

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 6月 8日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：21750018

研究課題名（和文） 高次の電子-光子相互作用を考慮した光電子放出理論

研究課題名（英文） Theoretical study of photoemission including radiation field screening

研究代表者

荒井 礼子 (ARAI HIROKO)

独立行政法人産業技術総合研究所・ナノシステム研究部門・産総研特別研究員

研究者番号：50431755

研究成果の概要（和文）：

原子間共鳴光電子放出(MARPE)は、高次の電子-光子相互作用である輻射遮蔽が直接的に引き起こす現象であり、注目する原子 A に対する最近接原子 B を直接決定可能な手法である。本研究では輻射遮蔽が内殻励起分光に及ぼす影響を理論的に明らかにし、MARPE の強度を推定可能にすることを目指した。その結果、MARPE シミュレーションの精度が向上し、実測データを用いた簡便な方法で実測結果に近い MARPE 強度を再現することができた。

研究成果の概要（英文）：

Radiation field screening, a phenomenon observed as high-order electron-photon interaction, plays a crucial role in observing the multi-atom resonant photoemission (MARPE) which permits direct determination of near-neighbor atomic identities. We developed MARPE simulator incorporating experimental data of X-ray absorption coefficient and anomalous scattering coefficients. Calculated results were in good agreement with the experimental results.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2010年度	600,000	180,000	780,000
2011年度	200,000	60,000	260,000
総計	1,800,000	540,000	2,340,000

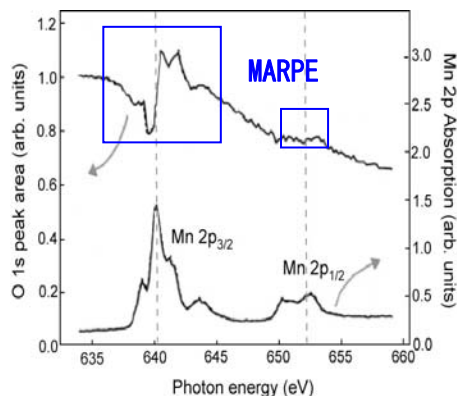
研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：理論化学・X線光電子分光

1. 研究開始当初の背景

原子間共鳴光電子放出(MARPE)は、1998年に A. Kay らによって発見された現象で、原子 A の光電子放出強度の入射 X 線エネルギー依存性が原子 B の吸収しきい値近傍で大きく変化する。(下図参照)



図：MnO の O1s 光電子放出強度の入射 X 線依存性：MARPE 効果によって Mn の吸収しきい値近傍で大きく変化している。

このため、ある原子 A に対する最近接原子 B を直接決定できる手法として注目された。原子 A の周りに原子番号が隣接する元素 (例えば Mn と Fe) が近接して存在した場合、MARPE 以外の分析手法で Mn と Fe のどちらが原子 A に近いかを直接区別することは非常に難しく、これまで詳細に分析・解析することは困難であった。一方、MARPE ではそれらの元素を容易に区別でき、基礎物性を理解するための新規な構造解析手法として期待された。しかしながら、MARPE はすべての系について観測されるわけではなく、その条件は不明確であった。我々は MARPE が観測されるための条件に関して、内殻光電子放出理論を発展させた理論的研究を進めてきた。その結果、注目する原子 A 近傍に存在する原子 B の局所的対称性が重要な役割を果たすことを明らかにした。対称性が良い場合 (例えば原子 B が八面体構造をとる場合) では MARPE 効果は打ち消されてしまうので、原子 B が最近接であっても MARPE は観測されない。しかし対称性が低い場合 (最表面構造など) では MARPE 効果が完全に打ち消されることはなく、観測される。また、MARPE 理論を構築する上で、輻射遮蔽の寄

与が必要であることを明らかにした。輻射遮蔽は高次の電子-光子相互作用で、入射光子が物質中の電子によって遮蔽される効果である。光子のエネルギーが小さい紫外線を励起光として、非局在性の高い価電子を調べる UPS では、古くから輻射遮蔽の影響について現象論的に研究がなされていた。一方、X 線内殻分光においては、光子のエネルギーが大きく、かつ内殻電子は原子核周辺に局在していると考えてよいので、輻射遮蔽の効果は小さいと考えられてきた。そのため内殻励起領域における輻射遮蔽効果についての研究は少ないが、X 線吸収スペクトルの吸収端近傍に見られる大きな構造の計算を行なう際に輻射遮蔽の寄与を補正として取り入れることでシミュレーションを大幅に改善することが報告された。(この大きな構造は遷移金属において White line と呼ばれ、多彩な物性発現を電子状態から議論する上で特に重要であり、精度の高い計算が求められている。)

このように内殻分光において輻射遮蔽は多くの場合、補正的に寄与することが分かっているが、MARPE は輻射遮蔽が直接的に引き起こす現象である。そのため、MARPE の基礎研究を行うことが輻射遮蔽の基礎研究を推進する上で効果的である。しかしながら、我々の MARPE シミュレーションでは、局所構造から本質的な MARPE 効果の有無を判断可能だが、観測強度を予測できないのが現状である。

2. 研究の目的

すでに述べたように MARPE の基礎研究を行うことが輻射遮蔽の基礎研究を推進する上で効果的である。しかしながら、現状の MARPE 理論は局所構造から MARPE の有無を判断可能だが、観測強度を予測できない。現段階では、構造が既知の物質における実測 MARPE スペクトルを利用して経験的にシミュレーションを行うため、局所構造が同じでも MARPE が観測されない場合や、局所構造が不明な場合には、MARPE がどの程度の大きさで観測されるのか予測することは不可能である。構造解析手段とするには観測強度の予測を含めたシミュレーションの構築が

必要である。そこで本研究では高次の電子-光子相互作用である輻射遮蔽が内殻励起分光に及ぼす影響を理論的に明らかにし、さらに MARPE のシミュレーション精度を高め、スペクトル強度を推定可能にすることを目指した。

3. 研究の方法

MARPE シミュレーションを発展させるために以下の点について検討する。

MARPE スペクトルの強度は(1)局所構造と(2)X線吸収に関わる因子に分けられる。(1)については背景でも述べたとおり、注目する原子A近傍に存在する原子Bの局所的対称性が重要で、例えば原子Bが八面体構造をとる場合ではMARPE効果は打ち消され、観測されない。しかし最表面で八面体構造をとらない場合、MARPE効果は完全に打ち消されない。そのため、光電子の運動エネルギーが表面敏感な領域にある場合は観測されうる。また、いくつかの結晶構造ではバルクの局所構造でもMARPE効果を保持できることが分かっているため、観測されうる。このように、(1)の部分はMARPE効果の観測可否に関わる。

本研究課題で検討するのは(2)の部分である。これはMARPE効果の定量的議論に関わり、二つの積分因子で表される。一方はX線吸収因子とX線異常散乱因子を用いて記述できることが分かっている。もう一方は被積分関数が若干異なり、実験データから得られる因子そのものには対応しない。これらの因子に対してこれまでのMARPEシミュレーションではMARPE強度に寄与する主要な励起のみを仮定した上で実験結果に合わせるためのパラメータを導入していた。例えばMn L-edge近傍での01s光電子放出のMARPEを計算する場合には、Mn 2p→3dの主要な励起のみを考慮している。この部分について実験データをもとにしたX線吸収因子およびX線異常散乱因子を利用するならば非主要な励起成分も考慮できると考えられる。これらの因子はデータベース(例えば

<http://lipro.msl.titech.ac.jp/scatfac/scatfac.html>, <http://www.nist.gov/pml/data/ffast/>)やプログラム(例えば

<http://www.gwyndafevans.co.uk/chooch.html>)から利用可能である。そこで、ここではこれらの因子を第一原理的に計算するのではなく、このようなデータを利用することで簡便にMARPE強度を求める方法を試みた。また二つの積分因子は等しいとしてMARPEスペクトルを再現できるか試みた。

4. 研究成果

データベースとして提供されているX線吸収因子およびX線異常散乱因子のバックグラウンドを除去し、規格化したデータを取り入れるMARPEシミュレーション用プログラムを作成した。MARPEの測定がなされており局所構造が同じMnOとNiOについて計算を行った結果、吸収因子の差異を反映してMARPEスペクトルに大きな変化が見られた。MnOとNiOの結晶構造では、最表面の共鳴原子(MnあるいはNi)近傍の0原子からの光電子放出のみがMARPE信号に寄与することが分かっているが、シミュレーションではMARPE強度が実測結果より大きい結果となった。そこで、MARPE効果はないが下層の0原子からの光電子放出を平均自由行程を含めて考慮した結果、実測結果に近いMARPE強度を再現した。

また、シミュレーション結果を改善するための方法を検討した。上述した通り、今回のシミュレーションでは被積分関数のわずかに異なる二つの積分因子を同じ因子で近似している。データベースを利用した今回の簡便な方法をとる限りにおいて、積分結果から被積分関数を評価することの妥当性を理論的に見出すことはできなかった。以上からさらに定量性を高めるためには被積分関数の取り扱いについてさらなる理論的進展を要する。

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3件)

(1) Hiroko Arai, and Takashi Fujikawa

Introductory Photoemission Theory,
Analytical Science, 査読有, vol. 26,
2010, p.147-154
DOI:10.2116/analsci.26.147

(2) Takashi Fujikawa, and Hiroko Arai
Theory of phonon effects on
photoemission spectra,
Journal of Electron Spectroscopy and
Related Phenomena, 査読有, vol. 174,
2009, p.85-92
DOI:10.1016/j.elspec.2009.07.007

(3) 荒井礼子、藤川高志
X線光電子放出理論の新しい側面, 表面
科学, 査読有, 30 卷, 2009, p.34-39
DOI:/10.1380/jsssj.30.34

[学会発表] (計 1 件)

(1) 荒井礼子, 藤川高志
輻射遮蔽効果を取り入れた光電子放出理
論による共鳴効果の計算
日本表面科学会 (第 29 回表面科学講演大
会) 2009.10.27-29
タワーホール船堀 (東京都)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

荒井 礼子 (ARAI HIROKO)
独立行政法人産業技術総合研究所・ナノシ
ステム研究部門・産総研特別研究員
研究者番号: 50431755