

Fe K β ' X 線発光スペクトルの起源

Origin of Fe K β ' x-ray emission spectrum

枋尾達紀^a、大橋浩史^a、溝田裕久^a、伊藤嘉昭^a、ヴライク・アウレル・ミハイ^b、福島整^b、
栢野真和^c、上藤弘明^c、藤井 達生^c
T. TOCHIO^a, H. OOHASHI^a, H. MIZOTA^a, Y. ITO^a, A. M. VLAICU^b, S. FUKUSHIMA^b,
M. KAYANO^c, H. UEFUJI^c, T. FUJII^c,

^a 京都大学化学研究所、^b 物質・材料研究機構、^c 岡山大学工学部

^a Institute for Chemical Research, Kyoto University, ^b National Institute of Material Science,

^c Faculty of Engineering, Okayama University

e K β ' サテライト構造の起源についての情報を得るため、2 種の Fe 化合物 (Fe₂O₃, FeTiO₃) について Fe K-edge 近傍で励起光のエネルギーを変えながら Fe K β スペクトルの測定をおこなった。その結果、Fe₂O₃ では pre-edge 領域の励起エネルギーで K β _{1,3} の相対強度が大きくなり、7117 eV 付近の励起エネルギーで逆に K β ' の相対強度が強くなる傾向が確認された。また、FeTiO₃ のスペクトルではプロファイルなどに多少の変化はあるものの、Fe₂O₃ の場合に比べると非常に小さいものである。

In order to get information associated with the origin of the Fe K β satellite structure, Fe K β spectra of two compounds, Fe₂O₃ and FeTiO₃, were measured at various excitation energies around Fe K-edge. It was confirmed that, in the case of Fe₂O₃, the relative intensity of K β _{1,3} to K β ' was large when the excitation energy was around the pre-edge and ,vice versa, that the relative intensity of K β _{1,3} to K β ' was small when the excitation energy was around 7117 eV. Although K β spectra of FeTiO₃ change a little in profile with excitation energy, the change is less distinctive than that of Fe₂O₃.

3d 遷移元素の K β スペクトルに現れる K β ' サテライトの起源については 3p 電子の全スピンと 3d 電子の全スピンの交換相互作用とする説が最も広く受け入れられている。しかし、この考え方に基づいて予測されるサテライトの相対強度は実際に測定されるものよりも大きい傾向にある。そのため、プラズモンの寄与[1]や spin flip[2]などを考慮した修正がおこなわれてきたが決定的なものはない。

1992 年に Hämäläinen らは第三世代の放射光施設を利用し、Mn 化合物について 2 種類の蛍光 XAFS を測定した[3]。2 種類の蛍光 XAFS の違いはエネルギーのウインドウの位置で、一方では K β _{1,3} の位置に合わせているのに対してもう一方では K β ' の位置に設定している。得られたスペクトルを見ると、K β _{1,3} の位置にウインドウを置いた蛍光 XAFS に pre-edge が見られたのに対して、K β ' の位置に

ウインドウを置いた蛍光 XAFS には pre-edge が見られなかった。この結果は $K\beta'$ サテライトの起源が 3p 電子の全スピンと 3d 電子の全スピンの交換相互作用であることを支持するもので非常に興味深い、が発光スペクトルの測定が行われていないためにプロファイル変化などの詳細な情報は得られていない。

そこで我々は、2 種の Fe 化合物、 Fe_2O_3 (3 価：高スピン)、 $FeTiO_3$ (2 価：高スピン) について、Fe K 吸収端の付近で入射光のエネルギーを変えながら Fe $K\beta$ 発光スペクトルの測定をおこない、その強度（特に $K\beta'$ の $K\beta_{1,3}$ に対する相対強度）やプロファイルがどのように変化するかを調べた。なお、励起エネルギーは初めに吸収スペクトルの測定を行うことによって選択した (Fig.1)。使用した分光器、検出器はそれぞれ Roland 半径が 750mm の Johann 型分光器（分光結晶は Si(400) の湾曲結晶）、CCD である。

得られたスペクトルを Fig.2 に示す。

まず、 Fe_2O_3 では pre-edge 領域の 7112-7113 eV で $K\beta_{1,3}$ の $K\beta'$ に対する相対強度が強くなり、7117-7118 eV で逆に $K\beta'$ の相対強度が強くなる。pre-edge 領域での $K\beta_{1,3}$ 相対強度の増大は $K\beta_{1,3}$ を minority spin の $3p \rightarrow 1s$ 電子遷移として説明できるが、7117-7118 eV で $K\beta'$ の相対強度が強くなる原因は今のところ明らかでない。

次のスペクトルをみると、7120 eV あたりで $K\beta'$ の出現が顕著になっているように見えるが Fe_2O_3 の場合 (7117-7118 eV) に比べると顕著ではない。さらに、7110 eV-7114 eV の領域でも相対強度は Fe_2O_3 の場合に比べ変化が少ない。これは吸収スペクトルの pre-edge があまり顕著でないことと関係している可能性

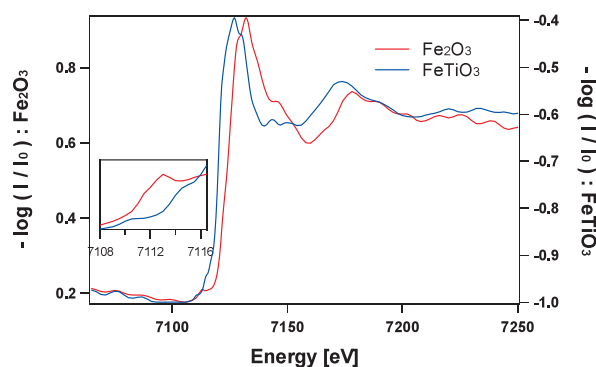


Fig.1. Fe K absorption spectra of (a) Fe_2O_3 and (b)

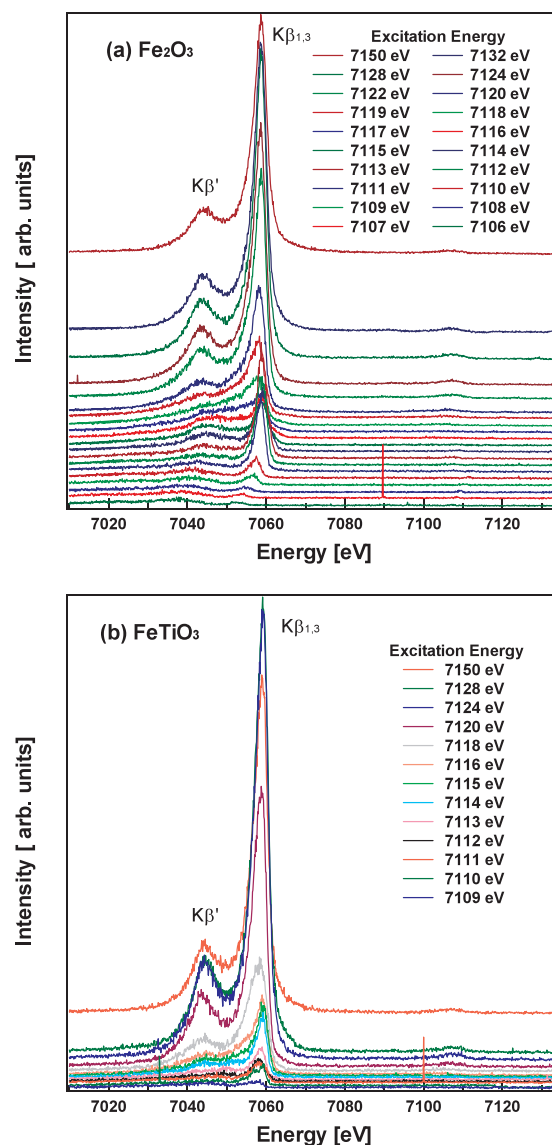


Fig. 2. Fe $K\beta$ emission spectra of (a) Fe_2O_3 and (b)

が考えられる。

今後より詳細な解釈を行うためには、他の系の測定やより高分解能な測定の他に多重項や RIXS などの効果を取り入れた計算による

定量的評価が必要である。

参考文献

- [1] K. S. Srivastava *et al.*, Phys. Rev. A **25**, 2838 (1982)
- [2] F M F de Groot *et al.*, J. Phys. Condens. Matter **6**, 6875 (1994)
- [3] K. Hämäläinen *et al.*, Phys. Rev. B **46**, 14274 (1992)

キーワード

K β' サテライト : 3d 遷移元素の K β スペクトルの低エネルギー側に現れるサテライト。終状態における 3p ホールのスピンと 3d 電子の全スピンの間の相互作用が起源と言われている。