### ブロッホ電子の光電子反跳効果:局在と非局在の相克

**萱沼** 洋輔<sup>A</sup>,田中 智<sup>B</sup>,高田 恭孝<sup>C</sup>

# <sup>A</sup> 大阪府立大学 2 1 世紀科学研究機構 <sup>B</sup> 大阪府立大学理学系研究科 <sup>C</sup> 理化学研究所 SPring-8

## Recoil Effect of Bloch Electrons:Competition between Localization and Delocalization

Yosuke Kayanuma<sup>A</sup>, Satoshi Tanaka<sup>B</sup>, and Yasutaka Takata<sup>C</sup> <sup>A</sup>Research Organization for the 21st Century, Osaka Prefecture University <sup>B</sup>Graduate School of Sciences, Osaka Prefecture University <sup>C</sup>Soft X-ray Spectroscopy Laboratory, RIKEN SPring-8 Center

The recoil effect in the hard X-ray photoelectron spectroscopy is discussed with attention to the case of Bloch electrons in valence band. In the case of compound materials, it is predicted that the information on the site-specific partial density of states will be obtained by careful analysis of the excitation energy dependence of the spectra.

### 1 はじめに

最近、数 keV から 10keV 程度の硬 X 線 を用いた光電子スペクトルの高精度測定 が広く行われるようになった。光電子分 光法は、物質中の占有状態にある電子の 束縛エネルギーを直接観測できるすぐれ た測定手段であるが、軟X線励起による 光電子測定を固体に適用する場合、放出 電子の脱出長さが非常に短く、表面近傍 の情報のみが強く反映されて、バルクの 電子状態が隠れてしまうという欠点があ る。これを避けて、バルクの情報を取り 出すためには、励起光のエネルギーを長 波長側に持っていくか、反対により短波 長側に持っていくことが必要になる。長 波長側のレーザー励起光電子分光法に関 しては、本光物性研究会の辛埴氏による チュートリアル講演を参考にしていただ きたい。本稿では、高エネルギーX線励起 による光電子スペクトル測定で見つかっ た反跳効果について述べ、とくに化合物 結晶の価電子帯光電子分光において期待 される反跳効果の一面について考察する。

2 内殻電子と価電子

高田らによるグラファイトの炭素 1s 内殻 光電子スペクトル測定において、見かけ の束縛エネルギーとスペクトル幅が励起 光エネルギーに依存して大きく変わるこ とが見出された[1]。これは光電子の反跳 によるエネルギー損失によるものである ことが今では分かっており、実際、理論 計算との一致はきわめて良い(図1)。幅 が広がるのはドップラー効果によるもの である。

反跳によるエネルギー損失の大きさ △Eは、真空中に静止した孤立原子からの 放出を想定すれば、運動量保存の法則か ら簡単に計算できて(高校の物理が懐か



図 1: グラファイト内殻光電子スペクトル。 測定値 (a) と理論値 (b)。文献 [1] より

しい)原子の質量を*M*、電子の質量を*m*、 光電子の運動エネルギーを E とすれば、  $\Delta E = E \times (m/M)$ と与えられる。この 式は固体効果も温度効果も考慮していな い粗い見積りだが、反跳によるピークシ フトの大きさを簡単に評価するには役に 立つ。炭素原子の場合、*m*/*M* = 1/22000 である。これは人間と軽巡洋艦の重量比 にほぼ等しい。光電子ピークのシフトが 観測されたということは、巡洋艦から人 が海に飛び込んだとき、反動で船がスッ は一目瞭然、アルミニウムのフェルミエ と動くのが見えたというのと同じになる。 それほど光電子測定の分解能が高くなっ ていたということもできるし、それほど 高いエネルギーで励起しているのだとも いえる。

図2に模式的に示すように、内殻電子 は個々の原子に強く束縛されているから、 光電子が放出されるとき、「1個の原子」 をキックするのは理解できる。それでは結 晶全体に広がった波動関数を持つ価電子 帯のブロッホ電子が叩き出されるときに、 反跳効果は生じるのだろうか?ちょっと考 えると、ブロッホ電子はマクロな数の原



図 2: 内殻電子と価電子の光電子放出

子にまたがって存在しているから、ちょう どメスバウアー効果のように反跳運動量 は結晶全体が受け止めてしまうので、有 意なシフトは観測されないだろうという 気もする。こういう時は悩んでいるより 実験をして見るのが一番だ。

図3は、自由電子モデルが成り立つ典 型的金属であるアルミニウムと金のフェ ルミ端近傍からの光電子スペクトルの測 定値である。光電子測定ではフェルミエネ ルギーは測定装置のフェルミエネルギー にピン止めされるので、アルミニウムも 金も同じエッジを持つはずだ。実験結果 ネルギーは金のそれより低エネルギー側 にシフトし、幅も広がっている(どちら も 20K の測定である)。ほとんど自由な 電子でも反跳効果はあるのだ!

図3の実線と破線は、どちらも理論計 算の結果である。理論的には波数 $\vec{k}$ を持 つブロッホ電子の波動関数  $\psi_k(\vec{r})$  をワニ ア関数  $w(\vec{r} - \vec{R}_i)$  で

$$\psi_k(\vec{r}) = N^{-1/2} \sum_j e^{i\vec{k}.\vec{R}_j} w(\vec{r} - \vec{R}_j) \quad (1)$$

と展開し、光遷移の終状態である平面波 の状態への遷移確率を、フェルミの黄金 率で計算すればよい。ただし、ここで重



図 3: Al と Au の硬 X 線伝導帯光電子スペク トル。文献 [2] より

要なのは原子の位置ベクトル $R_i$ が、定数 ではなくて力学変数であること、つまり 効果(局所的な運動量保存)なので、こ してデバイモデルで近似する(近似はこ れだけ)。デバイエネルギーは実験で知ら れているので、それを用いて計算した結 な場合に硬X線による価電子帯光電子ス 果が図3の実線と破線である。

シフト量を見積もってみると、おおむね してみた [3]。TiN は NaCl 型の結晶構造 孤立原子で評価した値  $\Delta E$  と一致する。 (実は金のフェルミエネルギーさえも、詳 細に見るとわずかにシフトしている[2]。) 示す金属である。その奇妙さもあってバ 系全体の並進対称性は守られているのに、 ブロッホ電子がちょうど1個の原子をキッ子帯(伝導帯)は主として Tiの 3d 準位 クしているように見えるのは不思議であ とNの2p準位の混成軌道で出来ている。 る。注意していただきたいのは、伝導電 光電子スペクトルの測定は軟X線領域で 子のバンド・エネルギーがシフトしてい 行われているが、まだ硬X線による計測 るのであって、決して局在状態のエネル は行われていない。 ギーが見えているわけではないという点 である。理論的には、このことは反跳に よって励起されたフォノンが位相を乱す 子を置いて、(1)式をTiの3d軌道とNの ことで、異なるサイト間のコヒーレンス 2p 軌道からの寄与の和に拡張する。フォ が破れた結果ということになる。

3 化合物結晶の価電子帯光電子スペク トル

硬X線による反跳効果を利用すると、 バンドエネルギーというブロッホ電子の 非局在状態としての特性と1個の原子を キックするという局在的な性格の双方が 顔を出すという、一見、不思議な結果が得 られた。これを利用すれば、反跳効果を バンド構造を探る上での新たなプローブ の原理として使えるのではないかと考え られる。たとえば、重い元素と軽い元素 からなる化合物結晶を考えてみよう。遷 格子点  $ec{R_{i}^{0}}$  からの変位  $ec{u}_{i}$  で  $ec{R_{i}}=ec{R_{i}^{0}}+ec{u}_{i}$  移金属や希土類金属の酸化物結晶が典型 と表されることである。反跳効果は相互的な例である。これらの結晶では価電子 作用の結果ではなくて、純粋な運動学的帯が重い金属に帰属する原子軌道(d軌 道や ƒ 軌道)と、軽い配位子の原子軌道 れだけの仮定から自動的に出てくる。変(s軌道やp軌道)との混成軌道からでき ている。とくにフェルミ端近傍の混成の るが、フォノンは音響型の分散を持つと 度合いが、物性を決定する要因となって いる。

そこで、具体的なモデル系で、このよう ペクトルがどうなるかを考えてみる。例 アルミニウムのフェルミエネルギーの として TiN 結晶をとって理論計算を実行 を持っている。これはイオン結晶に特有 な構造であるにも関わらず金属伝導性を ンド計算上の興味が持たれている。価電

> 光電子スペクトルの計算では、一つの ユニットセルあたり1個ずつのTiとN原 ノンとしては、主として Ti の振動に起因

する音響型とNに起因する光学型とを考 え、実験データからそれらの状態密度を 決めた。また、3*d*、2*p*それぞれの局所状 態密度は、文献にあるバンド計算の結果 を数値的に読み取って用いた。

図4にモデル計算の結果(理論的予測) を示す。計算では入射光子エネルギーと して800eV(破線)と8000eV(実線)を 選び両方の結果を比較した。(a)は観測さ れる光電子スペクトル形状である。束縛 エネルギーの原点はフェルミエネルギー である。(b)と(c)は、それぞれTiの3d とNの2pの部分状態密度からの寄与で ある。光電子スペクトルは部分状態密度 にそれぞれの原子軌道の光電子放出断面 積の重みをかけて足し合わせる。放出断 面積も励起X線のエネルギーによって大 きく変わる。

反跳効果の影響は、フェルミ端の形状 に現れている。フェルミ端近傍は、主に Tiの3d軌道からできているが、これに軽 いNの2p状態が混成しているので(図 の(c))、反跳によりシフトとボケが顕著 に見える。一方、6eV近傍の深い状態は 主にNの2p成分でできているので、ピー クシフトとして観測されるであろう。

4 まとめ

硬×線によるブロッホ電子の光電子ス ペクトルには、バンド構造という非局所 的状態の情報とそれぞれのワニア関数の 帰属する原子の質量という局所的情報が 重なって現れる。それを利用して、バン ド計算をチェックすることが可能である。

反跳効果に局在と非局在の2重性が現 れる理由は、本稿ではフォノンによる位 相の乱れに起因するという見方を述べた が、まだ、何となく腑に落ちないところが ある。混成軌道から飛び出した電子の運



図 4: (a)TiNの価電子帯光電子スペクトルの 理論値 (b)Ti 3dの部分状態密度文 (c) N 2pの部分状態密度。全て最大値で規格化して ある。文献 [3] より

動エネルギーを観測した途端に、どちら かの原子軌道にホールの波動関数が「収 縮」するのだろうか?最近、光電子放出 とも深い関係にある電子後方散乱実験で、 反跳効果を利用して化合物結晶のサイト 選択的構造測定ができるという実験の報 告が出た[4]。 光電子反跳効果には、ま だ、原理的にも面白い問題が隠されてい るようだ。

#### 参考文献

 Y. Takata *et al.*, Phys. Rev. B75, 233404 (2007).

[2] Y. Takata *et al.*, Phys. Rev. Lett.101, 137601 (2008).

[3] Y. Kayanuma *et al.*, to appear in J. Electron Spectr. Relat. Phenom.

[4] A. Winkelmann and M. Vos, Phys. Rev. Lett. **106**, 085503 (2011).