

論文の内容の要旨

論文題目 X 線共鳴非弾性散乱による遷移金属化合物の電子状態の研究

氏名 小路 博信

1. 緒言

近年、新しい電子状態の研究手段として、X 線共鳴非弾性散乱 (RIXS) が注目を集めている。従来用いられてきた X 線光電子分光 (XPS) や X 線吸収分光 (XAS) が励起のみの一次光学過程であるのに対し、RIXS は励起と輻射遷移の二次光学過程である。そのため、一次光学過程の情報を含む上に、遷移過程の分離や電荷移動等の電子状態に関するより詳細な情報を含んでいる。しかし、強度が弱い上に励起エネルギーが可変の X 線源が必要なため、放射光が登場するまでは実験が困難であった。そこで本研究では第一に種々の 3d 遷移金属化合物で RIXS のデータを蓄積し、共鳴領域での通常の蛍光とは異なる発光過程に関して知見を得ること、第二に実験上の制約の少なさを活かして、RIXS を実際の材料評価に応用することを目的とする。

2. 実験原理・方法

実験は高エネルギー加速器研究機構の放射光施設で行い、Fig. 1 に示す二次 X 線分光器を用いる。遷移金属の K 吸収端近傍のエネルギーに単色化した X 線を試料に入射させる事で遷移金属 1s 電子を 4p 準位まで励起させ、その後外殻又は他の内殻電子が 1s 正孔に遷移する際に放出される X 線を結晶で分光し、一次元位置敏感比例計数管で検出する。測定した X 線は 3p から 1s への発光 ($K\beta_{1,3}$) と、3d から 1s 及び 4p と配位子 2p の混成による分子軌道から 1s への発光 ($K\beta$) である。RIXS は蛍光と異なり励起光のエネルギーを吸収端に共鳴する事で、励起エネルギーと発光エネルギーの二

変数のスペクトル関数となる。そのため、吸収端近傍で励起エネルギーを変化させることでスペクトルにも変化が現れる。

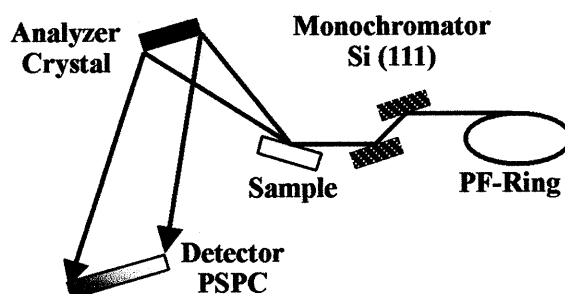


Fig. 1 実験装置のレイアウト

3. 遷移金属酸化物の $K\beta_{1,3}$

二変数関数である RIXS だが、実験の盛んになった現在においても殆どの場合が励起エネルギー固定又は発光エネルギー固定で行われており、励起エネルギーと発光エネルギーの二変数マップの測定例が非常に少ない。本研究の装置の特徴として一度に 100eV 程の範囲のエネルギーを測定できるので、種々の遷移金属化合物で二変数マップ測定を行った。

紙面の都合上例として Fig. 2 に MnO の $K\beta_{1,3}$ RIXS を示す。一番下のスペクトルは XAS であり、アルファベットはそれぞれのスペクトルを測定した際の励起エネルギーに対応する。励起エネルギーが吸収端より高い場合のスペクトルは蛍光と同じような形状で、高エネルギー側の $K\beta_{1,3}$ と低エネルギー側の $K\beta$ と呼ばれるサテライトが観測された。共に $3p \rightarrow 1s$ 発光だが $3p-3d$ 交換相互作用により分裂している。種々の Mn の化合物における比較を Fig. 3(a) に示す。3d 電子数 5 個の MnO において分裂が最大となり、価数が大きくなる程 $K\beta$ の強度と分裂幅が減少した。価数を変化させた V、Fe 化合物でも同様の結果が得られた。

再び Fig. 2 に戻る。励起エネルギーが吸収端の下の方では発光強度が XAS の強度に対応して減少していき、a~j では発光エネルギーのシフトも観測された。また、 $1s \rightarrow 3d$ 励起 (以下 E2 励起、通常の $1s \rightarrow 4p$ 励起は E1 励起) が起こるプリエッジに共鳴させた場合 (c~j) は蛍光でのエネルギー位置に E2 励起による新たなピークが立ち上がった。Mn 化合物でプリエッジ共鳴の比較を Fig. 3(b) に示す。2 価の MnO と MnF_2 は E1 励起による発光のエネルギーがシフトしており、E2 励起による発光と分離した。他の試料はピークシフトが見られず、2 成分が重なっている。Fe 化合物でも 2 価でのみ分離して測定された。Cu の $K\alpha$ でも同様の報告がされており¹、3d 遷移金属では 2 価の場合は E1、E2 励起の分離が可能という傾向が見られた。

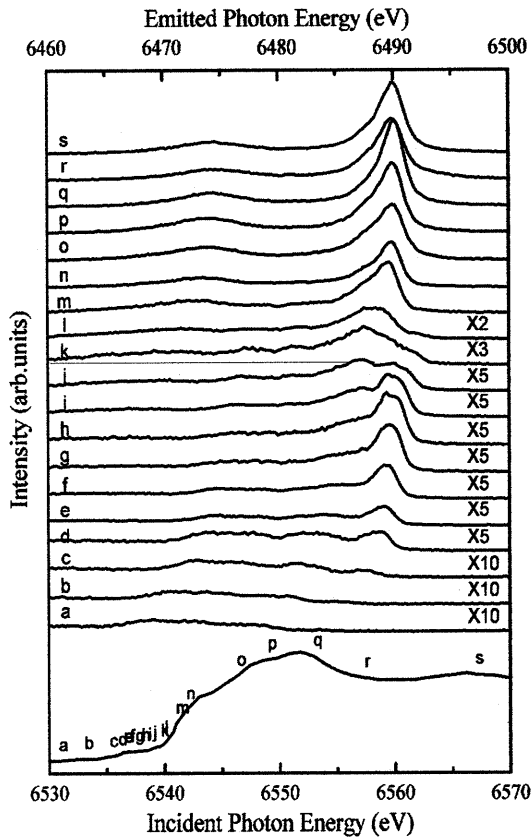


Fig. 2 MnO $K\beta_{1,3}$ RIXS (最下段は XAS)

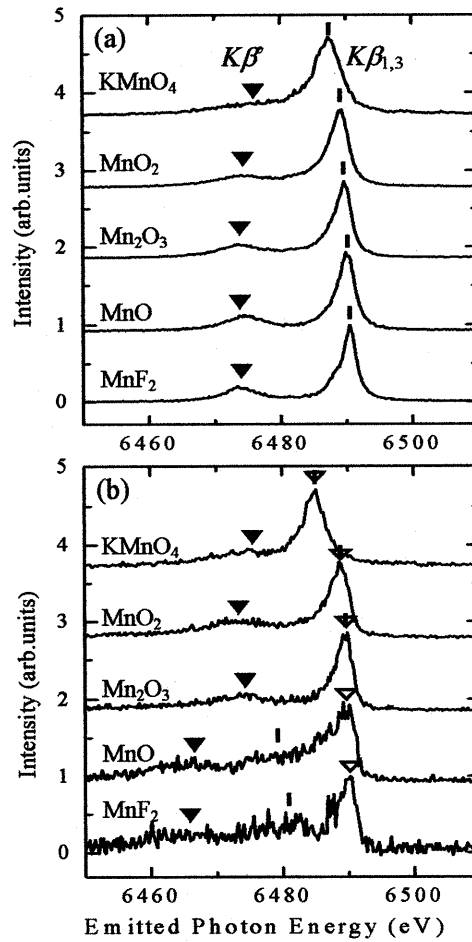


Fig. 3 各試料の $K\beta_{1,3}$ RIXS
入射光 X 線のエネルギーが
(a) 6554eV、(b) 6538eV
▼ は E2 励起による $K\beta_{1,3}$

4. E2 励起発光の角度依存

XAS のプリエッジは $3d$ 電子状態を反映するため、その構造を解析することは重要な意義がある。プリエッジ共鳴の RIXS の角度依存性を測定すれば E1 励起と E2 励起の依存性の違いから更に詳細な遷移過程による分離が可能と思われる。田口らは MnF_2 で E2 励起による $K\beta_{1,3}$ の入射角依存性を計算で予言しているが²、実際に観測した報告はまだない。そこで MnO 単結晶を用いて入射角、散乱角、方位角依存性を調べた。NaCl 構造の MnO の $Mn3d$ 軌道は結晶場により O を避ける方向に伸びた t_{2g} 軌道と O 方向に伸びた e_g 軌道とに分裂しており、5 個の $3d$ 電子はフント則によりアップスピンのみである。そのため E2 励起でもエネルギーによって t_{2g} と e_g の選択が可能であり、発光の角度依存性も異なると考えられる。

角度の定義は Ref. 2 に従い、入射角依存性の測定では散乱角 90° 、方位角 45° 、散乱角依存性では入射角 70° 、方位角 45° 、方位角依存性では入射角 45° 、散乱角 90° に固定した。

E2 励起による $K\beta_{1,3}$ の入射角依存性を Fig. 4 に示す。実験では 2 つのピークが観測された。メインピーク A は t_{2g} 励起の場合と e_g 励起の場合で強度変化、エネルギーシフト共に逆の角度依存性を示した。また、B は t_{2g} 励起では殆ど変化が無かったのに対し e_g 励起ではエネルギーシフトが見られた。併せて田口らの MnF_2 での計算結果を Fig. 4 に示す。全体の強度変化の傾向はよく一致しており、理論値を確認できた。ピーク B の強度の不一致は実験では E1 励起成分が重なっているためである。

散乱角依存性を Fig. 5 に示す。入射角依存性と異なり、ピーク A は t_{2g} 、 e_g 励起共に同じ角依存性を示した。散乱角依存性が計算されている範囲の角度は装置の構造上測定できなかったので直接の比較はできなかった。

ピーク A の強度の方位角依存性の結果を Fig. 6 に示す。 t_{2g} の場合 0° で極大値をとり、 90° 周期を示した。 t_{2g} 軌道の方向と X 線の偏光ベクトルを考えると妥当な結果といえる。 e_g 励起は大きくふらついたが、 t_{2g} 励起と 45° 位相がずれた 90° 周期の強度変化を確認できた。 e_g 軌道は t_{2g} 軌道と異なり $\langle 100 \rangle$ 方向に伸びている事を反映している。

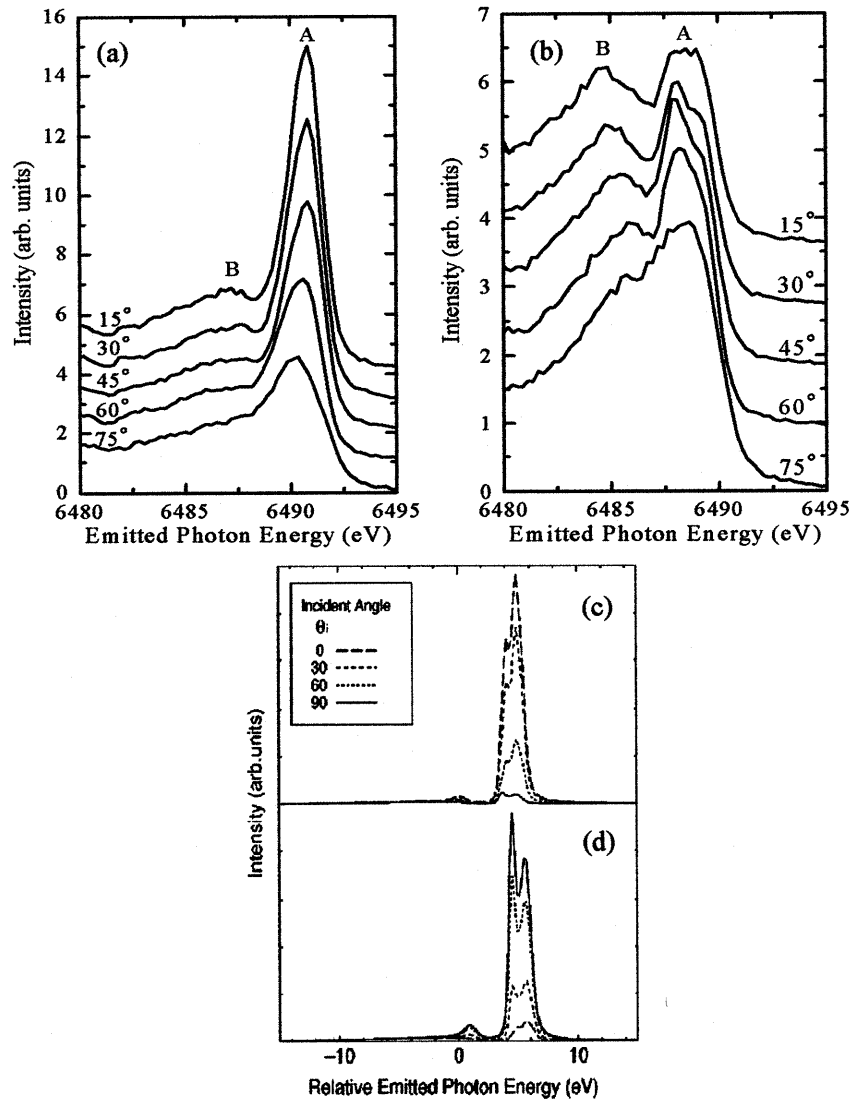


Fig. 4 MnO $K\beta_{1,3}$ RIXS の入射角依存性

(a) t_{2g} 励起実験結果 (b) e_g 励起実験結果 (c) t_{2g} 励起計算結果² (d) e_g 励起計算結果²

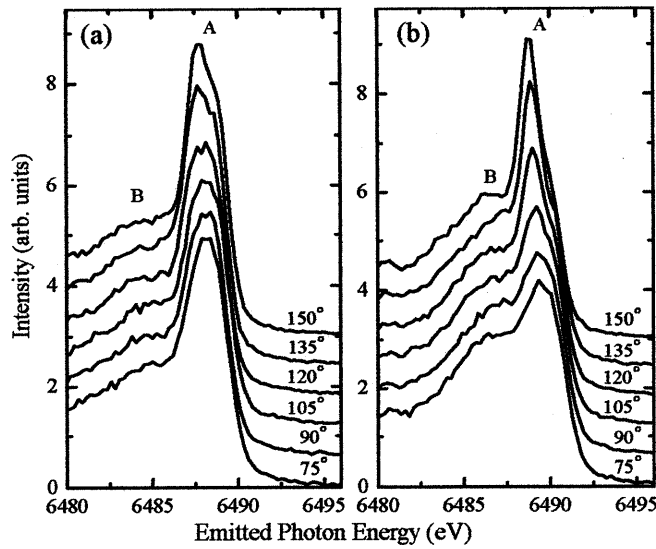


Fig. 5 MnO $K\beta_{1,3}$ RIXS の散乱角依存性
(a) t_{2g} 励起 (b) e_g 励起

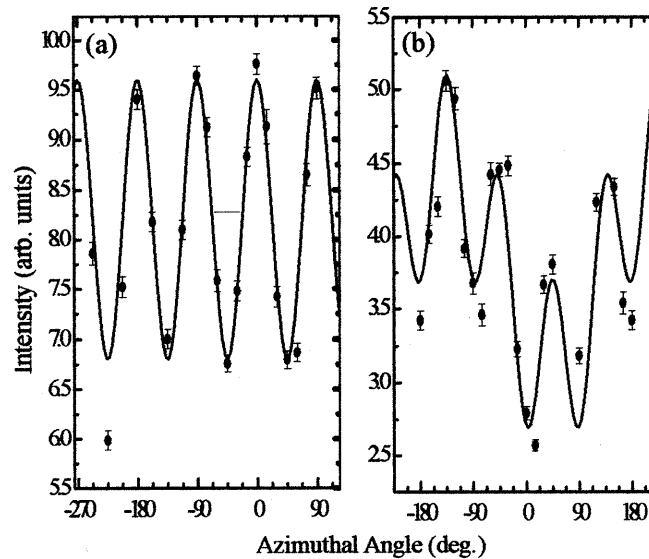


Fig. 6 MnO $K\beta_{1,3}$ RIXS の強度の方位角依存性
(a) t_{2g} 励起 (b) e_g 励起

5. V 酸化物の $K\beta_5$

$K\beta_5$ には配位子との分子軌道からの遷移が含まれるため、化学状態分析手段として期待できる。しかし $K\beta_5$ は更に強度が非常に弱いため $K\beta_{1,3}$ 以上に実験報告が少ない。そこで比較的強度の強い V 酸化物で $K\beta_{1,3}$ と併せて $K\beta_5$ の測定を行った。強度が弱いため励起エネルギーは吸収端より充分高い 5630eV に固定し、試料に VO、 V_2O_3 、 V_2O_4 、 CaV_2O_5 、 NaV_2O_5 、 V_2O_5 の粉末を用いた。

各試料の $K\beta_{1,3}$ を Fig. 7(a) に示す。Mn の結果と比べると変化が少ない。 $K\beta_{1,3}$ と $K\beta'$ の分裂も小さく 2 つのピークが重なっており、 $K\beta_{1,3}$ と $K\beta'$ の強度比も殆ど変わらない。V の 3d 電子数が Mn に比べて少ないために交換相互作用が小さいためと思われる。次に各試料の $K\beta_5$ を Fig. 7(b) に示す。 $K\beta_5$ は $3d \rightarrow 1s$ 発光と $V4p$ と $O2p$ の混成軌道から $V1s$ への発光の 2 成分からなるメインピークと、 $V4p$ と $O2s$ の混成軌道から $V1s$ への発光によるサテライト ($K\beta''$) が観測できる。こちらは価数によって大きく変化した。価数と発光エネルギーの関係を Fig. 8 に、 $K\beta_5$ と $K\beta''$ の強度比と価数の関係を Fig. 9 に示す。発光エネルギーは価数が 1 違う毎に約 1.6eV シフトする結果となり、強度比も価数によって系統的に変化した。

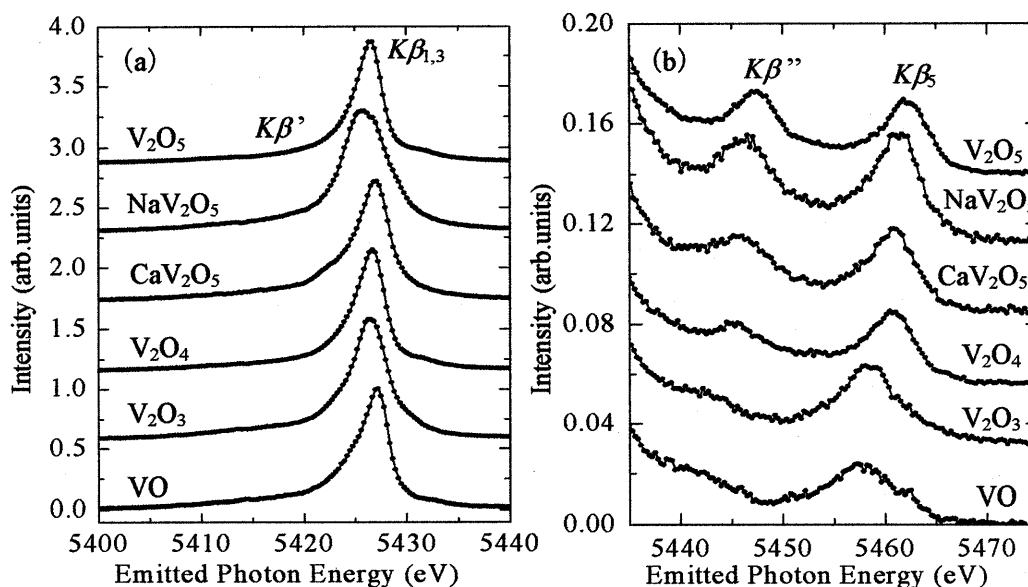


Fig. 7 入射X線エネルギー5630eVにおけるV化合物の $K\beta$ RIXS

(a) 発光エネルギーが 5400eV~5440eV

(b) 発光エネルギーが 5435eV~5475eV

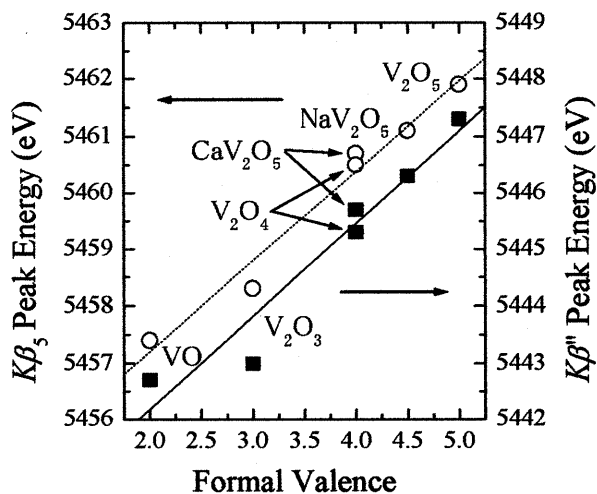


Fig. 8 V の価数と $K\beta_3$ と $K\beta''$ の発光エネルギーの関係

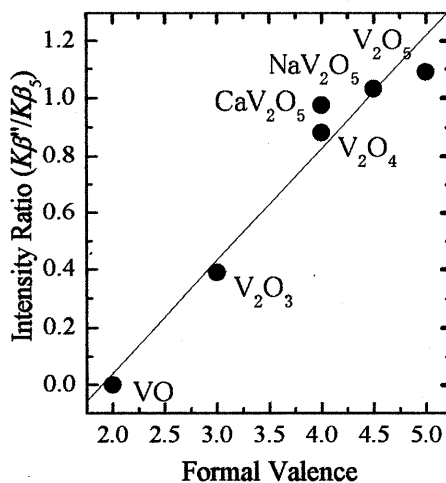


Fig. 9 V の価数と $K\beta_3$ と $K\beta''$ の強度比の関係

6. V 酸化物触媒の RIXS

以上のように RIXS は電子状態の詳細な情報を担っているが、歴史が新しいために実際の材料評価への応用例は殆どない。そこで RIXS の応用の確立を目的とし、 V_2O_5/SiO_2 触媒でメタノールからホルムアルデヒドへの選択酸化反応を行わせ反応前後のスペクトルを測定した。触媒焼成直後、メタノール吸着後、230°Cで反応 10 分後、20 分後、50 分後でそれぞれ RIXS の測定を行った。

Figure 10(a)に入射光のエネルギーが 5630eV、Fig. 10(b)に 5470eV の場合の $K\beta_{1,3}$ を示す。吸収端より充分高いエネルギーの 5630eV で励起した蛍光の場合は殆ど違いが現れなかったがプリエッジに共鳴させた 5470eV ではスペクトルに変化が現れた。発光強度はメタノールを導入した段階で大きく減少している。これはメタノールの吸着によって $V=O$ から $O-V-C$ へと V の配位状態が変化して混成が小さくなったことに対応していると思われる。

反応が進むにつれピークの混成が更に小さくなったことによる強度の減少、ピークシフト、半値幅の増大が確認できた。ピークシフトは蛍光では見られていないことから、ケミカルシフトではなく 4p レベルの低下に対応していると思われる。また、メタノール吸着状態では半値幅は変化していないことから、酸化反応によって V 自身が還元されて 4 価の成分が現れたと考えられる。これは共鳴によって半値幅が狭くなったために測定ができたと思われる。

次に入射光エネルギー 5630eV における $K\beta$ を Fig. 11 に示す。反応が進むにつれて 4 価の V が出来ることでピークがシフトした。また、ピークのエネルギーシフトだけでなくスペクトルの形状自体も変化しているが、形状の変化を説明するには分子軌道計算等による今後の発展に期待したい。

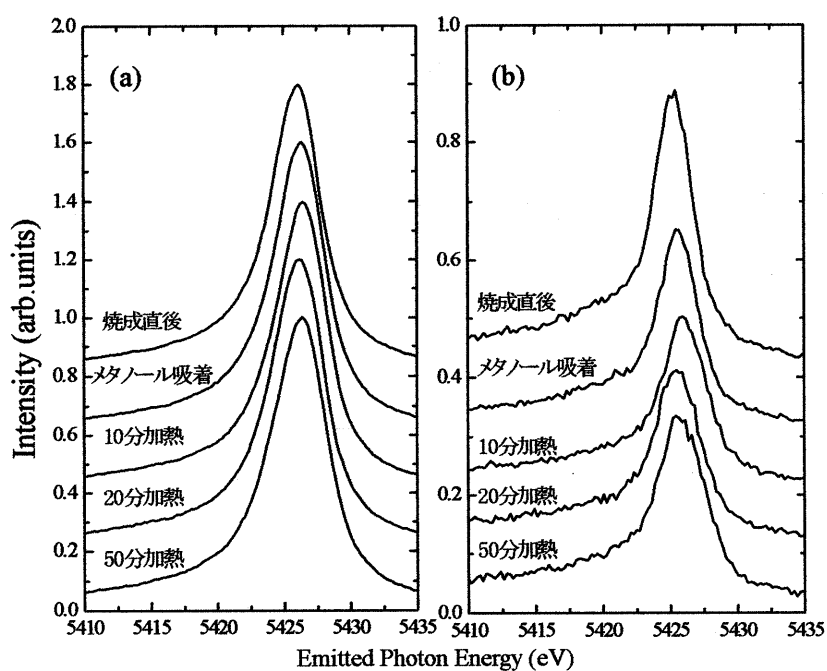


Fig. 10 15wt% V_2O_5/SiO_2 の $K\beta_{1,3}$ RIXS

入射 X 線エネルギー (a)5630eV (b)5470eV

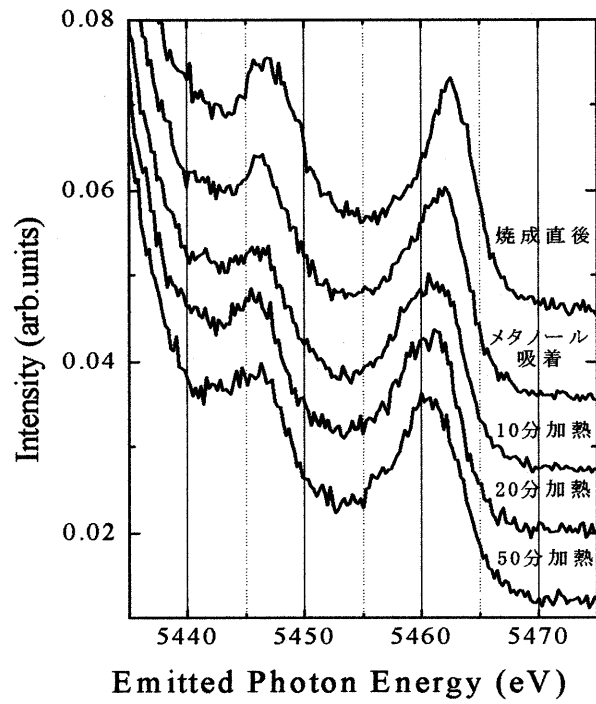


Fig. 11 入射 X 線エネルギー5630eV における 15wt%V₂O₅/SiO₂ の Kβ RIXS

参考文献

- [1] Y. Udagawa, H. Hayashi, K. Tohji and T. Mizushima, J. Phys. Soc. Jpn. **63**, 1713 (1994).
- [2] M. Taguchi, J. C. Parlebas, T. Uozumi, A. Kotani and C.-C. Kao, Phys. Rev. B **61**, 2553 (2000).