

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てみようと思っ色々んな物質を試みた。失敗の連続でその影も形も見ることが出来なかった(図 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、図 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いなかったが、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 1 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、普段我々が見過ごし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 100meV 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、10meV 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。

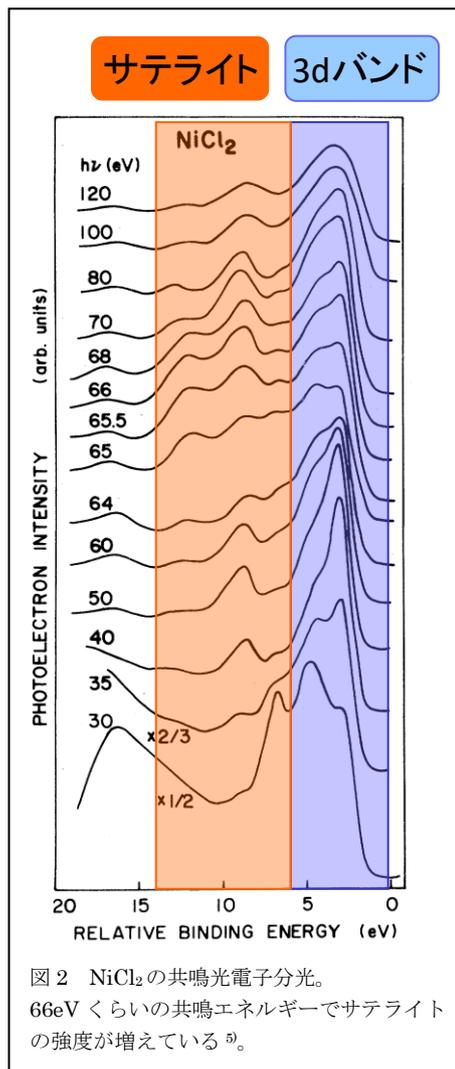


図 2 NiCl₂ の共鳴光電子分光。
66eV くらいの共鳴エネルギーでサテライトの強度が増えている⁶⁾。

それでは、分解能の限界はどこにあるだろうか？図 3 は、分解能の歴史をプロットしたものである。2000 年くらいまで、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 1meV 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 5meV 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 1meV 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。

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 N2p 状態密度と Ti3d 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。

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。図 6 のように、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、表 1 のように様々な名称を用いられてきた。表 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。

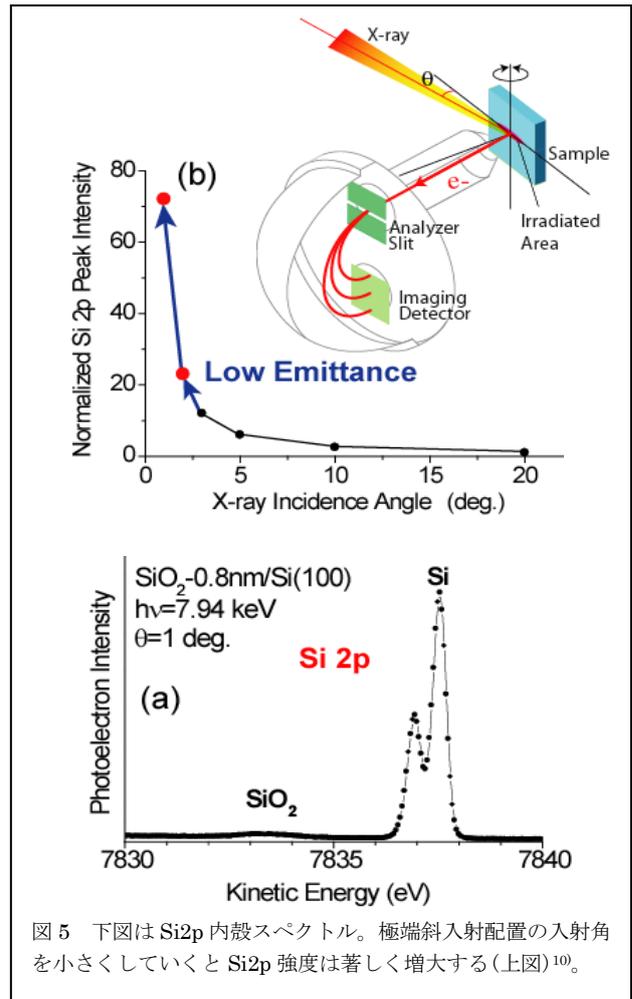


図 5 下図は Si2p 内殻スペクトル。極端斜入射配置の入射角を小さくしていくと Si2p 強度は著しく増大する(上図)¹⁰⁾。

- (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)

表 1 すべて同じ RIXS を意味する様々な用語。現在は RIXS に統一されている¹³⁾。

一方、RIXS の新しい使い方として、原田慈久氏と徳島高氏は、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。水がマイ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¹⁸⁾。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

- 12) J-E.Rubensson, N.Wassdahl, G.Gray, J.Rindstedt, R.Nholm, S.Cramm, N.Martensson, J.Nordgren, Phys. Rev. Lett. 60(1988)1759.
- 13) Kotani and S.Shin, Rev. Mod. Phys. 73 (2001) 203.
- 14) L.Ament, M.Veenendaal, T.Devereaux, J.Hill, J.Brink, Rev. Mod. Phys. 83 (2011) 705.
- 15) T.Tokushimaa, Y.Harada, Y.Horikawa, O.Takahashi, Y.Senba, H.Ohashi, L.Pettersson, A.Nilsson, S.Shin, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 177 (2010) 192
- 16) T.Tokushima, Y.Harada, O.Takahashi, Y.Senba, H.Ohashi, L.G.M.Pettersson, A.Nilsson, S.Shin, Chemical Physics Letters 402 (2008) 387.
- 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, S.Shin, Journal of Physical Society of Japan., 78 (2009) 044802
- 19) Nilsson and L.G.M. Pettersson, Nature Commun.6(2015)1.

