

機関番号：24403

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2008～2010

課題番号：20340079

研究課題名（和文） 光電子の反跳効果

研究課題名（英文） Recoil Effects of Photoelectrons

研究代表者 萱沼 洋輔 (KAYANUMA YOSUKE)

大阪府立大学・工学研究科・教授

研究者番号：80124569

研究成果の概要（和文）：数 keV 以上の高いエネルギーを持った X 線による固体光電子スペクトルにおいて、放出電子が母体原子をキックすることによるスペクトル形状の変化（反跳効果）を、実験と理論の両面から系統的に調べた。C、Al、BN、MgB₂ などの内殻電子のみならず、自由電子とされる Al の伝導帯電子さえも反跳効果を示すことを発見した。これらの実験データを理論的に解析し、固体光電子の反跳効果の全容を明らかにした。

研究成果の概要（英文）：We carried out a systematic study of the recoil effects of photoelectrons in solids, both experimentally and theoretically. Not only the core electrons in crystals such as C, Al, BN, MgB₂, but also the nearly free electrons in the conduction band of Al showed the recoil effect. By a theoretical investigation, all of the experimental data have been analyzed successfully, and the importance of the recoil effects has been clarified.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	9,600,000	2,880,000	12,480,000
2009 年度	2,700,000	810,000	3,510,000
2010 年度	2,200,000	660,000	2,860,000
年度			
年度			
総計	14,500,000	4,350,000	18,850,000

研究分野：物性理論

科研費の分科・細目：物理学・物性 I

キーワード：反跳効果、硬 X 線光電子スペクトル、内殻励起、価電子帯励起、フェルミ端移動

1. 研究開始当初の背景

固体光電子分光において、表面ではなくバルクの電子状態を知るためには、数 keV 以上の X 線（硬 X 線）を励起源とする必要が認識され、高分解能硬 X 線を用いた精密測定が世界的に盛んに行われるようになった。その過程において、本研究グループの高田らの実験により、グラファイト 1s 電子の光電子スペクトルが、励起エネルギーに依存する幅の増大、ピークシフト、非対称性などの異常を示すことが判明した。本研究グループの萱沼・

田中らがこの原因を考察するうちに放出電子が母体原子をキックする「反跳効果」の重要性が明らかになった。

2. 研究の目的

主として固体を対象として、数 keV 以上の高エネルギー X 線を用いた内殻および価電子帯光電子放出における反跳効果の高分解能測定を行い、その理論を構築する。一般的立場から、中性子散乱、電子散乱などにおける反跳効果との比較検討を行い、新しい分光

法としての応用を探索する。

3. 研究の方法

高田が SPring-8 の硬X線測定用ビームラインにより高分解能の実験的研究を行い、得られたデータを萱沼と田中が理論的に解析する。逆に理論グループから実験の提案を行うなど、実験グループと理論グループは密接に連携をとり、系統的な理解を目指す。また、海外の関連分野（電子線散乱など）の研究者とも協力して研究を進める。

4. 研究成果

本研究課題は、固体光電子スペクトルにおける顕著な反跳効果の初めての系統的な研究として国際的にも注目を浴びた。これは研究期間中に本研究に関連して、高田は5回、萱沼は2回の国際会議に招待され、招待講演を行ったことから明らかである。また、高田と萱沼は、日本物理学会からの依頼原稿として本研究の紹介を求められ、「固体における光電子の反跳効果：硬X線領域の新しいパラダイム」と題する解説記事を寄稿し掲載された。

このように、本研究課題は硬X線による高分解能光電子分光法分野で、新しい局面を展開し、そのスペクトロスコーピーにおける重要性を確立させたものである。

また、固体の電子線散乱測定を行っているオーストラリア国立大学の研究者との国際交流も行った。グラファイトに関する電子線散乱と内殻光電子スペクトルの互いのデータを交換し合い、その差異と相似性を論じて共著論文とした。

[得られた成果]

本研究により明らかにされた知見を以下にまとめる。

(1) 周期表第2および第3周期に位置する比較的軽い元素では、内殻からの光電子放出スペクトルには、結晶の如何を問わず普遍的に反跳効果が存在する。そのピークシフトの大きさは、第1近似の範囲では、孤立原子での計算値とほぼ一致する。

(2) しかしながら、より高分解能でスペクトルをとると、スペクトル形状（幅と非対称性）には、原子の置かれた環境（強く結合する格子振動の種類）が反映する。典型例としてグラファイトの1s光電子スペクトルの射出角依存性に、炭素原子の振動方向のフォノンエネルギーの違いが反映される。これは凝縮系中の原子の置かれた結合の強さなどの局所的環境をプローブする手段として、硬X線光電子分光が役に立つ可能性を示唆している。

(3) グラファイトの1s内殻光電子スペク

トルの形状と射出角依存性は、同じ物質の中性子散乱および低速電子線散乱における準弾性散乱ピークの形状とエネルギースケールの違いを無視すれば見事に対応する。

(4) ピークシフトの大きさは、単純な孤立原子における運動量保存則から評価した値よりは常に若干小さく出るが、これはフォノンの量子性から説明できる。これはメスbauer効果の類推である。

(5) 図1に示すように、アルミニウムの伝導帯電子の硬X線光電子スペクトルにおいて、フェルミ端の明らかな低エネルギーシフトと幅増大が観測された（図の青○）。同時に測定された金では、このようなシフトはほとんど観測されなかった（赤◇）。

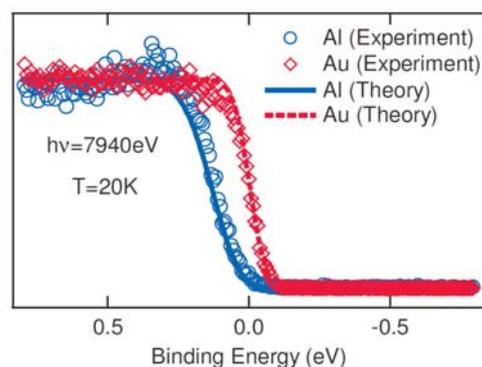


図 1

上に述べた発見は、典型的な自由電子近似が成り立つ金属についても、電子が1個の原子をキックするという反跳効果が存在することを意味する。理論グループはこの結果を受け、ブロッホ電子とデバイフォノンのモデルにより、反跳効果の計算を行い、調節パラメータ無しで、実験で得られたスペクトル形状とのよい一致を見出した（図1の実線と点線）。結晶全体に広がったブロッホ電子が、あたかも1個の原子をキックするように見えるのは、フォノンによる位相緩和のためである。この現象は、その意外性から注目を集め、いくつかのWebの研究紹介サイトで紹介されている。

(6) このことから、化合物結晶の価電子帯光電子スペクトルに興味深い反跳効果が期待される。価電子帯が、重い金属元素と軽い元素の原子軌道の混成軌道からなるとき、硬X線光電子スペクトルでは、それぞれの原子からの寄与が、分離して観測され、これを利用すれば各原子サイトで見た局所状態密度の情報が得られることを理論的に見出した。具体的にTiN結晶を例にとり、価電子帯光電子スペクトルの励起エネルギー依存性を計算した。

(7) 内殻光電子スペクトルの幅の温度依存

性および励起エネルギー依存性の理論を構築した。光電子スペクトルに幅をもたらす原因として、これまでは①電子格子相互作用 ②寿命幅 ③フェルミ面効果(金属) ④装置分解能 が知られていたが、反跳効果が新たに加わった。アルミニウムの 2p 内殻とグラファイトの 1s 内殻光電子について、これらの効果を考慮したモデルで、スペクトル形状とその温度依存性を計算し、高田らによる実験と比較した。その結果、アルミニウムでは電子格子相互作用と反跳効果がともに重要であるのに対し、グラファイトでは電子格子相互作用は極めて弱く、反跳効果が主として幅を決めていることが明らかになった。

[今後の課題と展望]

本研究で残された課題および今後の展望について述べる。

(1) [得られた成果] の (2) で述べたように、反跳効果を受けたスペクトルには、周囲のバネ定数の異方性のような母体原子の置かれた化学環境が反映される。これを利用すれば固体表面に吸着した分子からの光電子スペクトルの射出角依存性から吸着状態の知見が得られる可能性がある。本研究課題では、その測定を試みたが、信号強度が低すぎたために有意のデータを得ることが出来なかった。今後、サンプル作成の工夫と測定感度の向上などを図る必要がある。

(2) 固体で明らかになった光電子反跳効果が液体にも存在するかどうかについて、イオン性液体を対象に研究を始めた。分子から構成されるイオン液体は、近年、基礎と応用の両面から注目されている。蒸気圧が低いために、固体試料と同様に超高真空下での光電子測定が可能である。C, N, O, F を含むイオン性液体について、内殻光電子分光の測定を開始した結果、反跳効果を観測した。化学環境の異なる部位に反跳効果の差が存在するという予備的データも得られており、今後、詳細な測定と理論的解析を行う予定である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 25 件)

- (1) Y. Kavanuma, Quantum Betatron, J. Phys. Conference Series, to be published.(査読有)
- (2) T. Ohtsuki, Y. Takata ほか12名(5番目), Role of Ti 3d Carriers in Mediating the Ferromagnetism of Co:TiO₂ Anatase Thin Films, Phys. Rev. Lett. 106, 047602-1~4 (2011). (査読有)
- (3) P. A. Bhohe, Y. Takata ほか16名(8番

- 目), Evidence for a Correlated Insulator to Antiferromagnetic Transition in CrN, Phys. Rev. Lett. 104, 236404-1~4 (2010). (査読有)
- (4) Y. Mizumoto and Y. Kavanuma, Dynamical Collapse of the Peierls Gap by an Intense Laser Field, Phys. Rev. B, 81, 233202-1~4 (2010). (査読有)
- (5) M. Taguchi, Y. Takata ほか16名(5番目), Anomalous State Sandwiched between Fermi Liquid and Charge Ordered Mott-Insulating Phase of Ti₄O₇, Phys. Rev. Lett. 104, 106401-1~4 (2010). (査読有)
- (6) J. Miyawaki, Y. Takata ほか6名(3番目), Out-of-Plane Nesting Driven Spin Spiral in Ultrathin Fe/Cu(001) Films, Phys. Rev. Lett. 104, 066407-1~4 (2010). (査読有)
- (7) M. Takizawa, Y. Takata ほか13名(6番目), Spectroscopic Evidence for Competing Reconstruction in Polar Multilayers LaAlO₃/LaVO₃/LaAlO₃, Phys. Rev. Lett., 102, 23640-1~4 (2009). (査読有)
- (8) N. Tsukahara, Y. Takata ほか9名(6番目), Adsorption-Induced Switching of Magnetic Anisotropy in a Single Iron (II) Phtalocyanine Molecule on an Oxidized Cu(110) Surface, Phys. Rev. Lett. 102, 167203-1~4 (2009). (査読有)
- (9) R. Eguchi, Y. Takata ほか10名(8番目), Structure and Photoemission Spectroscopy of Strain-Controlled Metal-Insulator Transition in NdNiO₃, J. Appl. Phys. 105, 056103-1~3 (2009). (査読有)
- (10) M. Vos, M. R. Went, Y. Kavanuma, S. Tanaka and Y. Takata, and J. Mayers, Comparison of Recoil Effects in Graphite as Observed by Photoemission, Electron Scattering, and Neutron Scattering, Phys. Rev. B 78, 024301-1~5 (2008). (査読有)
- (11) M. Matsunami, Y. Takata ほか8名(6番目), Combining Photoemission and Optical Spectroscopies for Reliable Valence Determination in YbS and Yb Metal, Phys. Rev. B, 78, 19511-1~8 (2008). (査読有)
- (12) Y. Takagi, Y. Takata ほか11名(10番目), Soft X-ray Emission Spectroscopy of Co Nanoislands on a Nitrogen-adsorbed Cu(001) Surface, Surf. Sci. 602, L65-L68 (2008). (査読有)
- (13) 高田恭孝、萱沼洋輔、固体における光電子の反跳効果：硬X線領域の新しいパラダイム、日本物理学会誌、80巻、023905-1~7 (2008). (査読無)
- (14) Y. Takata, Y. Kavanuma, S. Tanaka ほか13名(1, 2, 4番目), Recoil Effect of Photoelectrons in the Fermi Edge of Simple Metals, Phys. Rev. Lett. 101, 137601-1~4 (2008). (査読有)

- (15) T. Tokushima, Y. Takata ほか9名(4番目), σ -bonding Contribution of a Strong π -acceptor molecule: Surface Chemical Bond of SO₂ on Ni(100), 085405-1~5 (2008). (査読有)
- (16) R. Eguchi, Y. Takata ほか16名(8番目), Photoemission Evidence for a Mott-Hubbard Metal-Insulator Transition in VO₂, Phys. Rev. B 78, 075115-1~6 (2008). (査読有)
- (17) M. Taguchi, Y. Takata ほか11名(6番目), Revisiting the Valence-Band and Core-Level Photoemission Spectra of NiO, Phys. Rev. Lett. 100, 206401-1~4 (2008). (査読有)
- (18) Y. Tanaka, Y. Takata ほか8名(6番目), Right Handed of Left Handed? Forbidden X-ray Diffraction Reveals Chirality, Phys. Rev. Lett. 100, 145502-1~4 (2008). (査読有)
- (19) H. Wadati, Y. Takata ほか11名(6番目), Hard X-ray Photoemission Study of LaAlO₃/LaVO₃ Multilayers, Phys. Rev. B 77, 045122 (2008). (査読有)

[学会発表] (計14件)

- (1) 萱沼洋輔, 深堀幾斗, 田中智, 高田恭孝, 「化合物半導体の価電子帯 HAXPES における反跳効果」, 日本物理学会第66回年次大会, 2011年3月28日 (新潟大学).
- (2) 田中智, 萱沼洋輔, 高田恭孝, 「内殻 HAXPES の温度依存性: 反跳効果, フェルミ面効果, 電子格子相互作用」, 日本物理学会第66回年次大会, 2011年3月28日 (新潟大学).
- (3) Y. Kayanuma, Quantum Betatron, International Symposium on Nanoscience and Quantum Physics 2011, January 27, 2011 (Tokyo, Japan).
- (4) Y. Kayanuma and Y. Mizumoto, Dynamical Collapse of the Band Gap in Peierls Insulator by Super Intense Laser Field, EXCON'10, July 15, 2010 (Brisbane, Australia).
- (5) Y. Takata, Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy: Important Characteristics and Typical Applications (Invited), PACIFICHEM2010, December 19, 2010, (Honolulu, Hawaii, USA).
- (6) Y. Takata, Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy (Invited), 37th International Conference on Vacuum Ultraviolet and X-ray Physics (VUVX2010), July 12, 2010 (Vancouver, Canada).
- (7) 萱沼洋輔, 「量子ベータトロン」, 日本物理学会2009年秋季大会, 2009年9月26日 (熊本大学).
- (8) Y. Takata, Hard X-ray Photoelectron

- Spectroscopy (Invited), 11th International Conference on Electronic Spectroscopy and Structure, October 10, 2009 (Nara, Japan).
- (9) Y. Kayanuma, Recoil Effect of Photoelectrons from Compound Materials, 11th International Conference on Electronic Spectroscopy and Structure, October 7, 2009 (Nara, Japan).
- (10) Y. Takata, Recoil Effect and Other Applications (Invited), Third International Workshop on Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy (HAXPES), May 21, 2009, (Brookhaven National Laboratory, USA).
- (11) Y. Kayanuma, Theory of Recoil Effect in HAXPES, and its Prospect as a Tool of Materials Research (Invited), Third International Workshop on Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy (HAXPES), May 21, 2009, (Brookhaven National Laboratory, USA).
- (12) 萱沼洋輔, 「多元物質の価電子準位における光電子反跳効果」, 日本物理学会2008年秋季大会, 2008年9月21日 (岩手大学).
- (13) Y. Kayanuma, Atomic Displacement Induced by Valence and Core Level Excitations in Solids (Invited), European Phase Change and Ovonic Symposium, September 8, 2008 (Praha, Czech Republic).
- (14) Y. Takata, Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy (Invited), 21st International Conference on X-ray and Inner-Shell Processes, June 26, 2008, (Paris, France).

[その他]

ホームページ等

本研究課題の成果は、以下のホームページで紹介されている。

http://www.researchsea.com/html/article.php/aid/3940/cid/2/research/electronic_recoil_.html?PHPSESSID=92ae156683bf...

http://www.spring8.or.jp/pdf/en/res_fro/06/160-161.pdf

<http://www.azonano.com/news.asp?newsid=9655>

http://www.spring8.or.jp/pdf/en/res_fro/08/084-085.pdf

<http://www.rikenresearch.riken.jp/eng/research/5692>

6. 研究組織

(1)研究代表者

萱沼 洋輔 (KAYANUMA YOSUKE)

大阪府立大学・工学研究科・教授

研究者番号：80124569

(2)研究分担者

田中 智 (TANAKA SATOSHI)

大阪府立大学・理学系研究科・教授

研究者番号：80236588

高田 恭孝 (TAKATA YASUTAKA)

独立行政法人理化学研究所播磨研究所石

川X線干渉光学研究室・専任研究員

研究者番号：90261122

(3)連携研究者

()

研究者番号：