

# 角度分解硬 X 線内殻光電子線二色性による強相関軌道対称性の解明

関山 明

大阪大学大学院基礎工学研究科 & 理研 SRC

硬X線光電子分光は光電子平均自由行程の長さ、特に内殻軌道からの励起についても軟X線励起と比較して十分長いことからバルク電子状態を知る有力な手法である。内殻光電子分光は電荷移動サテライトの解析や異なる価数のスペクトル強度解析等を通じたサイト間混成による電子状態の議論が永らくなされてきた。しかし、直線偏光励起による光電子放出の異方性と静電半球光電子分析器の角度分解性（通常モードであれば「角度積分」であってもせいぜい $\pm 5-7^\circ$ であり結晶軸に対する光電子放出方向としては十分角度分解と言える）を利用することで結晶中でもイオン性を強く残す強相関不完全殻の異方性電荷分布を反映したスペクトルを得ることが可能であることが分かった。より具体的には、4f希土類化合物を例にとるとイオンのなサイト内効果による内殻光電子終状態の多重項構造に線二色性および光電子放出角依存性が生じ、これを解析することで従来間接的な証拠しか得る事ができなかった基底/励起4f状態における軌道対称性を直接的に解明することが可能になった[1]。この手法は、どの内殻軌道を励起するかにもよるが、従来の内殻吸収線二色性では検出できなかった

立方対称下における軌道対称性や正方対称下における面内異方性の解明も可能という利点がある。実際、図1に示すように立方晶 $\text{YbB}_{12}$ においても小さくはあるが有限かつ光電子放出方向によって定性的に異なる $\text{Yb}^{3+} 3d_{5/2}$ 内殻光電子線二色性を観測し[2-4]、結晶場下 $\text{Yb}^{3+}$ イオンの光電子スペクトル

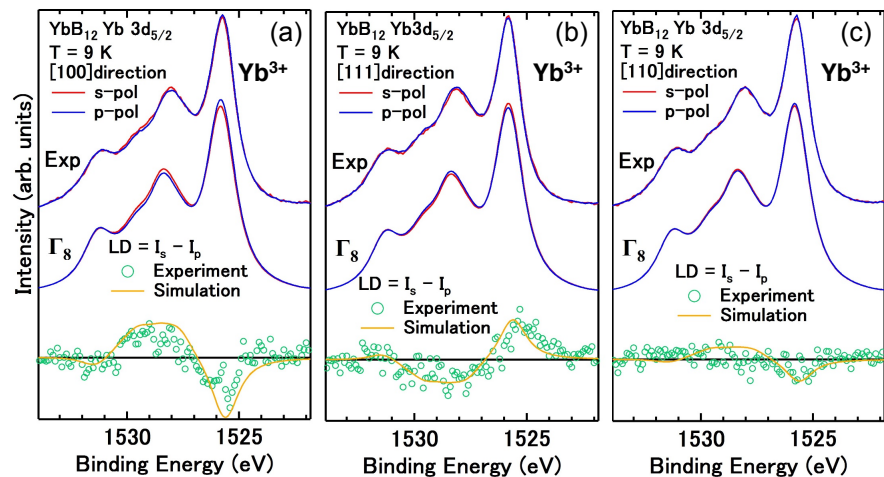


図1: 硬X線( $h\nu = 7.9 \text{ keV}$ )励起による $\text{YbB}_{12}$ の偏光依存角度分解 $\text{Yb}^{3+} 3d_{5/2}$ 内殻光電子スペクトルと線二色性(LD)および $\Gamma_8$ 基底状態を仮定したイオン模型による理論計算との比較. (a) [100]方向光電子放出, (b) [111]方向光電子放出, (c) [110]方向光電子放出.

理論計算と比較することで基底状態の電荷分布が[110]方向に伸びた $\Gamma_8$ 状態にあることが判明した。このような球対称からはずれた異方的4f電荷分布を反映した”角度分解”内殻光電子線二色性は $\text{Yb}^{3+}$ イオンに限らず $\text{Sm}^{3+}$  [4],  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ など他の希土類イオンでも観測されており、本手法が強相関電子系に対して広く適用可能なことがわかる。

本研究は金井惟奈・濱本諭・山神光平・藤原秀紀を初めとする阪大関山研教員・学生、東谷篤志（摂南大）、今田真（立命館大）、山崎篤志（甲南大）、玉作賢治・矢橋牧名・石川哲也（理研RSC）各氏や単結晶作成者との共同研究でありここに感謝する。

[1] T. Mori *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **83**, 123702 (2014).

[2] Y. Kanai *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **84**, 073705 (2015).

[3] H. Fujiwara *et al.*, *J. Synchrotron Rad.* **23**, 735 (2016).

[4] Y. Kanai *et al.*, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* in press (2017).