

放射光物性研究室

Soft X-Ray Spectroscopy Laboratory

主任研究員 辛 埴
SHIN, Shik

当研究室は、SPring-8において軟 X 線領域の最先端の分光学の開発を行いながら、それを用いた光物性および物質科学の研究を行うことを目的として、平成 11 年 4 月から始まった研究室である。軟 X 線領域の光が電子物性を観測するのに最適な光であるために、SPring-8 の超高輝度放射光を用いた分光学の開発を行うことによって主として、高分解能光電子分光、軟 X 線蛍光・ラマン散乱の実験手段を用いて様々な物質の電子状態の研究を行っている。光電子分光は物質の価電子帯（占有状態）の情報を知る有力な方法であり、強相関物質のフェルミ面付近の 3d, 4f 成分を観測することによって、超伝導や金属絶縁体相転移等のメカニズムを研究している。軟 X 線蛍光・ラマン散乱は物質の部分状態密度を知る実験方法である。これまでは実験手段がないために全く研究が不可能であったような複雑な多元系物質の電子状態を調べている。近年は特に生体物質の電子状態の研究に力を入れている。平成 13 年度からは、SPring-8 において、世界に先駆けて偏光可変を可能にした理研専用軟 X 線ビームラインを建設中であり、平成 15 年度には使用を開始する予定である。

1. 生体物質の軟 X 線蛍光分光研究（原田，小林）

生体物質が機能を発現する配位構造や、その変化の仕組みを電子構造の立場から調べる新しい手法として、軟 X 線蛍光を利用するための研究を行っている。ヘム核などの遷移金属中心を持つタンパク質では、その遷移金属に特有の電子状態が機能と密接に結びついており、金属元素の電子状態を直接的に観測することが重要である。軟 X 線蛍光は、励起する内殻を選択することによって特定の元素を選択でき、また双極子遷移選択則に従うため、部分状態密度を知ることができる。これまでに、DNA や各種ヘムタンパク質を用いて、軟 X 線蛍光による部分状態密度や、軟 X 線ラマン散乱過程を利用した素励起の観測を行ってきた。一方、生体物質の機能は基本的に溶液中で発現することから、溶液状態での測定が求められる。軟 X 線蛍光は軟 X 線を吸収、放出する過程のために、電子分光法に比べてパルク感度が高く、また元素選択性のために溶液状態でも効率よく微量元素からの発光を捉えることができる。この特長を活かすために、ポリイミド薄膜を用いた超高真空対応の軟 X 線蛍光用溶液セルの開発を行い、ミオグロビン溶液を用いた実験も行っている。

2. 固体表面の軟 X 線分光研究（高田）

放射光を利用した軟 X 線分光法は、これまで固体表面およびその吸着系の電子状態や表面構造の研究に重要な役割を果たしてきたが、近年 SPring-8 に代表される高輝度光源の登場によって新たな発展段階にある。当研究室では、固体表面吸着系や半導体金属界面の電子構造や化学結合を詳細に研究すべく、(1) 内殻光電子スペクトルにおいて分子の振動レベルが分離可能な高分解能電子エネルギーアナライザー、(2) 希薄な吸着種についても効率よく軟 X 線蛍光スペクトルの測定が可能な高感度分光器を備えた超高真空装置を、SPring-8 の軟 X 線ビームラインに導入している。高分解能光電子分光と軟 X 線蛍光分光と併用することにより

吸着種と下地の間に形成される化学結合や電荷の授受、さらには固体表面での吸着種の解離機構について詳細な研究が可能になることが期待される。

3. 軟 X 線分光研究用ビームラインの建設（高田，大浦）

近年の高輝度第三世代光源の登場と軟 X 線分光技術の目覚ましい発展によって、新たな分光研究の展開が可能になりつつある。当研究室においては、軟 X 線蛍光分光の高エネルギー分解能化高感度化を目指した装置開発や、高エネルギー分解能光電子分光、さらには時間分解軟 X 線分光などの研究に着手しているが、これらの研究を世界に先んじて発展させるべく、新たに軟 X 線ビームラインを SPring-8 に建設中である。X 線超放射物理研究室と協力して垂直・水平両直線偏光と円偏光の利用が可能なアンジュレータを導入し、エネルギー分解能 10,000 以上の高分解能分光器を設置する予定である。なお、このビームラインは、蓄積リングとしては世界最高の空間コヒーレンスを実現することが期待される 30m 長直線アンジュレータビームライン建設計画を実現するための R&D ビームラインとしての役割も担っている。また、軟 X 線自由電子レーザーの実現も視野に入れて、コヒーレンス分光や非線型分光などの新規分光研究の開拓も目指している。表面吸着分子や表面界面を研究する実験装置を建設中である。

4. 多価イオンの光吸収過程の研究（大浦，川面^{*2}；山岡（X 線超放射物理学研））

多価イオンを標的とした光吸収過程を、等核系列、等電子系列について、系統的に調べ、多価イオンの構造や多電子系の内殻励起～脱励起といった光吸収過程のダイナミクスに関する知見を得る目的で研究を行っている。実験は SPring-8 の軟 X 線アンジュレータから放射される高輝度軟 X 線、および多価イオン源から供給される多価イオンビームを用いた合流ビーム法により行った。Ne^{q+} イオン (q=1~3) の

1s 2p 共鳴励起領域において、合流ビーム法による光電離過程の観測に世界で初めて成功した。

5. 時間分解分光の開発 (小林, 大浦, 原田^{*1})

シンクロトロン放射 (SR) のパルス特性を利用した時間分解分光法の開発を試みている。現在, その応用として以下の3種の実験を行っている。

(1) 半導体量子構造における内殻励起フォトルミネッセンス (PLICE) の時間分解測定

量子井戸, 量子細線, 量子ドットなどの埋め込み量子構造内に含まれる元素の PLICE スペクトルは, 量子構造内の電子構造や結晶構造の局所的な歪みを調べる良いプローブとなる。時間分解計測を導入することによって局所敏感性を向上させることができる。

(2) コインシデンス分光

SR 照射による内殻励起 ~ 脱励起過程の際に放出される蛍光 X 線と, 光電子あるいはフォトルミネッセンス等の同時計測を行うことにより, 多岐にわたる遷移経路を特定し, 発光メカニズムについてのより深い知見を得ることができる。この技術は, 従来の発光分光法では困難であった発光スペクトルの理解を容易にする。

(3) レーザーと SR の同時照射

レーザーと SR の同時照射は, 新しいポンプ&プローブ法として各所で試みられ始めている。我々は, その予備実験として, 高出力 (5 W) 半導体レーザーを電流変調によって SR パンチ信号に同期させてパルス駆動し, SR 励起による軟 X 線発光をプローブとする実験を行っている。Si を高密度励起したときの多体効果を, 軟 X 線発光および吸収スペクトルの変化と通して調べている。

6. 強相関物質, 新物質, 超伝導体の光電子分光 (金井^{*1}, Chainani^{*2})

超伝導体のギャップ近傍の電子構造や金属-絶縁体転移近傍の金属相, または近藤物質等においてフェルミ準位近傍の電子構造を直接調べることは, その発現機構やそれに関わる相互作用を解明するために大変有益な情報をもたらす。我々はこれまで, 超高分解能光電子分光システムを用いて, これらの物質の光電子分光, および角度分解光電子分光を行ってきた。本年度から, 低次元遷移金属化合物や有機導体の測定を始めている。

7. 高分解能共鳴逆光電子分光の開発 (金井^{*1})

共鳴逆光電子分光は物質の非占有電子状態の研究にもっとも適した実験である。我々は遷移金属の 3p-3d から希土類金属の 3d-4f 吸収端までの広いエネルギー範囲において, 高分解能共鳴逆光電子分光を行うために, 適した BaO カソードを用いた電子源の設計, 開発を行っている。また, 同時に同システムで高精度の角度分解逆光電子分光を行うことを計画している。また, 磁性体の非占有電子状態のスピンの情報を得るために, スピン偏極共鳴逆光電子分光を行う。そのため, 現在半導体レーザーを励起源としたスピン偏極電子銃を作製している。今後, ニッケル等の強磁性体の測定を行う予定である。

8. 超高分解能軟 X 線発光分光 (大浦, 渡邊)

分解能 1 万を目指す発光分光装置の開発を行っている。カバーする軟 X 線領域の光は約 70 eV から 2,000 eV (波長約 180 Å から 6 Å) で, この領域には 3d 遷移金属の 2p 内殻や 4f 希土類金属の 3d 内殻, 軽元素の内殻等, 重要な元素の荷電子帯を研究する上で欠かせないエネルギー領域である。これによって遷移金属化合物の dd 遷移や電荷移動状態, 希土類金属化合物の混成効果等に対して, 精力的に研究を進めることができる。また, 同一元素が違う化学結合状態で含まれている物質に対しては, 高分解能化によって原子サイトを分離した測定が可能になると期待している。

^{*1} 基礎科学特別研究員, ^{*2} 共同研究員

Research Subjects and Members of Soft X-Ray Spectroscopy Laboratory

1. Element-Specific Soft-X-Ray Emission Study on the Electronic Structure of Biological Samples in Solutions
2. Soft X-Ray Spectroscopic Studies for Solid Surfaces
3. Construction of a Soft X-Ray Beamline for Spectroscopic Studies
4. A Study of Photoabsorption Processes on Multiply Charged Ions
5. Research and Development for the Time-Resolved Spectroscopy
6. Ultrahigh-Resolution Photoemission Study on Strongly Correlated Systems, New Materials and Superconductors
7. Construction of High-Resolution Resonant Inverse Photoemission Measurement System
8. Soft X-Ray Emission Spectroscopy with High Energy-Resolution Spectrometer

Head

Dr. Shik SHIN

Members

Dr. Masaki OURA
Dr. Yasutaka TAKATA
Dr. Masamitsu WATANABE
Dr. Yoshihisa HARADA^{*}
Dr. Kaname KANAI^{*}
Dr. Tadashi TOGASHI^{*}

^{*} Special Postdoctoral Researcher

in collaboration with

Dr. Hitoshi YAMAOKA (Coherent Synchrotron Light Source Physics Lab.)

Visiting Members

Dr. Ashish CHAINANI (Inst. Plasma Res., India)
Prof. Eiji ISHIGURO (Fac. Ed., Ryukyuu Univ.)
Dr. Masashi ISHII (JASRI)

Dr. Atsushi ITOH (Fac. Eng., Tokai Univ.)
Prof. Kiyoshi KAWATSURA (Fac. Eng. Des., Kyoto
Inst. of Technol.)
Dr. Hiroaki KIMURA (JASRI)
Dr. Keisuke KOBAYASHI (JASRI)
Prof. Tsuneaki MIYAHARA (Grad. Sch. Sci., Tokyo
Metrop. Univ.)
Dr. Haruhiko OHASHI (JASRI)
Prof. Shigemasa SUGA (Grad. Sch. Eng. Sci., Osaka
Univ.)
Dr. Takuya SUZUKI (Fac. Environ. Eng., Kitakyushu
Univ.)
Mr. Takashi TOKUSHIMA (Grad. Sch. Sci., Hiroshima
Univ.)
Dr. Cai YONG (APCST, Taiwan)

Trainees

Mr. Takao HARUNA (ISSP)
Mr. Tomoyuki TAKEUCHI (ISSP)

誌上発表 Publications

[雑誌]

(原著論文) *印は査読制度がある論文誌

- Kanai K., Kiss T., Yokoya T., Schmerber G., Kappler J. P., Parlebas J. C., and Shin S.: "Ultra-high-resolution photoemission and resonant-inverse photoemission spectroscopy on CePd₃", *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **114/116**, 741–745 (2001).
- Kanai K. and Shin S.: "Resonant inverse photoemission study on strongly correlated systems", *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **117/118**, 383–395 (2001). *
- Ishii H., Ishiwata Y., Eguchi R., Harada Y., Watanabe M., Chainani A., and Shin S.: "Resonant soft X-ray emission spectroscopy of NiO across the Ni $L_{2,3}$ thresholds", *J. Phys. Soc. Jpn.* **70**, 1813–1816 (2001). *
- Higuchi T., Tsukamoto T., Sata N., Hiramoto K., Ishigame M., and Shin S.: "Protonic conduction in the single crystals of SrZr_{0.95}M_{0.05}O₃(M=Y, Sc, Yb, Er)", *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**, 4162–4163 (2001). *
- Hara T., Tanaka T., Seike T., Bizen T., Maréchal X., Kouda T., Inoue K., Oka T., Suzuki T., Nagi N., and Kitamura H.: "In-vacuum X-ray helical undulator for high flux beamline at SPring-8", *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* **467/468**, 165–168 (2001). *
- Takahashi S., Aoyagi H., Mochizuki T., Oura M., Sakurai Y., Watanabe A., and Kitamura H.: "Design of the front end for the very long in-vacuum X-ray undulator at SPring-8", *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* **467/468**, 758–761 (2001). *
- Kanai K., Terashima T., Kotani A., Uozumi T., Schmerber G., Kappler J. P., Parlebas J. C., and Shin S.: "Resonant inverse photoemission spectroscopy at the prethreshold of the Ce- $N_{4,5}$ absorption edge in CePd₃", *Phys. Rev. B* **63**, 0-33106-1-0-33106-4 (2001). *

Tsuda S., Yokoya T., Kiss T., Takano Y., Togano K., Kito H., Ihara H., and Shin S.: "Evidence for a multiple superconducting gap in MgB₂ from high-resolution photoemission spectroscopy", *Phys. Rev. Lett.* **87**, 177006-1–177006-4 (2001). *

Yokoya T., Kiss T., Chainani A., Shin S., Nohara M., and Takagi H.: "Fermi surface sheet-dependent superconductivity in 2H-NbSe₂", *Science* **294**, 2518–2520 (2001). *

(総説)

岩本裕之, 大岩和弘, 鈴木拓, 藤澤哲郎: "活性化された筋収縮蛋白の X 線繊維回折", *SPring-8 利用者情報* **6**, 223–226 (2001).

口頭発表 Oral Presentations

(国際会議等)

Harada Y., Shin S., Okada K., Kotani A., and Takagi H.: "Zhang-Rice singlet excitation in undoped lamellar copper oxides by the soft X-ray emission spectroscopy", *Korean-Japanese Int. Workshop on Strongly Correlated Electron Systems*, (SRRC, JAEI, Harima, Sept. (2001).

(国内会議)

山岡人志, 大浦正樹, 川面澄, 木俣潤一, 早石達司, 高橋武寿, 小泉哲夫, 関岡嗣久, 寺澤倫孝, 伊藤陽, 栗屋容子, 横谷明德, 安居院あかね, 吉越章隆: "ネオンイオン及び酸素イオンの内殻光励起・電離実験", *日本物理学会第 55 回年次大会*, 新潟, 9 月 (2000).

山岡人志, 大浦正樹, 川面澄, 早石達司, 伊藤陽, 小泉哲夫, 小島隆夫, 関岡嗣久, 寺澤倫孝: "SPring-8 における原子物理実験の進展", *第 14 回放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム*, 東広島, 1 月 (2001).

原田慈久: "軟 X 線発光分光について", *ME サイエンス*, 和光, 4–5 月 (2001).

小林啓介, 大浦正樹, Chang J. H., 渡邊正満, 原田慈久, 鈴木拓, 幸埴, Yao T.: "Zn_{1-x}Cd_xSe 多重量子井戸の内殻励起時間分解フォトルミネセンス", *第 1 回連携研究「量子材料研究グループ」研究会「高輝度放射光源を用いた量子材料研究の展開とその応用」*, 播磨, 6 月 (2001).

原田慈久: "軽い 3d 遷移金属化合物の軟 X 線発光分光: 3d⁰系を中心として", *第 1 回連携研究「量子材料研究グループ」研究会「高輝度放射光源を用いた量子材料研究の展開とその応用」*, 播磨, 6 月 (2001).

原田慈久, 大浦正樹, 渡邊正満, 小林啓介, 幸埴: "ヘム蛋白質の軟 X 線発光分光", *理研構造生物ポスターセッション*, 播磨, 7 月 (2001).

原田慈久, 渡邊正満, 幸埴, 岡田耕三, 小谷章雄, 高木英典: "Sr₂CuO₂Cl₂ における O1s 共鳴励起の偏光軟 X 線共鳴ラマン散乱を用いた Zhang-Rice 重項励起の観測", *日本物理学会 2001 年秋季大会*, 播磨, 9 月 (2001).

原田慈久, 幸埴, 小林啓介, 大浦正樹, 渡邊正満: "遷移金属化合物と金属タンパク質の軟 X 線発光分光", *理研シンポジウム「MR サイエンス'01」*, 和光, 12 月 (2001).

山岡人志, 大浦正樹, 高廣克己, 竹島直樹, 川面澄, 水牧牧一郎: "光イオン化における L_x 線の非等方性の観測", *第 15 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウ*

ム, 柏, 1月 (2002).

高橋直, 北村英男, 辛埴, 大浦正樹, 佐野睦: “体積発熱型マスキの開発”, 第15回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム, 柏, 1月 (2002).

大浦正樹: “軟 X 線発光分光法への空間・時間敏感型検出器の応用”, 第15回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム, 柏, 1月 (2002).

原田慈久, 辛埴, 岡田耕三, 小谷章雄, 高木英典, “ $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ における $\text{O}1s$ 共鳴励起の偏光軟 X 線共鳴

ラマン散乱を用いた Zhang-Rice 1 重項励起の観測”, 第15回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム, 柏, 1月 (2002).

金井要, 春名貴雄, 辛埴, 加藤礼三: “TTF-TCNQ の角度分解光電子分光法による電子構造の直接観測”, 日本物理学会第57回年次大会, 滋賀県草津, 3月 (2002).

春名貴雄, 金井要, 横谷尚睦, 高田恭孝, 鎌倉望, 山本浩史, 辛埴, 加藤礼三: “低次元有機導体の光電子分光”, 日本物理学会第57回年次大会, 滋賀県草津, 3月 (2002).