

MoO₃ の電子状態の異方性と O 1s 発光スペクトル

Anisotropy of Electronic Structure of MoO₃ and O 1s Emission Spectra

佐藤仁¹, 根岸寛², 手塚泰久³, 迎川豊⁴, 間曾寛之⁴, 栗原秀直⁴, 内海有希⁴,
 森本理¹, 生天目博文¹, 谷口雅樹¹
 Hitoshi Sato*, Hiroshi Negishi², Yasuhisa Tezuka³, Yutaka Mukaegawa⁴,
 Hiroyuki Maso⁴, Hidenao Kurihara⁴, Yuki Utsumi⁴, Osamu Morimoto¹,
 Hirofumi Namatame¹ and Masaki Taniguchi^{1,4}

¹HiSOR, Hiroshima University, Kagamiyama 2-313, Higashi-Hiroshima 739-0046, Japan.

²ADSM, Hiroshima University, Kagamiyama 1-3-1, Higashi-Hiroshima 739-8530, Japan.

³Graduate School of Science and Technology, Hirosaki University, Bunkyo-cho 3, Hirosaki 036-8561, Japan.

⁴Graduate School of Science, Hiroshima University, Kagamiyama 1-3-1, Higashi-Hiroshima 739-8526, Japan.

*e-mail: jinjin@hiroshima-u.ac.jp

MoO₃ は、結晶学的に等価な Mo 原子と非等価な O 原子からなる層状物質である。電子状態の計算から、気体吸着や触媒反応において、O サイトによる違いが重要であることが指摘されているが、実験的に酸素の電子状態を調べた例はほとんどない。最近の精密粉末 X 線回折実験の結果は、Mo-O 結合様式には O サイトによる顕著な違いがあり、結合軸により O の価数が異なっていることを示している[1]。また、熱膨張係数にも著しい異方性が見出されており[2]、これらの結果は、O の電子状態が、サイト・方向により著しく異なることを示唆している。

本研究では、MoO₃ の伝導帯および価電子帯における O 2p 電子状態の異方性を直接抽出することを目的として、O 1s 軟 X 線吸収分光 (XAS) および軟 X 線発光分光 (SXES) 実験を行った。異方性を調べるために、 $E//b$ 、 $E//c$ の条件で (E は入射光の偏光ベクトル)、入射角を変化させながら、偏光保存配置、偏光非保存配置の両方で、SXES スペクトルを測定した。実験は KEK-PF、BL2C で行っ

た。測定温度は室温である。

図 1 に、 $E//b$ 、 $E//c$ の条件で、O 1s 部分蛍光収量により測定した O 1s XAS スペクトルを示す。若干相対強度に差はあるものの、形状およびエネルギー位置に関しては、全電子収量で測定した O 1s XAS スペクトルと一致した。伝導帯における O 2p 電子状態の異方性を反映して、スペクトル形状は顕著な違いを示している。特に、吸収の立ち上がりは、 $E//b$ のほうが 0.6 eV 低エネルギー側であり、このことは、伝導帯の底には、主に O 2p_b 成分が寄与していることを示している。

SXES スペクトルは、偏光保存、偏光非保存条件ともに、吸収ピーク近傍で顕著な励起エネルギー依存性および発光放出角依存性を示した。依存性は両者で異なっているが、励起エネルギーの増大とともに小さくなる。

例として、 $E//b$ の条件において、 $h\nu=529$ eV で測定した、偏光非保存 SXES スペクトルを示す。横軸は発光エネルギーで、 ~ 527 eV が価電子帯頂上に相当し、低エネルギーになるにしたがつ

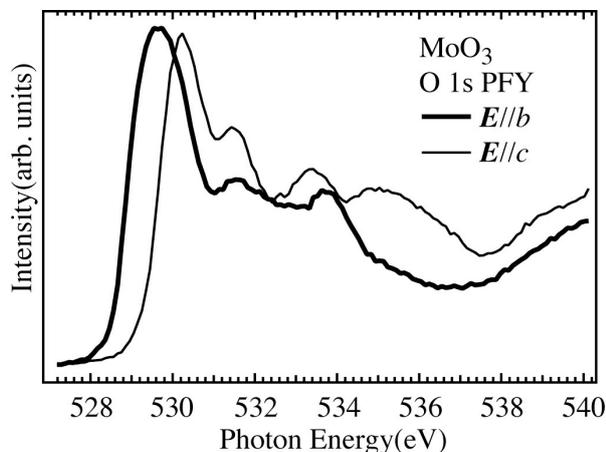


図 1. O 1s 部分蛍光収量により測定した、MoO₃ の O 1s XAS スペクトル。

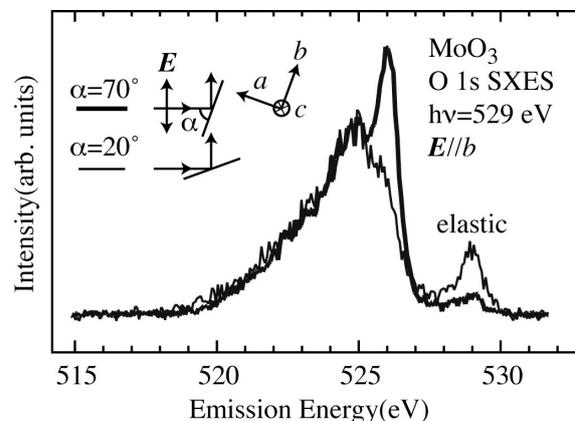


図 2. $h\nu=529$ eV で測定した MoO₃ の O 1s SXES スペクトル。電子状態の異方性を反映して、スペクトル形状に違いがみられる。

て結合エネルギーが深くなる。実験条件は図に示したとおりだが、526 eVにみられるピーク構造は、 $E//b$ (あるいは $E \perp c$) の $\alpha=70^\circ$ でのみ観測される。この結果は、偏光保存条件でも変わらない。このことは、伝導帯の底に主に寄与している O サイトの $2p_a$ 成分が、価電子帯頂上に寄与していることを示している。バンド計算の結果[3]と比較すると、このサイトは、Mo と c 軸方向に結合している O に帰属できる。

また偏光保存配置において観測される弾性散乱ピークの形状にも、実験配置や、励起エネルギー依存性がみられた。図3に $h\nu=527.8$ eV (吸収端手前)、529.7 eV ($E//b$ 吸収ピーク)、530.2 eV ($E//c$ 吸収ピーク) で測定した、弾性散乱領域の SXES スペクトルを示す。横軸は損失エネルギーであり、比較のため、KAP の SXES スペクトルも点線で示してある。 $h\nu=527.8$ eV のスペクトルは $\alpha=20^\circ$ 、残りの2つは $\alpha=70^\circ$ で測定した。吸収端手前では、3つのスペクトルは全て重なり、対称なピークが観測されている。励起エネルギーを吸収ピークに近づけるにしたがい、特に $E//b$ 、 $\alpha=70^\circ$ で非対称性が顕著に増大する。また、ピークエネルギーは、 $E//b$ 吸収ピークで励起した場合は、 $E//b$ スペクトルが低エネルギー側へシフトし、一方、 $E//c$ 吸収ピークで励起した場合は、 $E//c$ スペクトルが低エネルギー側へシフトする様子が観測された。このような現象はグラファイト単結晶にも観測されており[4]、現在のところ、格子振動の異方性に関連していると考えている。

Reference

- [1] Y. Kuroiwa *et al.*: *J. Phys. Soc. Jpn.* **72**, 2811-2815 (2003).
- [2] H. Negishi *et al.*: *Phys. Rev. B* **69**, 064111/1-8 (2004).
- [3] C. A. Rozzi *et al.*: *Phys. Rev. B* **68**, 075106/1-6 (2003).
- [4] Y. Harada *et al.*: *Phys. Rev. Lett.* **93**, 017401/1-4 (2004).

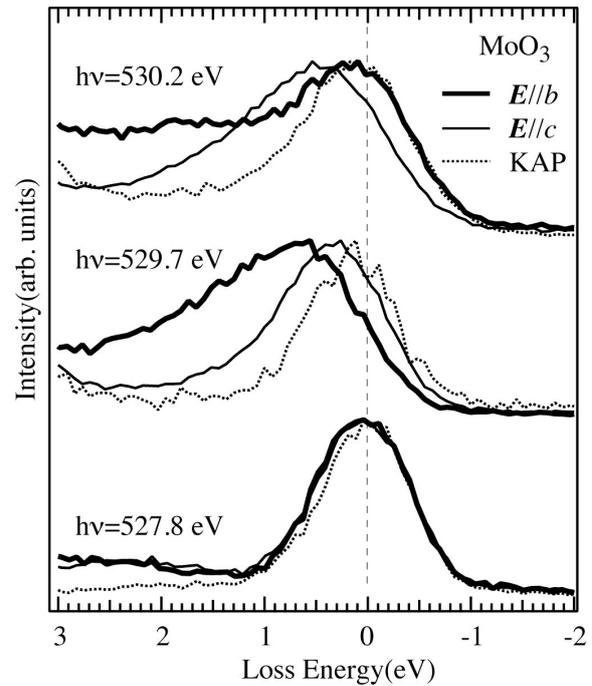


図3. MoO₃ の弾性散乱領域での O 1s SXES スペクトルの励起エネルギー依存性。横軸は損失エネルギー。比較のため、KAP の SXES スペクトルもあわせて示す。