

電子状態の異方性と吸収・発光スペクトル

Anisotropy of Electronic Structure and Absorption / Emission Spectra

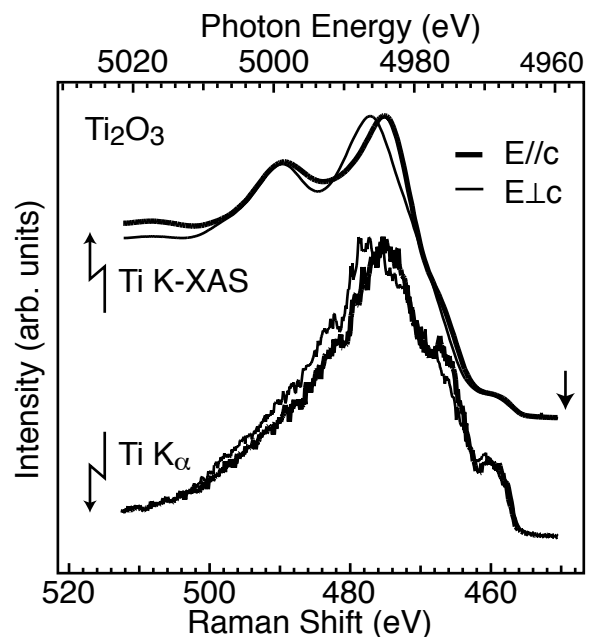
佐藤仁¹、手塚泰久²、森本理¹、岩住俊明³、生天目博文²、谷口雅樹¹

1 広大放射光、2 弘前大院理工、3 阪府大院工

異方的電子状態をもつ、3d 遷移金属化合物 Ti_2O_3 と層状化合物 MoO_3 に対する、吸収(XAS)・発光(XES)スペクトルについて報告する。 MoO_3 については、O 1s XAS/XES、 Ti_2O_3 については、Ti 2p XAS/XES、Ti 1s XAS/XES を行った。電子状態の異方性を反映して、いずれのスペクトルにも顕著な異方性が観測された。

例として、 Ti_2O_3 の Ti 1s XAS スペクトルを図上部に示す。E//c、E \perp c の間に違いが見られるのが分かる。ここで E は放射光の電場ベクトル、また、 Ti_2O_3 では、c 軸に平行に Ti イオン対の結合軸が伸びている。XAS スペクトルは、Ti 4p_{||} 非占有バンドが Ti 4p_⊥ 非占有バンドよりも下方にあることを示しているが、c 軸に伸びている a_{1g} 軌道が占有されていることを考えると直感に反する。これは、Ti イオン対の結合軸周りで、O イオンが外側へ歪むことを考えることで理解できる。図下部は、Ti 1s 吸収端よりかなり下方の $h\nu=4958.3$ eV で測定した K_α 領域(2p-1s 発光領域)におけるラマンスペクトルである。スペクトルは、エネルギーシフトや肩構造に関して、XAS スペクトルと類似した構造を持つ。このことは、 K_α XES スペクトルが非占有 4p バンドを反映していること、つまり、2p4p 単極子遷移によるものであることを示している。この傾向は TiO_2 についても見られている[1]。

Ti_2O_3 の Ti 3d-2p XES スペクトルの異方性からは、結晶場励起の構造の特定が可能であること、 MoO_3 の O 1s XAS/XES からは、結晶軸に分離した O 2p 部分状態密度の観測が可能であることについて報告する。



Ti_2O_3 の Ti 1s XAS (K-XAS) および Ti 2p-1s XES (K_α) スペクトル

[1] Y. Tezuka, private commun.