

辛放射光物性研究室

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いる。軟 X 線領域の光は電子物性を観測するのに最適な光であるため、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。光電子分光は物質中の電子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。近年は特に水や溶液、生体物質の電子状態の研究に力を入れている。本年度は、日本で最初の軟 X 線回折分光実験装置エンドステーションの整備が完了した。

(1) 軟 X 線アンジュレータビームライン BL17SU の現状 (大浦、竹内*1、仙波*2、大橋*2)

軟 X 線領域の高輝度放射光を用いた先端的な分光研究を実施するため、当研究室は 2001 年度より軟 X 線アンジュレータビームライン BL17SU を建設し、各種ビームライン要素の調整運転を行ってきた。分岐したビームラインのブランチ A に関しては昨年度の 9 月に本格稼働を開始し、本年度は、ブランチ A の 2 つの実験ステーションにおける利用研究を進める一方でブランチ B のビームライン要素の調整運転を鋭意行い、年末にはブランチ B においても 2 つの実験ステーションにて利用研究を開始するに至っている。各ブランチとも高精度な温度調節機構を備えたビームライン光学系の恩恵を受け、高輝度軟 X 線ビームを長時間に亘って安定に実験装置に供給する事が出来ている。4 つの主要な実験ステーションと装置持込エリアにおける共同利用ユーザーとの間で効果的なビームタイム配分を行い、各ステーションにおいて成果が挙がりつつある。

(2) 高性能軟 X 線発光分光器の開発 (徳島、原田)

軟 X 線発光分光法はその観測対象が光であるため、固体、気体、表面吸着系、溶液など様々な系に適用することが可能な優れた手法である。しかしながら、現状の軟 X 線発光分光器のエネルギー分解能は光電子分光装置の達成している分解能に比べると低く、これが軟 X 線発光分光法の発展を妨げているのは明らかな事実である。我々はこの状況を打開するために、分光器の光学設計、高感度 CCD 検出器の導入、分光器の集光特性を生かした位置分解能向上法など、様々な技術的側面から性能の向上を図っている。本年度は、前年度に開発を行っていた分光器 (HEPA2) の設計を元にさらに高性能化することを目的に開発を行った。光学設計は Slit-less flat field 分光器

であるが HEPA2 よりも高分解能を目指した設計とした。これまでの分光器では多くの時間を要していた分光器の調整を短時間で簡便に行うために、ベースプレートに精密機械加工を行い、そこに分光器の光学素子を入れたチェンバーを精度良く固定することが出来る設計を採用した。ベースプレートには熱膨張係数が小さいダクタイル鋳鉄を用い、エネルギー軸の安定性の向上を図った。また、真空ポンプに起因する振動が光学素子や検出器に伝わって分解能の低下やエネルギー軸の変動を生じるのを防ぐため、防振ゲルをつかった制振構造を採用している。SPring-8 のリング、ビームラインの安定性を背景に、分光器の調整は大幅に短縮され、調整の頻度も大幅に減少した。この新しい分光器 (HEPA2.5) は、SPring-8 BL17SU に設置され、溶液、液体の実験研究に利用されている。

(3) 表面・界面の軟 X 線分光研究 (高田、徳島、横山*1) (*1 東大院・新領域)

当研究室では超高真空仕様の実験装置を SPring-8 に導入し、固体表面吸着系や希薄磁性半導体に代表されるような新規機能性材料の電子構造や化学結合に関する研究を行ってきた。この装置では、放射光を利用した軟 X 線分光 (吸収・発光・光電子) 法によって物質の占有・非占有電子構造の詳細な研究を行うことができる。本年度は、光触媒作用をはじめとして様々な機能を有する TiO_2 単結晶について、酸素欠損による電子状態の変化を調べた。高分解能共鳴光電子分光測定を行うことにより、これまで知られていた価電子帯直上の占有電子状態に加えて、伝導帯直下の非占有電子状態が酸素欠損によって生じることが初めて明らかになり、後者が Ti 3d 軌道に起因すること、さらに Ti_2O_3 に非常に近い一次元の電子構造を有することがわかった。

(4) 金属たんぱく質溶液の軟 X 線発光分光による元素選択的電子状態観測 (原田¹, 宮嶋¹, 徳島)^(¹量子電子材料研究チーム)

昨年度初めてミオグロビン(Mb)溶液の Fe2p 内殻吸収・発光測定に成功し、今年度はこの系の発展として基質の種類に応じた2つのスピン状態、価数状態に対応する計4つの試料(MbCO, deoxyMb, MbCN, metMb)について測定を行った。送液ラインに窒素ガスを注入することにより、送液に伴う還元型試料(MbCO, deoxyMb)の変性率を昨年度の30%から10%に軽減させることに成功した。得られた結果から、基質の種類による鉄原子の電子状態変化は極めて小さく、これは鉄と配位子の間の混成が大きいために起こるFeの3d電子の非局在化が原因であることを突き止めた。またこの結果として、基質の吸脱着に伴うミオグロビンの価数やスピンの変化が極めて小さいエネルギーの注入によって可能となることが説明される。これは希薄磁性半導体のように軽元素の海に遷移金属元素が埋め込まれている場合に特徴的に現れる物理現象と同じであり、金属タンパク質内部の遷移金属の電子状態が固体物性の概念で理解できることを実験で示した初めての例と言える。

(5) フェムト秒レーザーによる時間分解分光 (富樫¹, 山本³)^(¹量子電子材料研究チーム,³JRA)

近年、高出力レーザーはその目覚ましい発展により、分光実験にも広く取り入れられるようになり様々な成果を上げていく。本研究では、レーザーを用いたポンプ-プローブ法により時間分解分光を行う。

I. レーザー、高調波による時間分解光電子分光

近年、光を照射することにより相転移を起こす光誘起相転移は、物性的な研究のみならず、光デバイスとしても注目を浴びている。現在、VO₂, Pr_{1-x}(Ca_{1-y}Sr_y)_xMnO₃などの3d遷移金属酸化物やブルシアンブルー型錯体、スピנקロスオーバー錯体、量子常誘電体など光誘起相転移が報告されており、この相転移現象に関与する電子状態のダイナミクス研究は、新しい物質の開発にも役立ち、非常に興味深い。光電子分光は電子状態を直接的に観測できる方法であり、半導体や金属など様々な物質において研究がなされ、特に超伝導における電子状態の解明には強力な手法となっている。我々は、フェムト秒レーザーとその高調波を用いたポンプ-プローブ分光による光電子分光装置を開発し、電子状態ダイナミクスの観測を行っている。ポンプ光及びプローブ光には、Ti:sapphireレーザー(波長:840nm、パルス幅:100fs @1kHz)基本波と非線形結晶で得られる4倍波(波長:210nm、5.9eV)をそれぞれ用いる。また、Ti:sapphireレーザーの2倍波をXeガスセルに集光して得られる3次高調波(波長:140nm、8.8eV)をプローブ光とするシステムも開発中である。現在、Graphiteにおいて光電子スペクトルの時間変化が観測されており、今後、VO₂, Pr_{1-x}(Ca_{1-y}Sr_y)_xMnO₃などの3d遷移金属酸化物や電価移動型1次元有機錯体、

Bi-Cu酸化物超伝導体といった電子相関の強い物質において測定を行い、光励起による電子状態変化が相転移に与える影響などについて研究を行う予定である。

II. レーザー、放射光同時照射による時間分解分光

現在、放射光は、真空紫外 X 線領域の光源として、また、レーザーは赤外から紫外領域の光源として、分光を用いた物性研究に応用されているが、近年、両者を組み合わせることによって新しい分光法が可能になり興味深い研究報告が報告されるようになった。本研究では、BL17SU にフェムト秒レーザーを導入し、レーザーと放射光の同期をとり、レーザーをポンプ光、放射光をプローブ光とすることで、時間分解測定を行う。レーザー及び放射光のパルス幅はそれぞれ100fs、40ps であるため、時間分解能は放射光のパルス幅で決まる。レーザーの光エネルギーは1.5eV であるが、基本波のみならず2倍波(3eV)、3倍波(4.5eV)を非線形結晶で発生することにより、更に高い準位への励起が可能である。更に、OPA (Optical Parametric Amplifier) を加えることで、連続波長可変光が発生できるので、様々な励起状態への励起が可能となる。このレーザー光をBL17SUの各実験ステーションに導くことで、軟X線分光特有の光電子分光や軟X線吸収、発光分光、軟X線回折などの手法を用いて、光励起過程における電子状態のダイナミクスを解明する。光誘起相転移のみならず、固体表面における吸着分子の吸着及び脱離現象や、光触媒の化学反応などのダイナミクスこれらの相転移に関わる電子状態ダイナミクスも非常に興味深い。この分光装置を用いて様々な系のダイナミクスの研究を行う予定である。

(6) LaNiO₃ 薄膜の軟 X 線角度分解光電子分光 (江口, Chainani, 田口, 松波, 石田)

ペロフスカイト型RNiO₃(R:希土類元素)は、金属-絶縁体転移や電荷秩序の形成など興味深い物性を示すことで知られている。LaNiO₃は金属-絶縁体転移を示さず最低温まで常磁性金属状態を保ち、RNiO₃群の中では最も基本的な物質と位置づけられている。しかしながら、これまでに良質な単結晶試料は得られておらず、光電子分光による電子状態の研究は進んでいなかった。当研究グループでは、光電子分光装置に併設されたレーザー-MBE装置を用いたパルスレーザー堆積法によるLaNiO₃単結晶薄膜の作製に成功し、軟X線角度分解光電子分光測定を行った。その結果、多結晶のXPSやUPSでは観測されていなかった大きな状態密度がフェルミ準位上で観測された。これはNi 3dのe_g電子状態に由来し、LaNiO₃の高い伝導性を反映している。また電子面とホール面の2種類のフェルミ面を観測することに成功した。電子面を形成するエネルギーバンドでは、フェルミ準位近傍において有効質量の繰り込みを示唆するバンドの折れ曲がり観測されており、この系が強相関金属であることを示している。

(7) 溶液、液体の軟 X 線発光分光による選択的電子

状態観測 (徳島, 原田)

固体の物性の研究において電子状態の観測が大きな役割を果たしている事からもわかるように、液体や溶液の分子の電子状態もまた、液体の性質や化学反応を考える上で重要な情報である。しかしながら、液体や溶液の電子状態を直接観測する手段は限られており、これまであまり研究が行われていなかった。我々は、そのような溶液、液体の軟X線発光を高分解能で測定することができる装置を開発し、溶液、液体の電子状態の研究を行っている。

溶液は2種類以上の分子が混在する多成分系であるが、元素や分子による軟X線吸収の構造の違いを利用すると、軟X線発光分光法を用いて溶液の中の分子の電子状態の選択的な観測が可能になる。たとえば、カルボキシル基(-COOH)は $0\ 1s\ C=O^*$ に相当する吸収ピークを水の軟X線吸収の構造とは違うエネルギーに持つ。アミノ酸の一種であるグリシンの水溶液における軟X線発光測定では、この吸収構造を利用してカルボキシル基の周りの電子状態を観測することに成功した。

昨年度、観測に成功した水(純水)の軟X線発光測定において、従来の低エネルギー分解能のデータでは見えていなかった孤立電子対の分子軌道 $1b_1$ のピークの分裂が観測された。今年度、重水素置換効果や温度依存性及び励起エネルギー依存性の測定を行い、そのピークの分裂に関する研究を行った結果、軟X線発光で観測される短いタイムスケール(数 fsec)においては、水の中には氷のような構造をもった状態と、水素結合が切れて構造が崩れた状態の主に2種類が存在すると考えられることが分かってきた。

このように、我々の開発した装置によって、液体や溶液の電子状態を比較的容易に観測することができるようになったが、液体や溶液の電子状態は観測例が少なく、標準的な液体においても観測例がないものがある。今後、さまざまな液体、溶液の測定を行い、溶液、液体の構造、性質に関する研究を進めていく予定である。

(8) 高輝度軟X線による一光子 - 多電子過程の研究 (大浦)

内殻励起に伴う多電子過程としてシェイク過程が良く知られている。本研究では、内殻多重励起状態が中間励起状態として関与する一連の共鳴励起・脱励起過程を調べる事で、多重励起・脱励起過程のダイナミクスや脱励起後の終状態に関する分光学的な情報を得るような実験を行っている。実験手法は軟X線発光分光法や光電子あるいはオージェ電子分光法であり、多重励起状態の痕跡であるサテライト線の観測を以って実施して。本年度は希ガスであるNeを標的とした一光子 - 多電子過程の研究を主に行った。

(9) 軟X線回折装置の建設 竹内¹ 坪田² Chainani, 高田)^(¹量子電子材料研究チーム, ²原研)

軟X線領域における共鳴X線回折は、直接3d電子

や4f電子などの直接、その物質の物性を担う電子状態の秩序を直接観察するのに適している。特に強相関系物質では電荷、スピン、軌道といった電子の持つ自由度が複雑に絡み合い特異な物性を発現していると考えられており、そのような電子状態の秩序を調べるのに有効である。

本年度は超高真空下においてX線回折測定が可能である装置の開発を行った。開発した装置を用いて水晶(100)反射を測定し、性能評価を行った。その結果0.03度以下の角度分解能で測定が可能であることが確かめられた。また、禁制反射である水晶(001)をSi 1s吸収端で行うことにより、反射が観測されることを見出した。

(10) 強相関物質に対する硬X線内殻光電子分光の理論解析 (田口)

典型的なモット絶縁体と考えられてきたNiOの電子状態研究、とりわけバンドギャップの起源についての研究は、3d遷移金属化合物全体におけるモット絶縁体の概念を見直し、新しい描像(Zaanen-Sawatzky-Allen理論)が生まれる直接のきっかけをあたえるなど、現在の標準的理論の形成に大きな影響を与えた。そのバンドギャップの起源は、これまで酸素2p-Ni 3d電荷移動型ギャップであるとされてきた。NiOに対し、バルク敏感硬X線内殻光電子分光法による真のバルク状態の遮蔽効果の測定、軟X線共鳴・非共鳴価電子帯光電子分光法によるバンドギャップ近傍の電子状態の測定を行い、これらの光電子スペクトルの形状の理論解析を行なった。その結果、NiOのバンドギャップが従来の解釈とは異なりZhang-Rice二重項束縛状態から構成されていることを見出した。また、硬X線内殻光電子分光スペクトルにみられる低結合エネルギー側のピークがこの束縛状態からの遮蔽効果に起因することも解明した。NiOのバンドギャップの機構を明らかにすることは、複雑で特異な物性・機能を示す3d遷移金属化合物全体の電子状態の解明への手がかりとなることが期待される。

(1) Present status of soft x-ray undulator beamline BL17SU

In order to advance the soft x-ray spectroscopic studies for materials science, we have constructed the soft x-ray undulator beamline BL17SU at SPring-8. Since the first ignition of the undulator radiation, we have been carrying out the commissioning of the beamline. The branch-A of the beamline has been opened for user experiment since last fiscal year. In this fiscal year, after the commissioning of the branch-B, we could start user experiments at two end-stations installed at the branch-B. In both branches, with the aid of the high performance temperature control system for the optics, we can provide a high-resolution and highly stabilized soft x-ray beam into each end-station. The beamtime is effectively allocated between four typical end-stations and general user visiting the carry-in area, they are realizing great results at each end-station by using such high-quality soft

x-ray beam.

(2) Development of high performance soft x-ray emission spectrometer

Soft X-ray emission spectroscopy (SXES) is a technique applicable to various systems like solid, gas, surface adsorbate, liquid, and solution. However, the energy resolution of a soft X-ray emission spectrometer is insufficient to the study of the electronic structure of these systems. Thus, we have developed new emission spectrometers that have much higher energy resolution and detection efficiency than conventional spectrometers by improving optics and detection technology.

In this year, we newly developed a high performance slit-less flat field spectrometer based on succeeded design of previous spectrometer (HEPA2). To reduce the adjustment time for optics of spectrometer, all optical components were designed to mount on base plate connected through positioning pin. High precision machined base plate using low-expansion material, ductile cast iron, was introduced to improve stability of energy axis. Vibration isolators for vacuum pump was also introduced to reduce fluctuations of energy axis. Based on stability of storage-ring and beamline of SPring-8, adjustment time of new spectrometer was dramatically reduced. The new spectrometer (HEPA2.5) is installed in BL17SU as a spectrometer for experiments of liquids and solutions.

(3) Soft x-ray spectroscopy of surface and interface

We have studied electronic structure of surface/interface and new functional materials using an UHV apparatus in SPring-8. The apparatus enables us to investigate both occupied and unoccupied electronic structures by use of soft x-ray spectroscopy such as absorption, photoemission, and soft x-ray emission. This year, we have studied electronic structure of oxygen vacancy state in $\text{TiO}_2(110)$. TiO_2 has various function such as photocatalysis, and the vacancy plays a key role. High-resolution resonant-photoemission spectra reveals for the first time that the vacancy induces an unoccupied state below the bottom of conduction band in addition to a well-known occupied state just above the top of valence band. Both the state has Ti 3d character of Ti_2O_3 , and the occupied state clearly shows one-dimensional band dispersion.

(4) Element-specific soft-x-ray emission study on the electronic structure of aqueous metalloproteins

Based on the Fe 2p resonant soft X-ray emission results on aqueous myoglobins last year, we have improved the experimental setup and obtained Fe 2p resonant soft X-ray emission (Fe dd excitation) spectra of four specimens (MbCO, deoxyMb, MbCN, metMb) having different spin and charge states which depend on substrates attached to the iron site. By applying nitrogen gas into the liquid flow-through cell, we have succeeded to control the rate of denatured species from 30 % to 10 % for reduced myoglobins (MbCO, deoxyMb). The observed

spectra show quite little difference in the electronic structure at Fe site among substrate binding myoglobins, which can be understood by a delocalized character of the heme Fe 3d states through strong hybridization with ligand states. This explains why various spin and charge states can exist within small energy from the ground state in myoglobins. This is analogous to the physics discussed in transition metal impurities embedded in the light element matrix, e.g. dilute magnetic semiconductors. This should be the first experimental result that shows a possibility to understand the electronic structure of metalloproteins by a notation used in solid-state physics.

(5) Time Resolved Spectroscopy with Femtosecond Lasers

Recently, Lasers has been applied as new spectroscopic methods with a progress of high power laser systems. In this study we are planning time-resolved spectroscopic systems by a pump-probe method.

I. Time-resolved photoemission spectroscopy with the femtosecond laser and high order harmonics

Study of electron state dynamics related to photo-induced phase transition has been attracted as not only interest in solid state physics but also development of novel photonic devices for a few decades. Photoemission spectroscopy, which enables to observe electron state directly, has been powerful tool to elucidate mechanism of superconductors and semiconductors. We have developed time-resolved photoemission spectroscopy (TRPES) system with pump-probe technique for measurement of electron state dynamics. Fundamental pulses of Ti:sapphire laser (wavelength: 840 nm, pulse duration: 100 fs, repetition rate: 1 kHz) and fourth harmonics pulses (wavelength: 210 nm, 5.9 eV) generated by nonlinear crystals has been employed as pump and probe respectively. We are also developing another TRPES system with 8.8-eV (wavelength: 140 nm) probe, which is generated by focusing a second harmonics of Ti:sapphire laser onto a Xe gas cell as third harmonic generation. We have observed temporal change of photoemission spectra in graphite. We are planning to measure strong correlated materials, such as a 3d transition metal oxides (VO_2 , $\text{Pr}_{1-x}(\text{Ca}_{1-y}\text{Sr}_y)_x\text{MnO}_3$), 1-dimensional organic complex and Bi-Cu Oxide superconductor, and will study the influence of electron state under photo-excitation to phase transition.

II. Time-resolved spectroscopy with irradiation of laser and SR pulses

We are developing synchronization system between an intense femtosecond laser and soft X-ray pulse at BL17SU in Spring 8. This system is useful as the time-resolved spectroscopy with laser pump and soft-X-ray probe. In pump-probe measurement, time resolution depends on pulse duration of photon beams. Therefore a time resolution of 40 ps is obtained for 100-fs and 40-ps pulse durations of the laser and soft-X-ray respectively. We have also generated not only the fundamental beam of the laser, but also the second and third harmonics with nonlinear crystals. In the future we will employ the optical parametric amplification (OPA) system as a turnable laser source. Irradiation of these photon beams enables to excite the sample to variable site.

These laser beams delivered to the experimental station of BL17SU are used for study of unoccupied states with photoemission, Soft X-ray Absorption and emission spectroscopic methods. Especially with the time-resolved photoemission spectroscopy, not only dynamics of adsorption molecules on solid surface and chemical reaction with photo-catalysis, but also the photo-induced phase transition phenomenon, which has attracted a great deal of attention recently, is very interesting. We are going to study the dynamics of various materials with this system.

(6) Soft x-ray angle-resolved photoemission study in LaNiO₃ thin film

Among the perovskite oxides, the series $R\text{NiO}_3$ (R : rare earth) are well known to show interesting behaviors such as MITs, spin and orbital ordering. LaNiO_3 with a trivalent Ni^{3+} ($t_{2g}^6 e_g^1$) is the reference material of the series and exhibits enhanced Pauli paramagnetic metal behavior down to low temperature. Since growing bulk single crystal of LaNiO_3 is very difficult, the study of the electronic structure by photoemission spectroscopy (PES) of a single crystal has not been possible to date. However single crystalline epitaxial thin films have been successfully synthesized for device applications. We performed *in-situ* angle-resolved PES spectra of LaNiO_3 thin films fabricated using a pulse laser deposition technique. The sharp density of states at Fermi level was observed, which corresponded to the $\text{Ni } 3d e_g$ state and was not resolved clearly in previous PES spectra of polycrystalline LaNiO_3 . The out-of-plane and in-plane cuts of the three dimensional electron- and hole-Fermi surfaces are observed by energy- and angle- dependent photoemission measurements. The energy bands forming the electron FSs show a ‘correlation kink’ at an energy scale of ~ 0.3 eV. The results indicate a mass renormalization of the electron bands near Fermi level in strongly correlated LaNiO_3 .

(7) Selective electronic state observations of liquid and aqueous solutions using soft x-ray emission

As electronic state observation is a powerful research tool in solid state physics, observations of electronic state for liquids and solutions, which contains information of liquids property or chemical reaction, is important for physics, chemistry and biology. While many spectroscopies were utilized in physics and chemistry, direct observation method for valence electronic states of liquids is limited due to experimental difficulties. We have developed a measurement system for soft x-ray emission spectroscopy (SXES) to study the electronic structure of liquids and solutions. SXES is possible to use as tools to observe molecule selectively in a solution sample which is a multi-component system with more than two molecular species using difference of x-ray absorption structure depend on molecular species. For example, carboxyl group (-COOH) has O1s absorption structure corresponding to $\text{C}=\text{O} \rightarrow \pi^*$ resonant transition at different energy from O1s absorption of water. Using this resonance, we successfully demonstrate selective observations of

Glycine (amino acid) in aqueous solution. Last year, we found a splitting of the lone-pair derived 1b1 peak in high energy resolution O1s emission spectra of liquid pure water, which was not observed in previous low energy resolution experiments. In this fiscal year, we study a splitting in detail by measuring deuterium substitution effect, temperature and excitation energy dependence. We found that two components, ice-like species and distorted species with broken hydrogen bonds, are exist in liquid water in the short time scale (few femto seconds) which is detected by soft x-ray emission.

As stated here, SXES becomes tool for the study of liquid and solution owing to the measurement system we developed. However there are a few reports on the electronic structure of liquid and solution using soft x-ray emission, thus we will carry this investigation forward onto other liquids to study property or chemical reaction of liquid.

(8) Study of single-photon multi-electron processes by using soft x-ray undulator radiation

It is well known that the shake processes associate with the multi-electron processes accompanying inner-shell excitation. By investigating the resonant excitation / relaxation processes related to the inner-shell multiply excited states, we will study the dynamics of the corresponding processes and extract the spectroscopic information for the final states. We adopt the soft x-ray emission spectroscopy as well as the photoelectron or Auger electron spectroscopy for such studies, and we observe the weak satellite structure originating from the multiply excited states. In this fiscal year, we mainly studied the single-photon multi-electron processes for Ne atom.

(9) Development of a soft x-ray diffractometer

Since the 2p-3d and 3d-4f resonance energies fall in the soft x-ray energy range (400-2000 eV), resonant soft x-ray diffraction perfectly matches the study of ordered phases at the 3d and 4f electron systems. It provides a direct prove of the electrons participating in their exotic electronic properties. Recent studies on strongly correlated electron systems have shown the importance of soft x-ray resonant scattering in probing such charge, spin and/or orbital order. Soft x-ray diffraction is one of the unique tools for a research of such systems.

In this year, we have developed a UHV (Ultra-High Vacuum) diffractometer for carrying out soft x-ray diffraction experiments. In order to determine the angular resolution, we have carried out experiments on quartz (100). The obtained results indicate an angular resolution of better than 0.03 degrees. We also performed diffraction experiments across the Si 1s absorption edge as a test case. Surprisingly, we have found that the space group forbidden reflection (001) becomes allowed on tuning the incident photon energy to the Si 1s absorption edge.

(10) Theory of the hard x-ray core-level photoemission spectroscopy for strongly correlated electron system

We have re-examined the valence-band (VB) and

core-level electronic structure of NiO by means of hard and soft x-ray photoemission spectroscopy (PES).

The spectral weight of the lowest energy state was found to be enhanced in the bulk sensitive Ni 2p core-level PES. A configuration-interaction model including the bound state screening has shown significant agreement with the core-level spectra, and the off and on-resonance VB spectra. These results identify the lowest energy state in core-level and VB-PES as the Zhang-Rice doublet bound state, consistent with the spin-fermion model and recent ab initio calculations within dynamical mean-field theory (LDA+DMFT). The results indicate that Zhang-Rice states in the first ionization state (the lowest hole-addition state) are responsible for the transport properties in NiO and doped NiO.

*2 Junior Research Associate

Trainees

Mr. Tatsuya AKIMOTO (ISSP)
Mr. Teruhisa BABA (ISSP)
Ms. Yuka HORIKAWA (Grad. Sci., Hiroshima Univ.)
Mr. Shinya IZUMI (ISSP)
Mr. Noriyuki KAWAMURA (Grad. Eng. Osaka Pref. Univ.)
Ms. Miki KUNIWAKE (Grad. Mat. Sci., Univ. Hyogo)
Mr. Takahiro SHIMOJIMA (ISSP)
Mr. Atsushi SHIMOYAMADA (ISSP)
Mr. Masaru TAKIZAWA (ISSP)
Mr. Hiroki WADACHI (ISSP)
Mr. Akinori YOKOYAMA (ISSP)

Staff

Head

Dr. Shik SHIN

Members

Dr. Ashish CHAINANI
Dr. Masaki OURA
Dr. Yasutaka TAKATA
Dr. Hitoshi YAMAOKA
Dr. Masaharu MATSUNAMI*¹

*¹ Special Postdoctoral Researcher

Visiting Members

Prof. Akio KOTANI (ISSP)
Prof. Eiji ISHIGURO (Fac. Ed., Ryukyuu Univ.)
Prof. Atsushi ITOH (Fac. Eng., Tokai Univ.)
Prof. Tsuneaki MIYAHARA (Grad. Sch. Sci., Tokyo Metrop. Univ.)
Prof. Yasuji MURAMATSU (Fac Eng. Univ. Hyogo)
Prof. Arun NARSALE (Dep. Phys., Univ. Mumbai, India)
Prof. Takeyo TSUKAMOTO (Fac. Sci., Tokyo Univ. Sci.)
Prof. Tetsuya YAMAMOTO (Fac. Eng., Kochi Univ. Technol.)
Dr. Masashi ARITA (Hisor, Hiroshima Univ.)
Dr. Yong CAI (APCST, Taiwan)
Dr. Tatsuo GEJO (Grad. Mat. Sci., Univ. Hyogo)
Dr. Masami FUJISAWA (ISSP)
Dr. Hirofumi ISHII (NSRRC)
Dr. Akihiro Iino (Fac. Sci., Hiroshima Univ.)
Dr. Chetan JARIWALA (Inst. Plasma Research)
Dr. Hiroaki KIMURA (JASRI)
Dr. Yoshinori KITAJIMA (KEK)
Dr. Keisuke KOBAYASHI (JASRI)
Dr. Fumio KOMORI (ISSP)
Dr. Kojiro MIMURA (Fac Eng. Osaka Pref. Univ.)
Dr. Mattia MULLAZZI (ISSP)
Dr. Masashi NAKATAKE (Hisor, Hiroshima Univ.)
Dr. Kan NAKATSUJI (ISSP)
Dr. Haruhiko OHASHI (JASRI)
Dr. Shan QIAO (Hisor, Hiroshima Univ.)
Dr. Hitoshi SATOH (Hisor, Hiroshima Univ.)
Dr. Masahiro SAWADA (Hisor, Hiroshima Univ.)
Dr. Kenya SHIMADA (Hisor, Hiroshima Univ.)
Dr. Radha SRINIVASAN (Dep. Phys., Sophia Coll. Women, India)
Dr. Takuya SUZUKI (Fac. Environ. Eng., Kitakyushu Univ.)
Dr. Osamu TAKAHASHI (Grad. Sci., Hiroshima Univ.)
Mr. Kazuya YAMAMOTO*² (Grad. Eng. Osaka Pref. Univ.)