

■第3回放射光科学賞受賞研究報告

軟X線放射光を用いた先端電子状態分光の開発と物性研究の開拓

辛 埴 (東京大学・総長室・特別教授室)

軟X線の定義は余りはっきりしないが、いちばん広く考えると10 eV くらいから2000 eV くらい (1000 Å くらいから6 Å くらい) である。固体中の電子の持つ波長と同じくらいのスケールを持つために、電子状態を観測するのにもっとも適している光である。特に、運動量空間での電子の情報は、角度分解光電子分光や角度分解非弾性散乱でなくてはほとんど実験ができないと言ってもよい。固体物理研究者が普段用いている他の実験方法ではほとんど不可能で、軟X線分光の独壇場と言っても良い。従って、固体物理ではもっとも強力な実験方法と言っても良い。しかし、他の実験手段よりも分解能が余り良くないということと、超高真空が必要であるためにハンドリングしにくいという欠点があった。筆者は、たまたま、光電子分光や共鳴非弾性散乱 (RIXS) が発展し始める黎明期を過ごしてきた。黎明期とは苦しかったが楽しい時期でもある。本稿では、光電子分光と RIXS の黎明期がどんな様子だったかを述べたい。

1. SOR-RING で始まった軟X線放射光を用いた先端電子状態分光

SOR-RING とは1970年代に、東京都田無市 (現在は西東京市) にあった世界で最初に物性研究用に建設された放射光加速器施設である。当時、日本は、先人たちの努力によって放射光の先進国であった。現在、SOR-RING は、シャットダウンしており、歴史的資産として SPring-8 の普及棟に、見学用として飾られている。直径およそ4 m の放射線シールド無しのむき出しの放射光施設である。あまりにも小さいので、放射光リング全体を見渡すことがいつでも出来た。私は、SOR-RING で物性研究が始まった頃の大学院生だった。元々、当時、六本木の物性研で華麗に行われている磁性や光物性の研究を大学院で行うつもりだった。六本木の物性研では世界でも最先端の電子状態研究が行われていた。しかし、当時の放射光科学のレベルはそれらの物性研究には全く及ばなかった。私の勘違いかもしれないが、放射光をやっているというだけで、物性研究をまともにやっていないような偏見が有ったように思い、華麗な物性研究をしている人たちに対していつも気後れしていた。

最初、大学院に入ったときは、三宅・加藤分光器¹⁾ (三宅和夫先生と加藤利三先生が考案した分光器でその後、海外で開発されたフリッパー分光器や SX700 分光器の原型

である) という古い分光器を改造することから始めた²⁾。六本木で行われている磁性や光物性の研究とはほど遠かった。角度分解光電子分光 (ARPES) というものがアメリカにあるらしくバンド構造が直接分かるということは、毎週の輪講の論文で学んでいた。もちろん SOR-RING でも角度分解光電子分光を行う事は重大な使命であった。最初は、2重円筒型角度分解光電子分光器で、次は、回転型の静電半球光電子分光器 (村田好正先生、大門寛氏の自作だったかと思う) で、実験した³⁾。しかし、結局、卒業するまで角度分解光電子分光でデータを取ることは全く出来なかった。SOR-RING は輝度が全く足りず、暗すぎて角度分解までは出来なかったのである。それどころか、角度積分型の普通の光電子分光でも強度や分解能が全く足りなかった。博士課程のテーマとして、六本木の物性研で流行っていたモット転移に興味を持って、直接、金属絶縁体相転移を光電子分光で見ようとして散々色々な物質を試みた。失敗の連続でその影も形も見ることが出来なかった (Fig. 1)。悪戦苦闘の上、私が博士課程の終盤で、やっと、酸化バナジウムという物質でモット転移の尻尾をつかむことが出来た。温度によって、フェルミ準位付近の状態密度の変化を観測することができ、やっと、酸化バナジウムの物性と軟X線分光がコンシステントになった⁴⁾。現在ほどではないが、先端電子状態の尻尾くらいはつかむことが出来るようになったのである。

実は、輝度が低くても、光電子分光器の分解能が悪くても、角度分解が出来なくとも、出来るサイエンスがあった。共鳴光電子分光である。共鳴光電子分光とは、放射光の励起エネルギーを変えながら光電子スペクトルを測定することである。放射光以外の軟X線光源では、現在でも

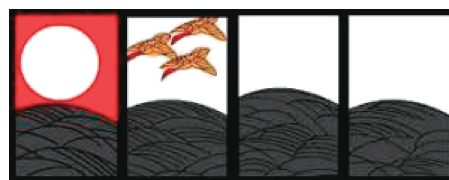


Fig. 1 (Color online) The appearance of the spectrum just below the Fermi level of ARPES in the transition metal compounds is very similar to the shape of the Hanafuda (花札のボウズ). I was joking 「今日もボウズだった」 every day during the SOR-RING era, where the “ボウズ” means that any fish could not be caught in the fishing.

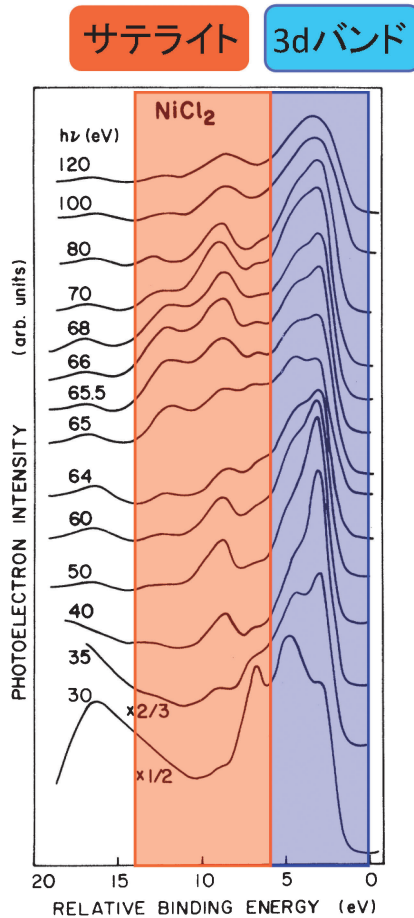


Fig. 2 (Color online) Resonant photoemission of NiCl_2 . At resonant photon energy around 66 eV, satellite peak intensity is enhanced.⁵⁾

不可能な実験である。遷移金属化合物を例にとると、ちょうど内殻の共鳴エネルギーのところで、オージェスペクトルとサテライトスペクトルが重なり、Fig. 2 に示すように 3d 電子の部分状態密度を反映してスペクトル強度が共鳴的に増える現象である⁵⁾。共鳴光電子分光による結論は、物性研究者からは、当時、余り重要であると考えられていなかった。筆者も当たり前すぎて重要であるとは思ってなかったが、後に、これが物質の電子構造の重大な発見につながった。藤森淳氏らによる電荷移動物質の発見である。これまでの常識にとらわれずに、実験結果を素直に見れば、実は、サテライトとよばれるものが 3d バンドであり、最初、フェルミ準位直下にあるため、3d バンドと考えられていたバンドは電荷移動バンドと呼ばれるものであった⁶⁾。この発見により、銅酸化物高温超伝導体も電荷移動物質の一種であると考えられ、その本質を解明する上で極めて重要となった。今となってみれば、SOR-RING における最大の発見は、普段我々が見過ぎていたところにあった。

2. 光電子分光

光電子分光が、先端電子状態分光の手段となりえるためには、何よりも高分解能が重要である。ちょうど、高温超伝導体の発見に伴って、分解能が 100 meV を切り出すと、目に見えて ARPES が物性研究に有効であることが分かりだしてきた。特に、10 meV を切り出すと、数ある物性研究の手段の中で、もっとも有力な実験手段のうちの 1 つとなることは、今やほとんど常識になりつつある。

それでは、分解能の限界はどこにあるだろうか？ Fig. 3 は、分解能の歴史をプロットしたものである。2000年く

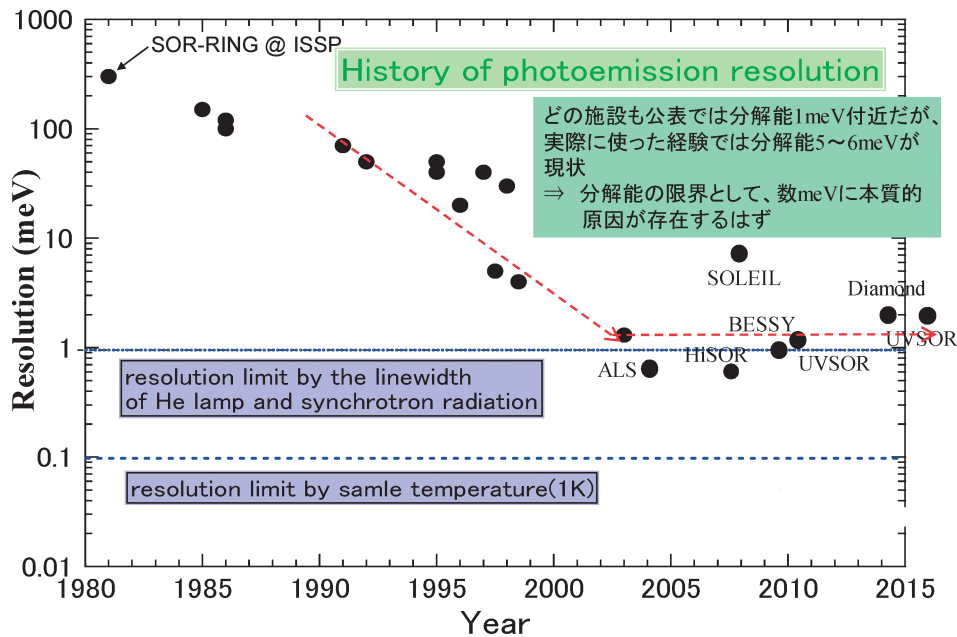


Fig. 3 (Color online) History of high energy-resolution of photoemission. The resolution has been increased very rapidly, but saturated around 2000. It seems that the resolution limit is around 1 meV.

らいまで、分解能が飛躍的に上がって来たが、それ以降は、分解能に限界がありそうである。実際、分解能 1 meV 以下を公表している放射光施設は存在するが、実際の ARPES 測定では 5 meV 程度が限界である。この分解能の限界は、主として、光電子のクーロン力に起因するスペースチャージ効果が原因であることが分かっている。実際に、放射光光源のパラメータを入れて計算すると分解能は、数 meV くらいとなる⁷⁾。スペースチャージ効果は光源の性質に直結した物理現象なので、回避することは出来ない。放射光光源の性質を100%知った上でないと、分解能 1 meV を切ることは容易ではないと思われる。

分解能以外のもう1つの光電子分光の発展は、表面が清浄でない試料の光電子分光測定を可能にすることである。これは、光電子分光の可能性を大いに広げることになる。特に、産学連携への道筋をつけることになる。そのためには光電子のバルク感性性を利用することである。10 eV 以下の光か硬 X 線を使った光電子分光の開発が必要である。10 eV 以下の光の利用に関してはレーザー光が放射光より圧倒的に有利であるが⁸⁾、ここでは割愛する。硬 X 線を用いた超高分解能光電子分光の開発は、SPring-8 で急速に発展した。ほとんど、日本が発祥の分光法と言っても良い。硬 X 線光電子分光は、石川哲也氏のグループにより、SPring-8 の高輝度硬 X 線を利用した高分解能分光ビームラインの開発があって初めて可能になった⁹⁾ (Fig. 4)。特に、高エネルギー分解能で微小スポットサイズが可能になったことが最大の理由である。一方、高田恭孝氏は数度の極端斜入射配置を取ることによって、光電子強度が2桁近く上昇することを明らかにし、クロスセクションが小さいという硬 X 線光電子の最大の欠点を克服することに成功した¹⁰⁾ (Fig. 5)。この微小スポット、極端斜入射配置のメリットは、硬 X 線だけではなく、軟 X 線でも成功を収めている。室隆桂之氏や大橋治彦氏らが建設した SPring-8・BL25SU では、軟 X 線でも VUV 並に ARPES ができることが明白になっている¹¹⁾。

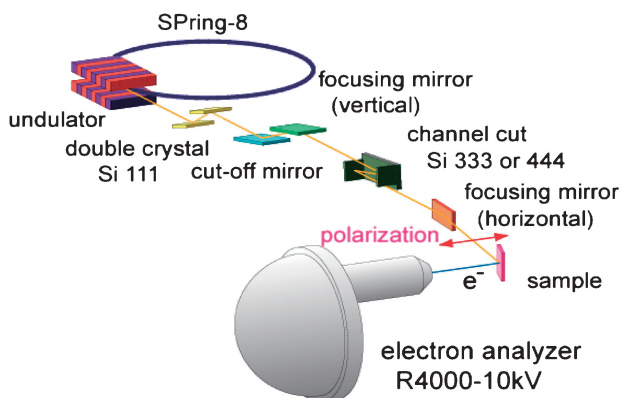


Fig. 4 (Color online) Schematic diagram of hard X-ray photoemission beamline

3. 軟 X 線非弾性散乱 (RIXS)

博士課程を出た後に、東北大学の助手になったために、しばらく、放射光とは無関係な研究をしていたが、再び、物性研の SOR 施設に戻り、新鮮な気持ちで、放射光を見直す機会を得た。8年のあいだに放射光はとんでもなく進歩していた。軟 X 線の分野では、アンジュレータの出現と、高分解能光電子分光器の著しい発展である。その結果、放射光を用いた光電子分光の分解能は Fig. 3 のように劇的な変化を遂げていた。

東北大時代は、非線形ラマン散乱の研究をしていたが、アンジュレータ光がレーザー並みの高輝度になっていることを知ったために、光散乱実験が放射光でも可能ではないかと思った。ちなみに放射光 RIXS もレーザーラマン散乱も光学プロセスとしては同じである。

近代的な RIXS は、物性研に戻る直前に出版されていた 1988年の Nordgren の論文が最初かと思われる¹²⁾。TiN の RIXS を行う事によって N 2p 状態密度と Ti 3d 部分状態密度を分離して観測できた。Nordgren 自身は、RIXS というよりも N の K 殻と Ti の L 殻を利用した蛍光と思っていた節がある。実際、論文のタイトルに蛍光を用いている。

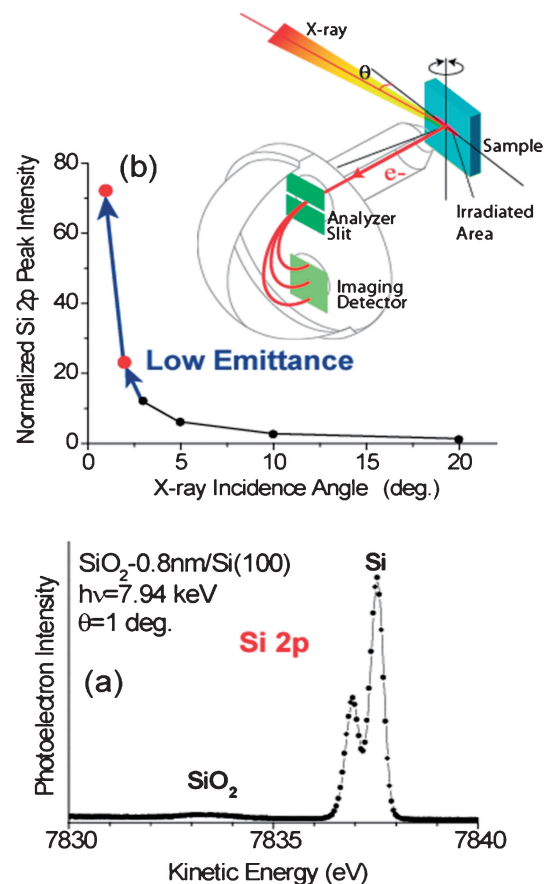


Fig. 5 (Color online) (a) Si2p core spectra. (b) As the grazing incidence angle is decreased, Si2p photoemission intensity increased very rapidly.¹⁰⁾

ラマン散乱と RIXS との間では、もっとも大きな違いが 2 つある。1 つは RIXS では内殻を用いた共鳴効果を用いるために、元素選択性があることである。共鳴ラマン散乱というのはあるが、内殻を利用することは出来ない。もう 1 つは、軟 X 線そのものは運動量を持つために、散乱角を振ることによって素励起の運動量依存性が測定できるようになる。ラマン散乱（ブリルアン散乱）でもマグノンなどのごく小さい運動量を検知することは可能であるが、ブリルアンゾーンの全運動量空間で観測することは不可能である。現在では、RIXS の高分解能化が著しく、世界中で競争になっている。その結果、phonon, マグノン, d-d 遷移, オービトンに至まで、ほとんどの素励起の運動量依存性が報告されている¹⁴⁾。RIXS は固体中の素励起を観測する万能の測定装置である。今後は、未知の素励起も観測されるかもしれない。これらの素励起は、これまでの実験では観測することが難しかったもので、驚きの連続であると言っても良い。詳細は、割愛させていただくが、他に多数の論文が出版されているのでそちらを参照されたい¹⁴⁾。更に RIXS にはラマン散乱と同じように選択則は存在するはずであるが、軟 X 線では良い偏光子があまりないためにラマン散乱ほどは進んでいない。この点ではラマン散乱よりも遅れている。いずれも基本的に 4 重極子成分の揺らぎによる素励起である。

ちなみに、RIXS は、歴史的に、Table 1 のように様々な名称を用いられてきた。Table 1 では、用いられてきた名称を大雑把であるが、古い順番に並べた。小谷章雄先生と私が、RIXS のレビュー¹³⁾を書いたときに、RIXS という名称をこれまで軟 X 線ではほとんど用いられていなかったが RIXS に統一することにした（用語の統一は Review of Modern Physics の使命だそうである）。今では、RIXS が共通の用語として世界中で統一されている。

一方、RIXS の新しい使い方として、原田慈久氏と徳島高氏らは、独自の溶液セルを開発し¹⁵⁾、液相物質の電子状態を観測する道を拓いた。特筆すべき成果として水^{16,17)}と金属タンパク質¹⁸⁾の研究が挙げられる。水がミクロに不均一な水素結合分布を持っていることを明らかにした研究は、最初の出版から10年を経てようやくその解釈が正しいことが証明されつつある¹⁹⁾。一方、酸素貯蔵機能で知られる金属タンパク質ミオグロビンの反応中心にある鉄イオンの価数とスピン状態を決定した研究では、共同研究者の理論家とともにクラスター計算手法を拡張し、鉄が希

薄磁性半導体中の遷移金属イオンに近い拡張 Haldane-Anderson モデルで記述される状態にあることを示した¹⁸⁾。このように、金属タンパク質の活性部位の電子状態について従来の常識を超えた新しい知見を与える可能性を、放射光を用いた分光計測技術によって拓いた。

4. おわりに

今回、放射光科学賞を受賞できたことは、大変な名誉である。たくさんの方々に感謝したい。軟 X 線は、可視光や X 線に比べると光学素子や検知器などが難しく、未解決な問題が山のように残っている。また、真空なども、取り扱いがいちばん難しい光領域である。逆に言うと、分光学や計測法、検知器などの、未開の分野がほとんど無限に広がっている分野である。若者が大活躍できる素地が十分にある。また、幸いにして、新しい放射光光源の開発が始まっているので、これをチャンスとして、これまでのものにとらわれない新しい軟 X 線科学を創生してもらいたい。先端物性を行うためには、まず、分光学のブレークスルーが必要である。黎明期とは苦しいが楽しい時期でもある。この分野の飛躍的な発展を望んでいる。

参考文献

- 1) K. Miyake, R. Kato, H. Yamashita: Science of light **18**, 39 (1969).
- 2) 辛 埴, 菅 滋正: 軌道放射物性研究施設利用者ハンドブック 70 (1979). (絶版)
- 3) S. Suga, M. Taniguchi, S. Shin, H. Sakamoto, M. Yamamoto, S. Seki, Y. Murata and H. Daimon: Nucl. Instrum. & Methods **222**, 80 (1984).
- 4) S. Shin, S. Suga, M. Taniguchi, M. Fujisawa, H. Kanzaki, A. Fujimori, H. Daimon, Y. Ueda, K. Kosuge and S. Kachi: Phys. Rev. B **41**, 4993 (1990).
- 5) A. Kakizaki, K. Sugeno, T. Ishii, H. Sugawara, I. Nagakura and S. Shin: Phys. Rev. B **28**, 1026 (1983).
- 6) A. Fujimori and F. Minami: Phys. Rev. B **30**, 957 (1984). A. Fujimori, M. Saeiki, N. Kimizuka, M. Taniguchi and S. Suga: Phys. Rev. B **34**, 7318 (1986).
- 7) P. Balzer and S. Shin, Unpublished
- 8) T. Shimojima, K. Okazaki and S. Shin: J. Phys. Soc. Jpn. **84**, 072001 (2015)
- 9) T. Ishikawa, K. Tamasaku, M. Yabashi *et al.*: Nucl. Instrum. Methods A **547**, 42 (2005).
- 10) Y. Takata, K. Tamasaku, T. Tokushima, D. Miwa, S. Shin, T. Ishikawa, M. Yabashi, K. Kobayashi, J. J. Kim, T. Yao, T. Yamamoto, M. Arita, H. Namatame and M. Taniguchi: Appl. Phys. Lett. **84**, 4310 (2004). Y. Takata, K. Tamasaku, Y. Nishino, D. Miwa, M. Yabashi, E. Ikenaga, K. Horiba, M. Arita, K. Shimada, H. Namatame, H. Nohira, T. Hattori, S. Södergren, B. Wannberg, M. Taniguchi, S. Shin, T. Ishikawa and K. Kobayashi: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **144**, 1063 (2005). Y. Takata, M. Yabashi, K. Tamasaku, Y. Nishino, D. Miwa, T. Ishikawa, E. Ikenaga, K. Horiba, S. Shin, M. Arita, K. Shimada, H. Namatame, M. Taniguchi, H. Nohira, T. Hattori, S. Södergren, B. Wannberg and K. Kobayashi: Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Section A **547**, 50 (2005).
- 11) Unpublished. 以下の論文に、一部記述がある。T. Kino-

Table 1 Every terminologies have the same meaning. Recently, we are using RIXS¹³⁾.

- | |
|--|
| • (Resonant) Soft X-ray Fluorescence Spectroscopy |
| • (Resonant) Soft X-ray Emission Spectroscopy (SXES) |
| • (Resonant) Soft X-ray Raman Scattering |
| • (Resonant) Inelastic Soft X-ray Scattering (RIXS) |

- shita, T. Muro, T. Matsushita, H. Osawa, T. Ohkochi, F. Matsui, H. Matsuda, M. Shimomura, M. Taguchi and H. Daimon: Jpn. J. Appl. Phys. **58**, 110503 (2019).
- 12) J-E. Rubensson, N. Wassdahl, G. Gray, J. Rindstedt, R. Nholm, S. Cramm, N. Martensson and J. Nordgren: Phys. Rev. Lett. **60**, 1759 (1988).
- 13) A. Kotani and S. Shin: Rev. Mod. Phys. **73**, 203 (2001).
- 14) L. Ament, M. Veenendaal, T. Devereaux, J. Hill and J. Brink: Rev. Mod. Phys. **83**, 705 (2011).
- 15) T. Tokushima, Y. Harada, Y. Horikawa, O. Takahashi, Y. Senba, H. Ohashi, L. G. M. Pettersson, A. Nilsson and S. Shin: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **177**, 192 (2010).
- 16) T. Tokushima, Y. Harada, O. Takahashi, Y. Senba, H. Ohashi, L. G. M. Pettersson, A. Nilsson and S. Shin: Chem. Phys. Lett. **402**, 387 (2008).
- 17) K. Yamazoe, J. Miyawaki, H. Niwa, A. Nilsson and Y. Harada: J. Chem. Phys. **150**, 204201 (2019).
- 18) Y. Harada, M. Taguchi, Y. Miyajima, T. Tokushima, Y. Horikawa, A. Chainani, Y. Shiro, Y. Senba, H. Ohashi, H. Fukuyama and S. Shin: J. Phys. Soc. Jpn. **78**, 044802 (2009).
- 19) A. Nilsson and L. G. M. Pettersson: Nat. Commun. **6**, 1 (2015).

● 著者紹介 ●



辛 埴

東京大学・総長室・特別教授室
E-mail: shin@issp.u-tokyp.ac.jp
専門：光物性

【略歴】

1983年東京大学大学院理学系博士課程退学 同年東北大学科学計測研究所助手
1989年同助教授，1991年東京大学物性研究所助教授，2001年同教授。2019年東京大学総長室特別教授室特別教授。