDスペクトルに対して、3d電子数をパラメータとした系統的なデータの蓄積、理論計算による検証が必要である。本研究課題で開発したXES測定装置では、様々な元素の吸収端をカバーできるため、Cr~Cuの範囲で3d電子数をパラメータとした高分解能XES-MCD測定を行うことができる。一方で、共鳴光電子分光など、別の実験的視点からの検証も進めていくことで、今後、MEE機構の解明を目指していく。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計0件)

[学会発表](計4件)

河村直己、水牧仁一朗、林久史、圓山裕、  
「Spring-8 BL39XUにおけるエネルギー分散型 X 線発光分光測定の実況」、第 24 回日本放射光学会年会、2011 年 1 月 9 日、つくば国際会議場 (茨城県)

河村直己、水牧仁一朗、林久史、圓山裕、  
「Mn  $K\alpha$ 線および  $K\beta$ 線共鳴 X 線発光分光の磁気円二色性による  $MnFe_2O_4$  の電子状態の研究」、日本物理学会第 66 回年次大会、2011 年 3 月 28 日、新潟大学 (新潟県)

河村直己、水牧仁一朗、平岡望、林久史、圓山裕、「フェライト酸化物における Mn および Fe K-吸収端共鳴 X 線発光 MCD」、日本物理学会 2011 年秋季大会、2011 年 9 月 23 日、富山大学 (富山県)

河村直己、水牧仁一朗、林久史、圓山裕、「Mn および Fe K-吸収端近傍での共鳴 X 線発光分光 MCD による  $MnFe_2O_4$  の電子状態の研究」、第 25 回日本放射光学会年会、2012 年 1 月 8 日、鳥栖市民文化会館 (佐賀県)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

河村 直己 (KAWAMURA NAOMI)

財団法人 高輝度光科学研究センター・利用研究促進部門・副主幹研究員

研究者番号：40393318