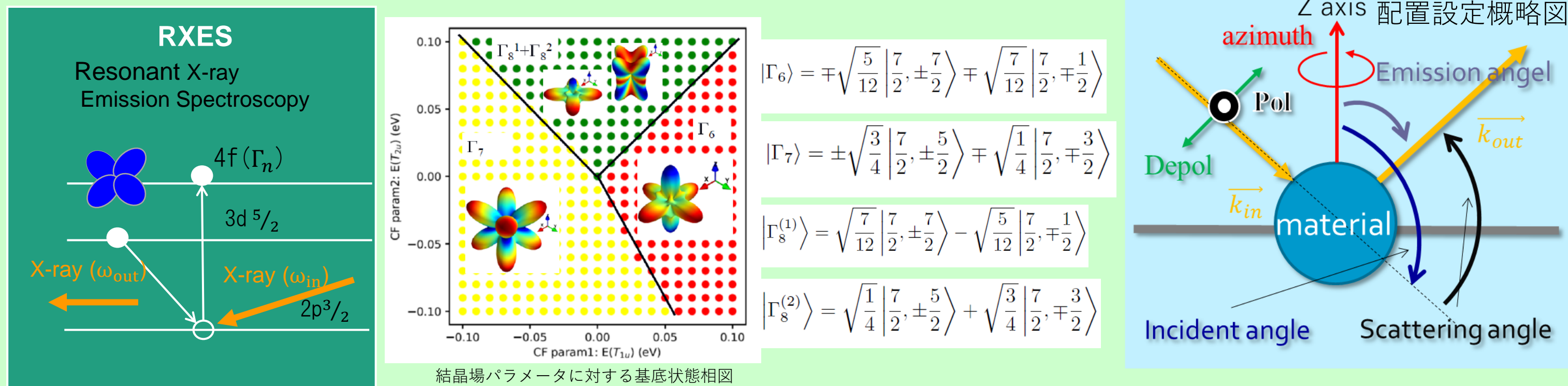


希土類化合物共鳴発光分光の偏光・角度依存性

YbCo₂Zn₂₀ (O_h)2p_{3/2}→4f 共鳴励起& 3d_{5/2}→2p_{3/2} 放出に偏光・入射角依存性が存在



共鳴発光強度を解析的に計算し、角度依存性ならび偏光依存性が発生する理論的背景を調べる

O_h結晶場におけるYbイオン固有関数に関して偏光・角度を考慮した2p_{3/2}→4f 共鳴励起& 3d_{5/2}→2p_{3/2} 放出過程の遷移振幅強度を計算

偏光依存を散乱面と偏光ベクトルのなす角 α として導入

$$\hat{\epsilon} = \cos \alpha \hat{e}_\theta + \sin \alpha \hat{e}_\phi$$

$$V_{E2} = (\hat{e}_r \cdot \epsilon)(\mathbf{k} \cdot \hat{e}_r) = \sum \beta_q C_q^2$$

$$V_{E1} = \sqrt{\frac{1}{2}} (\cos \alpha \cos \theta + i \sin \alpha) e^{i\phi} C_{-1}^2 - \cos \alpha \sin \theta C_0^2 - \sqrt{\frac{1}{2}} (\cos \alpha \cos \theta - i \sin \alpha) e^{-i\phi} C_1^2$$

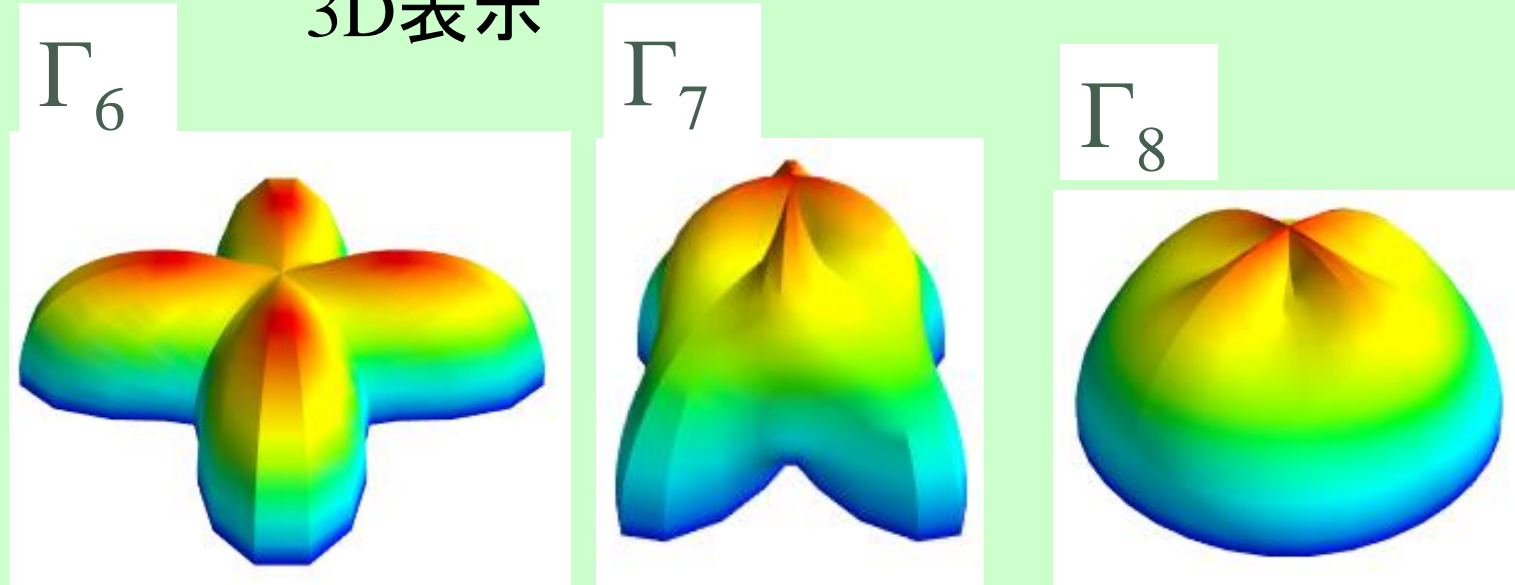
$$|m\rangle = |p_{3/2} f^{14}\rangle$$

$$|f\rangle = |d_{5/2} f^{14}\rangle$$

$\alpha = \pi/2$ (polarized偏光: 散乱面と垂直), $\alpha = 0$ (depolarized偏光: 散乱面と平行)に偏光したX線を用いて物質の偏光依存性を入射光V₂, 放出光V₁それぞれに定義. P偏光入射-P偏光放出といった過程を P(θ_{in})-P(θ_{out})過程とする

放出光(V_{E1})がpolarizedならば放出角依存性はなし.
入射光もpolarized,反射角=90°として入射角 θ_{in} (極座標)を180°~90°の領域で計算 ($\theta_{out} = \theta_{in} - 90^\circ$)

結果 $(x, y, z) = F(\theta, \phi) \mathbf{e}_r$ として
スペクトルピーク強度F(θ, ϕ)を
3D表示



(001)面
基底状態の対称性を反映した固有のパターン

ϕ 依存性を示す項の大きさが基底状態ごとに異なる
各テンソルに関する強度の計算よりC_{±2}²(sin項)が強く ϕ 依存性に寄与していることが分かった
Wigner-Eckartの定理より基底状態とL=2の合成角運動量が重要

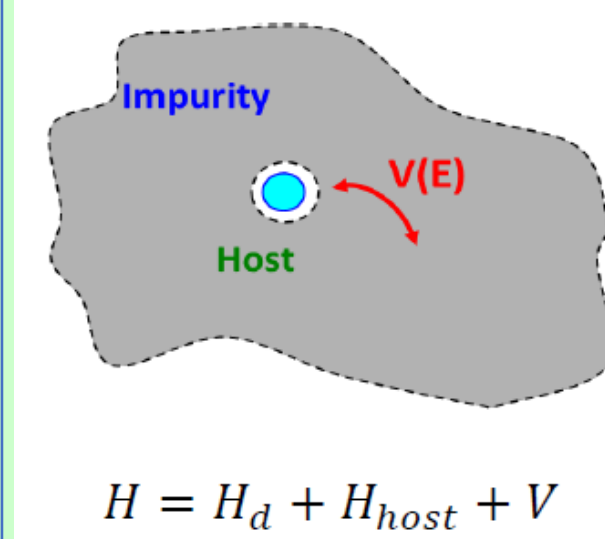
$\langle g $	A ² /12
$\langle \Gamma_{6a} $	$\frac{132}{4375} \cos^2 \theta + (\frac{429}{8750} - \frac{33}{1750} \cos 4\phi) \sin^2 \theta$
$\langle \Gamma_{6b} $	$\frac{132}{4375} \cos^2 \theta + (\frac{429}{8750} - \frac{33}{1750} \cos 4\phi) \sin^2 \theta$
$\langle \Gamma_{7a} $	$(\frac{54}{875} - \frac{54}{6125} \cos 4\phi) \cos^2 \theta + (\frac{81}{2450} + \frac{243}{12250} \cos 4\phi) \sin^2 \theta$
$\langle \Gamma_{7b} $	$(\frac{54}{875} - \frac{54}{6125} \cos 4\phi) \cos^2 \theta + (\frac{81}{2450} + \frac{243}{12250} \cos 4\phi) \sin^2 \theta$
$\langle \Gamma_{8a} $	$\frac{132}{6125} \cos^2 \theta + (\frac{33}{490} + \frac{33}{1750} \cos 4\phi) \sin^2 \theta$
$\langle \Gamma_{8b} $	$\frac{132}{6125} \cos^2 \theta + (\frac{33}{490} + \frac{33}{1750} \cos 4\phi) \sin^2 \theta$
$\langle \Gamma_{8c} $	$(\frac{342}{6125} + \frac{54}{6125} \cos 4\phi) \cos^2 \theta + (\frac{243}{12250} - \frac{243}{12250} \cos 4\phi) \sin^2 \theta$
$\langle \Gamma_{8d} $	$(\frac{342}{6125} + \frac{54}{6125} \cos 4\phi) \cos^2 \theta + (\frac{243}{12250} - \frac{243}{12250} \cos 4\phi) \sin^2 \theta$

(001)面における遷移強度A²

第一原理計算を用いた混成関数計算とその利用

(川端基暉との共同研究)

不純物アンダーソン模型



対象物質を注目元素(不純物H_d)と外部環境(H_{host})に分割, 外部環境の効果を外部との混成(V:電子の移動)で取り込む. 混成関数V²(E)形状(実務上では電子バンド構造)の仮定が必要
調節パラメータとして電荷移動エネルギー, 電子間相互作用, 内殻正孔ポテンシャル, 混成強度, 結晶場分裂強度が存在.

バンド構造を設定(バンドマッピング)するために並進対称性のある物質に限られる, エネルギー準位(ϵ_d)の設定や混成強度設定など運用上の問題
パラメータの削減や混成の合理的決定手法が必要

サイトグリーン関数:

$$G_d(E) = \langle d | \frac{1}{E - H} | d \rangle = \int dE' \frac{\rho_d(E')}{E - E'} = \frac{1}{E - \epsilon_d - V \frac{1}{E - H_{host}} V} \quad F_d(E) = V \frac{1}{E - H_{host}} V = \int dE' \frac{V^2(E')}{E - E'}$$

部分状態密度(ρ_d)の定義 Dyson方程式

混成関数V²(E):

$$V^2(E) = \sum_j |\langle d | V | \psi_j \rangle|^2 \delta(E - \epsilon_j) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \langle d | V \frac{1}{E - H_{host}} V | d \rangle = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \langle d | F_d(E) | d \rangle$$

上式より混成関数とエネルギー準位は以下のように定められる

➡ $V^2(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \left(-\frac{1}{G_d} \right) = \frac{1}{\pi} \text{Im} \left(1 / \int dE' \frac{\rho_d(E')}{E - E'} \right) \quad \epsilon_d = E - \text{Re} F_d(E) - \text{Re} \frac{1}{G_d(E)}$

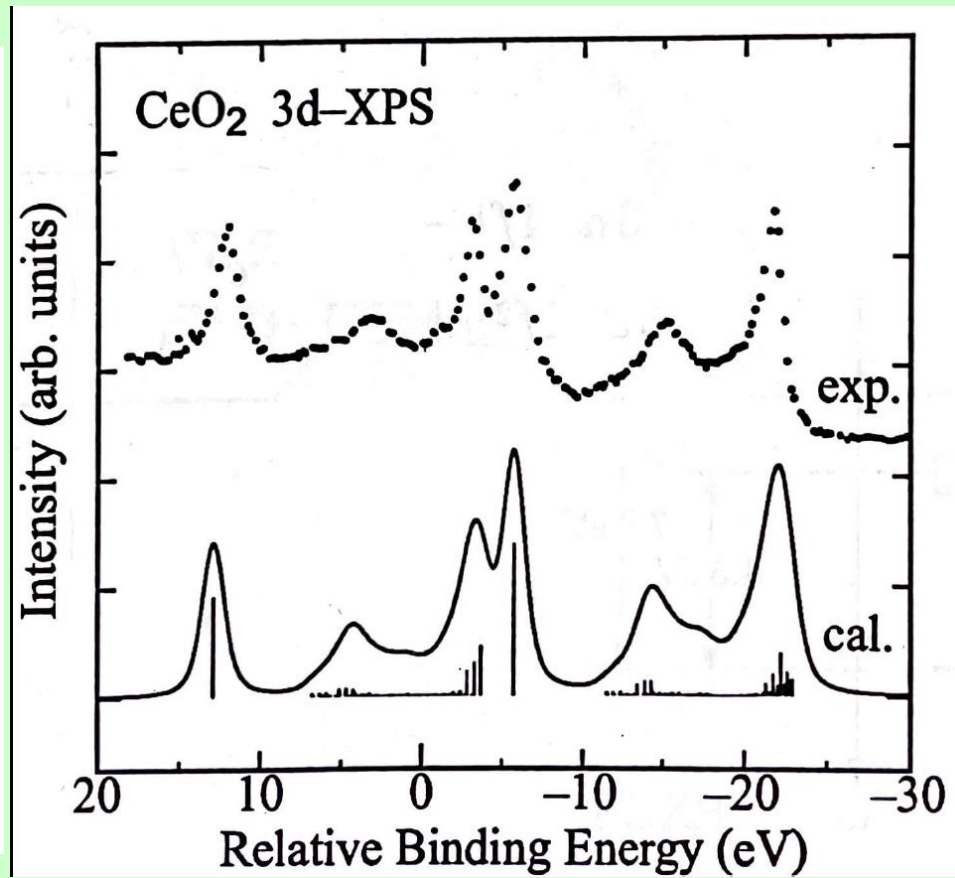
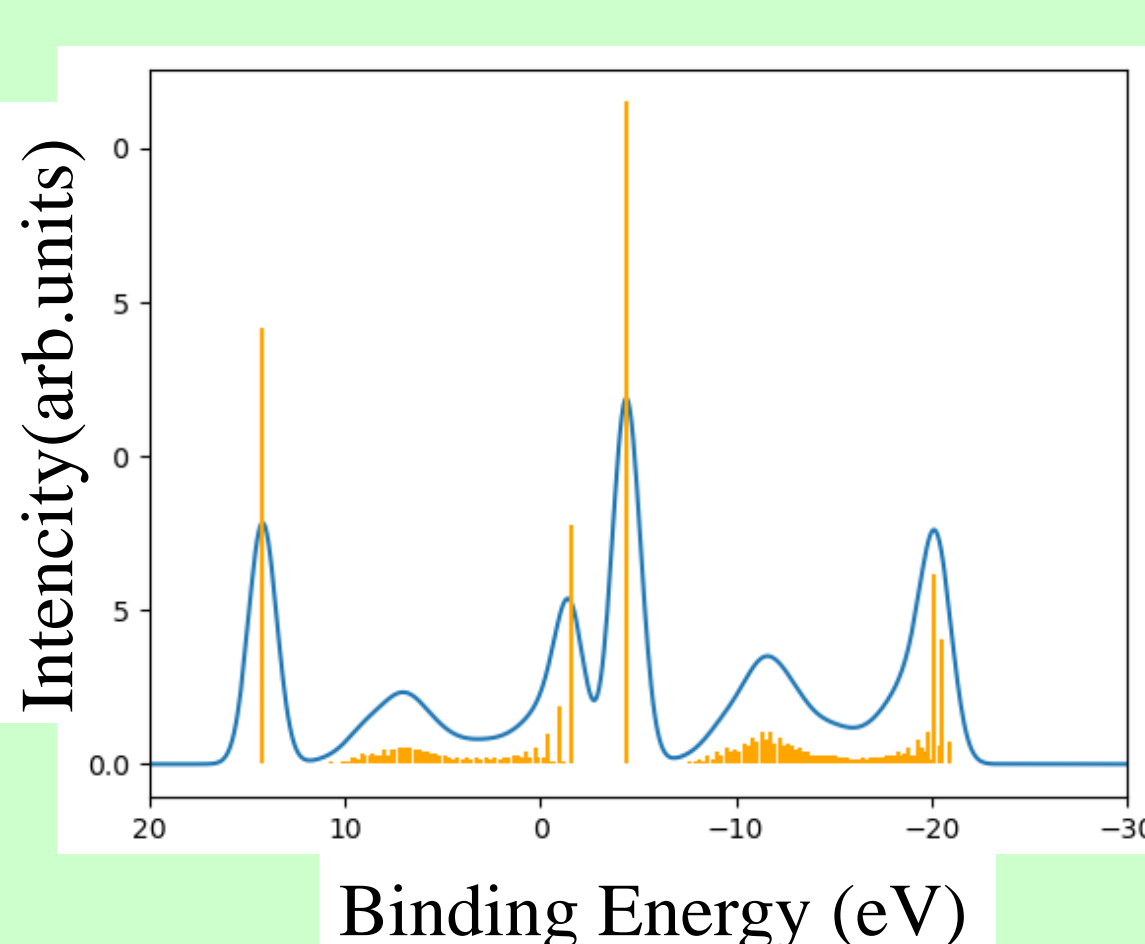
ρ_d が定めれば混成関数の形状ならびに強度, エネルギー準位と結晶場分裂強度が決定される

第一原理計算: 物質の構造のみから物質の電荷密度 ρ ならび構成元素ごとの部分状態密度(PDOS)を決定できる計算手法

上式のエネルギー準位との比較から電荷移動エネルギーを決定できる
パラメータは電子間相互作用U_{ff}, 内殻正孔ポテンシャルU_{fc}の二つに

結果 CeO₂ 3d-XPS

U_{ff}=9.0 eV, U_{fc}=12.6 eV その他はWien2Kの結果より



6つのピークからなる構造をほぼ正確に再現

希土類においても適用可能であることを示した

M. Nakazawa, 学位論文 Wuilloud らによる実験結果とともに