

応用講座3： 軟X線分光

下條 竜夫(兵庫県立大物質理学研究科)

連絡先: gejo@sci.u-hyogo.ac.jp

SPring8には現在47本のビームラインがあるが、硬X線を中心としたビームライン、軟X線のビームライン、その他のビームライン(赤外など)の3つに大別できる。本講座はそのうちの軟X線のビームラインで使われる様々な分光手法を説明しながら、その原理と応用例を紹介するものである。

軟X線を使った測定技術をすべて網羅することは夏の学校という短い時間では不可能である。そこで、ここでは軟X線を用いる意義と実際の軟X線での基本測定の2つについて主に解説する。また、将来この分野で研究したいと考える学生のために、軟X線分光で用いられる最新鋭(state-of-art)装置をトピックスとして付け加える。

ちなみに軟X線でよく行われるXAFSの測定は別の講座で行うことにして、本講座では割愛する。

1. 軟X線を用いる意義

正直に書くと軟X線での実験というのは、さらにエネルギーの高い硬X線での実験に比べ、はるかにやっかいである。かつて理想の男性として「3高」(身長、年収、学歴が高い)というのがあった。実は軟X線実験も3高である。実験装置の値段は「高く」、実験チャンバー内の真空度も「高く」、さらに求められる技術精度も「高い」。もちろん硬X線でも、技術精度が高くないのは同じであるが、実験装置に手間と費用がかかるのは、軟X線実験は高真空または超高真空中で行うからである。軟X線は空気中で吸収されるため、放射光リングとチャンバーを真空でつなぐなくてはならない。リング内は超真空になっているから、これに影響を与えないためにはチャンバーにいたるまで高真空にする必要がある。また後述するように軟X線は表面を調べる時に使われることが多いが、表面をクリーンな状態に保つためには非常に高い真空度(10^{-10} Torr以上)が要求される。

ではそんなに面倒な軟X線をなぜ利用するかというと、ひとえにこのエネルギー領域に様々なおもしろい物

理現象が存在するからに他ならない。また逆に高真空にすることにより光電子分光などの様々な観測技術が使えるというメリットもある。

軟X線領域での電子の束縛エネルギー

表1は電子の束縛エネルギー (binding energy) をeV単位でしめたものである。束縛エネルギーはイオン化するエネルギーであり、例えばこの表から、炭素の1s状態の電子は284.2 eV以上の光によって放出させられることがわかる。

	K(1s)	L-I(2s)	L-II(2p1/2)	L-III(2p3/2)
H	13.6			
He	24.6			
Li	54.7			
Be	111.5			
B	188			
C	284.2			
N	409.9			
O	543.1			
F	696.7			
Ne	870.2	48.5	21.7	21.6
S	2472	230.9	163.6	162.5
Cl	2822	270	202	200

表1: 代表的な原子のbinding energy

ちなみに、どの波長までが軟X線でどの波長からが硬X線かはあまりはっきりしていないが、2 - 4 keV程度までは軟X線と呼ぶようである。また100 eV以下の光もVUVと呼ばれ軟X線とは区別されている。

さて、電子がイオン化するぎりぎりのエネルギー値はしきい(edge)と呼ばれる。例えば1s電子がイオン化するエネルギーはK-edge (K端) などと呼ばれている。実は、このしきい領域では内殻電子と励起電子の遷移モーメントをはさんだ波動関数の重なり(双極子近似)が大きいため遷移確率が大い。そのため吸収スペクトルのバンド構造というのが、このしきい近傍に多く存在する。またこれらの増大した吸収を利用することで効率よくイオン化することができる。さらに、バンド構造について調べることで、原子間距離、内殻正孔時の電子状態、振電相互作用などを理論計算との比較により考察することも可能である。

軟X線と硬X線の違い

はじめに記したように軟X線と硬X線の違いは透過力の違いにあられる。例えば、1 keV以下の軟X線は1 cmの大気でさえほとんど通過しない。一方、10 keVの光は1 m以上も透過する。ちなみにヘリウム中は軟X線もX線も比較的よく透過するため、S Pring 8のビームラインでは空気かわりにヘリウムを満たしているところがある。

さて硬X線に対して軟X線が主に利用される最大の研究分野は表面化学である。その中でも、表面光電子スペクトルの研究が多い。これは固体中では電子の非弾性散乱平均自由行程が電子の運動エネルギー

が小さくなると短くなり、1 keV以下のエネルギーの電子は数nm程度しか進めないためである。ただし、最近では表面状態の寄与をすくなくするため軟X線のみならず硬X線で光電子スペクトルの測定も増えてきた。

ちなみに、一般に、光電子は表面敏感であるのに対して、蛍光はバルクから得られる成分が多い。

2. 実際の軟X線での測定

吸収スペクトル

さて、まず基本の物性である吸収スペクトルを見ることにより、軟X線を吸収した分子になにが起こっているかを見てみよう。

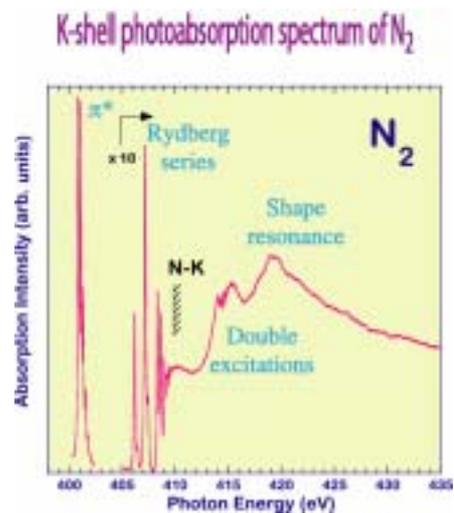
図1に示したのは窒素のK-edge付近の吸収スペクトルである。先ほども述べたように、この領域では電子の波動関数の重なりが大きいので遷移確率が大きく、吸収スペクトルのバンド構造が多く存在する。

まず図1を見ると大きなピークが401 eV付近に観測される。この *と記したピークは窒素の1s状態から分子軌道である σ^* への遷移に由来するものである。また図をみるとこのピークの右側に細かい構造が見えるが、これは窒素の振動モードに対応している。

ちなみに、この振動構造が観察されたのは10年ちょっと前のことであり、それほど昔というわけではない。C. T. Chenという人が開発したドラゴン型の分光器によって初めて観測された。それまでは電子散乱分光の分解能の方が高かったから、この時に初めて、放射光は軟X線領域の分光の主役におどり代ったと言っている。

さて、図1でさらに右を見ていくと1s状態からリュードバーク状態への遷移が観察できる。リュードバーク状態は励起した電子の軌道が分子の径よりも大きく広がった高励起状態である。またN - Kと書いてある部分がイオン化のしきい値である。このエネルギー以上の光で励起された場合、1s状態にあった電子は分子の外に直接飛び出すことができる。

単純に考えるとしきい以上のエネルギーの高いところには、束縛状態であるバンド構造は見られないはずである。しかし、この図が示すように二電子励起状態と形状共鳴に由来する2つのピークが観測できる。これ



らはそれぞれ2つの電子が同時に励起した状態およびポテンシャルのゆがみにより光電子が束縛された状態と考えることができる。

二電子励起状態は電子二つが励起された状態である。通常の可視光領域ではこの二電子励起遷移は非常に弱い。内殻励起では1sの電子が抜けるため分子内のポテンシャルが大きく変化する。その結果、このような二電子励起や多電子励起状態が強く観測される。

形状共鳴は分子場の外側に出て行こうとする電子がポテンシャルのゆがみにより一時的にトラップされることによるものである。似たような現象として、遠心力ポテンシャルによりトラップされる例が希ガスで多くみられており、100eV付近で観測されるキセノンの巨大共鳴が有名である。内殻励起での形状共鳴は分子の形状すなわち原子配置の形状に由来したポテンシャル障壁である。

光電子スペクトル

光電子スペクトルは、イオン化された原子または分子から放出される電子の運動エネルギーを測定し、そこから分子またはイオンの電子状態を明らかにする方法である。気体、固体ともに利用されている。

固体であれば、固体中の電子を直接取り出すので、電子のエネルギーだけでなく、運動量、スピン電子構造を研究することができる。半導体、有機物、金属、強相関化合物等の様々な物質について研究が行われている。一方、気体であれば得られたスペクトルは電子の軌道エネルギーを反映しており、これについて理論計算との比較が行われている。この「得られた電子の運動エネルギーが電子の軌道エネルギーと一致している」ことをクーブマンズの定理と呼ぶ。イオン化により大きく

電子相互作用が変化する場合などは使えない。図2に示したのは、軟X線励起したときの窒素の光電子スペクトルである。

図2にはのっていないが、400eV以下のエネルギー領域ではオージェ電子スペクトルが得られる。窒素は励起された後、さまざまな過程をへて、さらにいくつかの電子を放出する。通常内殻に空いたホールを1つ

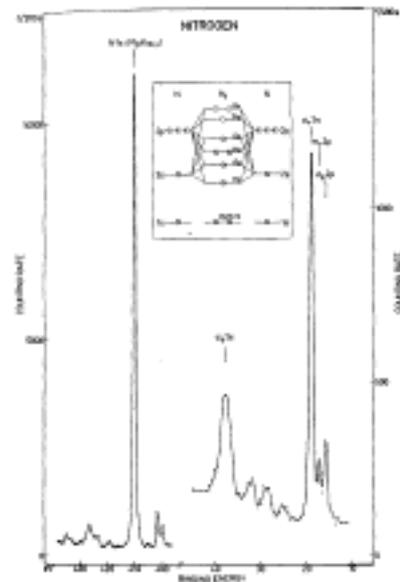


図1:窒素の光電子スペクトル (Siegbahn著「ESCA」より転載)

の電子がうめ、そのとき失った分のエネルギーにより他の電子が放出される過程をオージェ過程、放出される電子をオージェ電子とよぶ。オージェ過程は電子相関などの宝庫であり、理論と合わせた詳細な研究が行われている。ちなみに直接放出される電子を photoelectron(光電子)、空いた正孔に他の電子が入るときに出て行く電子を Auger electron(オージェ電子)と呼んで区別している。日本語で「光電子」というときは、両方の電子を意味している場合もあるのでややこしい。

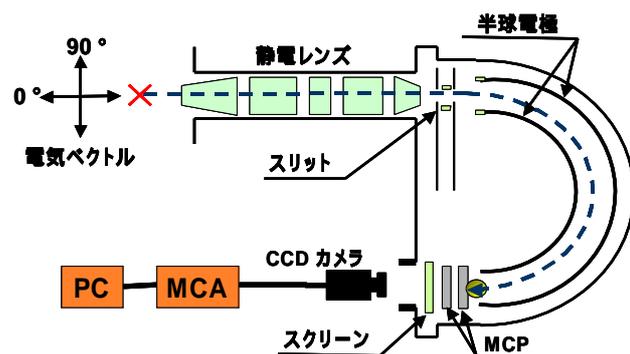
3. 様々な測定装置

高分解能光電子分光装置

SPring8 には様々な光電子分光装置があるが、ここでは代表的な高分解能半球型電子エネルギー分析器 SES 2002(通称 SCIENTA(シエンタ)、ちなみにトヨタの車の名前は SIENTA で呼び名は同じでもつづりがちがう)を紹介する。

分析器は半径の違う「おわん」の形をした半円球が 2 つ並んでいる静電半球部とその前段にあって、試料近くまで延びている静電レンズからなる。試料から飛び出した電子は、まず静電レンズに飛び込んで行く。ここで電子は減速され、高い運動エネルギーをもった電子に対して分解能が下がらないようになっている。静電半球部の方では、外円球に低い電圧、内円球に高い電圧をかけると 2 つの半円球間には静電場が生じ、飛び込んだ光電子はその電場に沿って進む。そして、ある決まった運動エネルギーをもった光電子だけが半円球間の空洞を通り抜けられ、空洞の出口にある光電子検出器によって測定されるようにする。

光電子分光器は一定の運動エネルギーを持った電子のみを通過させる。通常は電極両端の電圧差 (pass energy) を一定にして、入り口電圧 (retardation energy) を変えてスペクトルを測定する。SCIENTA の場合光電子検出器は MCP とそれに後続する CCD カメラから構成されており、到達した電子は MCP で増幅され CCD でカウントが検出される。そして、CCD カメラにつながっている PC に取り込んでいく。アナライザの最高分解能は 2 meV (pass energy 2 eV) を実現している。



しきい電子分光装置

光のエネルギーが、原子・分子のイオン化エネルギーに正確に一致すると、運動エネルギーが殆どゼロの光電子を放出する。これをしきい電子と呼び、そのような電子を積極的に捕集する分光法をしきい電子分光法と言う。しきい電子スペクトルは光電子スペクトルとほぼ同じスペクトルが得られる。光電子スペクトルではイオン化の情報が得られるのに対して、しきい電子スペクトルは先ほど述べた内殻励起状態の二電子励起状態の情報も含んでいる。

軟X線発光分光器

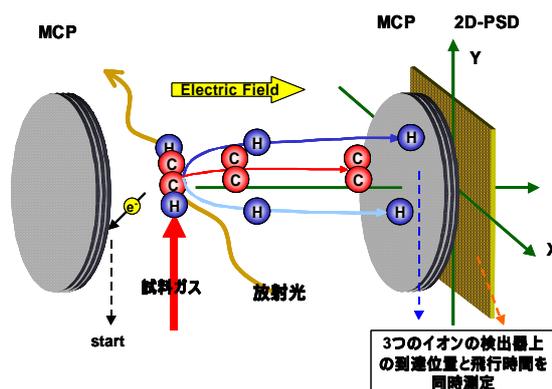
軟X線の発光は内殻の光吸収のあと価電子帯の電子が価電子帯から内殻正孔へ遷移することにより生ずる。特に固体では電子軌道エネルギーのみならず、電子密度などに関する情報も得られる。

先ほども述べたように、固体中では電子の非弾性散乱平均自由行程が電子の運動エネルギーが小さくなると短くなるため、光電子スペクトルは表面敏感な測定法である。従って光電子分光の場合、清浄表面を出す必要がある。これに対して軟 X 線発光の場合は深いところまで観測することができるため様々な物質の測定が可能である。

二次元画像観測装置

放射光の分野だけでなく、エレクトロニクスの発達により、最近は様々な分野で画像観測法が使われるようになってきた。例えば上記の光電子分光装置にも画像観測が応用されている。

S Pring 8 で使われている代表的な画像観測法のひとつにイオン電子同時画像計測法がある。これは、あるひとつの分子から生成されるイオンと電子を同時に計測することにより、その分子の向き、電子のエネルギーと放出方向、光の偏光方向の3つを正確に決める方法である。分子はランダムな方向を向いているので一般的な手法では偏光方向を決めても電子の放出方向の情報が正確に決められない。正確に決めるためにはその電



子を放出したときの分子の方向を正確に決める必要があり、それをここでは同時に生成する多数のイオンを画像にして取るにより可能にしている。

4.最後に

軟X線は三高であると最初に書いたが、逆を言えば、高い技術が要求されるためこの分野にはまだ行われていない多くの研究が残されているということでもある。実際、今でも新しい実験手法や測定方法が、雨後(うご)の竹の子のように開発されている。皆さんの中でこの分野に興味を持たれた方は、ぜひ軟X線の研究分野に進んでいただき、新しい実験手法の開発に挑戦していただきたい。