

fおよびd電子系のX線放出スペクトルの理論

| | |
|--------|-----------------------------------------------------------------------------------|
| 著者 | 田中 智 |
| 学位授与機関 | Tohoku University |
| URL | http://hdl.handle.net/10097/54581 |

博士論文

fおよびd電子系のX線放出スペクトルの理論

田 中 智

平成2年

①

f および *d* 電子系の X 線放出スペクトルの理論

物理学専攻

田中 智

目次

| | |
|-----------------------------------------------------------------------|----|
| 第 1 章 序論 | 4 |
| 第 2 章 f 及び d-電子系の X 線発光スペクトルの実験結果 | 14 |
| §1. f 電子系の X 線発光スペクトルの実験結果 | 14 |
| §2. d 電子系の X 線発光スペクトルの実験結果 | 17 |
| 第 3 章 X 線放出スペクトルの定式化 | 32 |
| 第 4 章 $5p \rightarrow 3d$ X 線発光スペクトル ($5p \rightarrow 3d$ XES) | 39 |
| §1. 序 | 39 |
| §2. モデル | 39 |
| §3. 数値計算結果 | 43 |
| §4. 考察 | 45 |
| 第 5 章 $4f \rightarrow 3d$ X 線発光スペクトル ($4f \rightarrow 3d$ XES) | 55 |
| §1. 序 | 55 |
| §2. モデル | 56 |
| §3. 数値計算結果 | 59 |
| §4. 考察 | 61 |
| 第 6 章 $5p \rightarrow 3d$ 共鳴励起 X 線発光スペクトル ($5p \rightarrow 3d$ RXES) | 69 |
| §1. 序 | 69 |
| §2. $5p \rightarrow 3d$ RXES の定式化 | 70 |
| §3. 数値計算結果 | 71 |
| §4. 考察 | 73 |

| | |
|--------------------------------------------------------|-----|
| 第 7 章 XES & XPS coincidence spectroscopy (XEPECS) | 79 |
| §1. 序 | 79 |
| §2. $5p \rightarrow 3d$ XEPECS の計算方法 | 81 |
| §3. 数値計算結果 | 82 |
| §4. 考察 | 83 |
| 第 8 章 La_2CuO_4 の $2p$ XES の理論 | 92 |
| §1. 序 | 92 |
| §2. モデル | 93 |
| §3. 数値計算結果 | 95 |
| §4. 考察 | 97 |
| 第 9 章 高温超伝導体の $\text{Cu } 2p$ -XES に現れる shoulder の起源 | 108 |
| §1. 序 | 108 |
| §2. モデル | 108 |
| §3. 数値計算結果 | 112 |
| §4. apical oxygen の効果 | 114 |
| §5. L_2 - $L_3M_{4,5}$ Coster-Kronig Auger 崩壊過程からの寄与 | 116 |
| 第 10 章 高温超伝導体の $\text{Cu } 3d \rightarrow 2p$ RXES | 139 |
| §1. 序 | 139 |
| §2. モデル | 140 |
| §3. 数値計算結果 | 142 |
| §4. 考察 | 145 |
| 第 11 章 結論 | 158 |

第 1 章 序論

稀土類及び遷移金属化合物は、不完全 f , d 殻電子が伝導電子や価電子と混成相互作用する事により、近藤効果、混合原子価、ヘビーフェルミオン等興味ある物性が現れる。高エネルギー分光は、多体効果の強いこれらの系の電子状態解明に大きな役割を果たしてきた。^{1)~3)} 高エネルギーの光を用いた内殻励起スペクトルが、様々な物性に関する外殻電子状態の良いプローブとなり得るのは、内殻電子励起後に残された内殻正孔が外殻電子と強い多体相関を持つからである。この相互作用を通して内殻励起スペクトルには、外殻電子状態の情報が映し出される。Mahan 及び Nozières らは単純金属の XPS, XAS の threshold 近傍に現れる非対称な発散形のスペクトルが、まさにこの内殻正孔と伝導電子との間の多体相関の結果である事を最初に指摘した。^{4)~7)} 特に f , d 電子系では、これらの電子軌道の局在性が高い為、内殻正孔との多体効果がよりドラスチックに現れ、内殻励起スペクトルは系の f , d 電子状態の変化を敏感に反映する。

高エネルギー分光には光学過程の違いによって、X 線光電子分光 (XPS), X 線吸収分光 (XAS), X 線放出分光 (XES) があり、妥当なモデルでこれらのスペクトルを定量的に統一的に解析する事から、 f , d 電子系の物質の電子状態を明らかにする事ができる。このうち XPS と XAS については実験的な研究が数多く行われている。理論的にも不純物アンダーソンモデルを用いた Kotani と Toyozawa の La 金属の内殻 XPS, XAS の理論^{8)~10)} を初めとして、Gunnarsson と Schönhammer らの一連の稀土類金属、稀土類化合物についての定量的な解析^{11), 12)} 等、現在に至るまで研究が進んでいる。しかしながら、これに比べて XES は実験、理論共に研究が遅れているのが現状である。その理由は第一に実験上の技術的な困難さの為である。XES はもちろん内殻正孔の輻射緩和によって生じるが、内殻正孔の緩和はむしろ Auger 崩壊による緩和の方が支配的であり、そのため XES の強度が小さく観測しにくい。以前から報告されている XES の実験の殆どは、XES の強度を得るために励起源として電子線を用いたものである。励起源としてこのように電子線を用いると、物質中で複雑な過程が起こり実験結果の解釈が著しく困難になる。^{13)~16)}

従って励起源としては X 線を用いるのが望ましいが、これまで高強度の X 線源が無かった為に、X 線励起による XES の実験報告は非常に少なかった。^{17)~19)} しかし最近の SOR 等の高輝度光源の開発、改良の著しい進歩により、高強度の X 線がかなり広い波長領域にわたって得られるようになってきており、XES の実験的な研究も大きな進展が期待されている。一方 XES の理論は、単純金属の場合においては Nozières と Abrahams の先駆的な理論²⁰⁾があるものの、*f* および *d* 電子系における XES については定式化が全く為されていないのが現状である。

従って本研究の目的はまず第一に、*f* および *d* 電子系の XES についての定式化を行う事である。XPS や XAS の内殻励起スペクトルは、内殻正孔と外殻電子との間の強い多体相関を考慮し、多くの物質について不純物アンダーソンモデルによる解析が成功を収めてきた。^{1)~3)} よって、XES も統一的な視点から理解されるべきであり、同様の不純物アンダーソンモデルによる定式化を行う。この不純物アンダーソンモデルにおける、電荷移動エネルギーや混成相互作用の強度など系の電子状態を規定するパラメーターは、これらの内殻励起スペクトルの解析において、一貫した値を用いる。こうして矛盾なく実験結果を再現する事が、モデルの妥当性を示す根拠となる。定式化のもう一つの重要な点は、その光学過程の取り扱いである。この事に関しては、先に挙げた Nozières と Abrahams の単純金属の理論において既に重要な指摘が為されている。²⁰⁾ 彼らは、単純金属の内殻電子を入射 X 線によって高エネルギー領域へ励起し、その空孔へ伝導電子が遷移する際の X 線放出スペクトルを計算した。内殻電子が励起された中間状態では、伝導電子は内殻正孔の作る過渡的なポテンシャルにより散乱される。この散乱によって内殻正孔ポテンシャルを遮蔽するような伝導電子の空間的再分布が起こり、発光はこの緩和が進行する途上で生じる。内殻正孔の寿命が充分長ければ、発光は伝導電子系が充分緩和してから起こると考えて良いが、寿命が短い時は、励起の過程から発光までを一連のコヒーレントな量子過程と考えるべきである。実際に、非常に深い準位の内殻正孔の寿命は Auger 崩壊によって決まっていて、それは 10^{-15} 秒程度の極めて短い時間である。こうして彼らは単純

金属の XES を 2 次光学過程として取り扱い、内殻正孔の寿命と XES のスペクトル形状との関係を議論した。Toyozawa ら及び Takagahara らは、より一般的な見地から、このような局在電子系の発光スペクトルにおける励起状態の寿命と緩和過程との競合関係が果たす役割を、共鳴 2 次光学過程の理論の中で明らかにした。^{21)~24)} すなわち局所的な励起状態は、媒質との相互作用を通して結晶全体に散逸していき、発光スペクトルは緩和の時間的な段階に応じて 3 つの部分に分けられる。励起直後では入射光と発光のコヒーレンスが保たれた散乱的な成分 (Raman Scattering) が優勢で、充分緩和が進行した時点においては、このコヒーレンスが切れたルミネッセンス的な成分 (Ordinary Luminescence) が支配的である。また、中間的な時間においては、緩和の途上で発光するホットルミネッセンスといわれる振舞いをする。発光スペクトルにおいて、これら 3 つの成分のうちどの成分が支配的となるかは、緩和に要する時間と励起状態の寿命との競合関係によって決まる。共鳴 2 次光学スペクトルのこのような振舞いは、主に可視領域において、F 中心などの局在電子系とフォノンが相互作用している系で研究されてきた。特に最近のレーザーを用いた超高速分光の実験技術の進歩に伴い、励起状態の緩和過程が共鳴 2 次光学スペクトルの解析から明らかになってきている。従って、同じ 2 次光学過程としての XES は、内殻励起状態の緩和過程のダイナミクスに関する強力なプローブとなる事が予想される。上に挙げた 2 つの理論では、光学過程を捉える立場が異なっていて、Takagahara の理論は、散逸系を発光に関わる局在電子系と切り離し熱浴と考えた現象論的なモデル (Stochastic Model) であり、一方 Toyozawa らのモデルはこの相互作用を露に考えミクロな立場に立つモデル (Dynamical Model) である。本研究で考えようとしている XES では、発光に関わる電子自身が、伝導電子 (価電子) との混成相互作用を通して緩和にも同時に関与している為、2 つを別々に切り離れた Stochastic Model で扱うのは適切ではない。本研究の定式化の立場は、内殻電子と伝導電子 (価電子) を同時に不純物アンダーソンモデルに取り込む Dynamical Model の立場である。この立場に基づいて f , d 電子系の XES を、光励起から発光まで一連のコヒーレントな過程として考え、2 次光学過程の

取り扱いによりスペクトルを計算する。もう一つの内殻正孔崩壊過程である Auger decay process もやはり 2 次量子過程と考えられる。Gunnarsson と Schönhammer は、2 次過程の取り扱いに依って Auger スペクトルの定式化を行い、内殻正孔の寿命がスペクトル形状に及ぼす影響について調べた。^{25),26)}

本研究の第二の目的は、この理論を実際に稀土類化合物及び遷移金属化合物の XES に適用して、XES のもたらす情報を具体的に明らかにする事である。発光に関わる内殻準位の違い、励起方法に応じて、多様な XES のプロセスが存在し、それぞれの物質の f または d 電子状態の違いが、個々のスペクトルにどの様に反映するかを調べる。以下に、本研究で取り上げる物質と XES のプロセスについて簡単な概説を行う。

本研究ではまず f 電子系の XES について議論するが、特に $4f$ 電子状態の異なる典型的な物質の例として、 LaF_3 , CeF_3 , CeO_2 の絶縁体化合物を取り上げる。これらの物質については、既に多くの XPS, XAS の研究により電子状態が明らかにされているので^{1)~3)}、この電子状態を基にして XES を任意性無く求める事ができ、XES の特徴を XPS や XAS と比較しながら明らかにしていく事が出来る。本研究では、これらの物質の $5p \rightarrow 3d$ 電子遷移及び $4f \rightarrow 3d$ 電子遷移に基づく XES を調べる。前者は、内殻準位間の電子遷移に基づく発光であり、後者は、外殻準位と内殻準位間の電子遷移による発光過程である。より直接的に外殻電子状態を反映する XES は、 $4f$ 電子が発光過程に直接関与する $4f \rightarrow 3d\text{XES}$ であるが、これはちょうど発光の逆過程に当たる $3d \rightarrow 4f$ 再吸収過程によって影響を受けるため、実験的に正確な発光スペクトルを得る事が難しい。それに比べて $5p \rightarrow 3d\text{XES}$ では再吸収の効果が小さいため、信頼度の高い実験結果を得やすい利点がある。励起方法として、 $3d$ 電子を真空準位を越えて充分高いエネルギー領域へ励起する場合、 $3d$ 電子を $4f$ 準位へ共鳴励起する場合の 2 つの場合を考える。実験的には、高エネルギー励起の方が、励起波長をチューニングする必要が無い等の理由によって、実験は行い易いが、波長可変の励起源である SOR 光を利用する事によって共鳴励起下の実験も今後行われる事が期待される。 $3d$ 電子を高エネルギー励起した時の XES の中間状態は、

ちょうど $3d$ -XPS の終状態にあたり、また、 $4f$ 準位へ共鳴励起した時の XES の中間状態は、 $3d$ -XAS の終状態に対応する。よってそれぞれの XES を $3d$ -XPS および $3d$ -XAS と対比させながら議論する事が出来るが、XES では更に発光の終状態とこれらの中間状態の間の双極子遷移が効いてくる為に、スペクトルの構造は複雑なものになってくる。また、XES において非常に特徴的な事は、XPS と XAS では中間状態の寿命が単にスペクトル幅だけに反映されるのに対して、上に述べたように XES が 2 次光学過程である事から、中間状態の緩和過程のダイナミクスがスペクトルの形状に反映する点である。これは特に中間状態で混成相互作用の効果が大きくなる CeF_3 の $5p \rightarrow 3d$ XES において顕著に見られる。現在までに実験的に得られている X 線励起による XES は非常に限られているが、最近 Hayasi らによって測定された CeF_3 の $5p \rightarrow 3d$ XES の結果は¹⁹⁾、XPS と XAS の解析から得られたパラメーターを用いた計算結果とよく一致することが示されるであろう。一般に XES では中間状態相互作用及び終状態相互作用によって数多くの遷移経路が存在するのでスペクトル形状が複雑になりがちである。従って、これらの遷移経路を識別する事ができれば XES スペクトルの理解が容易になる。XES の中間状態がちょうど XPS の終状態であることに注目すれば、XPS と XES の同時測定を行えば XES の過程である特定の間状態からの寄与だけを選択的に取り出すことができるであろう。このような実験は、XES の強度自身が非常に小さくなるために実験が難しくまだ行われていないが、XES と同様の 2 次過程である Auger spectrum では XPS との同時測定が既に行われている。^{27),28)} 本研究では高エネルギー励起下の $3d$ -XPS と $5p \rightarrow 3d$ XES との同時測定スペクトルについて調べ、これによって $5p \rightarrow 3d$ XES の peak assignment を容易に行えることを示す。

更に遷移金属化合物の例として CuO および酸化物高温超伝導体の母物質である La_2CuO_4 の $3d \rightarrow 2p$ 電子遷移による XES を調べる。稀土類化合物の場合に比べ、これらの物質の XES の実験的な研究は数多く為されており^{29)~34)}、モデルの妥当性を検証できる良い例である。

酸化物高温超伝導体に共通する特徴は、まずその結晶構造にあり、CuとOからなる2次元ネットワークを持つ。超伝導発現のメカニズムを知る上で価電子状態を明らかにする事が必要であるが、これまでXPSやXASはこの為に大きな貢献を成してきた。^{35)~42)}これらの高エネルギー分光を通して明らかになった重要な点は、 La_2CuO_4 では価電子状態はCu3dとO2pから成っていて、charge transfer typeの絶縁体である事、両者の間の強い混成相互作用の為にO上に2p holeが存在する事、元素置換あるいは酸素濃度の制御によるhole dopingによってこのhole数が増大しcarrierとなりhole typeの超伝導が発現する事である。

超伝導発現に直接関わる価電子状態を明らかにするためのXESからのアプローチとしては、内殻電子を高エネルギー励起した場合のCu3d → 2pXESおよびO2p → 1sXESが実験的に研究されている。この2つのXESは価電子領域のoccupied stateにおけるCu3d成分とO2p成分に関する情報をそれぞれ反映するから、valence-XPSから得られる情報と相補的な関係になる。一般にXESは個々の原子からの発光現象を捉えるのでsite selectiveな情報をもたらす、またX線のescape depthが電子線と比較すれば長いため、表面が変質しやすいとされているこれらの物質においても、バルクの状態を知る上で有利である。これまでは両者のXESをバンド計算の結果を基にして、各々をCu3d-partial DOSおよびO2p-partial DOSと比較する事が行われてきた。^{43)~45)}しかしながら、この解析ではO2p → 1sXESについては実験結果をよく説明できたものの、Cu3d → 2pXESについては実験結果との食い違いが大きかった。この理由は、Cu3d軌道がO2p軌道よりも局在性が高く、先に述べた内殻正孔と3d電子間あるいは3d電子間の多体効果が大きい為であり、解析にあたってはこれらの多体効果を充分考慮しなければならないからである。更に3d軌道は、稀土類の4f軌道に比べると局在性が弱く、遷移金属イオンを取り囲む配位子の電子状態に応じた混成相互作用の異方性が強く現れる。本研究では、これらの物質における混成相互作用の異方性を考慮し新たな定式化に従ってCu3d → 2pXESを調べる。このXESの中間状態はCu2p-XPSの終状態と同じであり、またCu2p-XAS

は $3d \rightarrow 2p\text{XES}$ の逆過程にあたる事を考えれば、これらのスペクトルが矛盾なく統一的に説明される事が必要であり、本研究においてはこれらの関係についても詳しく論じる。また、まだ実験は行われてはいないが、 $\text{Cu}2p$ 電子を $3d$ 準位へ共鳴励起した時の $\text{Cu}3d \rightarrow 2p\text{XES}(2p\text{-RXES})$ の計算および $2p\text{-XPS}$ と $3d \rightarrow 2p\text{XES}$ との同時測定についても議論する。

本研究では第 2 章でこれまでの XES の実験結果を紹介する。第 3 章で XES の一般的定式化を行う。第 4 章から第 7 章までは、 f 電子系の X 線発光スペクトルについて論じる。第 4 章では高エネルギー励起下の $5p \rightarrow 3d\text{XES}$ 、第 5 章では同じく高エネルギー励起下の $4f \rightarrow 3d\text{XES}$ を論じる。第 6 章では $3d \rightarrow 4f$ 共鳴励起下の $5p \rightarrow 3d\text{XES}$ について調べる。第 7 章では $3d\text{-XPS}$ と $5p \rightarrow 3d\text{XES}$ との同時測定スペクトルを議論する。第 8 章から第 10 章までは、 d 電子系の X 線発光スペクトルについて論じる。第 8 章では、高エネルギー励起下の $\text{Cu}3d \rightarrow 2p\text{XES}$ について論じ、更に第 9 章では精密化したモデルによる $\text{Cu} 3d \rightarrow 2p\text{XES}$ の計算結果を示し、酸化物高温超伝導体の電子状態について考察する。第 10 章では $2p \rightarrow 3d$ 共鳴励起下の $\text{Cu} 3d \rightarrow 2p\text{XES}$ について調べる。最後に第 11 章で結論する。

references

- 1) "Core-Level Spectroscopy in Condensed Systems" ed.by J.Kanamori and A.Kotani (Springer-Verlag,1988)
- 2) A.Kotani:"Handbook on Synchrotron Radiation" vol2 ed.by G.V.Marr(Elsevier Science Publisghers B.V.,1987)p611.
- 3) A.Kotani,T.Jo and J.C.Parlebas:Adv.Phys**37**(1988)37.
- 4) G.D.Mahan:Phys.Rev.**163**(1967)612.
- 5) B.Roulet,J.Gavoret and P.Nozières:Phys.Rev.**178**(1969)178.
- 6) P.Nozières,J.Gavoret and B.Roulet:Phys.Rev.**178**(1969)1084.
- 7) P.Nozières and C.T.De Dominicis:Phys.Rev.**178**(1969)1097.
- 8) A.Kotani and Y.Toyozawa:J.Phys.Soc.Jpn.**35**(1973)1073.
- 9) A.Kotani and Y.Toyozawa:J.Phys.Soc.Jpn.**35**(1973)1082.
- 10) A.Kotani and Y.Toyozawa:J.Phys.Soc.Jpn.**37**(1974)912.
- 11) O.Gunnarsson and K.Schönhammer:Phys.Rev.B**28**(1983)4315.
- 12) O.Gunnarsson and K.Schönhammer:Phys.Rev.B**31**(1985)4815.
- 13) J.Kanski,P.O.Nilsson and I.Curelaru:J.Phys.F **6**(1976)1073.
- 14) G.Wendin and K.Nuroh:Phys.Rev.Lett.**39**(1977)48.
- 15) J.Kanski and P.O.Nilsson:Phys.Rev.Lett.**43**(1979)1185.
- 16) J.Kanski and G.Wendin:Phys.Rev.B**24**(1981)4977.
- 17) K.Tsutsumi,O.Aita and K.Ichikawa:J.de Physique Colloq.(1987)C**9**-915.
- 18) M.Okusawa,K.Ichikawa,O.Aita and K.Tsutsumi:Phys.Rev.B**35**(1987)478.
- 19) Y.Hayasi:private communication
- 20) P.Nozières and E.Abrehams:Phys.Rev.B**10**(1974)3099.
- 21) Y.Toyozawa:J.Phys.Soc.Jpn.**41**(1976)400.
- 22) Y.Toyozawa,A.Kotani and A.Sumi:J.Phys.Soc.Jpn.**43**(1977)1495.

- 23) T.Takagahara,E.Hanamura and R.Kubo:J.Phys.Soc.Jpn.**43**(1977)802.
- 24) T.Takagahara,E.Hanamura and R.Kubo:J.Phys.Soc.Jpn.**43**(1977)1522.
- 25) O.Gunnarsson and K.Schönhammer:Phys.Rev.**B22**(1980)3710.
- 26) O.Gunnarsson,K.Schönhammer,J.C.Fuggle and R.Lässer:Phys.Rev.**B23**
(1981)4350.
- 27) H.W.Haak and G.A.Sawatzky:Phys.Rev.Lett.**41**(1978)1825.
- 28) H.Haak and G.A.Sawatzky:Rev.Sci.Instrum.**55**(1984)696.
- 29) K.-L.Tsang,C.H.Zhang,T.A.Callcott,L.P.Canfield,D.L.Ederer,J.E.Blendell,
C.W.Clark,N.Wassdahl,J.E.Rubensson,G.Bray,N.Martensson,J.Nordgren,
R.Nyholm and S.Cramm:J.de Physique Colloq.(1987)**C9**-1193.
- 30) J.-M.Mariot,V.Barnole,C.F.Hague,V.Geiser and H.-J.Güntherodt:J.de Physique
Colloq.(1987)**C9**-1203.
- 31) V.Barnole,J.-M.Mariot,C.F.Hague and H.-J.Güntherodt:Physica **C153-155**
(1988)125.
- 32) J.Nordgren and N.Wassdahl:Physica Scripta **T31**(1990)103.
- 33) V.Barnole,J.-M.Mariot,C.F.Hague,C.Michel and B.Raveau:Phys.Rev.**B41**
(1990)4262.
- 34) N.Wassdahl:Ph.Dr.thesis Uppsala Univ.(1987)(Sweden)
- 35) A.Fujimori,E.Takayama-Muromachi,Y.Uchida and B.Okai:Phys.Rev.**B35**(1987)
8814.
- 36) P.Steiner,V.Kinsinger,I.Sander,B.Siegwart,S.Hüfner and C.Politis:Z.Phys.**B67**
(1987)19.
- 37) N.Nücker,J.Fink,B.Renker,D.Ewert,C.Politis,P.J.W.Weijs and J.C.Fuggle:
Z.Phys.**B67**(1987)9.
- 38) Z.Shen,J.W.Allen,J.J.Yeh,J.-S.Kang,W.Ellis,W.Spicer,I.Lindau,M.B.Maple,

- Y.D.Dalichaouch,M.S.Torikachvili,J.Z.Sun and T.H.Geballe:Phys.Rev.B36(1987)
8414.
- 39) T.Gourieux,G.Krill,M.Maurer,M.F.Revet,A.Menny,H.Tolentino and A.Fontaine:
Phys.Rev.B37(1988)7516.
- 40) P.Kuiper,O.Kruizinga,J.Ghijsen,M.Grioni,P.J.W.Weijs,F.M.F.de Groot,
G.A.Sawatzky,H.Verweij,L.F.Feiner and H.Peterson:Phys.Rev.B38(1988)6483.
- 41) A.Bianconi,M.de Santis,A.Di Cicco,A.M.Flank,A.Fontaine,P.Lagarde,
H.Katayama-Yoshida,A.Kotani and A.Marcelli:Phys.Rev.B38(1988)7196.
- 42) N.Nücker,H.Rouberg,X.X.Xi,J.Fink,B.Gegenheimen and Z.X.Zhao:
Phys.Rev.B39(1989)6619.
- 43) J.Redinger,J.Yu,A.J.Freeman and P.Weinberger:Phys.Lett.A124(1987)463.
- 44) P.Markstener,S.Massida,J.Yu,A.J.Freeman and J.Redinger:Phys.Rev.B38
(1988)5098.
- 45) J.Redinger,A.J.Freeman,J.Yu and S.Massida:Physics Lett.A124(1987)469.

第2章 f及びd-電子系のX線発光スペクトルの実験結果

§1. f電子系のX線発光スペクトルの実験結果

X線発光スペクトルの研究は、古くは今世紀初頭のレントゲンによるX線の発見に遡るまで、非常に長い歴史的経緯を持ち、この間様々な物質の特性X線が調べられてきた。特に内殻準位間の遷移による特性X線のエネルギーが各元素種によってほぼ決まった値を持つので、これを利用して物質の構成元素を同定する分析法が広く用いられている(蛍光X線分析、EPMA)。更に、化学結合状態の違いが内殻準位のエネルギーに反映する(chemical shift)ので、特性X線のエネルギーを高い分解能で観測する事により、化学結合状態の分析をも行う事が出来る。

稀土類物質は、化学結合する元素種の違いや、圧力、温度等の外部環境の違いにより様々な valence state を持つ事が知られている。これは、原子上に良く局在した4f電子が伝導電子(価電子)との混成相互作用によって、個々の場合に依じて4f電子状態が変化するためである。この4f電子状態の違いは、内殻準位との強い多体相関を通して、特性X線の大きな chemical shift として観測される。Sumbaev は、様々な稀土類物質のK発光線(K_{α} , $K_{\beta_{1,3}}$, $K_{\beta_{2,4}}$)の chemical shift を観測する事からこれらの物質の valence state を調べた。¹⁾ 一例としてCe化合物の chemical shift を Fig.2.1 に示す。この図では、物質Aの物質Bに対するK発光線の chemical shift をA-Bの線で示してある。彼らは4f¹電子配置を持つ3価の標準物質としてCeF₃を用い、またCeF₄を4f⁰電子配置を持つ4価の標準物質と考えた。(但し、現在では3d-XPS, L₃-XAS等の解析²⁾から、CeF₄は4価の標準物質というよりも、むしろ3価と4価の混合原子価状態にある事が判っている。)この二つの物質間では4f電子占有数が大きく異なる為に、両者の chemical shift も大きい。一方、 γ -CeはCeF₃との chemical shift が小さく3価と考えて良いが、CeO₂及び α -CeとCeF₃との chemical shift はCeF₄とCeF₃との chemical shift に比べると小さな値を持つので、4f電子占有数は0と1の中間の値を持つ事が予想された。特に、CeO₂はそれまで4価の典型物質と考えられていたので、この発見は驚くべきものであった。

稀土類物質の X 線発光スペクトルは、K 発光よりも、むしろ M 発光を中心に研究が為されてきた。Fischer と Baun は全ての稀土類金属に対して電子線励起による M_α ($4f \rightarrow 3d_{5/2}$), M_β ($4f \rightarrow 3d_{3/2}$) 発光を調べた。³⁾ それまでの稀土類金属の M 発光では、非常に複雑な形状を持つスペクトルが得られていて、⁴⁾ これは 4f 電子と 3d 内殻正孔との間の多重項構造によると説明されていたが、⁵⁾ 彼らはこのスペクトルが M_α, M_β 吸収スペクトルと良く対応する事を見出し、この構造は再吸収効果による faint structure である事を示した。彼らは、入射電子エネルギーを M_{IV} edge の 100~200eV 高エネルギーまで低くし、photon 検出角を大きくとることに依って本来の self-absorption free の M_α, M_β 発光スペクトルを得た。この結果を Fig.2.2 に示す。発光ピークは、spin-orbit splitting した M_V, M_{IV} shell に対応して M_α, M_β 発光線の two peak structure となる。この発光ピークの位置がちょうど M_α, M_β 吸収ピーク位置と一致し、また 4f 電子数が 0 と考えられる La でも大きな強度でこのピークが得られる事から、電子線励起では、たとえそのエネルギーが 3d 電子を 4f 準位へ励起する共鳴エネルギーから離れていても、 $3d \rightarrow 4f$ の共鳴励起が生じ、 M_α, M_β 発光はこの逆過程として生じている事を指摘した (resonant emission)。

この実験以後も主として電子線励起による M_α, M_β 発光の実験的研究が為されてきた。^{6)~13)} 特に、入射電子の励起エネルギーが M_α, M_β near threshold region での発光スペクトルが詳細に調べられた。Liefeld らは La 及び Ce 金属の M_α, M_β 発光スペクトルを、入射電子の励起エネルギーを M_α, M_β near threshold region で変化させながら測定し、スペクトル形状が著しく変化する事を見出した。^{6), 7)} 彼らによる La 金属の結果を Fig.2.3 に示す。このスペクトル形状の振舞いについては、その後の Kanski らに依る入射電子エネルギーに対する M_α, M_β 発光強度のスペクトル (Electron excited X-ray Appearance Potential Spectroscopy; EXAPS)、電子エネルギー損失分光 (EELS) の実験^{8)~10)}、及び Wendin らに依る理論解析¹¹⁾を通して理解されてきた。すなわちその主要な点は、near threshold region の電子線励起ではそれぞれ発光エネルギーの異なる三つの発光 channel が共存し、 M_α, M_β 発光スペクトルへの各々の channel からの相対的寄与

が入射電子のエネルギーに応じて変化することである。この三つの発光 channel の内の一つは上に述べた $3d \rightarrow 4f$ の共鳴励起の逆過程としての $4f \rightarrow 3d$ resonant emission であり、二つめは $3d$ 内殻電子が $4f$ 準位へ共鳴励起すると同時に入射電子自身もまた $4f$ 準位に trap した過渡的中間状態 ($3d4f^2$ 状態) を経由して生じる $3d4f^2 \rightarrow 4f^1$ の発光 (*bremsstrahlung resonant emission* と呼ばれている) である。もう一つは入射電子が $4f$ 準位へ直接遷移して生じる *bremsstrahlung emission* である。このように near threshold region の電子線励起では相異なる発光過程が共存するので発光スペクトルの解釈が複雑になる。

また、Bonnelle らは $3d$ 内殻電子を電子線励起した場合に M_α, M_β 発光ピークの低エネルギー側に現れる $5p \rightarrow 3d$ 遷移による発光スペクトルを観測した。^{12),13)} 入射電子の励起エネルギーが約 1.6KeV の時の LaF_3 の結果を Fig.2.4 に示した。812eV, 817eV 及び 827eV の発光ピークが $3d_{5/2}4f^1 \rightarrow 5p_{3/2}4f^1, 3d_{5/2}4f^0 \rightarrow 5p_{3/2}4f^0$ 及び $3d_{3/2}4f^1 \rightarrow 5p_{1/2}4f^1$ の遷移にそれぞれ対応するとした。 $3d_{5/2}4f^1 \rightarrow 5p_{3/2}4f^1$ 遷移の発光強度が大きいのは、この実験の励起条件下では $3d$ 内殻電子が高エネルギー連続帯へ励起されるよりも $3d \rightarrow 4f$ 共鳴励起に依って $3d4f^1$ 励起状態が生じる確率の方が大きいからであるとした。実際、835eV の大きな発光ピークは、この励起状態を発光の始状態とする $4f \rightarrow 3d$ resonant emission と assign されている。また、この励起条件でも尚 *bremsstrahlung resonant emission* からの寄与も残っていて、この発光ピークは 832eV のピークであると assign した。

電子線励起に依って引き起こされる複雑な散乱過程を避ける為に、X 線励起に依って M 発光を調べる実験が最近になってようやく行われつつある。^{14)~16)} Fig.2.5 に高エネルギーの入射 X 線による La metal の M 発光スペクトル (Fig.2.5(a)) を、電子線励起のスペクトル (Fig.2.5(b)~(d)) と比較して示した。Fig.2.5(a) の R,R' と示された位置の dip は再吸収効果を受けた $3d_{5/2}4f^1 \rightarrow 4f^0, 3d_{3/2}4f^1 \rightarrow 4f^0$ の resonant emission にそれぞれ対応し、S,D は $3d_{5/2}4f^1 \rightarrow 5p_{3/2}4f^1, 3d_{5/2}4f^0 \rightarrow 5p_{3/2}4f^0$ の emission に対応する。高エネルギーの入射 X 線の場合は電子線励起の場合と異なり、 $3d$ 内殻電子は photon energy

を完全に吸収して結晶外に飛び出す(光電子放出)。La metalの基底状態は4f電子が殆ど存在しないにも関わらず、Fig.2.5(a)に示されている程大きな *resonant emission* が生じる理由は、中間状態に於て $4f^0$ から $4f^1$ 状態への緩和 (*shakedown process*) によるものとされた。実際、3d-XPSでは *shakedown process* に対応する *satellite* が観測されていた。¹⁷⁾ 中間状態では 3d core hole potential によって 4f準位がフェルミ面下まで引き下げられ、伝導帯電子が混成相互作用を通して 4f準位へ電荷移動する緩和が生じる。また、 $5p \rightarrow 3d$ の発光ピークでも $3d_{\frac{5}{2}}4f^1 \rightarrow 5p_{\frac{3}{2}}4f^1$ に対応するピーク強度が強い事も、この *shake down process* が起こる事と、*resonant emission* によって誘起された再吸収効果の結果として理解される事が指摘された。

このように、ようやく最近になって稀土類物質の f電子状態の違い、特に励起状態に於ける緩和過程の *dynamics* を、X線発光スペクトルに依って調べようとする実験的研究が始まっている。その為には、Tsutsumiらの実験のようにX線源を励起源として用いるのが望ましい。^{14),15)} その際、出来る限り再吸収効果を抑えてスペクトルを得る事が出来れば、稀土類物質の4f電子状態や励起状態の緩和過程に関し多くの知見を得る事が出来るであろう。本研究の第4章から第7章では、このような実験環境の下で、様々な稀土類化合物を例にとり、 $5p \rightarrow 3d$ XES及び $4f \rightarrow 3d$ XESがどのような振舞いをするかについて理論的に調べる。ここでは述べなかったが、極く少数ではあるがN発光の実験結果も報告されているが、ここでは文献を挙げておくに留める。¹⁸⁾

§2. d電子系のX線発光スペクトルの実験結果

BednortzとMüllerによる銅酸化物高温超伝導体の発見を契機として、¹⁹⁾ 銅酸化物を中心とした遷移金属化合物の電子状態の研究が、実験理論共にここ3~4年の間集中的に行われている。3d電子軌道は4f軌道程ではないが、空間的局在性が比較的高いので、これらの物質の電子状態を明らかにする為にXPSやXASの様な内殻励起スペクトルが有効である。²⁰⁾ 実際、銅酸化物高温超伝導体についてはCu 2p-XPS,^{21)~25)} Cu 2p-XAS,^{26)~29)} 及びその理論解析を通して、^{30)~35)} 電子状態に関する重要な知見が得ら

れている。また、外殻光電子放出 (PES) も、^{36)~38)} Cu の $3d$ 状態と O の $2p$ 状態が強く混成しているこれらの物質の価電子状態を調べる上で最も有力な手段である。特に最近、高分解能で PES の測定を行う事が出来るようになり、超伝導ギャップの確認、³⁶⁾ フェルミエッジ、フェルミ面の確認^{37),38)}等非常に興味深い発見が続いている。

X線発光スペクトルの研究は f 電子系では少なかったが、この銅酸化物高温超伝導体に対しては比較的に数多く行われている。^{39)~44)} X線発光スペクトルでは、特定の原子の内殻電子が励起され、価電子がその内殻正孔に遷移する際の発光を観測するから、atom selective であり、また dipole selection rule によって symmetry selective でもある。従って、X線発光スペクトルを用いる事により価電子状態の中に混成している複数の電子状態を分離して取り出す事が出来る。特にこの研究の当初は、Cu $2p$ -XES によって Cu $3d$ 状態の partial-DOS を、O $1s$ -XES によって O $2p$ 状態の partial-DOS を調べることが出来、これを PES の結果と比較する事が出来ると考えられた。^{39),40)} しかしながら、このような考えが妥当なのは、内殻正孔と外殻電子との間の多体相関が無視出来る場合であって、Cu $3d$ 軌道のように局在性が高い場合には成り立たない。更に、 $3d$ 電子間の多体相関も強く、そもそもバンド計算自身が正しく価電子状態を記述しているかについても疑義がある。実際に、Redinger らは full potential linearized augmented plane wave (FLAPW) 法を用いたバンド計算結果によって、 La_2CuO_4 ,⁴⁵⁾ $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$,⁴⁶⁾ $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ⁴⁷⁾ における Cu $2p$ -XES を計算したが実験結果を満足に説明する事が出来なかった。Fig.2.6 に La_2CuO_4 の Cu $2p$ -XES についての Barnole らの実験結果⁴³⁾ と Redinger らによる計算結果⁴⁵⁾ を比較して示した。実験結果と計算結果の違いは特に main peak の低エネルギー側で顕著であり、計算結果では小さなピークの出現が期待されるが、実験結果ではこの領域に何の構造も観測されない。実験結果ではむしろ main peak の高エネルギー側に計算結果では現れない shoulder が観測される。この実験結果とバンド計算から求められる Cu $2p$ -XES の結果との食い違いは他の全ての酸化物超伝導体についても同様である。従って、この食い違いは Cu $2p$ -XES を正しく解釈するためには、Cu $3d$ 軌道の高い

局在性によって生じる $2p$ 内殻正孔と $3d$ 電子間、及び $3d$ 電子同士の多体相関に充分注意を払う必要がある事を示唆している。

Fig.2.7 には Barnole らによる幾つかの銅酸化物高温超伝導体について 3KeV の入射電子線を用いた $\text{Cu } 2p\text{-XES}$ の実験結果をまとめて示した。⁴³⁾ Fig.2.7 には比較の為に CuO の実験結果も示してある。これらのスペクトルは電子線励起によるものであるが、入射電子のエネルギーが 3KeV と非常に大きいので、 $2p$ 内殻電子は高エネルギー連続帯へ励起されていると考えられる。実際、 X 線励起による $\text{Cu } 2p\text{-XES}$ のスペクトルも測定されているが、^{39)~42),44)}ここに挙げた結果と差異が無い事が判っている。⁴⁴⁾ これらのスペクトルは、皆同様の **single peak structure** を持っている。但し、 CuO 以外の超伝導体では **main peak** の約 1eV 高エネルギー側に **shoulder** 構造を持っているのが特徴である。興味深い点は、 $\text{Cu } 2p\text{-XES}$ と他の内殻励起スペクトル $\text{Cu } 2p\text{-XAS}$, $\text{Cu } 2p\text{-XPS}$ の **peak** との相対的位置関係である。この比較は Barnole によって初めて行われた。⁴¹⁾ Barnole らに従って、 La_2CuO_4 の $\text{Cu } 2p\text{-XES}$,⁴³⁾ $2p\text{-XAS}$ ²⁹⁾, $2p\text{-XPS}$ ²⁹⁾ の結果を Fig.2.8 にまとめて示した。 $\text{Cu } 2p\text{-XPS}$, $2p\text{-XAS}$, $2p\text{-XES}$ の **main peak** 位置はそれぞれ 933.1eV , 931.4eV , 929.5eV となる。 $\text{Cu } 2p\text{-XES}$ を測定した実験者達は、 $2p\text{-XPS}$ の **main peak** 位置をフェルミ面位置として、 $2p\text{-XES}$ をこのフェルミ面を基準とした $3d$ *partial*-DOS と考えていた。 $2p\text{-XPS}$ はこの **main peak** の高結合エネルギー側に **satellite** が存在しているにも関わらずフェルミ面の基準として $\text{Cu } 2p\text{-XPS}$ の **main peak** をとる事は、 $\text{Cu } 2p\text{-XES}$ の発光の始状態としてこの **main peak** に対応した状態だけが寄与するという考えに基づいている。この事は、 $2p$ 内殻正孔存在下では発光前に系が完全にこの状態に緩和しきっている事を意味する。しかしながら、 $2p$ 内殻正孔の寿命は極めて短いから、 $\text{Cu } 2p\text{-XES}$ は緩和励起状態からの発光とは考えられない。既に Barnole らは発光経路として、 $2p\text{-XPS}$ の **main peak** に対応する $2p3d^{10}v$ 状態を発光の始状態とする経路と、**satellite** に対応する $2p3d^9$ 状態を始状態とする二つの経路がある事を指摘している。⁴³⁾ 従って、上に述べた電子間の多体相関の考慮に加えて、 $\text{Cu } 2p\text{-XES}$ の光学過程の取り扱いの上からも Cu

2p-XES を 3d partial-DOS と見なす従来の解釈は全く誤りであるという事が出来る。

これら三つの内殻励起スペクトルの比較において注目すべき点は、むしろ Cu 2p-XES と Cu 2p-XAS とのピーク位置のずれである。単純に考えれば 2p-XES は 2p-XAS の逆過程であってピーク位置は一致するように思われるが、実際は 2p-XES の方が約 1.5eV 程低エネルギー側に現れる。

これらの実験結果の特徴を矛盾無く説明する為の新しい理論が必要とされている。本研究では第 3 章に提示された X 線発光スペクトルの新しい定式化に従って第 8 章以後で Cu 2p-XES の計算を行う。そこでは計算結果が実験結果を充分良く再現する事が示される。

references

- 1) O.I.Sumbaev:Sov.Phys.Usp.**21**(1978)141.
- 2) A.Kotani,K.Okada and M.Okada:Solid State Commun.**64**(1987)566.
- 3) D.W.Fischer and W.L.Baun:J.Appl.Phys.**38**(1967)4830.
- 4) E.Lindberg:Nova.Acta Reg.Soc.Sci.Upsaliensis **7**(1931)7.
- 5) I.B.Borovskii and T.M.Golovner:Dokl.Akad.Nauk(USSR)**88**(1953)233.
- 6) R.J.Liefeld,A.F.Burr and M.B.Chamberlain:Phys.Rev.A**9**(1974)316.
- 7) M.B.Chamberlain,A.F.Burr and R.J.Liefeld:Phys.Rev.A**9**(1974)663.
- 8) J.Kanski,P.O.Nilsson and I.Curelaru:J.Phys.F **6**(1976)1073.
- 9) J.Kanski and P.O.Nilsson:Phys.Rev.Lett.**43**(1979)1185.
- 10) J.Kanski and G.Wendin:Phys.Rev.B**24**(1981)4977.
- 11) G.Wendin and K.Nuroh:Phys.Rev.Lett.**39**(1977)48.
- 12) P.Motais,E.Belin and C.Bonnelle:Phys.Rev.B**30**(1984)4399.
- 13) P.Martin,E.Belin,A.Maquet and C.Bonnelle:J.de Physique Colloq.(1987)**C9**-649.
- 14) M.Okusawa,K.Ichikawa,O.Aita and K.Tsutsumi:Phys.Rev.B**35**(1987)478.
- 15) K.Tsutsumi,O.Aita and K.Ichikawa:J.de Physique Colloq.(1987)**C9**-915.
- 16) Y.Hayasi:private communication
- 17) G.Creelius,G.K.Wertheim and D.N.E.Buchanan:Phys.Rev.B**18**(1978)6519.
- 18) T.M.Zimkina,V.A.Fomichev and G.A.Grivovskii:Sov.Phys.Solid State**15**(1974) 1786.
- 19) J.G.Bednortz and K.A.Müller:Z.Phys.B**64**(1986)189.
- 20) "Core-Level Spectroscopy in Condensed Systems":ed.by J.Kanamori and A.Kotani (Springer-Verlag 1988)
- 21) A.Fujimori,E.Takayama-Muromachi,Y.Uchida and B.Okai:Phys.Rev.B**35**(1987) 8814.

- 22) P.Steiner, V.Kinsinger, I.Sander, B.Siegwart, S.Hüfner and C.Politis: *Z.Phys.* **B67** (1987)19.
- 23) N.Nücker, J.Fink, B.Renker, D.Ewert, C.Politis, P.J.W.Weijs and J.C.Fuggle: *Z.Phys.* **B67**(1987)9.
- 24) Z.Shen, J.W.Allen, J.J.Yeh, J.-S.Kang, W.Ellis, W.Spicer, I.Lindau, M.B.Maple, Y.D.Dalichaouch, M.S.Torikachvili, J.Z.Sun and T.H.Geballe: *Phys.Rev.* **B36**(1987) 8414.
- 25) T.Gourieux, G.Krill, M.Maurer, M.F.Revet, A.Menny, H.Tolentino and A.Fontaine: *Phys.Rev.* **B37**(1988)7516.
- 26) P.Kuiper, O.Kruizinga, J.Ghijssen, M.Grioni, P.J.W.Weijs, F.M.F.de Groot, G.A.Sawatzky, H.Verweij, L.F.Feiner and H.Peterson: *Phys.Rev.* **B38**(1988)6483.
- 27) A.Bianconi, M.de Santis, A.Di Cicco, A.M.Flank, A.Fontaine, P.Lagarde, H.Katayama-Yoshida, A.Kotani and A.Marcelli: *Phys.Rev.* **B38**(1988)7196.
- 28) N.Nücker, H.Rouberg, X.X.Xi, J.Fink, B.Gegenheimen and Z.X.Zhao: *Phys.Rev.* **B39**(1989)6619.
- 29) A.Bianconi, M.DeSantis, A.Clozza, A.Congiu Castellano, A.M.Flank, A.Fontaine P.Lagarde, J.Budnick and A.Gargano: *Core-Level Spectroscopy in Condensed systems* ed. by J.Kanamori and A.Kotani (Springer-Verlag 1988)p146.
- 30) K.Okada and A.Kotani: *J.Phys.Soc.Jpn.* **58**(1989)1095.
- 31) K.Okada and A.Kotani: *J.Phys.Soc.Jpn.*: **58**(1989)2578.
- 32) A.Kotani, K.Okada, S.Tanaka and Y.Seino: "Stronger Correlation and Superconductivity" ed.by H.Fukuyama, S.Maekawa and A.P.Malozemoff(Springer-Verlag Berlin, Heidelberg 1989)p77.
- 33) A.Kotani, K.Okada, S.Tanaka and Y.Seino: *Phys.Scripta.* **41**(1990)569.
- 34) Y.Seino, K.Okada and A.Kotani: *J.Phys.Soc.Jpn.* **59**(1990)1384.

- 35) Y.Seino,A.Kotani and A.Bianconni:J.Phys.Soc.Jpn.**59**(1990)815.
- 36) R.Manzke,T.Buslaps,R.Claessen and J.Fink:Europphys.Lett.**9**(1989)477.
- 37) A.J.Arko,R.S.List,R.J.Bartlett,S.-W.Cheong,Z.Fisk,J.D.Thompson,C.G.Olson,
A.-B.Yang,R.Liu,C.gu,B.W.Veal,J.Z.Liu,A.P.Paulikas,K.Vandervoort,H.Claus,
J.C.Campuzano,J.E.Schriber and N.D.Shinn:Phys.Rev.**B40**(1989)2268.
- 38) T.Takahashi,H.Matsuyama,H.Katayama-Yoshida,Y.Okabe,S.Hosoya,H.Fujimoto,
M.Sato and H.Inokuchi:Phys.Rev.**B39**(1989)6636.
- 39) K.-L.Tsang,C.H.Zhang,T.A.Callcott,L.P.Canfield,D.L.Ederer,J.E.Blendell,
C.W.Clark,N.Wassdahl,J.E.Rubensson,G.Bray,N.Martensson,J.Nordgren,
R.Nyholm and S.Cramm:J.de Physique Colloq.(1987)**C9**-1193.
- 40) J.-M.Mariot,V.Barnole,C.F.Hague,V.Geiser and H.-J.Güntherodt:J.de Physique
Colloq.(1987)**C9**-1203.
- 41) V.Barnole,J.-M.Mariot,C.F.Hague and H.-J.Güntherodt:Physica **C153-155**
(1988)125.
- 42) J.Nordgren and N.Wassdahl:Physica Scripta **T31**(1990)103.
- 43) V.Barnole,J.-M.Mariot,C.F.Hague,C.Michel and B.Raveau:Phys.Rev.**B41**
(1990)4262.
- 44) J.-M.Mariot,V.Barnole,C.F.Hague,T.Frey,S.Siegmann and H.-J.Guntherodt:to be
published
- 45) J.Redinger,J.Yu,A.J.Freeman and P.Weinberger:Phys.Lett.**A124**(1987)463.
- 46) P.Markstener,S.Massida,J.Yu,A.J.Freeman and J.Redinger:Phys.Rev.**B38**
(1988)5098.
- 47) J.Redinger,A.J.Freeman,J.Yu and S.Massida:Physics Lett.**A124**(1987)469.

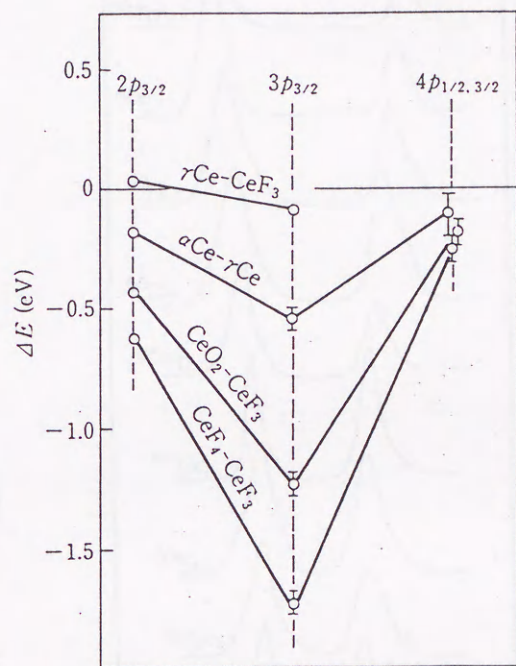


Fig.2.1 Ce と Ce 化合物の $np \rightarrow 1s$ ($n=2,3,4$) 遷移に対する XES の化学シフトの実験データ¹⁾

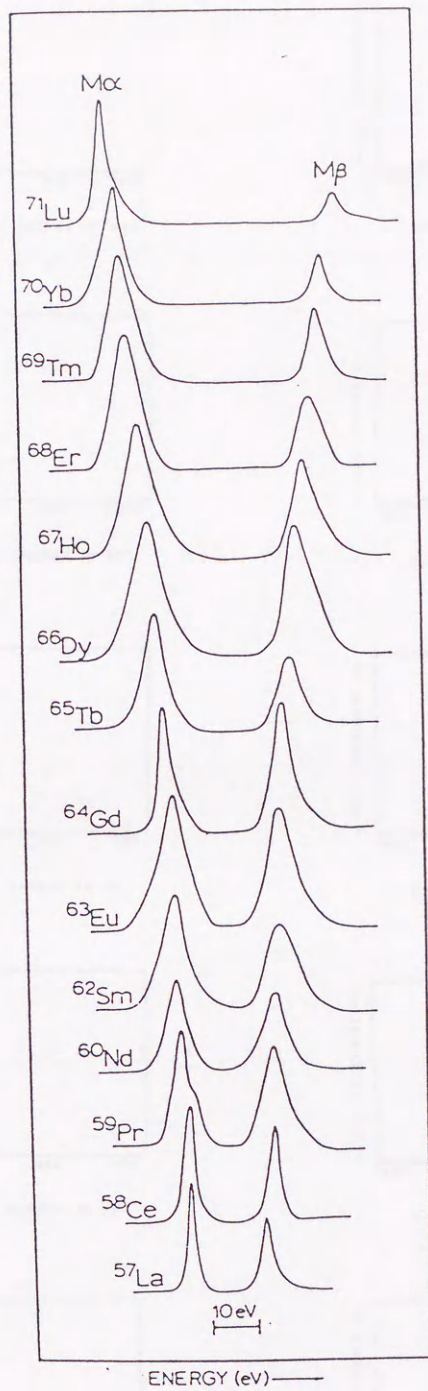


Fig.2.2 稀土類金属の電子線励起による M_α , M_β 発光スペクトル³⁾

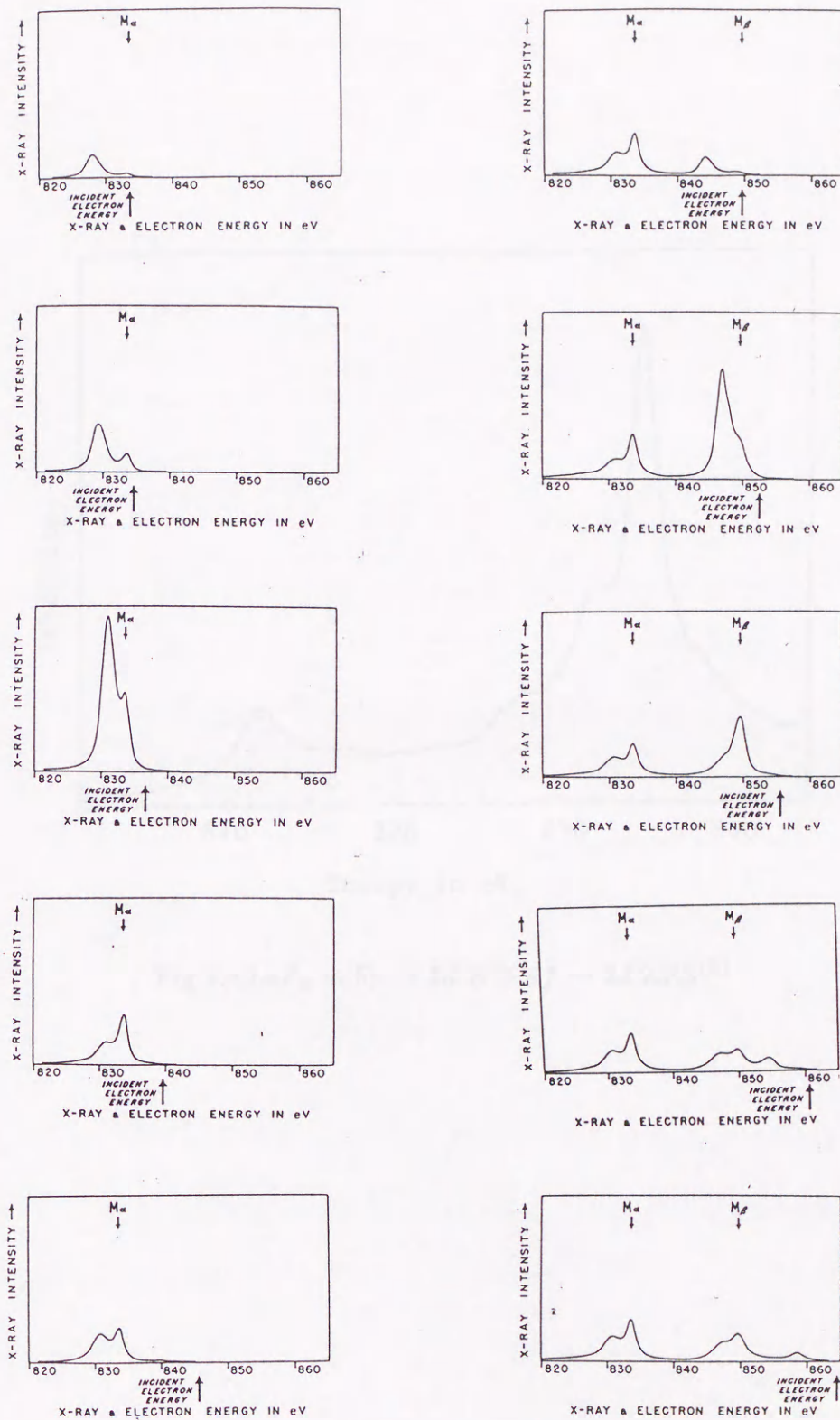


Fig.2.3 電子線励起による La 金属の M_{α} , M_{β} 発光スペクトル⁶⁾ 図中の \uparrow は入射電子エネルギー、 $M_{\alpha} \downarrow$, $M_{\beta} \downarrow$ の矢印はそれぞれの吸収ピーク位置を示す。

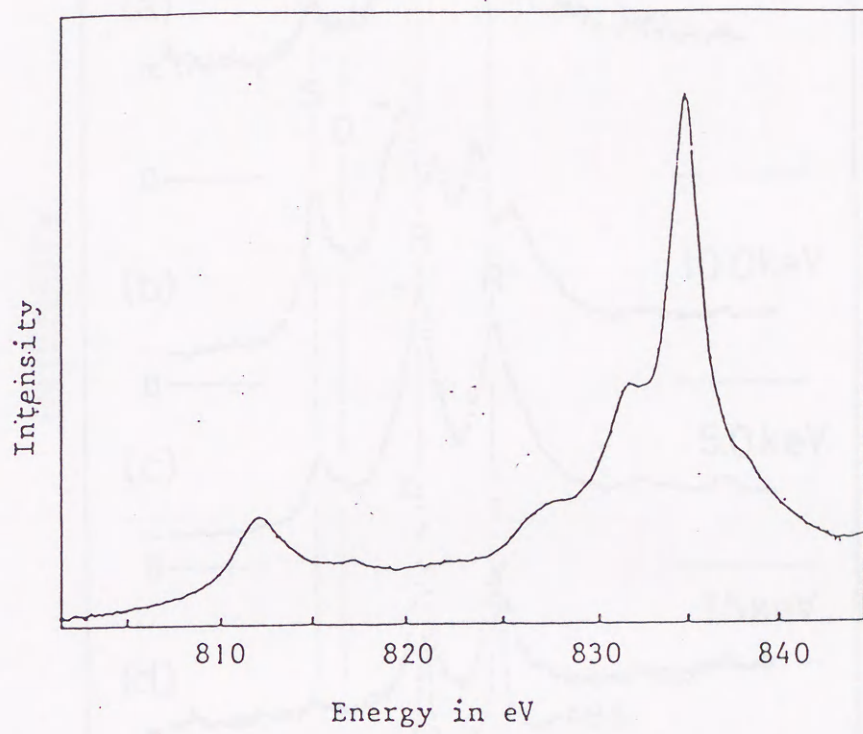


Fig.2.4 LaF_3 の $5p \rightarrow 3d$ 及び $4f \rightarrow 3d$ XES¹³⁾

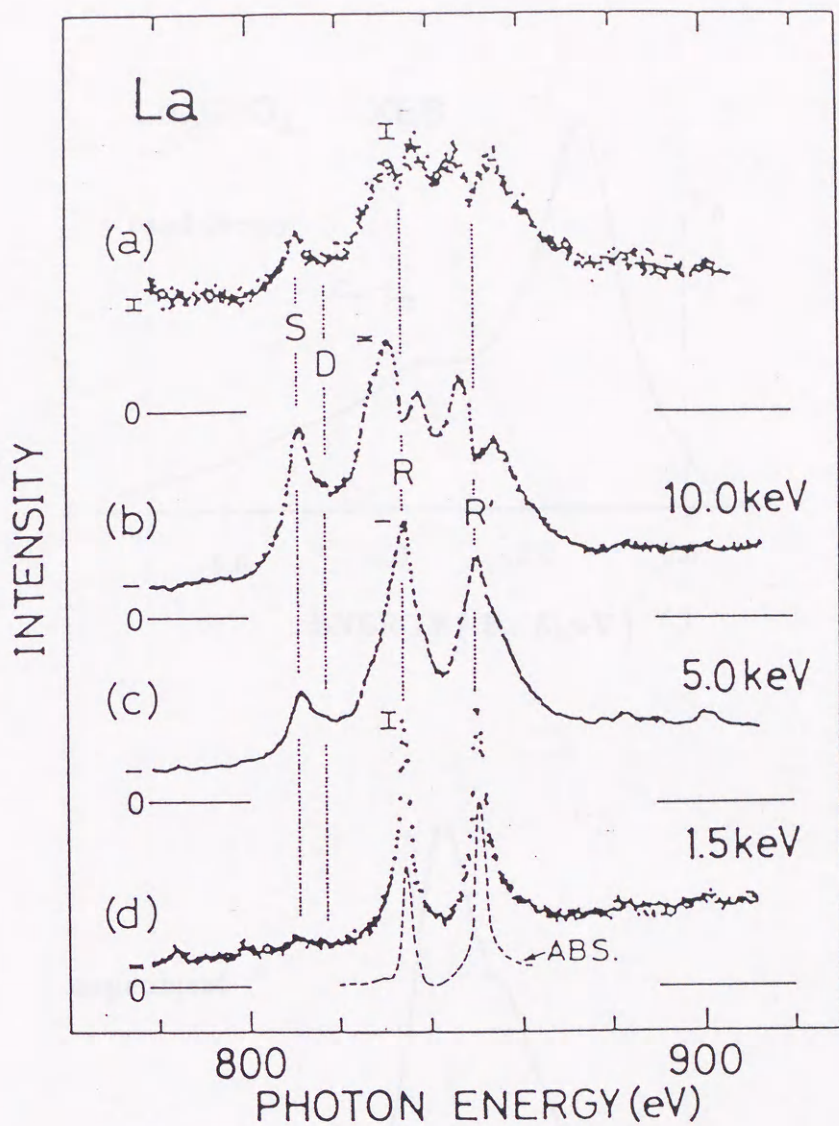


Fig.2.5 La 金属の $5p \rightarrow 3d$ 及び $4f \rightarrow 3d$ XES¹⁴。(a)X 線励起,(b),(c),(d) はそれぞれ 10.0,5.0,1.5KeV の電子線励起による発光スペクトル。(d) 中の点線は 3d-XAS を示す。R と R' は resonant emission($3d4f^1 \rightarrow 4f^0$),D と S はそれぞれ $3d4f^0 \rightarrow 5p4f^0$, $3d4f^1 \rightarrow 5p4f^1$ の遷移に対する発光ピーク。

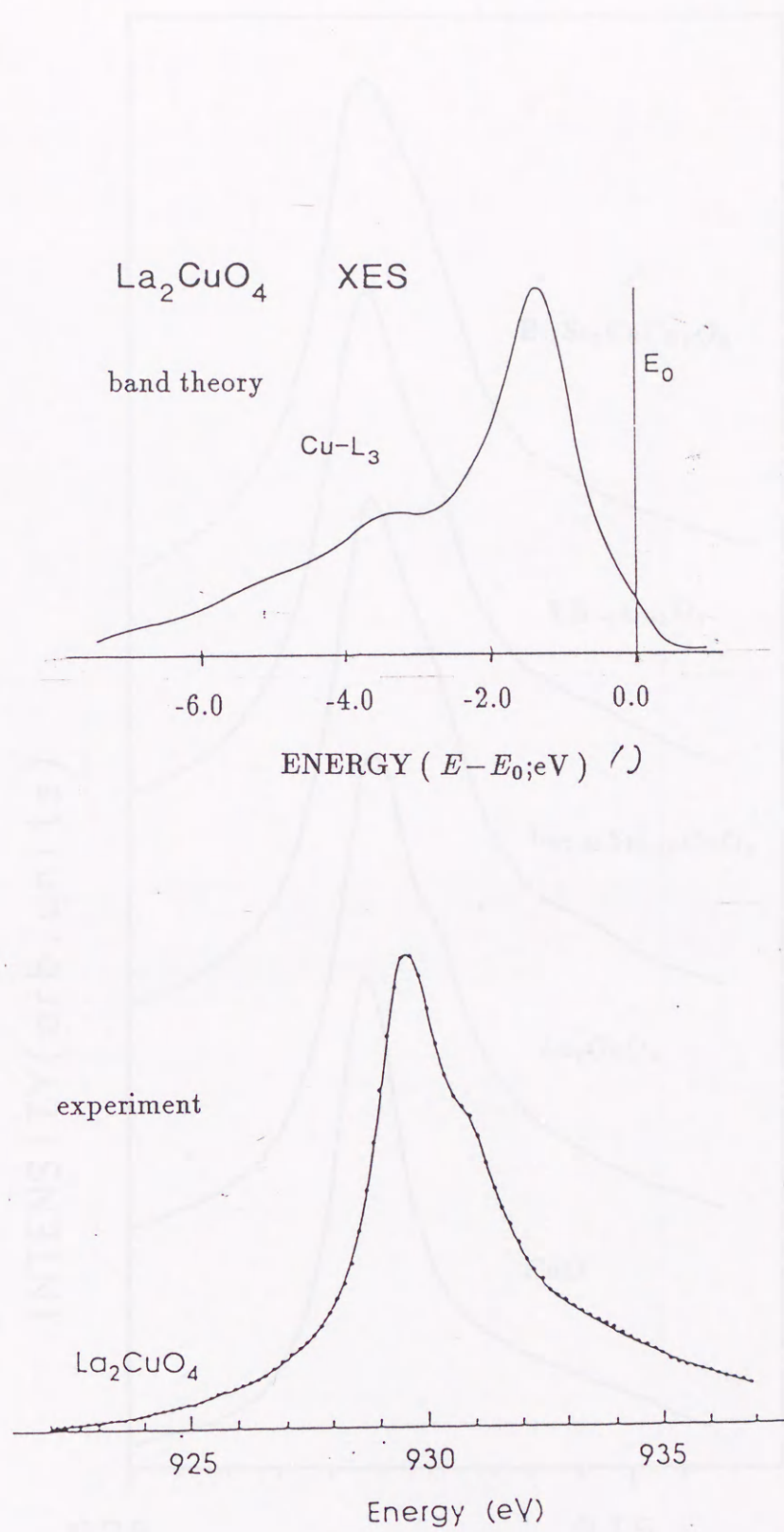


Fig.2.6 La₂CuO₄の2p-XES:(上)バンド計算による結果⁴⁵⁾と(下)実験結果⁴³⁾との比較。

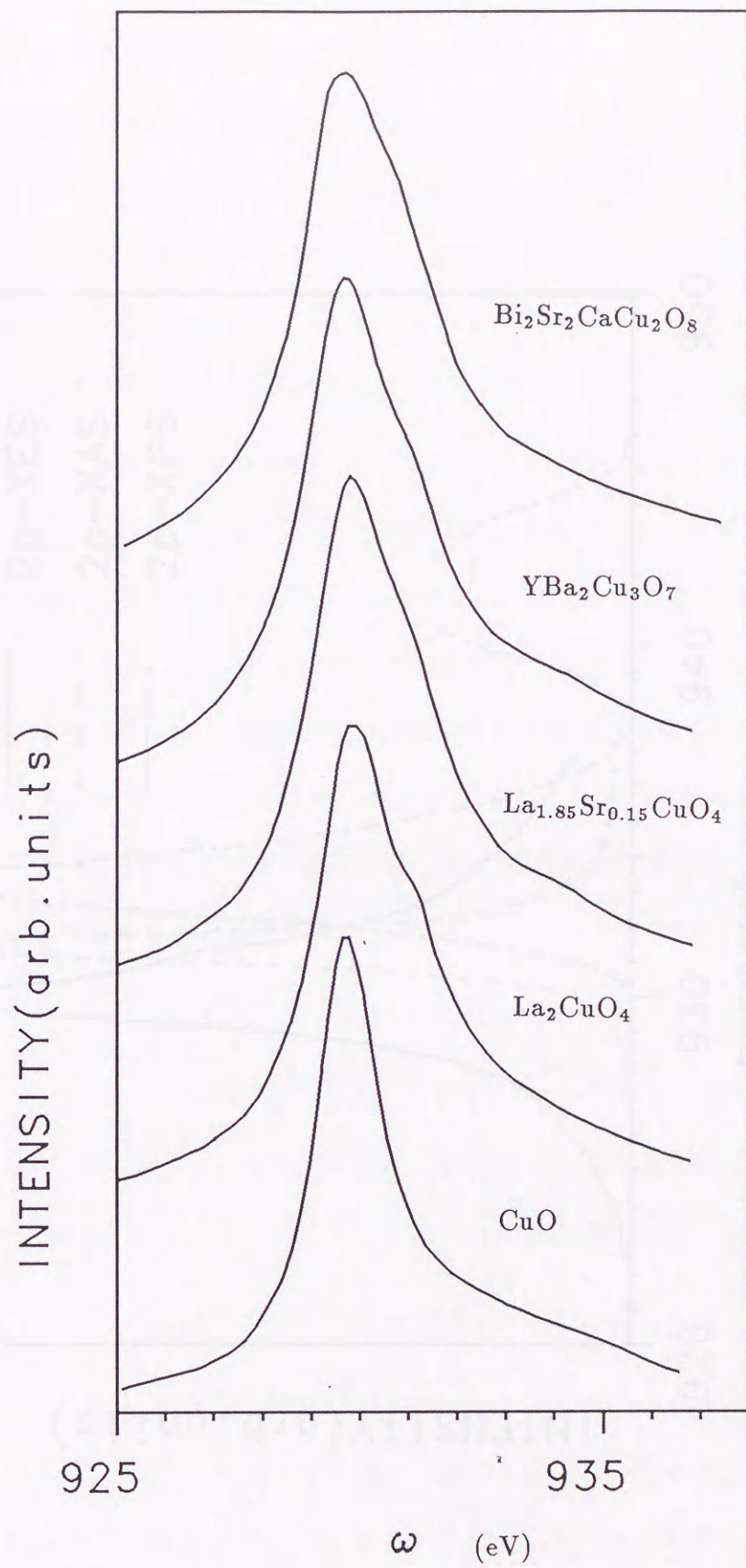


Fig.2.7 酸化物高温超伝導体及び CuO の $2p$ -XES⁴³⁾

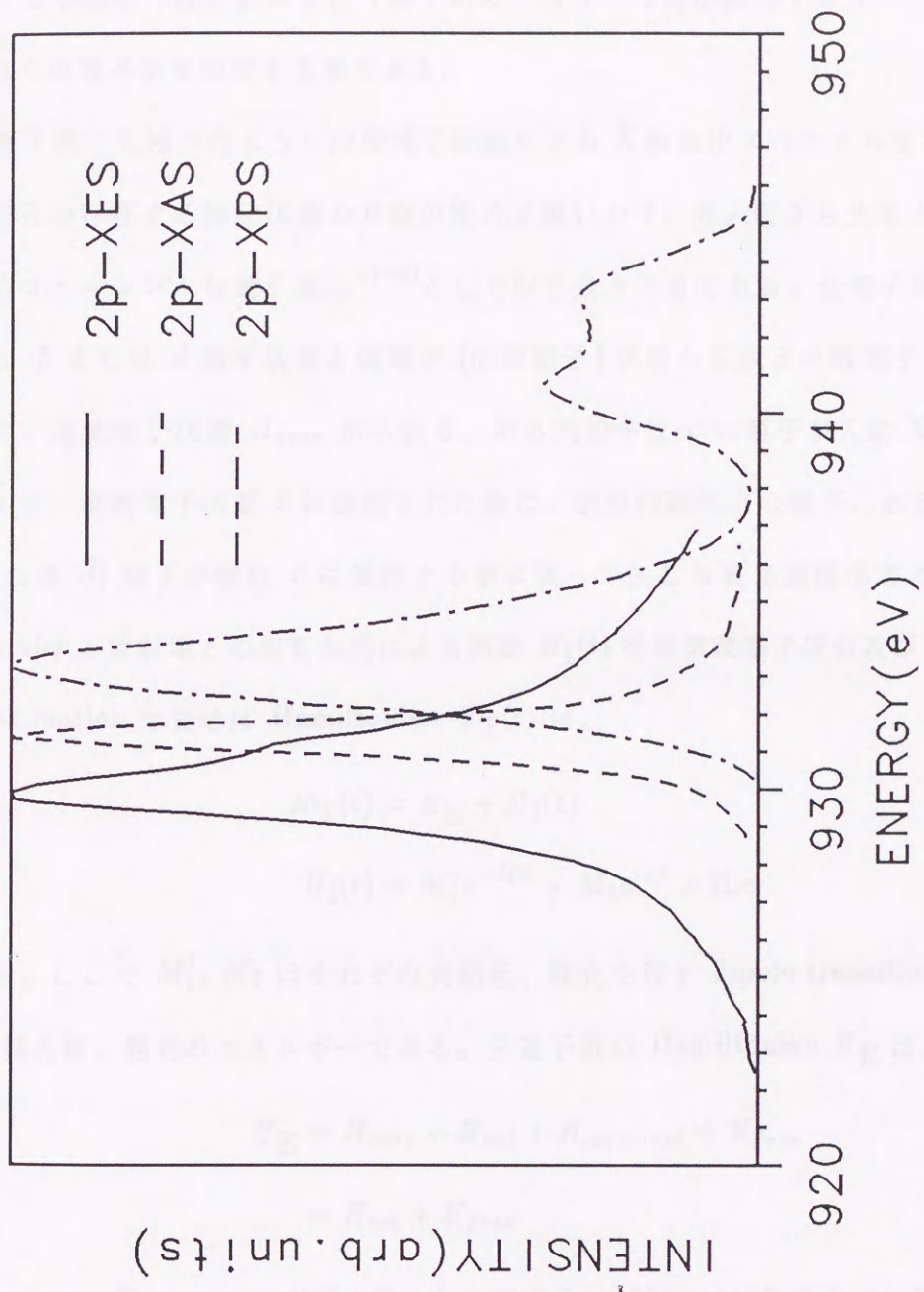


Fig.2.8 La_2CuO_4 の 2p-XPS²⁹⁾, 2p-XAS²⁹⁾, 2p-XES⁴³⁾ の実験結果。

第3章 X線放出スペクトルの定式化

この章では、 f および d 電子系のXESについての一般的な定式化について述べる。この定式化は前章でも述べたように2つの重要な部分から成り立つ：一つはXESについて2次光学過程の取り扱いを行う事であり、もう一つは不純物アンダーソンモデルによりこれらの電子系を規定する事である。

第1章でも述べたように内殻電子励起によるX線放出スペクトルを考える時には、内殻正孔の存在する励起状態の寿命が極めて短いので、光入射から光放出までを一つながりのコヒーレントな量子過程^{1)~4)}として取り扱うべきである。全電子系は内殻電子系 H_{core} 、 f または d 電子状態と価電子(伝導電子)状態から成る外殻電子系 H_{val} 、高エネルギー連続電子状態 H_{free} から成る。ある内殻準位 c の電子が入射X線によって高エネルギー連続電子状態 ϵ に励起された後に、別の内殻準位の電子、あるいは外殻系の f (または d)電子が準位 c に遷移する事に依って生じる発光過程を考える。全電子系 H_E に対する放射場との相互作用による摂動 $H_I(t)$ を電気双極子近似及びresonant term approximationで表せばHamiltonian $H_T(t)$ は、

$$H_T(t) = H_E + H_I(t) \quad (3.1)$$

$$H_I(t) = M_1^\dagger e^{-i\Omega t} + M_2 e^{i\omega t} + \text{H.c.} \quad (3.2)$$

となる。ここで M_1^\dagger, M_2 はそれぞれ光励起、発光を示すdipole transition operatorで、 Ω, ω は入射、発光のエネルギーである。全電子系のHamiltonian H_E は、

$$H_E = H_{core} + H_{val} + H_{core-val} + H_{free} \quad (3.3)$$

$$= H_{tot} + H_{free} \quad (3.4)$$

で表されて、 $H_{core-val}$ は内殻正孔と外殻電子系の f (または d)電子との間に働く多体相関を表す。 H_{tot} は後で示すように不純物アンダーソンモデルで記述される。連続電子状態 H_{free} は、

$$H_{free} = \int d\epsilon b_\epsilon^\dagger b_\epsilon \quad (3.5)$$

と書く事が出来る。 b_e, b_e^\dagger は free electron に関する operator である。

解くべき Scöredinger 方程式は ($\hbar = 1$ として) 相互作用表示に依って、

$$i \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = H_I[t] |\psi(t)\rangle \quad (3.6)$$

$$H_I[t] = e^{iH_E t} H_I(t) e^{-iH_E t} \quad (3.7)$$

となる。 H_I に関し 2 次摂動まで行くと、波動関数は

$$|\psi^{(2)}(t)\rangle = - \int_0^t dt_2 \int_0^{t_2} dt_1 H_I[t_2] H_I[t_1] |\psi(0)\rangle \quad (3.8)$$

($|\psi(0)\rangle$ は全電子系 H_E の基底状態)

となる。これを用いると、XES スペクトル $S(\Omega, \omega)$ は

$$S(\Omega, \omega) = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \langle \psi^{(2)}(t) | \psi^{(2)}(t) \rangle \quad (3.9)$$

で求められる。(3.8), (3.9) から (3.9) は

$$S(\Omega, \omega) = \int d\varepsilon \int_0^\infty d\tau \int_0^\infty d\tau' \int_{-\infty}^\infty d\sigma e^{-i(\Omega - \varepsilon + E_g)\sigma + i\omega\mu} \langle g | M_1 e^{iH_{tot}\tau'} M_2^\dagger e^{iH_{tot}\mu} M_2 e^{-iH_{tot}\tau} M_1^\dagger | g \rangle \quad (3.10)$$

$$\mu = \sigma + \tau - \tau' \quad (3.11)$$

となる。ここで E_g は全電子系から連続電子状態部分を除いた H_{tot} に関する基底状態

$|g\rangle$ の固有エネルギーである。励起状態に於て Auger decay に基づく寿命の効果は (3.10)

中の励起状態に関する propagator に damping factor Γ を導入する事により得られる。

すなわち

$$e^{-iH_{tot}\tau} \rightarrow e^{-iH_{tot}\tau - \Gamma\tau}, e^{iH_{tot}\tau'} \rightarrow e^{iH_{tot}\tau' - \Gamma\tau'} \quad (3.12)$$

よって、

$$S(\Omega, \omega) = \int d\varepsilon \int_{-\infty}^\infty d\mu e^{-i(\Omega - \varepsilon + E_g - \omega)\mu} \langle \Psi_\varepsilon | e^{iH_{tot}\mu} | \Psi_\varepsilon \rangle \quad (3.13)$$

$$|\Psi_\varepsilon\rangle = \int_0^\infty d\tau M_2 e^{-i(H_{tot} - \Omega + \varepsilon - E_g)\tau - \Gamma\tau} M_1^\dagger | g \rangle \quad (3.14)$$

ここで、励起状態における H_E の固有状態を $|M\rangle$ 、固有エネルギーを $E_M + \varepsilon$ とすると $|\Psi_\varepsilon\rangle$ は

$$|\Psi_\varepsilon\rangle = i \sum_M M_2 |M\rangle \frac{\langle M | M_1^\dagger | g \rangle}{E_M - \Omega + \varepsilon - E_g - i\Gamma} \quad (3.15)$$

となる。発光過程が内殻準位間の遷移による場合には、終状態に於いても内殻正孔が存在するから、前と同様に Auger decay による damping factor γ を (3.13) 中の終状態の propagator $e^{iH_{tot}\mu}$ に導入して

$$S(\Omega, \omega) = \frac{1}{\pi} \text{Im} \left[\int d\varepsilon \int_0^\infty d\mu e^{-i(\Omega - \varepsilon + E_g - \omega)\mu} \langle \Psi_\varepsilon | e^{iH_{tot}\mu - \gamma\mu} | \Psi_\varepsilon \rangle \right] \quad (3.16)$$

とする。(3.15), (3.16) から

$$S(\omega) = \int d\varepsilon \sum_F \left| \sum_M \frac{\langle F | M_2 | M \rangle \langle M | M_1^\dagger | g \rangle}{E_M + \varepsilon - E_g - \Omega - i\Gamma} \right|^2 \frac{\gamma/\pi}{(\Omega + E_g - \omega - \varepsilon - E_F)^2 + \gamma^2} \quad (3.17)$$

ここで、終状態に於ける H_E の固有状態を $|F\rangle$ 、固有エネルギーを $E_F + \varepsilon$ とした。(3.16) から (3.17) へ移る時に、高エネルギー連続電子状態のバンド幅が充分大きいので (3.17) では Ω 依存性が落ちることに注意した。発光過程が外殻電子系の f (または d) 準位から内殻準位 c への遷移として生じる場合には終状態の寿命は充分長いと考えられるから、(3.17) で $\gamma \rightarrow +0$ とする。

本研究では、今述べた内殻準位 c から高エネルギー連続電子状態 ε への励起の場合だけでなく、内殻準位 c から外殻電子系の f (または d) 準位への共鳴励起の場合をも考える。この時も上と全く同様の議論を行う事が出来るが、高エネルギー連続状態の電子は生じないから (3.17) の ε に関する部分は現れない事に注意して $S(\Omega, \omega)$ は

$$S(\Omega, \omega) = \sum_F \left| \sum_M \frac{\langle F | M_2 | M \rangle \langle M | M_1^\dagger | g \rangle}{E_M - E_g - \Omega - i\Gamma} \right|^2 \frac{\gamma/\pi}{(\Omega + E_g - \omega - E_F)^2 + \gamma^2} \quad (3.18)$$

となる。このように XES スペクトルは 2 次光学過程として表現されるが、Gunnarsson と Schönhammer は、Auger スペクトルも同様に 2 次量子過程として記述されることを示している。⁵⁾

次に H_{tot} の具体的な形式について考える。 H_{tot} 中の内殻電子系 H_{core} の部分は、

$$H_{core} = \sum_{c,\mu} \epsilon_{c\mu} c_{\mu}^{\dagger} c_{\mu} \quad (3.19)$$

で表され、 c は考慮すべき内殻準位を示し、 $\epsilon_{c,\mu}$ は内殻準位 c の 1 電子軌道エネルギーであり、 c_{μ} 等は c 準位の電子に対する fermion operator である。 μ はこの内殻準位のスピンと軌道の自由度を識別する為の添字である。内殻電子のスピン軌道相互作用は、 $\epsilon_{c,\mu}$ の μ 依存性により示される。

外殻電子系を記述する Hamiltonian H_{val} は、次の不純物アンダーソンモデルによって表す。(6)~(11))

$$H_{val} = \sum_{\nu} \epsilon_{f\nu} f_{\nu}^{\dagger} f_{\nu} + \sum_{k\nu} \epsilon_{k\nu} a_{k\nu}^{\dagger} a_{k\nu} + \sum_{k\nu} \frac{V_{k\nu}}{\sqrt{N}} (f_{\nu}^{\dagger} a_{k\nu} + a_{k\nu}^{\dagger} f_{\nu}) \\ + \sum_{\nu_1\nu_2\nu_3\nu_4} g_{\nu_1\nu_2\nu_3\nu_4}(f, f) f_{\nu_1}^{\dagger} f_{\nu_2} f_{\nu_3}^{\dagger} f_{\nu_4} \quad (3.20)$$

第一項は f (または d) 状態を示す。 $\epsilon_{f\nu}$ はその軌道エネルギーであり、 f_{ν} 等は f (または d) 電子に関する fermion operator、 ν はスピンと軌道に関する添字である。 f (または d) 電子のスピン軌道相互作用は、内殻電子の時と同様に軌道エネルギー $\epsilon_{f\nu}$ の ν 依存性で示される。第二項はこの局在準位と混成相互作用する価電子 (伝導電子) 状態を示す項である。混成相互作用により f (または d) 電子と couple する価電子 (伝導電子) は、不純物サイトを中心として f (または d) 電子と同じ対称性 ν を持つ価電子 (伝導電子) 状態だけであり、その他の状態はスペクトルに全く関与しないので無視する。この ν 対称性を持つ価電子 (伝導電子) 状態のエネルギーは、そのエネルギー分散を考慮して $\epsilon_{k\nu}$ で表す。本研究では、 ν 対称性を持つ価電子 (伝導電子) バンドを下のように N 個の等間隔のレベルに分割する：

$$\epsilon_{k\nu} = \epsilon_{\nu\nu}^0 - \frac{W_{\nu}}{2} + \frac{W_{\nu}}{N} \left(k - \frac{1}{2}\right), \quad k = 1, 2, \dots, N. \quad (3.21)$$

ここで $\epsilon_{\nu\nu}^0$ および W_{ν} は、それぞれ ν 対称の価電子 (伝導電子) バンドの中央のエネルギーとバンド幅を表す。 N の値は、計算されたスペクトル形状が N の値に依らなくなる程度

に大きくとる。第三項は f (または d) 電子と価電子 (伝導電子) との混成相互作用を表す。混成相互作用のエネルギー依存性は添字 k で示される。 $4f$ 電子系のように f 軌道の局在性が強く原子的な描像が残っている場合には、混成相互作用の異方性 (ν 依存性) の効果はそれほど重要ではない。ところが、 $3d$ 軌道は $4f$ 軌道に比べて局在性が弱く、周囲の原子との混成効果が大きいために、これらの配位子の配置状態に応じた混成相互作用の異方性の効果が強く現れる。実際、本研究で取り上げる銅酸化物は、Cu 原子を中心として O 原子が D_{4h} の対称性で配置している特徴的な構造を持っている。そのために混成相互作用は、 D_{4h} 群の既約表現 ($b_{1g}, a_{1g}, b_{2g}, e_g$) に応じたエネルギー依存性を持つ。第四項は f (または d) 電子間のクーロン相互作用を表す。クーロン相互作用の結合定数 $g_{\nu_1\nu_2\nu_3\nu_4}$ は、一般に f 電子間 (または d 電子間) のスレーター積分で表す事が出来る。

$H_{core-val}$ の項は内殻電子と外殻電子の間に働くクーロン相互作用を表し、

$$H_{core-val} = \sum_{c\mu_1\mu_2\nu_1\nu_2} g_{\mu_1\mu_2\nu_1\nu_2}(c, f) c_{\mu_1}^\dagger c_{\mu_2} f_{\nu_1}^\dagger f_{\nu_2} \quad (3.22)$$

で示される。 $g_{\mu_1\mu_2\nu_1\nu_2}(c, f)$ は、内殻電子と外殻電子との間のクーロン相互作用の強さを表す結合定数である。

本研究では $4f$ 電子系を扱う時は、簡単な為、多重項相互作用、スピン軌道相互作用及び結晶の対称性に基づく混成相互作用の異方性の効果を見捨てる。一方、 $3d$ 電子系を取り扱う時はこれらの効果をすべて考慮した。従って X 線放出スペクトルは、 H_{tot} の解として決められた基底状態 $|g\rangle$ 、中間状態 $|M\rangle$ および終状態 $|F\rangle$ を用いて (3.17) あるいは (3.18) により求める事が出来るが、実際に Hamiltonian H_{tot} の固有値問題を厳密に解く事は難しい。この困難の主たる理由は、多電子系について (3.20) の不純物アンダーソンモデルを厳密に解こうとすると、非常に多くの electronic configuration に対応した完全規格化直交基底系が必要となり、実際上このような基底系により表現された大きな dimension を持つ Hamiltonian matrix を対角化することが出来ないためである。そこで、Gunnarsson と Schönhammer⁶⁾、Kotani ら^{7)~11)} に従って、基底状態、中間状態、終状

態をそれぞれ、考える遷移過程に見合った有限個の基底関数の線形結合で近似する。この基底系のとり方は、その基底系以外のどんな基底関数を加えても計算されたスペクトル形状が変化しないように選ばば良い。従って、こうして選ばれた有限個の基底系で表現された **Hamiltonian Matrix** を対角化すれば良い。具体的な基底系については以後の章で随時示していく事にする。また以下の章では、この一般的な定式を具体的な例に適用して **XES** の特徴を調べていく。

- 6) H. Iwamoto and H. Yamashita, *Phys. Rev. B* **23**, 1252 (1981); *ibid.* **25**, 1455 (1982).
- 7) T. Jo and A. Kotani, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 1996 (1985).
- 8) A. Kotani, T. Jo, T. Jo, A. Kotani, A. Kotani and J. C. Furdue, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 1997 (1985).
- 9) T. Jo, A. Kotani and J. C. Furdue, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 1997 (1985).
- 10) A. Kotani, "Handbook on Synchrotron Radiation", ed. by G. V. Lerner, Kluwer Science Publishers B.V., (1987) p. 103.
- 11) A. Kotani, T. Jo and J. C. Furdue, *Adv. Phys.* **17**, 261 (1978).

references

- 1) Y.Toyzawa:J.Phys.Soc.Jpn.**41**(1976)400.
- 2) Y.Toyzawa,A.Kotani and A.Sumi:J.Phys.Soc.Jpn.**43**(1977)1495.
- 3) T.Takagahara,E.Hanamura and R.Kubo:J.Phys.Soc.Jpn.**43**(1977)802.
- 4) T.Takagahara,E.Hanamura and R.Kubo:J.Phys.Soc.Jpn.**43**(1977)1522.
- 5) O.Gunnarsson and K.Schönhammer:Phys.Rev.**B22**(1980)3710.
- 6) O.Gunnarsson and K.Schönhammer:Phys.Rev.**B28**(1983)4315.;*ibid***B31**(1985)4815.
- 7) T.Jo and A.Kotani:J.Phys.Soc.Jpn.**55**(1986)2457.
- 8) A.Kotani,M.Okada,T.Jo,A.Bianconi,A.Marcelli and J.C.Parlebas:J.Phys.Soc.Jpn.
56(1987)798.
- 9) T.Nakano,A.Kotani and J.C.Parlebas:J.Phys.Soc.Jpn.**56**(1987)2201.
- 10) A.Kotani:"Handbook on Synchrotron Radiation" ed.by G.V.Marr Elsevier Science
Publishers B.V.,(1987)p613.
- 11) A.Kotani,T.Jo and J.C.Parlebas:Adv.Phys.**37**(1988)37.

第4章 $5p \rightarrow 3d$ X線発光スペクトル ($5p \rightarrow 3d$ XES)

§1. 序

第2章で紹介したように、最近、稀土類物質の $4f$ 電子状態の違い、内殻正孔が存在する励起状態での緩和過程に関する知見を X線発光スペクトル (特に M_α, M_β 発光) から得ようとする実験的試みが行われている。^{1)~5)} その中でも、 $5p \rightarrow 3d$ の発光スペクトル ($5p \rightarrow 3d$ XES) は、 $3d \rightarrow 4f$ 遷移による再吸収の効果が少ない為に、再吸収の影響が大きい $4f \rightarrow 3d$ XES と比較すると、スペクトルの解析を通じて上のような電子状態の情報を得るのに適している事を示した。また、これまでは入射線源として電子線を用いたものが殆どであったが、この場合では散乱過程が複雑になりスペクトルを定量的に解析するのに困難である。入射線源として X線を用いるのが望ましいが、最近ではこのような実験も行われ始めている。^{3)~5)}

この章では、 $4f$ 電子状態が典型的に異なる三つの稀土類絶縁体化合物 LaF_3 , CeF_3 , CeO_2 を例にとり、これらの $4f$ 電子状態の違い、及び内殻正孔存在下の励起状態で $4f$ 状態と価電子状態との間に働く混成相互作用による screening effect が、 $5p \rightarrow 3d$ XES にどのように反映するかを調べる事を目的とする。前章に示した XES の一般的な定式化をこれらの具体的な例に適用し、極く最近得られた実験結果との定量的な比較を行う。

§2. モデル

まず初めにこの章で考慮する電子系について明らかにしておく。考えるシステムは、1電子エネルギー ϵ_f^0 を持つ La あるいは Ce の $4f$ level、エネルギー分散 ϵ_k を持つ充満価電子帯、およびそれぞれ $\epsilon_{3d}, \epsilon_{5p}$ のエネルギーを持つ La (または Ce) の $3d, 5p$ 内殻準位によって構成される。この $4f$ 状態は混成相互作用 V を通じて価電子状態と相互作用する。 $4f$ 電子間に働くクーロン相互作用を U_{ff} で表し、 $3d$ 内殻正孔および $5p$ 内殻正孔と $4f$ 電子間の引力的に働くクーロン相互作用を、それぞれ $-U_{fc}(3d), -U_{fc}(5p)$ とする。ここでは多重項相互作用及びスピン軌道相互作用を無視する近似を行う。また混成相互作用の

異方性及びエネルギー依存性も考えない。こうすると、全電子系に関する Hamiltonian H_{tot} は、

$$\begin{aligned}
 H_{tot} = & \sum_{k\nu} \epsilon_k a_{k\nu}^\dagger a_{k\nu} + \epsilon_f^0 \sum_{\nu} f_{\nu}^\dagger f_{\nu} + \epsilon_{3d} c_{3d}^\dagger c_{3d} + \epsilon_{5p} c_{5p}^\dagger c_{5p} \\
 & + U_{ff} \sum_{\nu > \nu'} f_{\nu}^\dagger f_{\nu} f_{\nu'}^\dagger f_{\nu'} + \frac{V}{\sqrt{N}} \sum_{k\nu} (a_{k\nu}^\dagger f_{\nu} + f_{\nu}^\dagger a_{k\nu}) \\
 & - \{U_{fc}(3d)[1 - c_{3d}^\dagger c_{3d}] + U_{fc}(5p)[1 - c_{5p}^\dagger c_{5p}]\} \sum_{\nu} f_{\nu}^\dagger f_{\nu}. \quad (4.1)
 \end{aligned}$$

と書ける。(4.1)において、 f_{ν} , $a_{k\nu}$, c_{3d} , c_{5p} はそれぞれ $4f$ 電子、価電子、 $3d$ 内殻電子、 $5p$ 内殻電子に対する operator である。ここで ν は f 状態のスピンの軌道自由度に関する添字であり、1 から 14 までの値を取る。内殻準位 $3d$ と $5p$ に関するこれらの添字は省略してある。

$3d$ 内殻電子がエネルギー Ω の単色 X 線により、フェルミ準位よりも充分高い連続イオン化準位へ励起される場合を考える。すると $4f$ 準位は、 $3d$ 内殻正孔の作る引力ポテンシャル $-U_{fc}(3d)$ により深く引き下げられる。この内殻正孔の作るクーロンポテンシャルを遮蔽するように、 $4f$ 準位と価電子状態の間の混成相互作用 V を通して、空間的電荷分布の再配列が生じる。このような混成相互作用による緩和過程を、今後 *valence-mixing relaxation* と呼ぶ。この緩和過程の進行する途上で、 $5p$ 内殻電子が $3d$ 準位へ遷移する時にエネルギー ω の X 線を放出する。このプロセスを LaF_3 の場合について Fig.4.1 に示した。前章でも述べたように、この電子遷移による発光スペクトルを計算する時、混成相互作用の強さ V が、Auger 崩壊による $3d$ 内殻正孔の寿命による damping factor $\Gamma(3d)$ と同程度であることから、この過程をコヒーレントな一連の 2 次光学過程として取り扱うことが重要である。 X 線放出スペクトル $S(\omega)$ は、

$$S(\omega) = \int d\epsilon \sum_{j,\nu} \left| \sum_i \frac{\langle j | c_{3d}^\dagger c_{5p} | i \rangle \langle i | c_{3d} | g \rangle}{E_i + \epsilon - E_g - \Omega - i\Gamma(3d)} \right|^2 \frac{\Gamma(5p)/\pi}{(\Omega + E_g - \omega - \epsilon - E_j)^2 + \Gamma(5p)^2} \quad (4.2)$$

と表される。ここで $|g\rangle$ はエネルギー E_g の基底状態を、 $|i\rangle$ と $|j\rangle$ はそれぞれエネルギー E_i , E_j を持つ中間状態と終状態を示す。またエネルギー ϵ は光電子のエネルギー

を表し、damping factor $\Gamma(5p)$ は終状態における $5p$ 内殻正孔の寿命と装置分解能によるスペクトル幅を表している。

(4.2) を具体的に計算するためには、Hamiltonian(4.1) に対して始状態、中間状態及び終状態を求める必要がある。前章でも述べたように、この問題を厳密に解くことは非常に難しいが、実際上は有限個の基底系が張る部分空間内で、Hamiltonian を対角化すればよい。LaF₃ 及び CeO₂ の場合の基底系のとり方は、始状態、中間状態、終状態共に

$$\begin{aligned}
 |f^0\rangle, \\
 |f^1 \underline{v}(k)\rangle &= \frac{1}{\sqrt{N_f}} \sum_{\nu} a_{f\nu}^{\dagger} a_{k\nu} |f^0\rangle, \\
 |f^2 \underline{v}^2(k, k)\rangle &= \sqrt{\frac{2}{N_f(N_f-1)}} \sum_{\nu_1 > \nu_2} a_{f\nu_1}^{\dagger} a_{k\nu_1} a_{f\nu_2}^{\dagger} a_{k\nu_2} |f^0\rangle, \\
 |f^2 \underline{v}^2(k_1, k_2)\rangle &= \frac{1}{\sqrt{N_f(N_f-1)}} \\
 &\quad \times \sum_{\nu_1 \neq \nu_2} a_{f\nu_1}^{\dagger} a_{k_1\nu_1} a_{f\nu_2}^{\dagger} a_{k_2\nu_2} |f^0\rangle \quad (k_1 < k_2), \\
 |f^3 \underline{v}^3(k, k, k)\rangle &= \sqrt{\frac{6}{N_f(N_f-1)(N_f-2)}} \\
 &\quad \times \sum_{\nu_1 > \nu_2 > \nu_3} a_{f\nu_1}^{\dagger} a_{k\nu_1} a_{f\nu_2}^{\dagger} a_{k\nu_2} a_{f\nu_3}^{\dagger} a_{k\nu_3} |f^0\rangle, \\
 |f^3 \underline{v}^3(k_1, k_1, k_2)\rangle &= \sqrt{\frac{2}{N_f(N_f-1)(N_f-2)}} \\
 &\quad \times \sum_{\nu_1 > \nu_2, \nu_3 (\neq \nu_1, \nu_2)} a_{f\nu_1}^{\dagger} a_{k_1\nu_1} a_{f\nu_2}^{\dagger} a_{k_1\nu_2} a_{f\nu_3}^{\dagger} a_{k_2\nu_3} |f^0\rangle \quad (k_1 \neq k_2) \\
 |f^3 \underline{v}^3(k_1, k_2, k_3)\rangle &= \frac{1}{\sqrt{N_f(N_f-1)(N_f-2)}} \\
 &\quad \times \sum_{\nu_1 \neq \nu_2 \neq \nu_3 \neq \nu_1} a_{f\nu_1}^{\dagger} a_{k_1\nu_1} a_{f\nu_2}^{\dagger} a_{k_2\nu_2} a_{f\nu_3}^{\dagger} a_{k_3\nu_3} |f^0\rangle \\
 &\quad (k_1 < k_2 < k_3). \quad (4.3)
 \end{aligned}$$

をとる。ここで状態 $|f^0\rangle$ は、

$$|f^0\rangle \equiv |0\rangle \equiv \prod_{k=1}^N \prod_{\nu=1}^{N_f} a_{k\nu}^{\dagger} c_{5p}^{\dagger} c_{3d}^{\dagger} |vac\rangle, \text{ 始状態}$$

$$\begin{aligned}
c_{3d}|0\rangle & \quad \text{中間状態} \\
c_{5p}|0\rangle & \quad \text{終状態}
\end{aligned} \tag{4.4}$$

を示し、 N_f は f symmetry のスピン軌道縮重度 14 で、 $|vac\rangle$ は真空状態を示す。この基底系で表現された (4.1) の Hamiltonian matrix element の内、0 でない非対角要素は、

$$\begin{aligned}
\langle f^0|H_{tot}|f^1\underline{v}(k)\rangle & = \frac{V}{\sqrt{N}}\sqrt{N_f} \quad , \\
\langle f^1\underline{v}(k)|H_{tot}|f^2\underline{v}^2(k',k')\rangle & = \frac{V}{\sqrt{N}}\sqrt{2(N_f-1)} \delta_{kk'}, \\
\langle f^1\underline{v}(k)|H_{tot}|f^2\underline{v}^2(k'_1,k'_2)\rangle & = \frac{V}{\sqrt{N}}\sqrt{N_f-1} (\delta_{kk'_1} + \delta_{kk'_2}), \\
\langle f^2\underline{v}^2(k,k)|H_{tot}|f^3\underline{v}^3(k',k',k')\rangle & = \frac{V}{\sqrt{N}}\sqrt{3(N_f-2)} \delta_{kk'}, \\
\langle f^2\underline{v}^2(k_1,k_2)|H_{tot}|f^3\underline{v}^3(k'_1,k'_1,k'_2)\rangle & = \frac{V}{\sqrt{N}}\sqrt{2(N_f-2)} \\
& \quad \times (\delta_{k_1k'_1}\delta_{k_2k'_2} + \delta_{k_1k'_2}\delta_{k_2k'_1}) \quad , \\
\langle f^2\underline{v}^2(k_1,k_1)|H_{tot}|f^3\underline{v}^3(k'_1,k'_1,k'_2)\rangle & = \frac{V}{\sqrt{N}}\sqrt{N_f-2} \delta_{k_1k'_1}, \\
\langle f^2\underline{v}^2(k_1,k_2)|H_{tot}|f^3\underline{v}^3(k'_1,k'_2,k'_3)\rangle & = \frac{V}{\sqrt{N}}\sqrt{N_f-2} (\delta_{k_1k'_1}\delta_{k_2k'_2} \\
& \quad + \delta_{k_1k'_1}\delta_{k_2k'_3} + \delta_{k_1k'_2}\delta_{k_2k'_3}) \quad .(4.5)
\end{aligned}$$

である。

また、 CeF_3 の場合は、

$$\begin{aligned}
|f^1\rangle & = a_{f\nu_0}^\dagger|f^0\rangle, \\
|f^2\underline{v}(k)\rangle & = \frac{1}{\sqrt{N_f-1}}a_{f\nu_0}^\dagger \sum_{\nu \neq \nu_0} a_{f\nu}^\dagger a_{k\nu}|f^0\rangle, \\
|f^3\underline{v}^2(k,k)\rangle & = \sqrt{\frac{2}{(N_f-1)(N_f-2)}} \\
& \quad \times a_{f\nu_0}^\dagger \sum_{\nu_1 > \nu_2 (\neq \nu_0)} a_{f\nu_1}^\dagger a_{k\nu_1} a_{f\nu_2}^\dagger a_{k\nu_2}|f^0\rangle \\
|f^3\underline{v}^2(k_1,k_2)\rangle & = \frac{1}{\sqrt{(N_f-1)(N_f-2)}} \\
& \quad \times a_{f\nu_0}^\dagger \sum_{\nu_1 \neq \nu_2 (\neq \nu_0)} a_{f\nu_1}^\dagger a_{k_1\nu_1} a_{f\nu_2}^\dagger a_{k_2\nu_2}|f^0\rangle \\
& \quad (k_1 < k_2), \quad (4.6)
\end{aligned}$$

の基底系を用い、この基底系内の 0 でない Hamiltonian matrix の非対角要素は、

$$\begin{aligned} \langle f^1 | H_{tot} | f^2 \underline{v}(k) \rangle &= \frac{V}{\sqrt{N}} \sqrt{N_f - 1}, \\ \langle f^2 \underline{v}(k) | H_{tot} | f^3 \underline{v}^2(k', k') \rangle &= \frac{V}{\sqrt{N}} \sqrt{2(N_f - 2)} \delta_{kk'}, \\ \langle f^2 \underline{v}(k) | H_{tot} | f^3 \underline{v}^2(k'_1, k'_2) \rangle &= \frac{V}{\sqrt{N}} \sqrt{N_f - 2} (\delta_{kk'_1} + \delta_{kk'_2}). \end{aligned} \quad (k'_1 < k'_2). \quad (4.7)$$

である。これよりも f 電子占有数の大きな状態は U_{ff} によって大きなエネルギーを持つので無視して構わない。

§3. 数値計算結果

Fig.4.2 に LaF_3 の $5p \rightarrow 3d$ XES の計算結果を 3 つの $U_{fc}(5p)$ と $\Gamma(3d)$ の値の組について示した。その他のパラメーターは主に $3d$ -XPS の解析から得られた値⁶⁾を用いた： $\epsilon_f^0 - \epsilon_v^0 = 15.5\text{eV}$, $U_{ff} = 10.5\text{eV}$, $U_{fc}(3d) = 13.6\text{eV}$, $V = 0.53\text{eV}$, $W = 3.0\text{eV}$, $\Gamma(3d) = 0.75\text{eV}$ 。Fig.4.2 に見られるように、スペクトルは図に 1,2 と記した 2 つのピークから成り立っていて、それぞれのピークには 3,4 で示した shoulder が付随する。

このスペクトル構造を理解するために、Fig.4.3 に total energy level scheme を示した。混成相互作用の強さ V よりも、価電子を $4f$ 準位へ移動するために必要な電荷移動エネルギー $\epsilon_f^0 - \epsilon_v^0$ が充分大きいため、基底状態は殆ど純粋な $4f^0$ 状態である。しかしながら $3d$ 内殻正孔が存在する中間状態では、 $4f$ 準位が内殻正孔ポテンシャル $-U_{fc}(3d)$ により引き下げられて、 $4f^0$ 状態と $4f^1 \underline{v}$ 状態とのエネルギー差が小さくなるので、この 2 つの状態が混成相互作用によって混ざり合う。Fig.4.3 では簡単のために価電子ホールのバンド幅 W を無視してあり、 \underline{v} により価電子ホールを示してある。 $5p$ 内殻正孔が存在する終状態では、 $U_{fc}(5p)$ が $U_{fc}(3d)$ よりもずっと小さいために、 $4f^0$ と $4f^1 \underline{v}$ 状態間のエネルギー差が開き、両者の間の混成が小さくなる。Fig.4.3 に番号 1~4 で示したように、始状態から終状態に至るには 4 つの遷移経路が存在し、各々の経路にはそれぞれの中間状態 $|i\rangle$ と終状態 $|j\rangle$ のエネルギー差 $E_i - E_j$ が対応する。(4.2) から判るように、

光電子に関する積分 ε において最も大きな寄与をするのは、 $\varepsilon \simeq \Omega + E_g - E_i$ の領域と $\varepsilon \simeq \Omega + E_g - \omega - E_j$ の領域であり、 $S(\omega)$ は $\omega \simeq E_i - E_j$ で大きな値を持つ。したがって Fig.4.2 における XES の 1~4 の構造は、Fig.4.3 に於けるそれぞれの番号の遷移経路に対応する。経路 1 と 3 においては、経路 2 と 4 よりも始状態と中間状態の間の遷移確率 $|\langle i | c_{3d} | g \rangle|^2$ が非常に大きく、また経路 1 と 2 は経路 3 と 4 よりも中間状態と終状態の間の遷移確率 $|\langle j | c_{3d}^\dagger c_{5p} | i \rangle|^2$ が非常に大きい。よって XES の 1 から 4 のピーク強度は、4,3,2,1 の順に大きくなる。また Fig.4.2 から、 $U_{fc}(5p)$ が小さくなるにつれてピーク (1,4) とピーク (2,3) のエネルギー間隔が開いていくのが判る。これは $U_{fc}(5p)$ が小さくなるにつれて、終状態における $4f^0$ と $4f^1 \nu$ のエネルギー差が大きくなるからである。一方、 $\Gamma(3d)$ が増大すると、中間状態の寿命が減少するために、 $S(\omega)$ の全強度は減少し、スペクトルはブロードになる。しかしながら、この時でも 2 つのピーク (1,4) と (2,3) の間のピークエネルギー差及び強度比には大きな変化がみられない。

Fig.4.4 と Fig.4.5 に、 $U_{fc}(5p)$ を変化させた時と $\Gamma(3d)$ を変化させた時の、 CeF_3 の $5p \rightarrow 3d$ XES の計算結果をそれぞれ示した。これ以外のパラメーターは $3d$ -XPS と valence-XPS の解析から得られた値を用いた⁷⁾: $\varepsilon_f^0 - \varepsilon_v^0 = 4.0\text{eV}$, $V = 0.53\text{eV}$, $U_{ff} = 8.0\text{eV}$, $U_{fc}(3d) = 11.3\text{eV}$, $W = 3.0\text{eV}$ and $\Gamma(3d) = 0.75\text{eV}$ 。また Fig.4.6 に total energy level scheme を示した。 CeF_3 は基底状態において殆ど純粋な $4f^1$ 状態であり、中間状態と終状態は $4f^1$ と $4f^2 \nu$ 状態からなる。したがって $4f^1$, $4f^2 \nu$ 状態を LaF_3 の $4f^0$, $4f^1 \nu$ 状態と対応させると、状況は LaF_3 のときと同様になる。よって LaF_3 の時と同じように、Fig.4.6 における 4 つの遷移経路に対応した構造がスペクトルに現れるが、2 と 3 の経路に対応した発光線の位置は重なり合って、 LaF_3 の時のようにピークとショルダーに分離しない。XES の $U_{fc}(5p)$ 依存性は、 LaF_3 の時と同様に終状態における $4f^1$ と $4f^2 \nu$ 状態間のエネルギー差が変化することから理解される。

CeF_3 と LaF_3 の重要な違いは、 CeF_3 では中間状態の $4f^1$ と $4f^2 \nu$ 状態のエネルギー差が、 LaF_3 の $4f^0$ と $4f^1 \nu$ 状態よりも小さい点である。よって CeF_3 では、混成相

相互作用による 2 つの状態間の混ざりが大きい、 LaF_3 では中間状態における混成効果が小さい。この中間状態における混成効果の違いは、 CeF_3 と LaF_3 の XES の形状に大きな違いをもたらす。すなわち、 CeF_3 で経路 2,3 における遷移確率 $|\langle i|c_{3d}|g \rangle|^2$ が経路 1,4 に対するそれと同程度まで増加するために、経路 2,3 に関する低エネルギー側のピーク強度が LaF_3 の場合よりも相対的に大きくなる。さらに Fig.4.5 から判るように、この (1,4) と (2,3) のピーク強度比は $\Gamma(3d)$ の変化と共に変化する。この特徴は中間状態における *valence-mixing relaxation* と *lifetime relaxation* との競合によって生じていて XES に於ける最も興味深い特徴であるが、この事については §4 で詳しく述べる。

Fig.4.7 に CeO_2 の XES の計算結果を示す。Fig.4.7 に見られるように、この場合 XES は非常に複雑な構造を持つ。この計算に用いたパラメターの値は： $\epsilon_f^0 - \epsilon_v^0 = 1.5\text{eV}$, $V = 0.75\text{eV}$, $U_{ff} = 10.5\text{eV}$, $U_{fc}(3d) = 12.0\text{eV}$, $W = 3.0\text{eV}$, $\Gamma(3d) = 0.75\text{eV}$ であり、これらの値は 3d-XPS⁸⁾, 2p-XAS⁹⁾, 3d-XAS¹⁰⁾, および 4d-XAS^{11),12)} の解析から得られたものを用いてある。Fig.4.8 には total energy level scheme を示してある。 CeO_2 の基底状態では、 $4f^0$ 状態が $4f^1v$ 状態と強く混成するので、 $4f$ 電子の平均占有数は 0.5 となる。^{8)~12)} 中間状態では $4f^1v$ 状態と $4f^2v^2$ 状態との混成効果が非常に大きくなる。したがって Fig.4.8 に見られるように、始状態から終状態へ向かう非常に多くの遷移経路が存在し、その為に XES は複雑なスペクトル構造をとる。

§4. 考察

前節で CeF_3 の $5p \rightarrow 3d$ XES において 2 つのピーク (1,4) と (2,3) の強度比が、 $\Gamma(3d)$ を変化させると共に変わることを示した。Fig.4.5 に示したように、 $4f^1$ 終状態に対応した高エネルギー側の発光ピーク (1,4) の相対強度比が、 $\Gamma(3d)$ の増加と共に増大する。この事は中間状態における混成相互作用の *valence-mixing relaxation* と $\Gamma(3d)$ による *lifetime relaxation* との競合関係によって説明することが出来る。 CeF_3 の基底状態は $4f^1$ 状態であるが、入射 X 線によって $3d$ 内殻正孔が作られると $4f^2v$ 状態との混成が始まる。しかしながら、もし $\Gamma(3d) > V$ ならば、中間状態の短い寿命のために *valence-mixing*

relaxation が充分進行することが妨げられるので、 $\Gamma(3d)$ が大きくなるにつれて、 $4f^1$ 終状態に対応した発光ピークの強度が $4f^2v$ に対応するものよりも相対的に増大する。この効果が顕著に現れるのは、中間状態で 2 つの配置状態 (CeF_3 の場合は $4f^1$ と $4f^2v$) が $\Gamma(3d) \ll V$ の極限で強く混成する場合だけである。 LaF_3 では、中間状態における 2 つの配置状態 ($4f^0$ と $4f^1v$) 間のエネルギー差が CeF_3 の場合に比べて大きく、2 つの状態は $\Gamma(3d) \ll V$ の極限においても強く混成しない。従って、その XES において (1,4) と (2,3) ピークの相対強度比は、 $\Gamma(3d)$ が変化しても余り変化しない。

今述べた XES への $\Gamma(3d)$ の効果は、また別の見方をすることもでき、これがコヒーレントな 2 次光学過程における量子力学的な干渉効果の現れであるということもできる。実際、(4.2) の被積分関数において基底状態 $|g\rangle$ から終状態 $|j\rangle$ への 2 次の遷移を表す因子は、

$$\begin{aligned} & \left| \sum_i \frac{\langle j | c_{3d}^\dagger c_{5p} | i \rangle \langle i | c_{3d} | g \rangle}{E_i + \varepsilon - E_g - \Omega - i\Gamma(3d)} \right|^2 = \sum_i \frac{|\langle j | c_{3d}^\dagger c_{5p} | i \rangle \langle i | c_{3d} | g \rangle|^2}{(E_i + \varepsilon - E_g - \Omega)^2 + \Gamma(3d)^2} \\ & + \sum_{i \neq l} \frac{\langle g | c_{3d}^\dagger | l \rangle \langle l | c_{5p}^\dagger c_{3d} | j \rangle \langle j | c_{3d}^\dagger c_{5p} | i \rangle \langle i | c_{3d} | g \rangle}{(E_l + \varepsilon - E_g - \Omega + i\Gamma(3d))(E_i + \varepsilon - E_g - \Omega - i\Gamma(3d))} \end{aligned} \quad (4.8)$$

と書ける。(4.8) の右辺の第二項は量子力学的干渉効果を表す部分である。この項を無視すると、経路 1~4 に対応するピークの相対強度比は $\Gamma(3d)$ の値には依存しない。この干渉項を考えると、Fig.4.9 に示すように経路 1 と 4 の間の干渉項はそのピーク強度を強めるように、また経路 2 と 3 の間の干渉項は小さくするように働いているのが判る。更に、この干渉効果は $\Gamma(3d)$ が増大するにつれて大きくなる。また $\Gamma(3d)$ が非常に小さければ、(4.8) の干渉項は第一項に比べて無視できるようになる。従って、ピーク (2,3) に対するピーク (1,4) の相対強度比は、 $\Gamma(3d)$ が大きくなるにつれて増大する。この現象は、XPS や XAS とは異なる XES の非常に興味深い特徴である。すなわち 1 次の光学過程である XPS や XAS では、中間状態の寿命によって生じるこの様な干渉効果、あるいはまた中間状態における緩和効果はスペクトル形状には影響しない事と対照的である。

最近、Oh らは内殻正孔の存在する励起状態において、 $3d$ core hole potential を screen

する緩和過程として $N_{6,7}VV$ Auger process が存在する事を La metal の $M_{4,5}N_{4,5}X$ ($X=O_1, O_{2,3}, N_{6,7}$) Auger emission の実験から見出した。^{13),14)} La metal の $3d$ 電子を励起すると、 $3d$ core hole potential によって $4f$ 準位がフェルミ準位より下に引き下げられる。この時、La $5d$ 状態から成る伝導電子状態と $4f$ 状態との間の混成相互作用を通して、*valence-mixing relaxation* が起こると共に、伝導電子と $4f$ 電子との間の Auger process, $N_{6,7}VV$ Auger process も同時に生じ、励起状態における $4f$ 電子占有数が増加する。その結果、 $M_{4,5}N_{4,5}N_{6,7}$ Auger の $M_{4,5}N_{4,5}X$ ($X=O_1, O_{2,3}$) Auger に対する強度比が単に *valence-mixing relaxation* だけが生じた場合に期待される値よりも増大する。この *extra relaxation* は、X 線発光スペクトルにおいても影響し、発光の始状態で $4f^1$ 電子配置を有する遷移経路を enhance するであろう。³⁾ この *extra relaxation* は、 LaF_3 のように $4f$ 準位が励起状態においても valence band の top よりも上にある場合には (see Fig.4.3) エネルギー的に許されない。この事は、 CeF_3 についても同様であるが (see Fig.4.6)、 CeO_2 の場合は中間状態で $4f^1v$ 状態が $4f^0$ 状態よりも充分下にあるので、価電子が $4f$ 準位へ移ると同時に別の価電子がバンドギャップを超えて伝導帯へ励起される $N_{6,7}VV$ Auger process がエネルギー的には許される。しかしながら、この場合でも価電子帯は O の $2p$ 状態から構成されていて、 $N_{6,7}VV$ Auger process は O と Ce の間の interatomic transition であるから、その遷移確率は小さい。¹³⁾ 従って、この章では $N_{6,7}VV$ Auger process による緩和過程を無視したが、この近似は充分妥当であると考えられる。

ごく最近、Hayasi らは X 線励起による CeF_3 の $5p \rightarrow 3d$ XES を実験的に測定した。

⁵⁾ Fig.4.10 には、彼らの実験結果を $U_{fc}(5p) = 3.75\text{eV}$, $\Gamma(3d) = 0.75\text{eV}$ で計算した結果と共に示した。実験結果と計算結果の間には良い一致が見られる。またこの時の $U_{fc}(5p)$ および $\Gamma(3d)$ の値は reasonable な値であると考えられる。不純物アンダーソンモデルを用いて、La や Ce 化合物の XPS, XAS の解析がこれまで成功を収めてきたが、このモデルを用いて XES をも同時に解析できることを示すのは、このモデルの妥当性を明らかにする上で意義深い。今後 LaF_3 や CeO_2 の $5p \rightarrow 3d$ XES が実験的に測定されて、ここに

示した理論計算の結果と比較されることが望ましい。

この章では、 $5p \rightarrow 3d$ XES について述べ、XES が中間状態における緩和過程に関する重要な情報をもたらすことを示した。次の章では $4f \rightarrow 3d$ XES について述べるが、 $4f \rightarrow 3d$ XES も $4f$ 電子状態に関する有用な情報を与えると考えられる。 $4f \rightarrow 3d$ XES では $4f$ 電子が直接発光過程に関与するので、 $4f$ 電子状態の違いをより敏感に反映するであろう。

- 1) A. Klotz, M. Glatke, T. Jo, A. Klotz, A. Klotz, and T. Jo, *Phys. Rev. Lett.* **78**(1997)1708.
- 2) M. Glatke and A. Klotz, *Core Level Spectroscopy in Condensed Systems*, ed. by J. J. Greig and A. Klotz, Springer-Verlag, 1993, p. 44.
- 3) A. Klotz, B. Mizota, T. Jo and J. J. Greig, *Solid State Comm.* **83**(1993)1001.
- 4) T. Jo and A. Klotz, *Solid State Comm.* **78**(1992)331.
- 5) T. Jo and A. Klotz, *Phys. Rev. Lett.* **71**(1993)1487.
- 6) T. Jo and A. Klotz, *Phys. Rev.* **228**(1992)1026.
- 7) A. Klotz, H. Ogawa, K. Oishi, R. J. Tsai and G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. Lett.* **70**(1993)1001.
- 8) S.-J. Oh, B.-H. Kim, G. A. Sawatzky and R. T. Jordan, *Phys. Rev.* **B57**(1998)9140.
- 9) S. Cho and S.-J. Oh, *Phys. Rev.* **B40**(1989)6574.

references

- 1) P.Motais,E.Belin and C.Bonnelle:Phys.Rev.B30(1984)4399.
- 2) P.Martn,E.Belin,A.Marquet and C.Bonnelle:J.de Physique Colloq.(1987)C9-649.
- 3) M.Okusawa,K.Ichikawa,O.Aita and K.Tsustumi:Phys.Rev.B35(1987)478.
- 4) K.Tsutsumi,O.Aita and K.Tsustumi:J.de Physique Colloq.(1987)C9-915.
- 5) Y.Hayasi:private communication
- 6) A.Kotani,M.Okada,T.Jo,A.Bianconni,A.Marcelli and J.C.Parlebas:J.Phys.Soc.Jpn.
56(1987)798.
- 7) K.Okada and A.Kotani:Core Level Spectroscopy in Condensed Systems,ed.by
J.Kanamori and A.Kotani(Springer-Verlag,1988)p64.
- 8) A.Kotani,H.Mizuta,T.Jo and J.C.Parlebas:Solid State Commun.53(1985)805.
- 9) T.Jo and A.Kotani:Solid State Commun.54(1985)451.
- 10) T.Jo and A.Kotani:J.Phys.Soc.Jpn.55(1986)2457.
- 11) T.Jo and A.Kotani:Phys.Rev.B38(1988)830.
- 12) A.Kotani,H.Ogasawara,K.Okada,B.T.Thole and G.A.Sawatzky:Phys.Rev.B40
(1989)65.
- 13) S.-J.Oh,G.-H.Kim,G.A.Sawatzky and H.T.Jonkman:Phys.Rev.B37(1988)6145.
- 14) K.Cho and S.-J.Oh:Phys.Rev.B39(1989)9576.

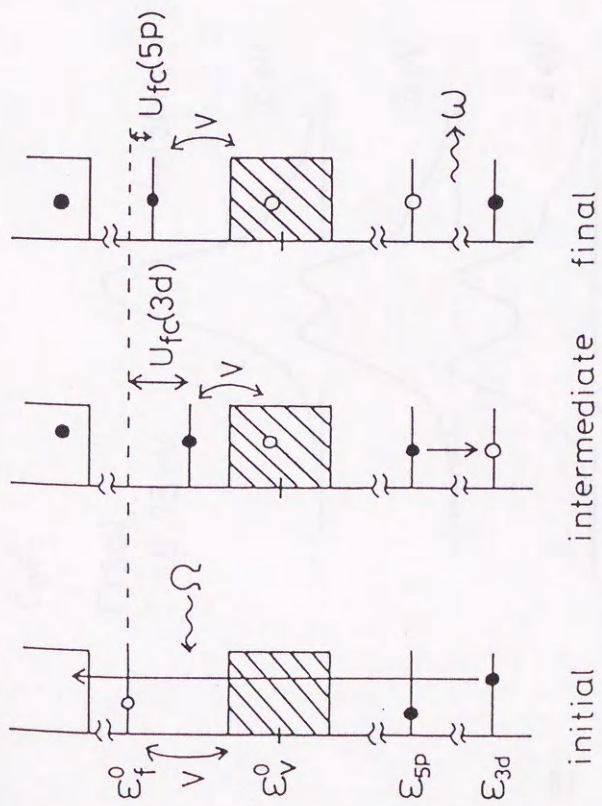


Fig.4.1 LaF₃ の 5p → 3d XES の発光過程.

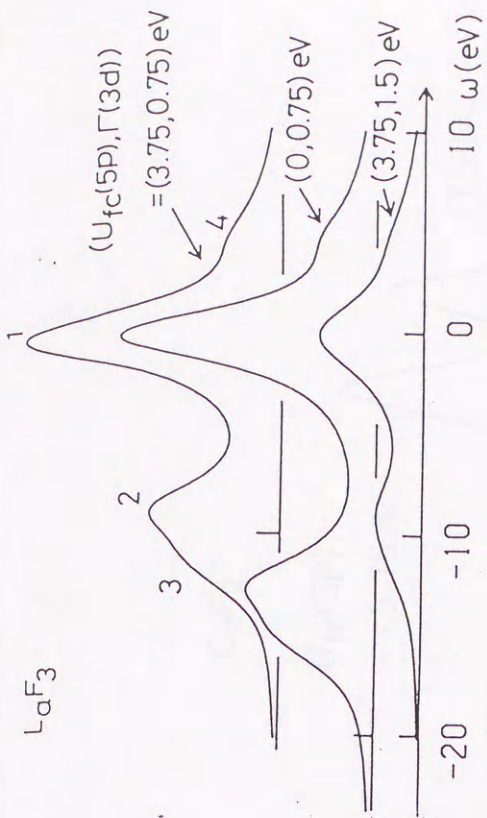


Fig.4.2 LaF₃ の 5p → 3d XES の計算結果.

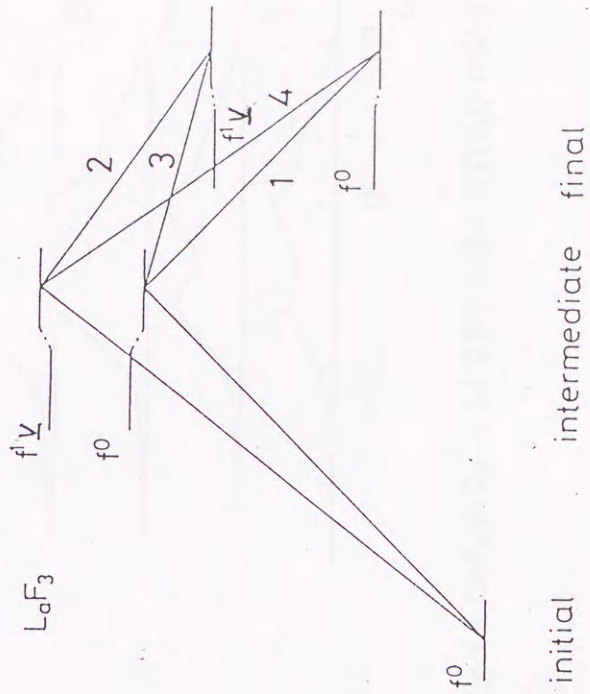


Fig.4.3 LaF₃ の 5p → 3d XES における total energy level scheme.

1 ~ 4 の経路が Fig.4.2 における 1 ~ 4 のピークに対応する。

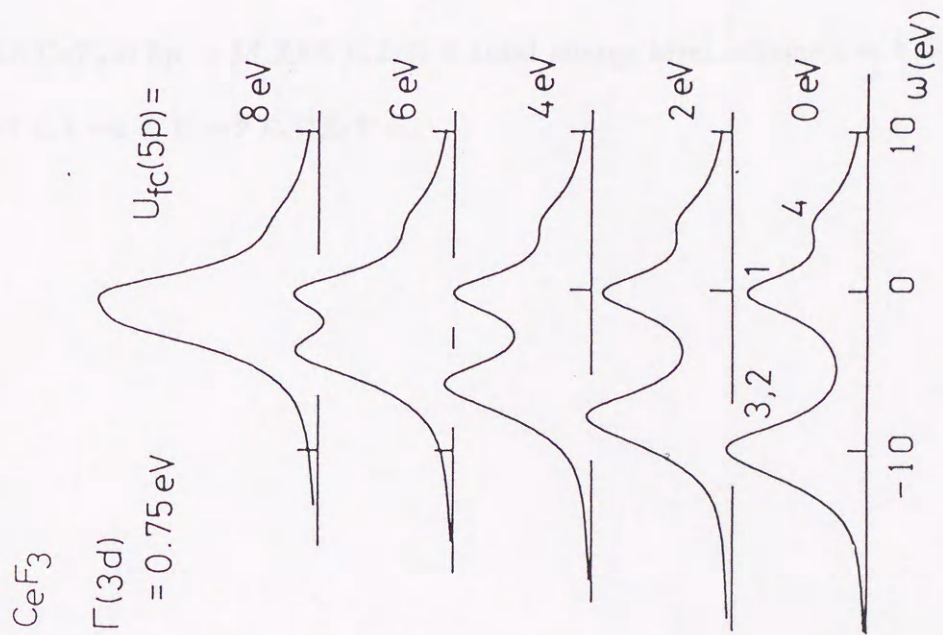


Fig.4.4 CeF₃の5p → 3d XES の様々な $U_{fc}(5p)$ に対する計算結果.

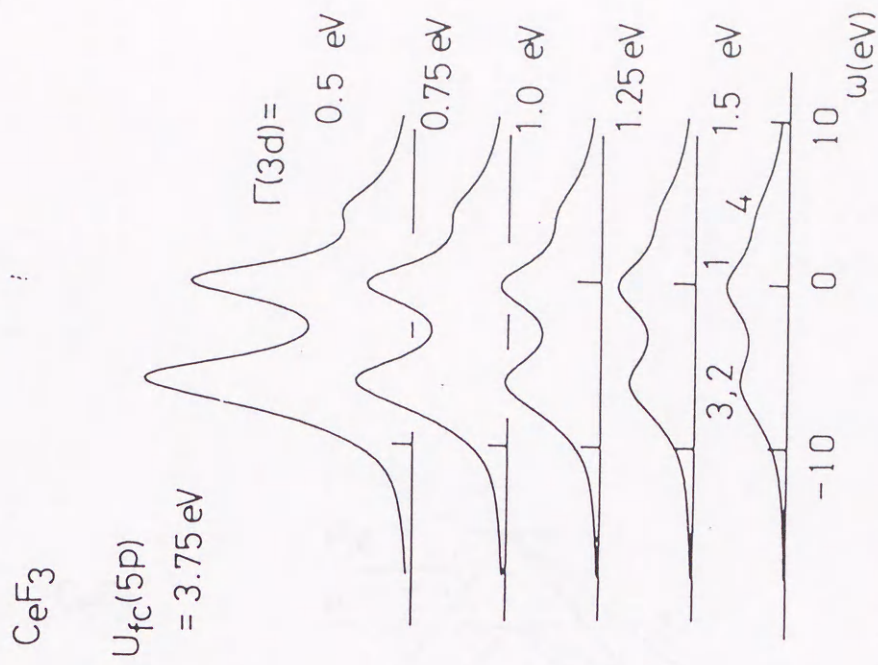


Fig.4.5 CeF₃の5p → 3d XES の様々な $\Gamma(3d)$ に対する計算結果.

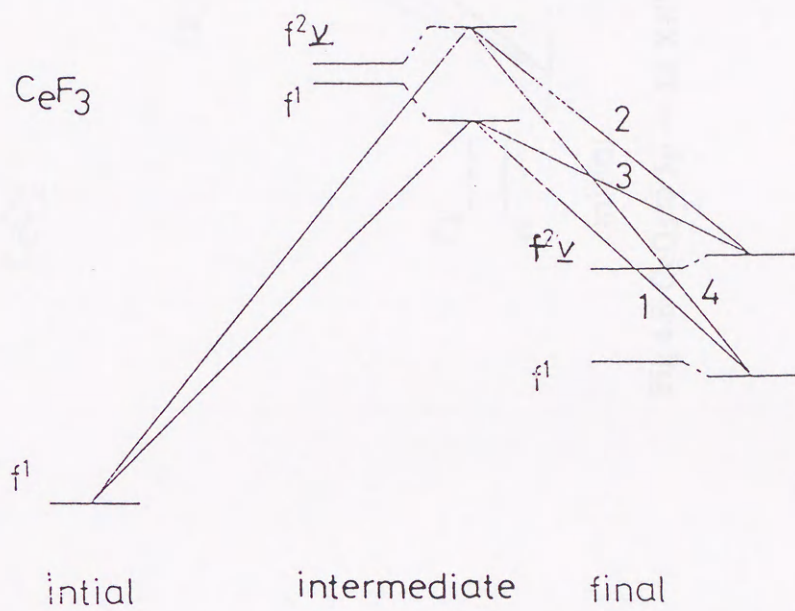


Fig.4.6 CeF_3 の $5p \rightarrow 3d$ XES における total energy level scheme. 1 ~ 4 の経路が Fig.4.4 における 1 ~ 4 のピークに対応する.

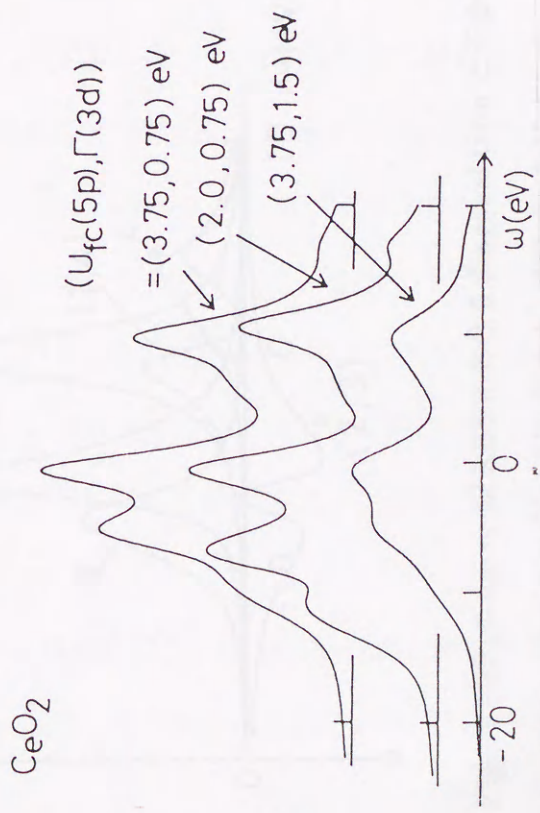


Fig.4.7 CeO₂ の 5p → 3d XES の計算結果.

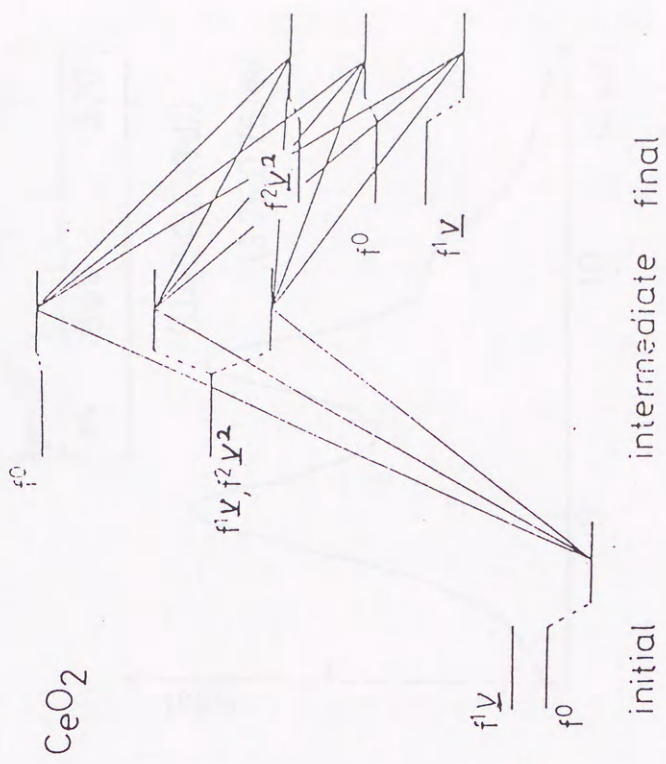


Fig.4.8 CeO₂ の 5p → 3d XES における total energy level scheme.

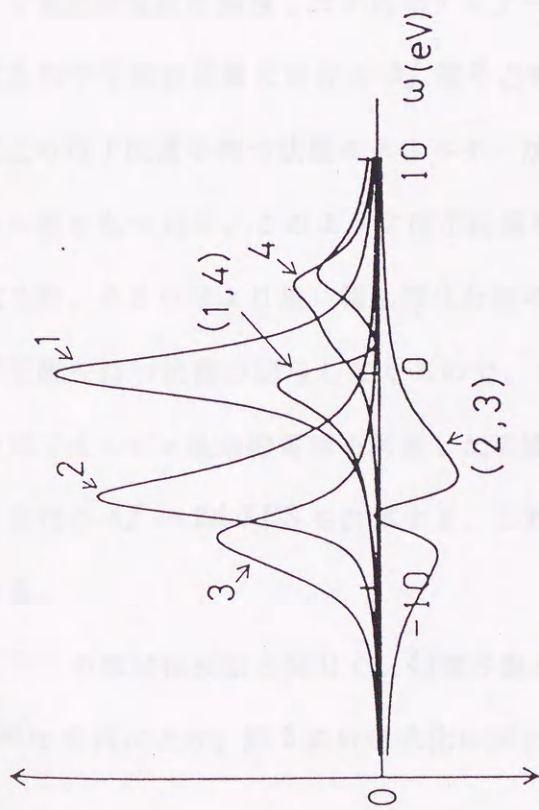


Fig.4.9 CeF₃ の 5p → 3d XES における diagonal term と干渉項。
 $(\Gamma(3d), U_{fc}(5p)) = (1.25, 3.75)$ eV とし、 $\Gamma(5p) = 0$ eV とした。
 1 ~ 4 のピークは Fig.4.6 に示した経路に対応し、(1,4), (2,3) は
 それぞれ経路 1 と 4 の間、経路 2 と 3 の間の干渉項に対応する。

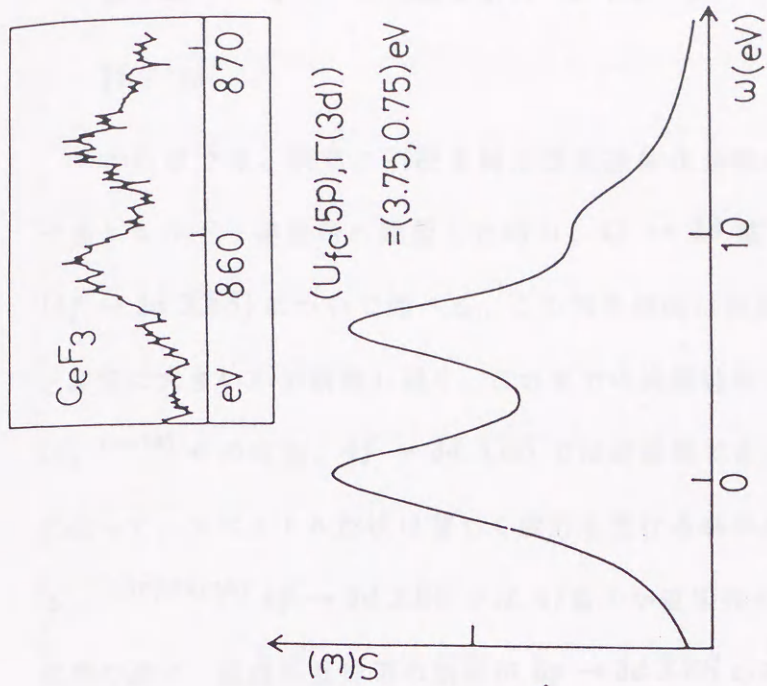


Fig.4.10 CeF₃ の 5p → 3d XES: 計算結果と実験結果⁵⁾との比較。

第5章 $4f \rightarrow 3d$ X線発光スペクトル $4f \rightarrow 3d$ XES

§1. 序

この章では、前章に引続き稀土類絶縁体化合物の $3d$ 内殻電子を入射 X 線によって高エネルギー連続帯へ励起した時の、 $4f \rightarrow 3d$ 電子遷移による X 線発光スペクトル ($4f \rightarrow 3d$ XES) について述べる。この発光強度は前章で調べた $5p \rightarrow 3d$ XES に比べると非常に大きいので観測し易く、これまでの実験結果も $4f \rightarrow 3d$ XES に関するものが多い。^{1)~13)} その反面、 $4f \rightarrow 3d$ XES では逆過程である $3d \rightarrow 4f$ 電子遷移の再吸収効果によって、スペクトル形状は著しく変形を受ける事があるので、その解釈には注意を要する。^{1),10),12),13)} $4f \rightarrow 3d$ XES では $4f$ 電子が直接発光過程に関与してくるので、 $4f$ 電子状態の違い、混成相互作用の効果が $5p \rightarrow 3d$ XES の時とはまた違った形で、スペクトル形状により敏感に反映してくるであろう。今までの所、残念ながら X 線を入射線源とした $4f \rightarrow 3d$ XES の実験報告は非常に少なく、^{12),13)} その結果でさえ上述の再吸収効果を強く受けていて、直接ここでの計算結果と定量的に比較し得るデータは無い。

理論的には、La 化合物の $4f \rightarrow 3d$ XES について Kayanuma と Kotani らが、スピン軌道縮重度を無視した不純物アンダーソンモデルを用いた計算を行っている。¹⁴⁾ La 化合物では基底状態における $4f$ 電子占有数が殆ど 0 であり、中間状態においても $4f^2$ 以上の電子配置を持つ状態のエネルギーが、 $4f$ 電子間のクーロン相互作用 U_{ff} により大きな値をもつ為に、このような電子状態を無視する近似が許される。しかしながら、Ce 化合物、あるいはより重い稀土類化合物の $4f \rightarrow 3d$ XES を考える時は、多数個の $4f$ 電子配置を持つ状態が関与してくるので、スピンと軌道縮重度を考慮する必要がある。この章ではスピン軌道縮重度を考慮した不純物アンダーソンモデルに依って、稀土類絶縁体化合物の $4f \rightarrow 3d$ XES を計算する。これは Kayanuma らのモデルの直接的な拡張でもある。

この章では前章と同じく、 $4f$ 電子数が典型的に異なる三つの物質 LaF_3 , CeF_3 , 及び CeO_2 を例にとり、第 3 章の定式化に則り $4f \rightarrow 3d$ XES を計算する。基底状態における

これらの物質の $4f$ 電子状態は、それぞれ $4f^0$, $4f^1$, $4f^0$ と $4f^1$ の混合原子価状態であって、 $4f \rightarrow 3d$ XES にはこの電子状態の違いが敏感に影響する。CeF₃ の $4f \rightarrow 3d$ XES では、発光過程に二つの channel が存在する。1つは *direct transition* と呼ぶもので、始状態において既に $4f$ 準位を占有している 1 個の電子が、入射 X 線によって出来た $3d$ 内殻正孔へ遷移する際に発光する過程である。この *direct transition* の他に、中間状態において価電子が混成相互作用を通して $4f$ 準位へ移り、この電子が $3d$ 準位へ遷移する事によって起こる発光過程も同時に存在する。これが第二の channel であり、この発光過程を今後 *hybridization transition* と呼ぶ。LaF₃ の $4f \rightarrow 3d$ XES では、この *hybridization transition* による emission channel だけが存在する。この章において、LaF₃ と CeF₃ のこのような発光過程の違いにより、この二つの物質の $4f \rightarrow 3d$ XES では著しい違いが現れることが示される。CeO₂ では基底状態で既に約 0.5 個の電子が存在しているが、この $4f$ 電子は価電子帯との混成相互作用を通して存在しているものである。従って、CeO₂ の場合の transition channel は LaF₃ と同じく *hybridization transition* のカテゴリーに含まれる。

§2. モデル

この章で考えるシステムは、基本的に前節で考えた $5p \rightarrow 3d$ XES の場合と同じであるが、この章で考える内殻準位としては $3d$ 準位だけで良い。よって、Hamiltonian は前章 (4.1) から $5p$ 内殻準位に関する部分を省いた、

$$\begin{aligned}
 H_{tot} = & \sum_{k\nu} \epsilon_k a_{k\nu}^\dagger a_{k\nu} + \epsilon_f^0 \sum_{\nu} f_{\nu}^\dagger f_{\nu} + \epsilon_{3d} c_{3d}^\dagger c_{3d} \\
 & + U_{ff} \sum_{\nu > \nu'} f_{\nu}^\dagger f_{\nu} f_{\nu'}^\dagger f_{\nu'} + \frac{V}{\sqrt{N}} \sum_{k\nu} (a_{k\nu}^\dagger f_{\nu} + f_{\nu}^\dagger a_{k\nu}) \\
 & - U_{fc}(3d) [1 - c_{3d}^\dagger c_{3d}] \sum_{\nu} f_{\nu}^\dagger f_{\nu}. \quad (5.1)
 \end{aligned}$$

を考えれば良い。(5.1)において、 f_{ν} , $a_{k\nu}$, c_{3d} はそれぞれ $4f$ 電子、価電子、 $3d$ 内殻電子に対する operator である。ここで ν は f 状態のスピンと軌道自由度に関する添字であり、1 から 14 までの値を取る。内殻準位 $3d$ に関するこれらの添字は省略してある。

3d 内殻電子が、エネルギー Ω を持つ単色 X 線によりエネルギー ε の高エネルギー連続状態へ励起されたときの $4f \rightarrow 3d$ XES を考える。4f 準位は 3d 内殻正孔ポテンシャル $-U_{fc}(3d)$ により引き下げられる。4f 電子が 3d 準位へ遷移する際にエネルギー ω の X 線を発する。この状況を CeF_3 の場合を例にとり Fig.5.1 に示した。4f \rightarrow 3d XES を計算するときにも前章の $5p \rightarrow 3d$ XES の時と同様、2次光学過程の取り扱いによって計算する。よって 4f \rightarrow 3d XES は、

$$S(\omega) = \int d\varepsilon \sum_{j,\nu} \left| \sum_i \frac{\langle j | c_{3d}^\dagger f_\nu | i \rangle \langle i | c_{3d} | g \rangle}{E_i + \varepsilon - E_g - \Omega - i\Gamma(3d)} \right|^2 \delta(\Omega + E_g - \omega - \varepsilon - E_j) \quad , \quad (5.2)$$

によって求められる。ここで $|g\rangle$ はエネルギー E_g の基底状態を、 $|i\rangle$ と $|j\rangle$ はそれぞれエネルギー E_i, E_j を持つ中間状態と終状態を示す。またエネルギー ε は光電子のエネルギーを表す。

(5.2) を具体的に計算するときは、前章の場合と同様に有限個の基底系が張る部分空間内で Hamiltonian(5.1) を対角化することにより、基底状態、中間状態及び終状態を求め、(5.2) によりスペクトルを求める。 $\text{LaF}_3, \text{CeF}_3$ の始状態、中間状態に対する基底系は第4章で示した (4.3) を用いる。終状態については、この基底系がスピン軌道の自由度 ν に関して対称的であるから、14個の ν の内どれが $4f \rightarrow 3d$ の遷移にあずかっても一般性を失わないので、その対称性を ν_0 とすれば次の基底系で表現される：

$$|f^0 \underline{\nu}(k)\rangle = a_{k\nu_0} |f^0\rangle,$$

$$|f^1 \underline{\nu}^2(k_1, k_2)\rangle = a_{k_1\nu_0} a_{f\nu_0}^\dagger a_{k_2\nu_0} |f^0\rangle,$$

$$|f^1 \underline{\nu}^2(k_1, k_2)\rangle = \frac{1}{\sqrt{N_f - 1}} a_{k_1\nu_0} \sum_{\nu \neq \nu_0} a_{f\nu}^\dagger a_{k_2\nu} |f^0\rangle \quad (k_1 < k_2),$$

$$|f^2 \underline{\nu}^3(k_1, k_2, k_3)\rangle = \frac{1}{\sqrt{N_f - 1}} a_{k_1\nu_0} a_{f\nu_0}^\dagger a_{k_2\nu_0} \sum_{\nu \neq \nu_0} a_{f\nu}^\dagger a_{k_3\nu} |f^0\rangle$$

$$(k_1 < k_2),$$

$$|f^2 \underline{\nu}^3(k, k, k)\rangle = \sqrt{\frac{2}{(N_f - 1)(N_f - 2)}}$$

$$\times a_{k\nu_0} \sum_{\nu_1 > \nu_2 (\neq \nu_0)} a_{f\nu_1}^\dagger a_{k\nu_1} a_{f\nu_2}^\dagger a_{k\nu_2} |f^0\rangle,$$

$$|f^2 \underline{v}^3(k_1, k_2, k_3)\rangle = \frac{1}{\sqrt{(N_f - 1)(N_f - 2)}} \times a_{k_1 \nu_0} \sum_{\nu_2 \neq \nu_3 (\neq \nu_0)} a_{f \nu_2}^\dagger a_{k_2 \nu_2} a_{f \nu_3}^\dagger a_{k_3 \nu_3} |f^0\rangle \quad (k_2 < k_3). \quad (5.3)$$

この基底系における (5.1) の Hamiltonian matrix の 0 でない非対角要素は、

$$\begin{aligned} \langle f^0 \underline{v}(k) | H_{tot} | f^1 \underline{v}^2(k'_1, k'_2) \rangle &= \frac{V}{\sqrt{N}} \delta_{kk'_1}, \\ \langle f^0 \underline{v}(k) | H_{tot} | f^1 \underline{v}^2(k'_1, k'_2) \rangle &= \frac{V}{\sqrt{N}} \sqrt{N_f - 1} \delta_{kk'_1}, \\ \langle f^1 \underline{v}^2(k_1, k_2) | H_{tot} | f^2 \underline{v}^3(k'_1, k'_2, k'_3) \rangle &= \frac{V}{\sqrt{N}} \sqrt{2(N_f - 2)} \delta_{k_1 k'_1} \delta_{k_2 k'_2}, \\ \langle f^1 \underline{v}^2(k_1, k_2) | H_{tot} | f^2 \underline{v}^3(k'_1, k'_1, k'_1) \rangle &= \frac{V}{\sqrt{N}} \sqrt{2(N_f - 2)} \delta_{k_1 k'_1} \delta_{k_2 k'_1}, \end{aligned}$$

and

$$\langle f^1 \underline{v}^2(k_1, k_2) | H_{tot} | f^2 \underline{v}^3(k'_1, k'_2, k'_3) \rangle = \frac{V}{\sqrt{N}} \delta_{k_1 k'_1} \delta_{k_2 k'_2} \delta_{k'_2 k'_3}. \quad (5.4)$$

CeF₃ の場合の始状態、中間状態の基底系は (4.6) と同一である。§1 で述べたように CeF₃ には 4f → 3d の decay channel として *direct transition* と *hybridization transition* の二つがある。この二つの decay channel に対して終状態を二つの部分空間に分けて考える事が出来る。*direct transition* に対応する終状態の部分空間 (*subspace-A*) は、元々存在している ν_0 symmetry の 4f 電子が 3d 準位へ遷移して生じるから、この基底系は (4.3) で表現する事ができる。一方、*hybridization transition* に対応する終状態の部分空間 (*subspace-B*) は、 ν_0 以外の symmetry を持つ 4f 電子 (対称性を ν_0) が 3d 準位に遷移する事から生じるので、次の基底系で表現できる:

$$\begin{aligned} |f^1 \underline{v}(k)\rangle_{\nu_0} &= a_{k\nu} a_{f\nu_0}^\dagger |f^0\rangle, \\ |f^2 \underline{v}^2(k, k)\rangle_{\nu_0} &= \frac{1}{\sqrt{N_f - 2}} a_{k\nu} a_{f\nu_0}^\dagger \sum_{\nu' \neq \nu_0, \nu' \neq \nu} a_{f\nu'}^\dagger a_{k\nu'} |f^0\rangle, \\ |f^2 \underline{v}^2(k, k')\rangle_{\nu_0} &= \frac{1}{\sqrt{N_f - 1}} a_{k\nu} a_{f\nu_0}^\dagger \sum_{\nu' \neq \nu_0} a_{f\nu'}^\dagger a_{k'\nu'} |f^0\rangle \quad (k \neq k'). \end{aligned} \quad (5.5)$$

また、これらの基底系内の 0 でない **Hamiltonian matrix** の非対角要素は、

$$\begin{aligned} \nu_0 \langle f^1 \underline{v}(k) | H | f^2 \underline{v}^2(k', k') \rangle_{\nu_0} &= \frac{V}{\sqrt{N}} \sqrt{N_f - 2} \delta_{kk'}, \\ \nu_0 \langle f^1 \underline{v}(k) | H | f^2 \underline{v}^2(k'_1, k'_2) \rangle_{\nu_0} &= \begin{cases} \frac{V}{\sqrt{N}} \sqrt{N_f - 1} \delta_{kk'_1} & , \\ \frac{-V}{\sqrt{N(N_f - 1)}} \delta_{kk'_2} & . \end{cases} \end{aligned} \quad (5.6)$$

である。

§3. 数値計算結果

Fig.5.2 に、**LaF₃** の **4f** → **3d XES** の計算結果を示す。計算に要したパラメーターは、前章で用いた値をそのまま使った： $\epsilon_f^0 - \epsilon_v^0 = 15.5\text{eV}$, $U_{ff} = 10.5\text{eV}$, $U_{fc}(3d) = 13.6\text{eV}$, $V = 0.53\text{eV}$, $W = 3.0\text{eV}$, $\Gamma(3d) = 0.75\text{eV}$. **4f** → **3d XES** は、Fig.5.2 に 1,2 で示した二つのピークから成り立つ。

この二つのピークの起源を調べるために、Fig.5.3 に **total energy level scheme** を示した。**LaF₃** の基底状態は殆ど純粋な **4f⁰** 状態であり、中間状態では **3d** 内殻正孔ポテンシャルによって **4f** 準位が引き下げられて、**4f⁰** 状態と **4f¹v** 状態のエネルギー差が小さくなるために、混成相互作用 V を通してこの二つの状態が混じり合う。また、終状態では **4f** 電子が **3d** 準位へ遷移して **3d** 内殻正孔をつぶすので、**4f¹** 以上の **4f** 電子占有数を持つ状態は再び跳ね上げられるから、終状態で考慮すべき状態は **4f⁰v** 状態だけである。従って、始状態から終状態への遷移の経路は、Fig.5.3 に 1,2 で示した二つの経路である。中間状態と終状態のエネルギー差 $E_i - E_j$ は、この二つの状態に対して異なる値をとる。(5.2) から $S(\omega)$ は、 $\omega \simeq E_i - E_j$ で大きな値をとるので、**4f** → **3d XES** における二つのピーク 1,2 は Fig.5.3 の二つの経路 1,2 にそれぞれ対応する。始状態と中間状態の間の遷移確率 $|\langle i | c_{3d} | g \rangle|^2$ は、経路 1 の方が経路 2 よりも非常に大きく、一方、中間状態と終状態の間の遷移確率 $|\langle j | c_{3d}^\dagger f_\nu | i \rangle|^2$ は、経路 2 の方が経路 1 よりも充分大きい。従って、この二つのピーク強度は同程度の大きさになる。

Fig.5.4 には、**CeF₃** の **4f** → **3d XES** の計算結果を示した。ここで用いたパラメーター値も前章と同じものである： $\epsilon_f^0 - \epsilon_v^0 = 4.0\text{eV}$, $V = 0.53\text{eV}$, $U_{ff} = 8.0\text{eV}$, $U_{fc}(3d) =$

11.3eV, $W = 3.0\text{eV}$, $\Gamma(3d) = 0.75\text{eV}$. Fig.5.4 が示すように、 CeF_3 の $4f \rightarrow 3d$ XES は幅の広い二つのピークと高エネルギー側の小さな *satellite* から成り立つ。ピークの持つこの大きな幅は、 $4f \rightarrow 3d$ XES が幾つかの遷移経路を含むことを示唆している。Fig.5.5 には CeF_3 の *total level scheme* を示した。 $4f$ 電子間のクーロン相互作用 U_{ff} が混成相互作用 V よりも十分に大きいため、基底状態は殆ど純粋な $4f^1$ 状態である。 $3d$ 内殻正孔が存在する中間状態では、混成相互作用 V により $4f^1$ 状態と $4f^2 v$ 状態が混じる。 $4f^3 v^2$ 状態は大きなクーロン相互作用 U_{ff} によって、これらの状態よりも大きなエネルギーを持つので、スペクトルへの寄与は無視できるほど小さい。終状態では、二つの発光過程 *direct transition* と *hybridization transition* に対応して、二つの部分空間 *subspace-A*, *subspace-B* が存在する。この二つの部分空間の中でどちらにも存在する $4f^2 v^2$ 状態は、クーロン相互作用 U_{ff} により大きなエネルギーを持ちスペクトルへの寄与は小さい。*subspace-A* では $4f^0$ 状態と $4f^1 v$ 状態とは混成相互作用 V によって混じり合う。この二つのエネルギー差は、中間状態における $4f^1$ 状態と $4f^2 v$ 状態とのエネルギー差よりも大きいので、*subspace-A* の $4f^0$ と $4f^1 v$ 状態間の混成効果は中間状態よりも小さい。一方、*subspace-B* では殆ど純粋な $4f^1 v$ 状態である。従って、Fig.5.5 に 1~6 で示した遷移経路が存在する。Fig.5.5 に示したように、経路 2 に対応した遷移エネルギー $E_i - E_j$ は経路 6 のものと同程度であるために、これら二つの遷移経路に対応したスペクトル成分は重なり合う。同様にして、経路 3 と 5 に対応するスペクトル成分も重なり合う。従って、Fig.5.4 のスペクトルの低エネルギー側のピークは経路 2,3,5,6 に対応したスペクトル成分から、高エネルギー側のピークは経路 1 に対応したスペクトル成分から、また高エネルギー側の *satellite* は経路 4 に対応したスペクトル成分からなりたつ。 CeF_3 の $4f \rightarrow 3d$ XES は、 LaF_3 の $4f \rightarrow 3d$ XES に比べて非常に複雑な構造となる。

Fig.5.6 には、 CeO_2 の $4f \rightarrow 3d$ XES の計算結果を示した。計算に用いたパラメータは、前章と同じ値を用いる： $\epsilon_f^0 - \epsilon_d^0 = 1.5\text{eV}$, $V = 0.75\text{eV}$, $U_{ff} = 10.5\text{eV}$, $U_{fc}(3d) = 12.0\text{eV}$, $W = 3.0\text{eV}$, $\Gamma(3d) = 0.75\text{eV}$. Fig.5.7 に *total energy level scheme* を示す。 CeO_2

の基底状態では、 $4f^0$ 状態と $4f^1v$ 状態とが強く混成していて、 $4f$ 電子の占有数は約0.5である。中間状態では $4f^1v$ 状態と $4f^2v^2$ 状態とが強く混成する。一方、これらの状態と $4f^0$ 状態との混成効果は大きなエネルギー差を持つので小さい。従って、Fig.5.7において最もエネルギー的に高い状態は、殆ど純粋な $4f^0$ 状態となり、 $4f \rightarrow 3d$ の発光過程においてはこの状態は殆ど寄与しない。終状態では、 $4f^0v$ 状態は $4f^1v^2$ 状態と混成し、 $4f^2v^3$ 状態はこれらの状態より充分エネルギー的に高い位置にありスペクトルには寄与しない。よって、Fig.5.7に示したように4つの経路が存在する。これらの経路に対応した遷移エネルギーは、同程度の大きさを持つ。更に、価電子正孔を伴うこれらの状態はバンド幅のエネルギー分散を持つ。従って、これら4つの経路に対応したスペクトル成分は重なり合い、 CeO_2 の $4f \rightarrow 3d$ XESは構造を持たないブロードな発光スペクトルが得られる。

§4. 考察

LaF_3 , および CeF_3 の $4f \rightarrow 3d$ XES は、基底状態におけるこれらの物質の $4f$ 電子状態の違いを反映して、スペクトル構造が著しく異なることを示してきた。この事は、同じ励起下におけるこれらの物質の $5p \rightarrow 3d$ XES と対照的である。すなわち、前章で示したようにこれらの物質の $5p \rightarrow 3d$ XES は同様の構造を持っている。これは、 $5p \rightarrow 3d$ XES では $4f$ 電子が直接発光に関与しない為に、もし LaF_3 の $4f^0, 4f^1v$ 状態を CeF_3 の $4f^1, 4f^2v$ 状態と見なせば、total energy scheme が同様の構造を持つからである。一方、 $4f \rightarrow 3d$ XES では $4f$ 電子系が、発光過程に直接関与してくる。 CeF_3 では発光の channel に *direct transition* と *hybridization transition* の 2種類存在するのに対して、 LaF_3 では *hybridization transition* だけであり、この事が LaF_3 と CeF_3 のスペクトル構造が本質的に異なる理由である。

CeF_3 において、*hybridization transition* のスペクトル成分の *direct transition* のそれに対する比 R は、混成相互作用の強さ V に依存する。Table5.1(a)には、 V が増加するにつれて R が増加する様子が示されている。

また R は *valence-mixing relaxation* と *lifetime relaxation* との競合関係をも反映す

る。Table 5.1(b) には、 $3d$ 内殻正孔の寿命に基づく damping factor $\Gamma(3d)$ の値に対応する R の計算値が示されてある。内殻正孔の寿命が減少するにつれて、中間状態における *valence-mixing relaxation* が抑制されるので、 $\Gamma(3d)$ が増加するにつれて R は減少する。更に、比 R は始状態における $4f$ 電子の占有数にも強く依存する。従って、より重い稀土類化合物の場合は、始状態において $4f$ 正孔の数が少ないため *valence-mixing relaxation* が抑制されるから、 R の値は小さくなる傾向がある。

現在まで、実験的に得られている $4f \rightarrow 3d$ XES にはちょうどピーク位置に大きな dip が観測されている。これは $4f \rightarrow 3d$ XES には、逆過程である $3d \rightarrow 4f$ 再吸収過程が必ず付随してしまうからである。このために $4f \rightarrow 3d$ XES の計算結果を実験結果と比較する際に困難が生じる。この困難を除くためには、高強度の X 線源を使い薄膜試料を用いるなどの工夫が必要である。

この章では、稀土類化合物の $3d$ 内殻電子を高エネルギー連続帯へ励起した際に生じる $4f \rightarrow 3d$ XES の理論的な予測について述べた。もし入射 X 線のエネルギーを $3d \rightarrow 4f$ 電子遷移にチューニングした時の $5p \rightarrow 3d$ XES あるいは $4f \rightarrow 3d$ XES を測定することが出来れば、入射 X 線のエネルギーと放出 X 線のエネルギーとの相関関係を調べることにより、中間状態における緩和過程に関する知見を得ることが出来るであろう。この共鳴励起下の XES については次章で議論する。

references

- 1) D.W.Fischer and W.L.Baun:J.Appl.Phys.**38**(1967)4830.
- 2) E.Lindberg:Nova.Acta Reg.Soc.Sci.Upsaliensis **7**(1931)7.
- 3) I.B.Borovskii and T.M.Golovner:Dokl.Akad.Nauk(USSR)**88**(1953)233.
- 4) R.J.Liefeld,A.F.Burr and M.B.Chamberlain:Phys.Rev.**A9**(1974)316.
- 5) M.B.Chamberlain,A.F.Burr and R.J.Liefeld:Phys.Rev.**A9**(1974)663.
- 6) J.Kanski,P.O.Nilsson and I.Curelaru:J.Phys.F **6**(1976)1073.
- 7) J.Kanski and P.O.Nilsson:Phys.Rev.Lett.**43**(1979)1185.
- 8) J.Kanski and G.Wendin:Phys.Rev.**B24**(1981)4977.
- 9) G.Wendin and K.Nuroh:Phys.Rev.Lett.**39**(1977)48.
- 10) P.Motais,E.Belin and C.Bonnelle:Phys.Rev.**B30**(1984)4399.
- 11) P.Martin,E.Belin,A.Maquet and C.Bonnelle:J.de Physique Colloq.(1987)**C9**-649.
- 12) M.Okusawa,K.Ichikawa,O.Aita and K.Tsutsumi:Phys.Rev.**B35**(1987)478.
- 13) K.Tsutsumi,O.Aita and K.Ichikawa:J.de Physique Colloq.(1987)**C9**-915.
- 14) Y.Kayanuma and A.Kotani:Core-Level Spectroscopy in Condensed Systems,ed. by J.Kanamori and A.Kotani(Springer-Verlag,1988)p72.

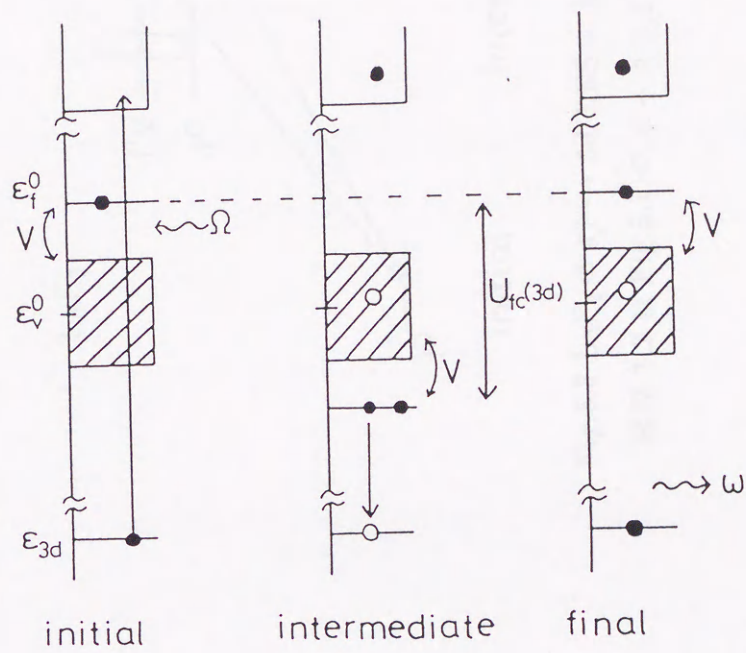


Fig.5.1 CeF_3 における $4f \rightarrow 3d$ XES の発光過程.



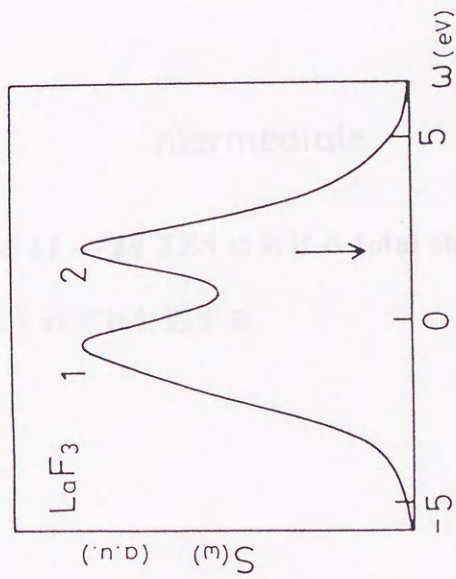


Fig.5.2 LaF₃の 4f → 3d XES の計算結果. 矢印は 3d¹⁰4f⁰ → 3d⁹4f¹ 吸収ピークの位置を示す.

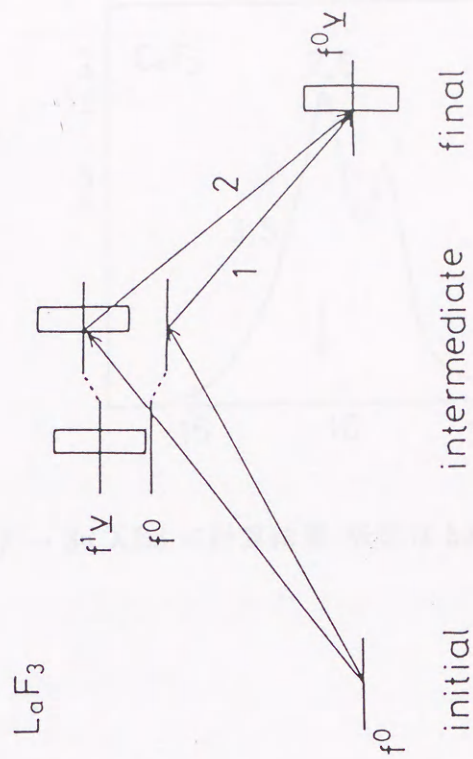


Fig.5.3 LaF₃の 4f → 3d XES における total energy level scheme. 経路 1,2 は Fig.5.1 の ピーク 1,2 に対応する.

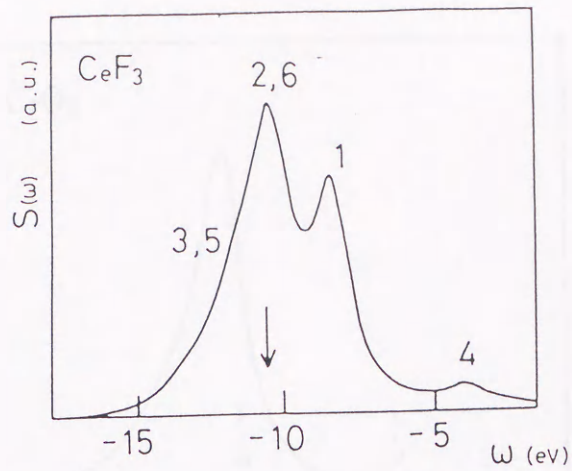


Fig.5.4 CeF_3 の $4f \rightarrow 3d$ XES の計算結果. 矢印は $3d^{10}4f^1 \rightarrow 3d^9 4f^2$ 吸収ピークの位置を示す.

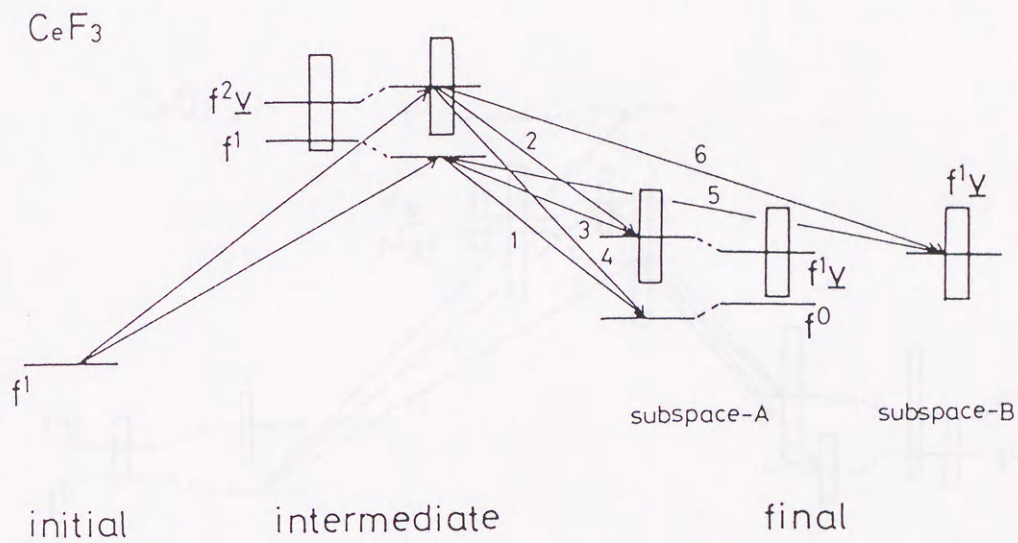


Fig.5.5 CeF_3 の $4f \rightarrow 3d$ XES における total energy level scheme. 経路 1~6 は Fig.5.4 のピーク 1~6 にそれぞれ対応する.

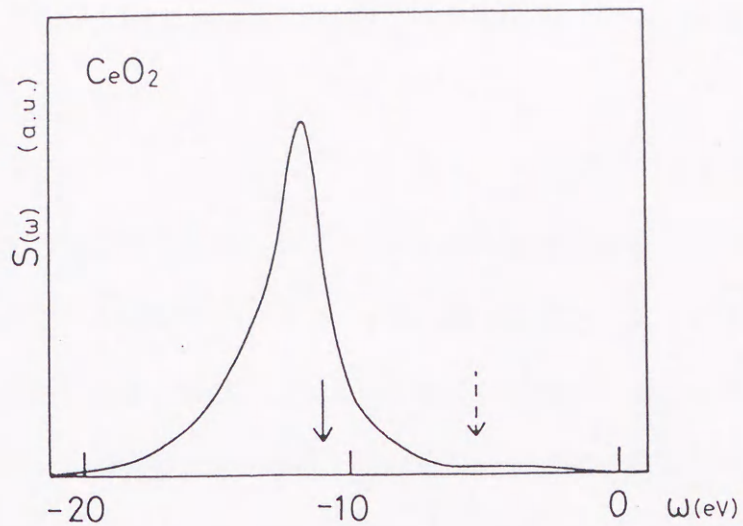


Fig.5.6 CeO₂の4f → 3d XES の計算結果. 実線と破線の矢印はそれぞれ 3d-XAS の main peak と satellite の位置に対応する.

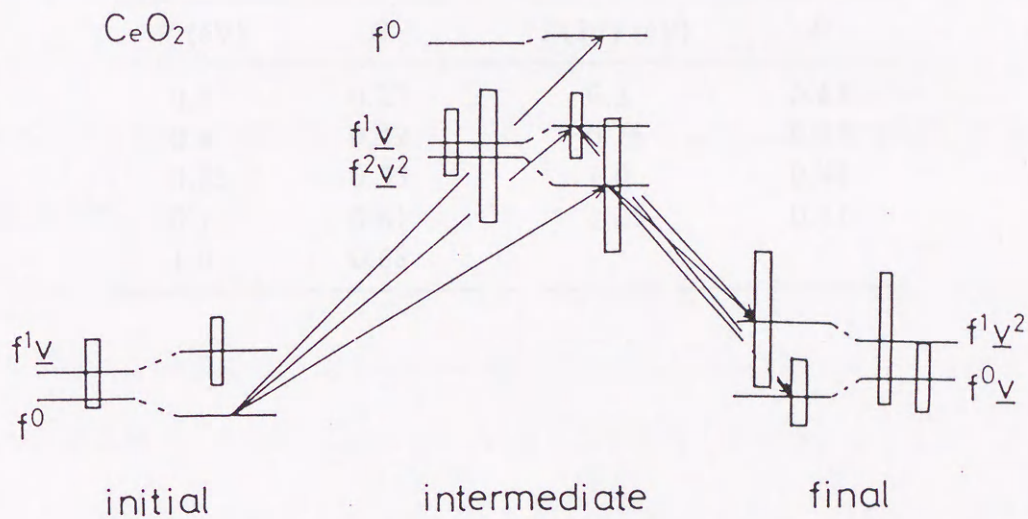


Fig.5.7 CeO₂の4f → 3d XES における total energy level scheme.

Table 5.1 hybridization transition の direct transition に対する強度比 R .

| (a) | | (b) | |
|----------|------|-------------------|------|
| V (eV) | R | $\Gamma(3d)$ (eV) | R |
| 0.2 | 0.23 | 0.5 | 0.63 |
| 0.4 | 0.47 | 0.75 | 0.55 |
| 0.53 | 0.55 | 1.0 | 0.48 |
| 0.7 | 0.61 | 1.25 | 0.41 |
| 1.0 | 0.68 | | |

§1. 序

前章までで、稀土類化合物に対してその $3d$ 内殻電子を高エネルギー連続帯へ励起した時に生じる $4f \rightarrow 3d$ XES および $5p \rightarrow 3d$ XES の理論計算結果を示してきた。その理論の本質的に重要な点は、内殻正孔の寿命が短く、 $4f$ 電子が価電子と混成し電荷密度を変える緩和 (*valence-mixing relaxation*) に要する時間とほぼ同程度であるために、始状態から終状態までを 1 つながりのコヒーレントな量子力学的 2 次過程として扱うことであった。また、XES からこれらの物質の電子状態と、励起状態における緩和過程に関する情報を得ることが出来ることを示してきた。*valence-mixing relaxation* と *lifetime relaxation* との競合は、XES のスペクトル形状に反映することを示した。

この章では、稀土類絶縁体化合物に対して、入射 X 線のエネルギーを $3d \rightarrow 4f$ 遷移に共鳴するように設定し、この時に $5p \rightarrow 3d$ 電子遷移によって生じる X 線放出スペクトル $5p \rightarrow 3d$ RXES の理論を提示する。特に、この章では $5p \rightarrow 3d$ RXES が特徴的な振舞いをする CeO_2 の場合について調べる。

$3d$ 内殻電子が $4f$ 準位へ共鳴励起された時、 $4f$ 状態には引力的な $3d$ 内殻正孔ポテンシャルが働く。X 線の放出は *valence-mixing relaxation* が進行する途上で生じる。励起状態の時間発展は、入射光のエネルギーに強く依存する。入射光のエネルギーを中間状態における 1 つの固有状態にちょうど共鳴するように設定すると、XES はこの共鳴状態からの寄与が支配的になる。よって、中間状態のどこを励起するかによって、発光の全強度とスペクトル形状は大きく変化するであろう。この事から、X 線放出スペクトルの入射光依存性を調べることによって、励起状態に関する情報を得ることが出来る。

この事は、前章までで述べてきた高エネルギー連続帯励起下の XES と対照的である。この場合は、入射光エネルギーが変化しても発光スペクトルの形状には変化がなかった。XES は、決して唯一の緩和励起状態からの発光過程によって生じるのでは無いが、入射

光エネルギーと発光のエネルギーとの間に相関が無いという意味において、*luminescence like*であると言うことができる。

この章で述べる $5p \rightarrow 3d$ RXES においても、上で言及した意味において入射光エネルギーがある特別な場合、*luminescence like*な特徴がスペクトルに現れることが示されるであろう。この特徴は §3 で述べるように、 $4f$ 状態と混成相互作用により *couple*している価電子状態が無限大の自由度を持つことと本質的に関係している。

以下、§2 で $5p \rightarrow 3d$ RXES の定式化について、§3 で数値計算結果について述べ、§4 では考察を行う。

§2. $5p \rightarrow 3d$ RXES の定式化

この章で考える電子系は、第4章で $5p \rightarrow 3d$ XES について示したものと同一のものである。従って Hamiltonian は、

$$\begin{aligned}
 H_{tot} = & \sum_{k\nu} \epsilon_k a_{k\nu}^\dagger a_{k\nu} + \epsilon_f^0 \sum_{\nu} f_{\nu}^\dagger f_{\nu} + \epsilon_{3d} c_{3d}^\dagger c_{3d} + \epsilon_{5p} c_{5p}^\dagger c_{5p} \\
 & + U_{ff} \sum_{\nu > \nu'} f_{\nu}^\dagger f_{\nu} f_{\nu'}^\dagger f_{\nu'} + \frac{V}{\sqrt{N}} \sum_{k\nu} (a_{k\nu}^\dagger f_{\nu} + f_{\nu}^\dagger a_{k\nu}) \\
 & - \{U_{fc}(3d)[1 - c_{3d}^\dagger c_{3d}] + U_{fc}(5p)[1 - c_{5p}^\dagger c_{5p}]\} \sum_{\nu} f_{\nu}^\dagger f_{\nu}. \quad (6.1)
 \end{aligned}$$

であり、それぞれの記号の意味は第4章に示した通りである。

今までと同様、スペクトルの計算に当たっては $5p \rightarrow 3d$ RXES を共鳴 2 次光学過程の取り扱いで計算する。 $5p \rightarrow 3d$ RXES は入射光エネルギー Ω と発光エネルギー ω の関数 $S(\Omega, \omega)$ 、

$$S(\Omega, \omega) = \sum_j \left| \sum_i \frac{\langle j | c_{3d}^\dagger c_{5p} | i \rangle \langle i | f_{\nu}^\dagger c_{3d} | g \rangle}{E_i - E_g - \Omega - i\Gamma(3d)} \right|^2 \frac{\Gamma(5p)/\pi}{(\Omega + E_g - \omega - E_j)^2 + \Gamma(5p)^2} \quad (6.2)$$

として得られる。ここでは特に CeO_2 の $5p \rightarrow 3d$ RXES を考えるので、スペクトルの計算に当たって (6.1) の Hamiltonian を対角化するための基底系は、始状態に対しては第4章 (4.3) に示したものをとる。 $3d$ 準位から $4f$ 準位へ励起される電子の対称性として、特

定の ν_0 を考えても一般性を失わないから、中間状態、及び終状態の基底系は、第 4 章 (4.6) で示される。

§3. 数値計算結果

Fig.6.1(a) に入射光エネルギーの変化に対する、 CeO_2 の $5p \rightarrow 3d$ RXES の計算結果を示した。計算に要したパラメーターは、今までの解析に用いた値と同じ値をとった。また、total energy level scheme を Fig.6.2 に示した。

今までも述べてきたように、 CeO_2 の基底状態は $4f^0$ 状態と $4f^1v$ 状態とが強く混成した状態である。 $3d$ 内殻電子は入射光により $4f$ 準位へ共鳴励起されるので、 $4f$ 電子と価電子とからなる外殻電子系に 1 個の電子がつけ加わる。大きな $3d$ 内殻正孔ポテンシャルによって、中間状態において $4f^1$ 状態と $4f^2v$ 状態は殆ど同じ配置エネルギーを持つので、これらの状態間には混成効果が強く働く。中間状態においては、Fig.6.2 に示したように連続状態の高エネルギー側と低エネルギー側に、それぞれ結合束縛状態と反結合束縛状態が現れる。一方終状態では、 $5p$ 内殻正孔ポテンシャルの大きさが $3d$ 内殻正孔ポテンシャルの大きさに比べて小さい為に、 $5p4f^1$ 状態と $5p4f^2v$ 状態のエネルギー差は大きくなる。

もし終状態における寿命幅が非常に小さければ、 E_j を j 番目の終状態固有エネルギーとして、エネルギー保存則から次の関係が得られる。

$$\Omega + E_g = \omega + E_j \quad (6.3)$$

この関係から Fig.6.1 のスペクトルに現れる double peak structure は、終状態のエネルギー分散に対応することが判る。すなわち、高エネルギー側のピーク (main peak) と低エネルギー側のピーク (satellite) は、それぞれ Fig.6.2 において $4f^1$ の character を持つ低エネルギー側の離散的な終状態と、 $4f^2v$ の character を持つ高エネルギー側の連続的な終状態に対応する。(6.3) から発光のエネルギーは、入射光エネルギーが増加 (減少) するにつれて増加 (減少) する事が判る。この事は、発光過程が緩和励起状態から起こって

いるのではないことを示している。全発光強度の入射光エネルギー依存性は、

$$I(\Omega) = \sum_i \left| \langle i | f_{\nu_0}^\dagger c_{3d} | g \rangle \right|^2 \frac{1}{(E_g + \Omega - E_i)^2 + \Gamma(3d)^2} \quad , \quad (6.4)$$

で与えられ、**3d-XAS** に比例する。同じパラメーターで計算された **3d-XAS** の結果を Fig.6.1(b) に示した。共鳴増大が起こるのは、入射光が中間状態の固有状態に共鳴する時である。**3d-XAS** の **main peak** に対応して $\Omega \simeq -11\text{eV}$ の時大きな共鳴増大が、**satellite** に対応して $\Omega \simeq -7\text{eV}$ の時小さな増大が生じる。

Fig.6.1(a) に見られるように、入射光が中間状態の共鳴領域で変化する時、スペクトル形状も大きく変化する。入射光が中間状態の束縛状態に共鳴するとき ($\Omega \simeq -11\text{eV}$)、この中間状態は双極子遷移によって離散的な終状態へ結び付くので、この終状態に対応した高エネルギー側の発光ピークが優勢になる。一方、共鳴状態が連続的な中間状態であるとき ($\Omega \simeq -7\text{eV}$)、この状態は連続的な終状態と強く結び付くので、**satellite** の強度は **main peak** の強度とほぼ同程度にまで大きくなる。入射光が中間状態への共鳴領域から大きく離れると、発光の全強度は小さくなり、**main peak** の強度が **satellite** よりも非常に大きくなる。この場合は、(6.2) において中間状態のエネルギー差を、**off-resonant energy** が大きい為は無視できるようになる。中間状態の完全性によって、ある終状態 ($|j\rangle$) に対応する発光強度は $|\langle j | c_{3d}^\dagger c_{5p} f_{\nu_0}^\dagger c_{3d} | g \rangle|^2$ に比例する。基底状態 $|g\rangle$ は既に述べたように、 $4f^0$ と $4f^1 \underline{v}$ 状態が強く混成した **bonding state** であるから、終状態の離散的状態と連続的な状態が純粋な $4f^1$ および $4f^2 \underline{v}$ 状態だとすると、それぞれに対応する高エネルギー側のピークと低エネルギー側のピーク強度比は 1:1 に近くなるであろう。計算結果では高エネルギー側のピーク強度がより大きくなっているのは、終状態でも $4f^1$ と $4f^2 \underline{v}$ 状態間の混成効果が効いているからであって、基底状態と終状態の波動関数の間の干渉効果に依って高エネルギー側ピーク強度が **enhance** されている。

内殻正孔の寿命が $5p \rightarrow 3d$ **RXES** にどのように影響するかを調べるために、他のパラメーターは先の値にしておいて、 $\Gamma(3d)$ の値だけを変えた時の $\Omega = -8\text{eV}$ における

5p → 3d RXES の計算結果を Fig.6.3 に示す。Γ(3d) = 3.0eV の時に見られるように Γ(3d) が充分大きくなると、上の off-resonant の場合と同じようにして、j 番目の終状態に対応した強度が $|\langle j | c_{3d}^\dagger c_{5p} f_{\nu_0}^\dagger c_{3d} | g \rangle|^2$ に比例し、main peak が優勢になる。Γ(3d) が減少するにつれて、Ω = -8eV に対応する中間状態が共鳴的に励起されるので、Γ(3d) = 0.75eV の場合に見られるように、低エネルギー側のピーク強度が増大する。Γ(3d) = 0.05eV のように更に Γ(3d) が減少すると、低エネルギー側のピーク強度が非常に大きくなる。実際、Γ(3d) → 0 の極限では高エネルギー側のピークが完全に消失し、低エネルギー側のピークだけが残ることを示すことができる。これは Γ(3d) → 0 の極限において、中間状態の中で Ω = -8eV に共鳴する唯一の状態だけが X 線発光に寄与するからである。この時、後で示す中間状態と終状態の間の直交関係の結果として、X 線発光に寄与する終状態は連続的な状態の内の唯一の状態となる。

入射光を連続的な中間状態への共鳴領域内で変化させた時、satellite peak の位置は特徴的な振舞いをする。Fig.6.4 に示したように、Ω の変化に関わらず satellite peak 位置は変化しない。これは入射光と発光のエネルギー的な相関が切れていると言う意味で luminescence-like であると言うことが出来る。この luminescence-like な特徴が現れる機構について、§4 で考察する。

§4. 考察

luminescence-like な特徴が現れる機構について、以下の簡単化した場合の satellite peak の振舞いを考察することによって、その本質的な点を明らかにする。ここで、始状態と終状態における混成相互作用および 4f³ 状態の寄与を無視する。この時 5p → 3dRXES は、

$$S(\Omega, \omega) = \sum_j \left| \langle j | c_{3d}^\dagger c_{5p} G(z) f_{\nu_0}^\dagger c_{3d} | g \rangle \right|^2 \delta(\Omega + E_g - \omega - E_j) \quad (6.5)$$

で与えられ、ここで

$$G(z) \equiv \frac{1}{z - H_{tot}} \quad (6.6)$$

$$z \equiv E_g + \Omega + i\Gamma(3d) \quad (6.7)$$

である。この時終状態における固有状態は

$$\begin{aligned} |\tilde{f}\rangle &= f_{\nu_0}^\dagger c_{5p} |f^0\rangle, \\ |\tilde{k}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{N_f - 1}} f_{\nu_0}^\dagger \sum_{\nu \neq \nu_0} f_\nu^\dagger a_{k\nu} c_{5p} |f^0\rangle \end{aligned} \quad (6.8)$$

と書ける。satellite のスペクトルは Dyson 方程式を使って次のように書ける。

$$S^{sat}(\Omega, \omega) = \sum_k |G_{kf}(z)|^2 \delta(\Omega - \omega - 2\tilde{\epsilon}_f - U_{ff} + \epsilon_k) \quad (6.9)$$

この式中の Green 関数 $G_{kf}(z)$ は

$$\begin{aligned} G_{kf}(z) &= \sqrt{\frac{N_f - 1}{N}} V \frac{1}{\Omega - (2\epsilon_f + U_{ff} - \epsilon_k) + i\Gamma(3d)} \\ &\quad \times \frac{1}{\Omega - \epsilon_f + i\Gamma(3d) - \frac{N_f - 1}{N} V^2 \sum_k \frac{1}{\Omega - (2\epsilon_f + U_{ff} - \epsilon_k) + i\Gamma(3d)}} \quad , \quad (6.10) \end{aligned}$$

で与えられ、 ϵ_f は、

$$\epsilon_f \equiv \epsilon_f^0 - U_{fc}(3d) \quad (6.11)$$

$\tilde{\epsilon}_f$ は、

$$\tilde{\epsilon}_f \equiv \epsilon_f^0 - U_{fc}(5p) \quad (6.12)$$

である。従って satellite spectrum は、

$$\begin{aligned} S^{sat}(\Omega, \omega) &= \frac{N_f - 1}{N} V^2 \rho(\Omega - \omega - 2\tilde{\epsilon}_f - U_{ff}) \left| \frac{1}{\omega - 2(\epsilon_f - \tilde{\epsilon}_f) + i\Gamma(3d)} \right|^2 \\ &\quad \times \left| \frac{1}{\Omega - \epsilon_f + i\Gamma(3d) - \frac{N_f - 1}{N} V^2 \sum_k \frac{1}{\Omega - (2\epsilon_f + U_{ff} - \epsilon_k) + i\Gamma(3d)}} \right|^2 \quad , \quad (6.13) \end{aligned}$$

と書ける。ここで $\rho(\epsilon)$ は価電子状態の状態密度を表す。入射光が連続的な中間状態に共鳴する時、すなわち

$$2\epsilon_f + U_{ff} - \frac{W}{2} < \Omega < 2\epsilon_f + U_{ff} + \frac{W}{2} \quad , \quad (6.14)$$

の時、 $\Gamma(3d) \rightarrow 0$ の極限で、この satellite spectrum は Ω と ω が変数分離した形式になる。

従って、(6.14) の範囲内で Ω が変化しても、satellite peak の位置は $\omega = 2(\epsilon_f - \tilde{\epsilon}_f)$ から変

化しない。この *luminescence-like* な振舞いに対してはまた別の見方もすることが出来て、それは、以下で示す連続的な中間状態と終状態との間の直交関係によるものである。この直交関係が生じるのは、価電子状態に対して働く内殻正孔ポテンシャル及び混成相互作用が、励起原子の *site* だけで働く局在的な相互作用であることに依る。入射光が、連続的な中間状態のうちのエネルギー E を持つある特定な状態に共鳴している時、すなわち $\Omega = E - E_g$ なる時、連続的な終状態の中で同じエネルギー E を持つ状態が、輻射遷移によりこの中間状態と結合する。この事実と先のエネルギー保存則 (6.3) とから、エネルギー範囲 (6.14) 内での Ω の変化に対しても発光のエネルギーは依存しない。言い替えれば、エネルギー範囲 (6.14) 内のエネルギーの超過分は、価電子が担うことになり発光のエネルギーは変化しないのである。

ここで、*luminescence-like* な振舞いの原因となる、連続的な中間状態と同様の終状態との間の直交関係について述べる。混成相互作用が無い時の連続的な中間状態の無摂動状態 $|k\rangle$ は、

$$|k\rangle = c_{5p}^\dagger c_{3d} |\tilde{k}\rangle \quad (6.15)$$

と書けて、 $|\tilde{k}\rangle$ は (6.8) で定義された状態であり、 E_0 を $|f^0\rangle$ のエネルギーとした時、 $|k\rangle$ はエネルギー $E_k = E_0 - \epsilon_{3d} + 2\epsilon_f + U_{ff} - \epsilon_k$ を持つ。この E_k と同じエネルギーを持つ、連続的な固有状態を $|\Psi_{E_k}\rangle$ で表す。すなわち、

$$H_{tot} |\Psi_{E_k}\rangle = E_k |\Psi_{E_k}\rangle \quad (6.16)$$

ここで、終状態における連続的な固有状態は $|\tilde{k}\rangle$ で表される事に注意する。Lippman-Schwinger 方程式により次の関係を得る。

$$\langle \tilde{k}' | c_{3d}^\dagger c_{5p} | \Psi_{E_k} \rangle = \delta_{\tilde{k}'k} + \lim_{\delta \rightarrow 0^+} \langle \tilde{k}' | c_{3d}^\dagger c_{5p} \frac{1}{E_k - H_{tot} + i\delta} H_I | k \rangle, \quad (6.17)$$

ここで

$$H_I = \frac{V}{\sqrt{N}} \sum_{k\nu} (a_{k\nu}^\dagger f_\nu + f_\nu^\dagger a_{k\nu}) \quad (6.18)$$

更に Dyson 方程式を用いると (6.17) は、

$$\langle \tilde{k}' | c_{3d}^\dagger c_{5p} | \Psi_{E_k} \rangle = \delta_{k'k} + v^2 \lim_{\delta \rightarrow 0^+} \frac{1}{\varepsilon_{k'} - \varepsilon_k + i\delta} \times \frac{1}{\varepsilon_f + U_{ff} - \varepsilon_k + i\delta - \Sigma(\varepsilon_k)} \quad (6.19)$$

ここで、

$$v^2 = \frac{N_f - 1}{N} V^2 \quad (6.20)$$

(6.19) の中の $\Sigma(x)$ は self energy を示し、

$$\Sigma(x) = v^2 \sum_k \frac{1}{\varepsilon_k - x + i\delta} \quad (6.21)$$

である。(6.19)~(6.21) より $N \rightarrow \infty$ の極限で、

$$\langle \tilde{k}' | c_{3d}^\dagger c_{5p} | \Psi_{E_k} \rangle \propto \delta_{k'k} \quad (6.22)$$

となるのが判る。また、 $5p \rightarrow 3d$ RXES のスペクトル幅は $\Gamma(3d)$ ではなく $\Gamma(5p)$ に依る事についても指摘すべきである。この計算においては、実験分解能まで考慮して現象論的な幅 $\Gamma(5p)$ を導入した。実際には、 $5p$ 内殻正孔の寿命は $3d$ 内殻正孔の寿命よりも長いと考えられる。だから、実験の分解能が上がれば $5p \rightarrow 3d$ RXES のスペクトルは本質的には非常に sharp な構造となるであろう。この事により、 $5p \rightarrow 3d$ RXES により物質の電子状態と中間状態の緩和過程に関する詳細な情報を得ることが出来るであろう。

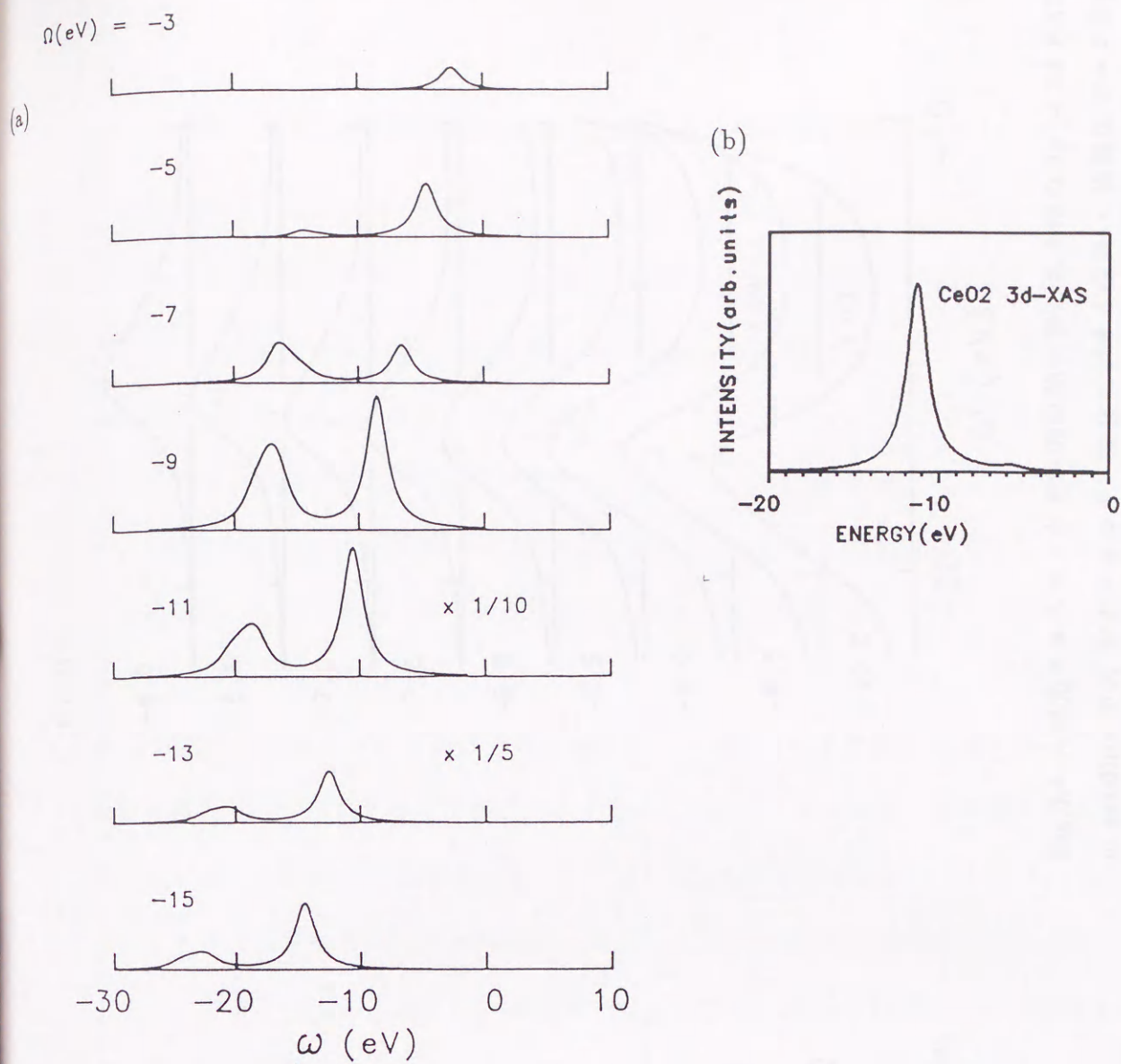


Fig.6.1 (a) CeO_2 の $5p \rightarrow 3d$ RXES の計算結果。 Ω は入射光エネルギーを示す。 $\Omega = -11\text{eV}$ と $\Omega = -13\text{eV}$ のとき縦軸がスケールされている事に注意する。(b) CeO_2 の $3d$ -XAS の計算結果。

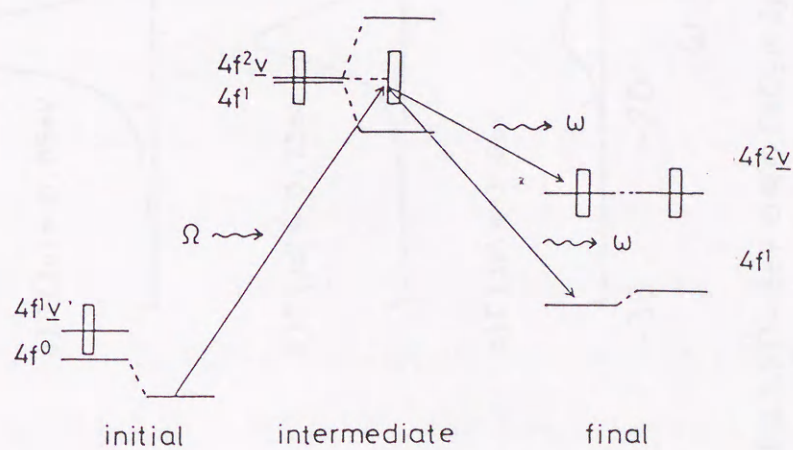


Fig.6.2 CeO_2 の $5p \rightarrow 3d$ RXES における total energy level scheme

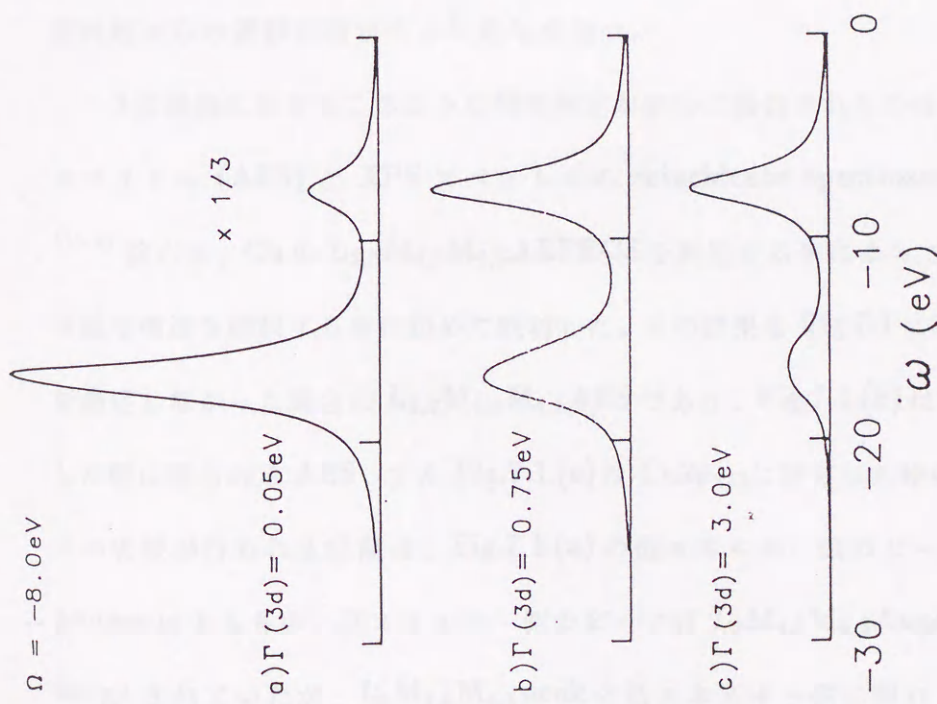


Fig.6.3 $\Omega = -8\text{eV}$ の時の CeO_2 の $5p \rightarrow 3d$ RXES の計算結果:
 $\Gamma(3d) =$ (a) 0.05eV , (b) 0.75eV , (c) 3.0eV

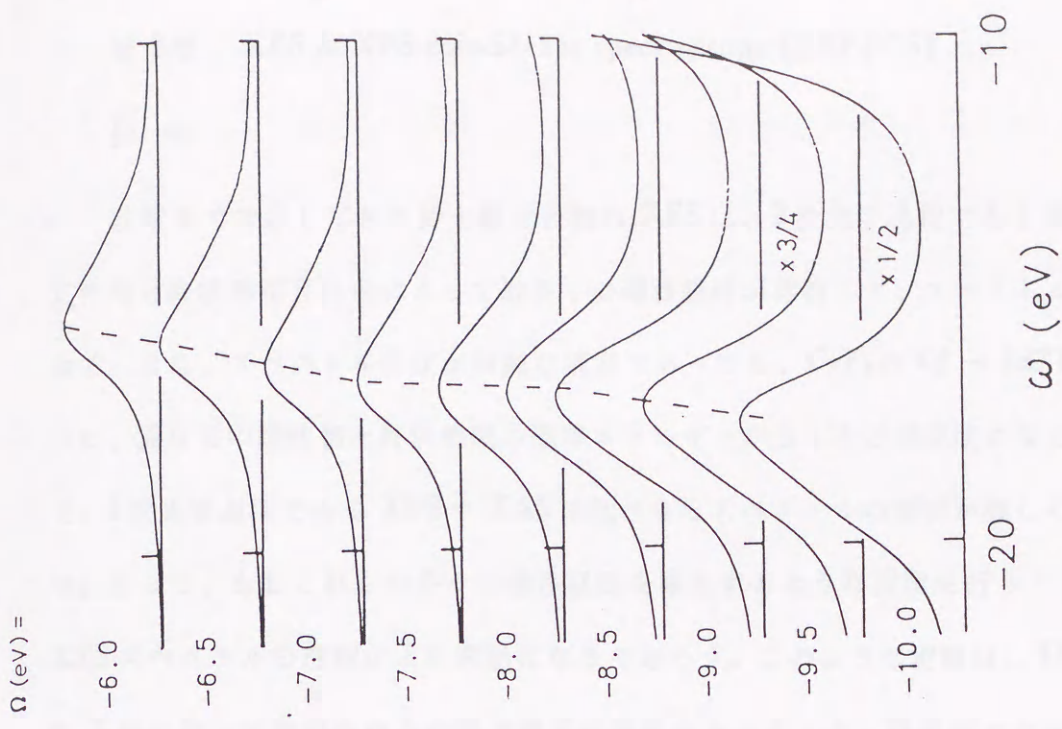


Fig.6.4 入射光エネルギーが連続的中間状態にある時の $5p \rightarrow 3d$ RXES の satellite の入射光エネルギー変化に対する振舞い. 破線はピーク位置の変化を示す.

第7章 XES & XPS coincidence spectroscopy (XEPECS)

§1. 序

前章までで示してきた稀土類化合物の XES は、2次光学過程である為、中間状態相互作用と終状態相互作用によって数多くの遷移経路が存在して、スペクトル形状は複雑になる。また、スペクトル形状が単純な構造であっても、 CeF_3 の $4f \rightarrow 3d$ XES の場合のように、異なる中間状態と終状態間の遷移エネルギーがちょうど同程度になる事さえあるので、1次光学過程である XPS や XAS に比べるとスペクトルの理解が難しくなる場合が多い。従って、もしこれらの多くの遷移経路を限定するような実験を行うことが出来れば、XES スペクトルの理解がより容易になるであろう。このような実験は、XES の過程で入射 X 線に依って放出される内殻光電子の運動エネルギーと、発光のエネルギーを同時に測定する、XPS と XES の同時測定により達せられる。なぜならば、第4章及び第5章で示したように、XES の中間状態がちょうど XPS の終状態に対応している為に、内殻光電子のエネルギーを測定する事が引き続いて生じる XES の発光の始状態を限定する事になるからである。こうして得られる発光スペクトルでは、XPS の測定により限定された中間状態からの遷移経路が大きな寄与を持つ。

2次過程におけるこのような同時測定が初めて報告されたのは、Haak らによる Auger スペクトル (AES) と XPS スペクトルの coincidence spectroscopy (AEPECS) である。^{1)~3)} 彼らは、Cu の $L_{2,3}M_{4,5}M_{4,5}$ AEPECS を測定する事によって、 $L_{2,3}M_{4,5}M_{4,5}$ AES の複雑な構造を解釈する事に初めて成功した。その結果を Fig.7.1 に示す。Fig.7.1(a) は XPS を測定しなかった場合の $L_{2,3}M_{4,5}M_{4,5}$ AES であり、Fig.7.1(b) は XPS を $\text{Cu}2p_{3/2}$ に設定した時に得られる AES、また Fig.7.1(c) は $\text{Cu}2p_{1/2}$ に設定した時に得られる AES である。この実験が行われる以前は、Fig.7.1(a) の低エネルギー側のピークは $L_3M_{4,5}M_{4,5}$ Auger process によるもの、高エネルギー側のピークは $L_2M_{4,5}M_{4,5}$ Auger process によるものと assign されていたが、 $L_3M_{4,5}M_{4,5}$ peak の低エネルギー側に現れる shoulder の origin に対しては明確な結論が出されていなかった。Fig.7.1(c) から判るように、この shoulder は

$2p_{3/2}$ 内殻正孔によるものではなく、 $2p_{1/2}$ の内殻正孔によるものである事が判った。 $2p_{1/2}$ 内殻正孔が出来た後に、 $L_2L_3M_{4,5}$ Coster-Kronig decay が起こり $2p_{3/2}$ 内殻正孔が生じ、引続き起こる $L_3M_{4,5}M_{4,5}$ Auger process に依ってこの shoulder が形成される事が明らかになった。更にこの実験では、スペクトル幅が中間状態の寿命ではなく、終状態の寿命できまるので元々の AES よりも sharp なスペクトルが得られる。

また、AEPECS についての理論的な研究は Gunnarsson と Schönhammer に依って行われた。^{4,5)} 彼らは、AEPECS が、上にも述べたように、Auger スペクトルに含まれる様々な遷移経路を識別する為の手段としてだけでなく、中間状態の空間的電荷分布に関する情報をもたらすものでもある事を示した。

この 2 次過程における同時測定スペクトルは、原理的には XPS と XES の間においても測定する事が出来るであろう。但し現時点では、実験技術的困難さの故にこの実験が行われてはいない。この章では、XES-XPS coincidence spectroscopy(XEPECS) によって複雑な遷移経路を持つ XES process から特定の遷移経路の寄与を限定する事が出来る事を示す。ここでは特に、第 4 章で調べた LaF_3, CeF_3 及び CeO_2 稀土類絶縁体化合物の $5p \rightarrow 3dXES$ と $3dXPS$ の coincidence spectroscopy ($5p \rightarrow 3d$ XEPECS) について議論する。既に見たように、 LaF_3 と CeF_3 の $5p \rightarrow 3dXES$ は同様のスペクトル形状を持ち、4 つの遷移経路から成り立っている。一方、 CeO_2 では中間状態と終状態の構造が複雑であり、その $5p \rightarrow 3dXES$ は 9 つもの遷移経路から成り立っている。まず $5p \rightarrow 3d$ XEPECS を調べる事から、 $5p \rightarrow 3dXES$ への各々の遷移経路の寄与を明らかにする。また第 4 章で述べた様に、2 次光学過程である XES の特徴として、スペクトル形状は中間状態における量子力学的干渉効果の影響を強く受ける事を示した。特に CeF_3 の $5p \rightarrow 3d$ XES では、この干渉効果が顕著であった。この干渉効果は内殻正孔の寿命による不確定性から生じているので、中間状態を限定するような測定を行えば、この干渉効果を抑制する事が出来る。本章では、 $5p \rightarrow 3d$ XEPECS がこの干渉効果の寄与について評価する手段となる事も示す。

§2. $5p \rightarrow 3d$ XEPECS の計算方法

ここで扱うのは第4章で考えた $\text{LaF}_3, \text{CeF}_3$ 及び CeO_2 の $5p \rightarrow 3d$ XEPECS である。入射 X 線に依って高エネルギー連続帯へ励起され結晶外へ放出された $3d$ 内殻光電子の運動エネルギーを測定すると同時に、 $5p$ 内殻電子が $3d$ 準位へ遷移する際に放出する photon のエネルギーを測定するものである。従って、発光過程は第4章の Fig.4.1 で示した通りであるが、ただ $3d$ 内殻光電子の運動エネルギーを測定する点だけが異なる。よって、考える全電子系は第4章で示したものと同一のシステムとなる。始状態、中間状態及び終状態についても既に第4章で既に求められているのでそれを用いる。

$5p \rightarrow 3d$ XEPECS は次式で与えられる。

$$S(\Omega, \varepsilon, \omega) = \sum_j \left| \sum_i \frac{\langle j | c_{3d}^\dagger c_{5p} | i \rangle \langle i | c_{3d} | g \rangle}{E_i + \varepsilon - E_g - \Omega - i\Gamma(3d)} \right|^2 \times \frac{\Gamma(5p)/\pi}{(\Omega + E_g - \omega - E_j - \varepsilon_p)^2 + \Gamma(5p)^2}, \quad (7.1)$$

ここで ε は、 $3d$ 内殻光電子の運動エネルギーを示し、そのほかの記号の意味は、第4章に示した通りである。個々の $3d$ 内殻光電子の運動エネルギーに対する (7.1) の $5p \rightarrow 3d$ XEPECS を、あらゆる運動エネルギーに対して足し合わせれば、第4章で考察した $5p \rightarrow 3d$ XES が得られる事は明かである。

$$E_B = \Omega - \varepsilon \quad (7.2)$$

は中間状態の結合エネルギーを表し、これに依ってスペクトル (7.1) は、

$$S(E_B, \omega) = \sum_j \left| \sum_i \frac{\langle j | c_{3d}^\dagger c_{5p} | i \rangle \langle i | c_{3d} | g \rangle}{E_i - E_g - E_B - i\Gamma(3d)} \right|^2 \times \frac{\Gamma(5p)/\pi}{(E_g + E_B - \omega - E_j)^2 + \Gamma(5p)^2}. \quad (7.3)$$

となる。これからすぐに判るように、スペクトル幅は $\Gamma(5p)$ で決まり sharp な構造を持つスペクトルが得られるであろう。終状態での寿命が充分長い時にはスペクトルはエネルギー保存則、

$$E_g + E_B = \omega + E_j \quad (7.4)$$

を満たす位置に発光線が得られるので、XPECSの構造は終状態構造を反映する。この事は、第6章で述べた $5p \rightarrow 3d$ RXES と同様である。

§3. 数値計算結果

Fig.7.2 に LaF_3 の $5p \rightarrow 3d$ XEPECS の計算結果を示す。Fig.7.2.i) は、 $3d$ -XPS の計算結果である。 $3d$ -XPS は良く知られているように、低エネルギー側の f^0 character の "poorly screened peak"、高エネルギー側の f^1 character の "well screened peak" の two peak 構造を持つ。この図に番号 a)~g) で記した binding energy に XPS を設定した時の $5p \rightarrow 3d$ XEPECS を示したのが Fig.7.2.ii) である。また比較の為に第4章で計算した $5p \rightarrow 3d$ XES の結果を Fig.7.2.iii) に示す。この図から判るように、 $5p \rightarrow 3d$ XEPECS は two peak から成立ち、その強度比は設定した XPS 位置に応じて著しく変化する。

この $5p \rightarrow 3d$ XEPECS のスペクトル形状の変化は、今までと同様にその total level scheme を考える事で容易に理解される。(see Fig.4.3) $5p \rightarrow 3d$ XEPECS の遷移経路としては Fig.4.3 に示されている path1~4 の4つの遷移経路が存在する。この total level scheme とエネルギー保存則 (7.4) とから、 $5p \rightarrow 3d$ XEPECS の高エネルギー側及び低エネルギー側のピークが、それぞれ $4f^0$ 、 $4f^1 \nu$ の終状態に対応した発光ピークであることがすぐに判る。 $3d$ -XPS を低エネルギー側の binding energy に設定すると ((b) の時)、 $5p \rightarrow 3d$ XEPECS にはこの中間状態 (poorly screened state) からの寄与、すなわち path 1 と path 3 が支配的となる。poorly screened state は $4f^0$ の終状態へ強く radiative decay するので、path 1 の寄与の方が大きく高エネルギー側のピーク強度が大きくなる。また、 $3d$ -XPS を高エネルギー側の binding energy に設定すると ((d)~(f) の時)、well screened state からの寄与、すなわち path 2 と path 4 が支配的となる。well screened state は $4f^1 \nu$ の終状態へ強く radiative decay するので、path 4 の寄与の方が大きく低エネルギー側のピーク強度が大きくなる。この $5p \rightarrow 3d$ XEPECS を、先に求めた $5p \rightarrow 3d$ XES (Fig.7.2.iii)) と比較すると、 $5p \rightarrow 3d$ XES の main peak と低エネルギー側のピークの更に低エネルギー側に現れた shoulder が、確かに poorly screened state を中間状態とした

発光ピークである事、また最も高エネルギー側に現れる小さなピークと低エネルギー側のピークが、well screened state に由来するものであることが判る。

Fig.7.3 に CeF_3 の $5p \rightarrow 3d$ XEPECS の計算結果を示す。Fig.7.3.i) は $3d$ -XPS の計算結果であり、Fig.7.3.ii) は i) で a)~g) で示した位置に $3d$ -XPS を設定した時に得られる $5p \rightarrow 3d$ XEPECS である。また、Fig.7.3.iii) は CeF_3 の $5p \rightarrow 3d$ XES の計算結果である。この場合も $5p \rightarrow 3d$ XEPECS の振舞いは Fig.4.6 に示した CeF_3 の total energy level scheme から理解される。第4章で既に述べたように、 CeF_3 と LaF_3 の $5p \rightarrow 3d$ 電子遷移に基づく発光過程は LaF_3 における $4f^0$ 、 $4f^1v$ 電子配置を CeF_3 における $4f^1$ 、 $4f^2v$ とそれぞれ対応させることが出来る。従って、定性的には CeF_3 の $5p \rightarrow 3d$ XEPECS は LaF_3 の $5p \rightarrow 3d$ XEPECS と同様のスペクトルが得られる。

Fig.7.4 に CeF_3 、 LaF_3 の時と同様に CeO_2 の $3d$ -XPS、 $5p \rightarrow 3d$ XEPECS 及び $5p \rightarrow 3d$ XES の計算結果を示す。また CeO_2 の total level scheme は Fig.4.8 に示してある。この total level scheme に示されているように、 CeO_2 の中間状態及び終状態の構造は LaF_3 や CeF_3 の場合に比べて複雑であり、発光過程の遷移経路として重要なものは図に示した path 1~9 までの 9 つの経路がある。この 9 つの経路は、 $3d$ -XPS の 3 つのピークに対応した 3 つの中間状態から、 $4f^1v$ 、 $4f^0$ 及び $4f^2v^2$ の character を主に持つ 3 つの終状態への遷移経路から成る。(Fig.4.8) 従って中間状態を限定しない $5p \rightarrow 3d$ XES は、この 9 コの経路に応じた複雑なスペクトル形状を持つ (Fig.7.5.iii)。一方、 $5p \rightarrow 3d$ XEPECS

は 3 つの終状態に対応して three peak 構造からなり、その強度比は設定した中間状態に応じて著しく変化する。Fig.7.5.ii) には、この 3 つの中間状態に $3d$ -XPS をそれぞれ設定した時の $5p \rightarrow 3d$ XEPECS が示してある。この $5p \rightarrow 3d$ XEPECS から、 $5p \rightarrow 3d$ XES の各ピークが 9 つの遷移経路の内のどの経路によるものかを assign する事が出来る。

§4. 考察

第4章で既に述べたように、X線発光スペクトルは中間状態の寿命に基づく damping

factor $\Gamma(3d)$ の変化に依って、そのスペクトル形状が変化する。これは、中間状態の寿命による $\Gamma(3d)$ 程度の幅のエネルギー的なボケの為に、中間状態に於ける不確定性が生じ、量子力学的干渉効果が起こるからである。非常に素朴に考えると、XES の測定を XPS と coincidence をとって行えば中間状態を限定する事が出来て、この干渉効果を抑制する事が出来ると考えられる。この節では、XEPECS によって中間状態の干渉効果をどの程度まで抑制し、評価する事が出来るかについて議論する。

Fig.7.5 には CeF_3 を例にとり、 $5p \rightarrow 3d$ XEPECS に対して干渉項がどの様に寄与するかを、三つの $\Gamma(3d)$ の値に対して示してある。Fig.7.5.(a),(b),(c) はそれぞれ $\Gamma(3d) = 0.4, 0.75, 3.0\text{eV}$ に対応する。図中の点線は Fig.4.6 に示した CeF_3 の発光過程に於ける遷移経路の内、経路 1 と 4 の間、及び経路 2 と 3 の間で生じる干渉項スペクトルである。 $\Gamma(3d)$ が小さい時 (Fig.7.5(a)) では、設定する XPS の binding energy によってスペクトル形状が著しく変化する。特に binding energy を XPS のピーク位置 ($E_B = -13\text{eV}$ と $E_B = -9\text{eV}$) に設定した時には干渉項からの寄与は無視できる程小さい。この時には、ちょうど XPS の測定を行う事に依って限定された中間状態からの寄与だけが主要であって、中間状態の不確定性に由来する干渉効果を充分抑制する事が出来る。一方 binding energy を変えて、中間状態の固有状態に対応しない値に設定すると (Fig.7.5 で $E_B = -12.5\text{eV}$, $E_B = -15\text{eV}$)、干渉項からかなりの寄与が現れる。 $\Gamma(3d)$ を大きくした時 (Fig.7.5(c)) は、スペクトル形状の変化の様相が大きく異なり、この場合は設定する binding energy を変えてもスペクトル形状が殆ど変化しない。また、干渉項は binding energy をどこに設定しても、同じようにかかなりの weight を持って寄与する。 $5p \rightarrow 3d$ XEPECS のスペクトル形状がこのように設定した binding energy に依らなくなるのは、(7.3) から判るように $\Gamma(3d)$ が大きい時には、中間状態の個々の固有状態に対応する結合エネルギー $E_i - E_g$ と設定した E_B との差 $(E_i - E_g) - E_B$ を $\Gamma(3d)$ に対して無視できるからである。この

時の $5p \rightarrow 3d$ XEPECS スペクトルは近似的に

$$S(E_B, \omega) = \frac{1}{|\Gamma(3d)|^2} \sum_j | \langle j | c_{5p} | g \rangle |^2 \frac{\Gamma(5p)/\pi}{(E_g + E_B - \omega - E_j)^2 + \Gamma(5p)^2} \quad (7.5)$$

と表す事が出来、またこの内で干渉項は

$$S'(E_B, \omega) = \frac{1}{|\Gamma(3d)|^2} \sum_j \sum_{i \neq l} \langle g | c_{3d}^\dagger | l \rangle \langle l | c_{5p}^\dagger c_{3d} | j \rangle \langle j | c_{3d}^\dagger c_{5p} | i \rangle \langle i | c_{3d} | g \rangle \\ \times \frac{\Gamma(5p)/\pi}{(E_g + E_B - \omega - E_j)^2 + \Gamma(5p)^2} \quad (7.6)$$

と表す事が出来る。従って、 $\Gamma(3d)$ が大きい場合には $5p \rightarrow 3d$ XEPECS の測定を行っても中間状態における干渉効果を抑制する事が出来ない。 $\Gamma(3d)$ に対する現実的な値 $\Gamma(3d) = 0.75\text{eV}$ の時 (Fig.7.5(b)) には、この二つの間の中間的な状況になっている。以上の事から、XEPECS の測定から干渉効果を評価する事に関して次のように言う事が出来る。すなわち、XEPECS の測定を行った際に、設定した binding energy の変化に伴いスペクトル形状が drastic に変化する時には、binding energy を XPS のピーク位置に設定することに依って中間状態の干渉効果を抑制した X 線発光スペクトルを得る事が出来る。実際に XEPECS の実験結果だけから干渉項部分を定量的に得ることは困難であるが、理論計算との対比を通してより詳細に干渉効果の寄与を評価する事が出来る。この章では LaF_3 , CeF_3 , CeO_2 の $5p \rightarrow 3d$ XEPECS の計算を行い、XEPECS が第 2 章で述べた $5p \rightarrow 3d$ XES のスペクトル構造を理解する為の有力な手段となる事を示した。特に CeO_2 のように発光過程の遷移経路が複雑なものについては、ピーク同定に関して非常に有効である。また、 $5p \rightarrow 3d$ XEPECS を用いると、この同時測定を行わなかった場合に得られた X 線発光スペクトル $5p \rightarrow 3d$ XES の場合に比べてより詳細に干渉効果の寄与を評価する事が可能になる事を示した。

references

- 1) H.W.Haak,G.A.Sawatzky and T.D.Thomas:Phys.Rev.Lett.**41**(1978)1825.
- 2) H.W.Haak and G.A.Sawatzky:Rev.Sci.Instrum.**55**(1984)696.
- 3) G.A.Sawatzky:"Treatise on Materials Science and Technology" vol**30**(1988)
Academic Press.p167.
- 4) O.Gunnarsson and K.Schönhammer:Phys.Rev.Lett.**46**(1981)859.
- 5) O.Gunnarsson and K.Schönhammer:Phys.Rev.B**26**(1982)2765.

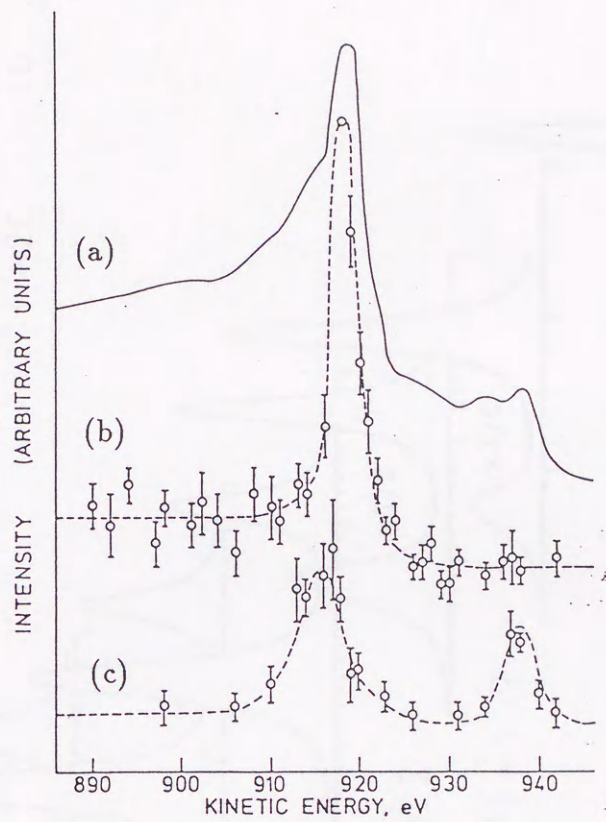
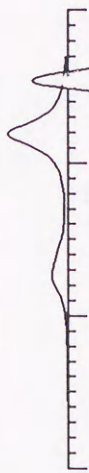


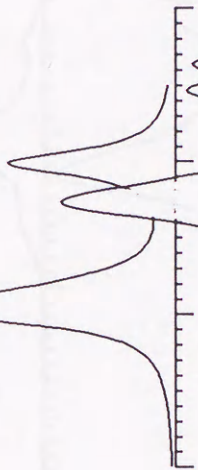
Fig.7.1 (a)Cu 金属の $L_{2,3}M_{4,5}M_{4,5}$ AES の実験結果¹⁾ (b)XPS を $Cu\ 2p_{3/2}$ に設定した時の AEPECS (c)XPS を $Cu\ 2p_{1/2}$ に設定した時の AEPECS

(ii) $5p \rightarrow 3d$ XEPECS

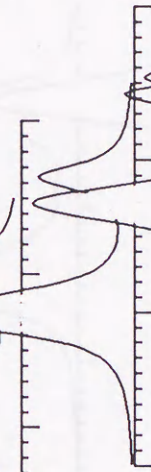
$E_B = (g) -7$



(f) -9



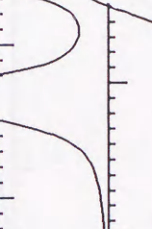
(e) -10



(d) -11



(c) -12



(b) -13

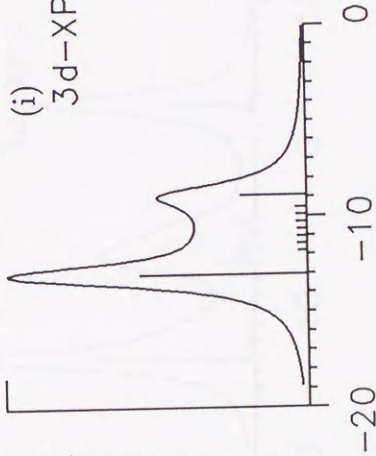


$\times 1/2$

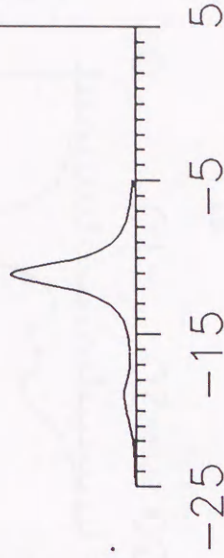
(i) $3d$ -XPS

INTENSITY (arb. units)

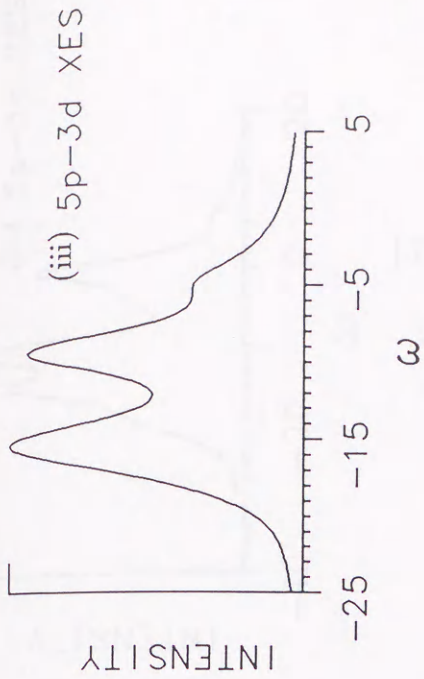
a b c d e f g
 $\downarrow \downarrow \downarrow \downarrow \downarrow \downarrow \downarrow$



(a) -15.



EB (eV)



INTENSITY (arb. units)

ω

ω

(iii) $5p \rightarrow 3d$ XES

Fig.7.3 CeF_3 の (i) $3d$ -XPS (ii) $5p \rightarrow 3d$ XEPECS (iii) $5p \rightarrow 3d$ XES の計算結果

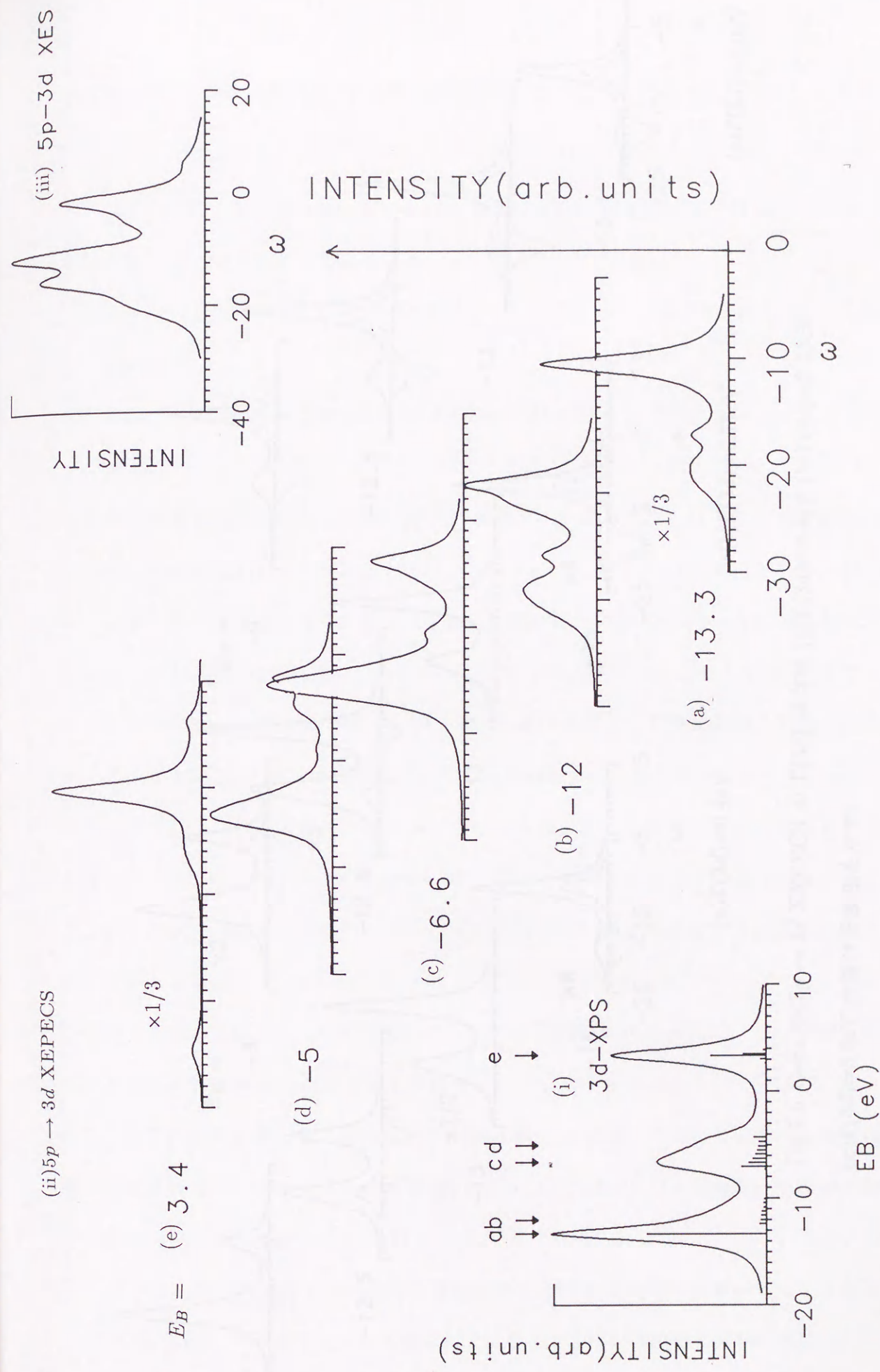


Fig.7.4 CeO_2 の (i)3d-XPS (ii)5p \rightarrow 3d XEPECS (iii)5p \rightarrow 3d XES の計算結果

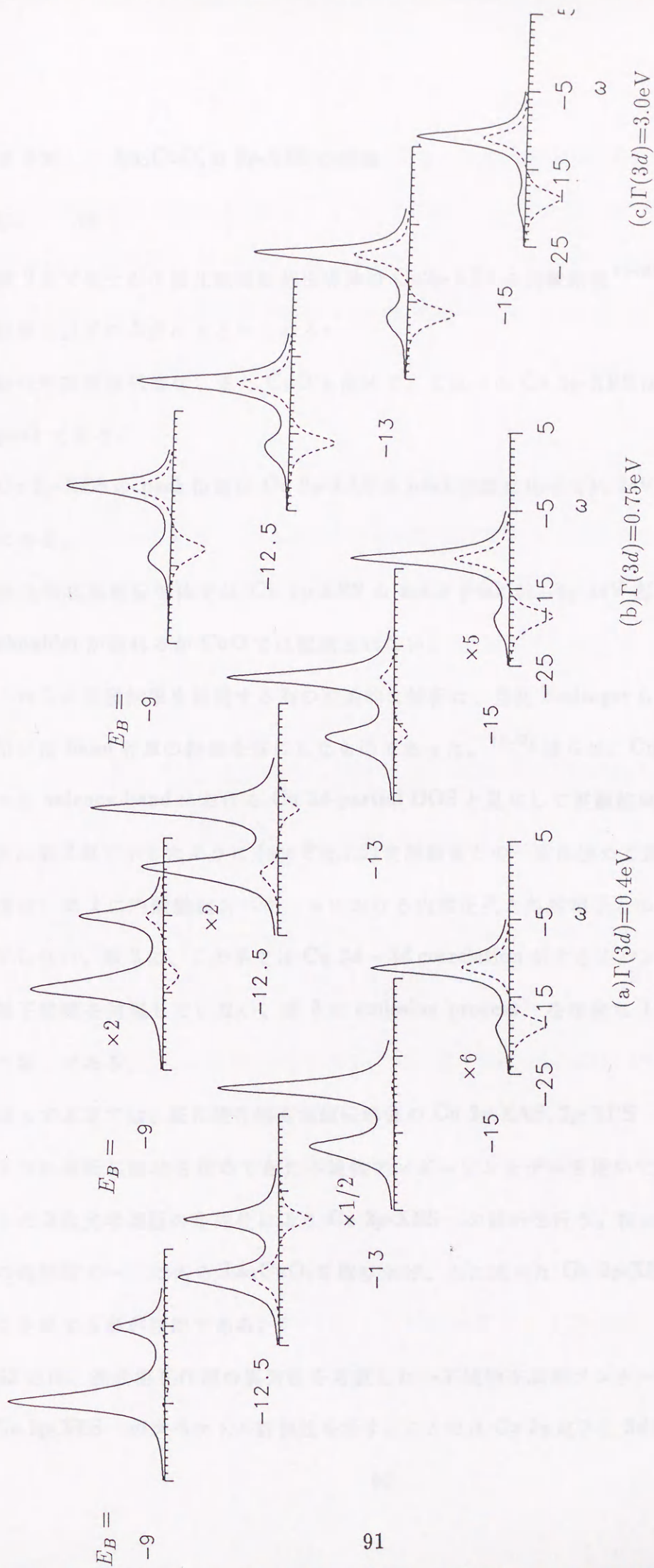


Fig.7.5 CeF_3 の $5p \rightarrow 3d$ XEPECS の $\Gamma(3d)$ 依存性 (a) $\Gamma(3d)=0.4\text{eV}$ (b) $\Gamma(3d)=0.75\text{eV}$
 (c) $\Gamma(3d)=3.0\text{eV}$ 点線は干渉項を示す。

§1. 序

第 2 章で幾つかの酸化物高温超伝導体の Cu2p-XES の実験結果^{1)~6)}を示したが、主要な特徴は以下の 3 点にまとめられる:

- 1) 酸化物高温超伝導体、また CuO も含めて、これらの Cu 2p-XES は非対称な single peak である。
- 2) Cu 2p-XES の peak 位置は Cu 2p-XAS の peak 位置に比べて約 2eV 低エネルギー側にある。
- 3) 酸化物高温超伝導体では Cu 2p-XES の main peak から約 1eV 高エネルギー側に shoulder が現れるが CuO では観測されない。

これらの実験結果を説明する為の理論的な解析は、当初 Redinger らによる FLAPW 法を用いた band 計算の結果を基にしたものであった。^{7)~9)} 彼らは、Cu 2p-XES のスペクトルを valence band における Cu 3d-partial DOS と見なして実験結果の再現を試みたが、既に第 2 章で示したように (see Fig.2.6) 実験結果との一致は極めて良くなかった。その理由は、第 1 に内殻励起スペクトルにおける内殻正孔と外殻電子との多体効果が考慮されていない、第 2 に、この系では Cu 3d-3d correlation が大きくバンド計算自身が正しく電子状態を再現していない、第 3 に emission process を単純な 1 次光学過程と見なした事、である。

従って本章では、既に酸化物高温超伝導体の Cu 2p-XAS, 2p-XPS 等の内殻励起スペクトルの解析に成功を収めてきた不純物アンダーソンモデルを用いて^{10)~13)}、第 3 章で示した 2 次光学過程の定式化により Cu 2p-XES の解析を行う。特に酸化物高温超伝導体の母物質の一つである La_2CuO_4 を取り上げ、上に述べた Cu 2p-XES の特徴の起源を明らかにする事が目的である。

§2 では、混成相互作用の異方性を考慮した一不純物充満帯アンダーソンモデルを示し、Cu 2p-XES のスペクトル計算法を示す。ここでは Cu 2p 電子と 3d 電子間及び 3d 電

子同士のクーロン相互作用のうち、多重項構造を与える多重項相互作用の部分を見捨てる。またスピン軌道相互作用も見捨てる。これらの効果については第9章で議論する。§3では La_2CuO_4 の 2p-XES の計算結果を同じモデルに依って計算された Cu 2p-XPS, 2p-XAS の結果と共に示す。実験結果の特徴 1) と 2) が良く再現される事が示される。また特徴 3) については §4 で議論する。

§2. モデル

La_2CuO_4 では、Cu を中心とし、O を頂点に配する正八面体構造を c 軸に引き延ばした単位構造が連なっていて、Cu 周りの local な対称性は D_{4h} symmetry である。他の超伝導酸化物も基本的にはこの構造を持ち、この Cu-O からなる構造が超伝導に寄与すると考えられている。したがって、Cu 2p 電子、3d 電子及び O 2p 価電子からなる系を考え、ハミルトニアンは、

$$\begin{aligned}
 H_{tot} = & \sum_{\Gamma\sigma} \sum_{k=1}^N \epsilon_{k\Gamma} a_{k\Gamma\sigma}^\dagger a_{k\Gamma\sigma} + \sum_{\Gamma\sigma} \epsilon_{d\Gamma} d_{\Gamma\sigma}^\dagger d_{\Gamma\sigma} + \epsilon_{2p} c_{2p}^\dagger c_{2p} \\
 & + \frac{U_{dd}}{2} \sum_{(\Gamma\sigma) \neq (\Gamma'\sigma')} d_{\Gamma\sigma}^\dagger d_{\Gamma\sigma} d_{\Gamma'\sigma'}^\dagger d_{\Gamma'\sigma'} \\
 & + \sum_{\Gamma\sigma} \sum_{k=1}^N \frac{V_{k\Gamma}}{\sqrt{N}} (a_{k\Gamma\sigma}^\dagger d_{\Gamma\sigma} + d_{\Gamma\sigma}^\dagger a_{k\Gamma\sigma}) \\
 & - U_{dc} \sum_{\Gamma\sigma} d_{\Gamma\sigma}^\dagger d_{\Gamma\sigma} (1 - c_{2p}^\dagger c_{2p}) \quad , \quad (8.1)
 \end{aligned}$$

と書ける。 Γ は D_{4h} 群の既約表現で書かれた Cu 3d orbital の symmetry を表し ($b_{1g}, a_{1g}, b_{2g}, e_g$) である。 σ は spin index を表す。(8.1) の第1項は Cu 3d state と混成相互作用を通して couple する O の 2p 価電子状態を表し、Cu 3d state と同様に $(\Gamma\sigma)$ の index で識別される。 k はバンド幅 $W(\Gamma)$ 内での energy distribution を示す index である。第2項は Cu 3d 状態を、第3項は Cu 2p 状態を、第4項は Cu 3d 電子間のクーロン相互作用を示し、第5項は各対称性 Γ に対応した Cu 3d 電子と O 2p 価電子との混成相互作用を表す。第6項は Cu 2p 内殻正孔が Cu 3d 電子に及ぼす core hole potential を表す。

Cu 2p-XES は Cu 2p 内殻電子を入射 X 線により真空準位より充分高い高エネルギー

連続帯へ励起した後に、 $3d$ 電子が $2p$ 準位へ遷移する際に生じる発光過程であり、その散乱強度は第 3 章の定式化に従って、

$$S(\omega) = \sum_{j,\Gamma,\sigma} \left| \sum_i \frac{\langle j | c_{2p}^\dagger d_{\Gamma\sigma} | i \rangle \langle i | c_{2p} | g \rangle}{E_i - E_j - \omega - i\Gamma(2p)} \right|^2, \quad (8.2)$$

ここで $|g\rangle$ は基底状態、 $|i\rangle, |j\rangle$ はそれぞれエネルギー E_i, E_j を持つ中間状態と終状態を示す。

La_2CuO_4 において Cu の形式価数は 2 価であり、 Cu atom 当り hole が 1 個存在する事になる。この hole の対称性は b_{1g} symmetry を持つ。この状態は $\text{O } 2p$ 電子から $\text{Cu } 3d$ 準位へ charge transfer した状態と混成相互作用を通して couple するので始状態を次の基底系で表現する事が出来る。

$$\begin{aligned} |d^9(b_{1g}\sigma)\rangle &= d_{b_{1g}\sigma} |d^{10}\rangle \\ |d^{10}\underline{k}(b_{1g}\sigma)\rangle &= a_{kb_{1g}\sigma} |d^{10}\rangle, \end{aligned} \quad (8.3)$$

$|d^{10}\rangle$ は $\text{Cu } 3d$ 状態、 $2p$ 状態、 $\text{O } 2p$ 状態の filled state を示す:

$$|d^{10}\rangle = \prod_{k=1}^N \prod_{\Gamma\sigma} d_{\Gamma\sigma}^\dagger a_{k\Gamma\sigma}^\dagger c_{2p}^\dagger |vac\rangle \quad (8.4)$$

ここで、 $|vac\rangle$ は真空状態を示す。また中間状態の基底系は、(8.3) の $|d^{10}\rangle$ 状態を $c_{2p}|d^{10}\rangle$ で置き換えれば良い。終状態は中間状態から $\text{Cu } 3d$ 電子を $\text{Cu } 2p$ 準位へ移した状態で 2 hole state となる。この基底系は、

$(\Gamma\sigma') \neq (b_{1g}\sigma)$ の時

$$\begin{aligned} |d^8(b_{1g}\sigma, \Gamma\sigma')\rangle &= d_{\Gamma\sigma'} d_{b_{1g}\sigma} |d^{10}\rangle \\ |d^9(b_{1g}\sigma)\underline{k}(\Gamma\sigma')\rangle &= a_{k\Gamma\sigma'} d_{b_{1g}\sigma} |d^{10}\rangle \\ |d^9(\Gamma\sigma')\underline{k}(b_{1g}\sigma)\rangle &= a_{kb_{1g}\sigma} d_{\Gamma\sigma'} |d^{10}\rangle \\ |d^{10}\underline{k}_1(b_{1g}\sigma)\underline{k}_2(\Gamma\sigma')\rangle &= a_{k_1 b_{1g}\sigma} a_{k_2 \Gamma\sigma'} |d^{10}\rangle, \end{aligned} \quad (8.5)$$

$(\Gamma\sigma) = (b_{1g}\sigma)$ の時

$$|d^9(b_{1g}\sigma)\underline{k}(b_{1g}\sigma)\rangle = a_{kb_{1g}\sigma}d_{b_{1g}\sigma}|d^{10}\rangle$$

$$|d^{10}\underline{k}_1(b_{1g}\sigma)\underline{k}_2(b_{1g}\sigma)\rangle = a_{k_1b_{1g}\sigma}a_{k_2b_{1g}\sigma}|d^{10}\rangle \quad (k_1 < k_2) \quad (8.6)$$

と書ける。従ってスペクトルはこの 2 hole state の symmetry によって終状態の部分空間 $(b_{1g}, b_{1g}), (b_{1g}, a_{1g}), (b_{1g}, b_{2g}), (b_{1g}, e_g)$ に対応したスペクトル成分から構成される。(8.3)~(8.6)の基底系を用いて(8.1)を対角化するにあたっては O 2p valence state を次のようなエネルギー $\epsilon_{k\Gamma}$

$$\epsilon_{k\Gamma} = \epsilon_{v\Gamma}^0 - \frac{W(\Gamma)}{2} + \frac{W(\Gamma)}{N}(k - \frac{1}{2}) \quad k = 1, 2, \dots, N \quad (8.7)$$

を持つ N 個の有限個の状態に分けて、有限個の基底系で(8.1)を対角化し、基底状態、中間状態及び終状態を求める。ここで $\epsilon_{v\Gamma}^0$ は表現 Γ の symmetry に対する O 2p valence band の中央値を表す。更に混成相互作用は、

$$V_{k\Gamma}^2 = \frac{8}{\pi W(\Gamma)} V(\Gamma)^2 \left[\left[\frac{W(\Gamma)}{2} \right]^2 - (\epsilon_{k\Gamma} - \epsilon_{v\Gamma}^0)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (8.8)$$

なる半楕円型のエネルギー依存性を考える。(8.8)で $V(\Gamma)$ は各表現 Γ に対する混成相互作用の強度を表す。

このモデルにおける重要なパラメーターは表現 Γ に対する charge transfer energy $\Delta(\Gamma)$ で

$$\Delta(\Gamma) = E_d(\Gamma) + E_L(\Gamma) \quad (8.9)$$

$$E_d(\Gamma) = \epsilon_{d\Gamma} + 9U_{dd} \quad (8.10)$$

$$E_L(\Gamma) = -\epsilon_{v\Gamma}^0 \quad (8.11)$$

である。本章では簡単の為に $E_d(\Gamma)$ の Γ 依存性は考えない。

§3. 数値計算結果

Fig.8.1 に La_2CuO_4 の $2p$ -XES の計算結果を同じモデルで計算された $\text{Cu}2p$ -XPS, $\text{Cu} 2p$ -XAS の結果と共に示した。ここで用いたパラメーターは $W(\Gamma) = 4\text{eV}$ (for all Γ), $\Delta(b_{1g}) = 2.0\text{eV}$, $\Delta(a_{1g}) = 1.0\text{eV}$, $\Delta(b_{2g}) = \Delta(e_g) = 3.0\text{eV}$, $V(b_{1g}) = 2.5\text{eV}$, $V(a_{1g}) = 2.0\text{eV}$, $V(b_{2g}) = 1.5\text{eV}$, $V(e_g) = 1.0\text{eV}$, $U_{dd} = 7\text{eV}$, $U_{dc} = 8\text{eV}$, $E_d = -1.8\text{eV}$, $\Gamma(2p) = 0.5\text{eV}$ である。また中間状態では混成相互作用の大きさをこれらの値の 90%に置いた。実験結果^{6),14),14)}を Fig.8.1 の中に示した。計算結果は実験結果を良く再現しているのが判る。

実験結果の特徴 1) と 2) の起源をこの計算結果から理解する為には、total energy level scheme を考えると良い。この系の total energy level scheme を Fig.8.2 に示す。この図においては基底状態における hole symmetry の b_{1g} 以外の hole state 及び valence state の symmetry を省いて記してある。基底状態においては、 b_{1g} symmetry の hole を持つ $3d^9$ state と $3d^{10}\underline{v}$ state が強い混成相互作用によって mixing し基底状態は Cu の 2 価と 1 価の混合原子価状態である。ここで \underline{v} は valence hole を示す。まず $2p$ -XPS と $2p$ -XAS のスペクトルの位置関係について触れておく。Fig.8.1 からすぐに判るように $2p$ -XPS の low binding energy peak と $2p$ -XAS の peak のエネルギー差は主として $E(2p3d^{10}\underline{v}(b_{1g}))$ と $E(2p3d^{10})$ のエネルギー差 $E_L(b_{1g})$ で決まる。一方 $2p$ -XES は Fig.8.1 に示したように遷移経路が複雑で、スペクトル形状及び $2p$ -XPS, $2p$ -XAS との相対的位置関係をすぐに理解するのが難しい。

そこで $2p$ -XES を §2 で述べた two hole final state の各部分空間に対応したスペクトル成分に分けて調べてみる。これらのスペクトル成分を Fig.8.3 に示した。 $2p$ -XES のピーク位置とスペクトル形状は、これらのうちで最大の多重度を持つ (b_{1g}, e_g) のスペクトル成分によってほぼ決まっているのが判る。 e_g と b_{2g} に対応するパラメーター値が近い事から、 (b_{1g}, e_g) と (b_{1g}, b_{2g}) のスペクトル成分は似た形状を持つが、これらと (b_{1g}, b_{1g}) 及び (b_{1g}, a_{1g}) のスペクトル成分の形状は大きく異なる。 (b_{1g}, e_g) スペクトル成分の sharp な構造の起源を調べる為には、hybridization を無視した時の (b_{1g}, e_g) final state の total level

scheme を Fig.8.4 に示す。中間状態では $2p3d^{10}\underline{v}(b_{1g})$ と $2p3d^9(b_{1g})$ のエネルギー差が大きい為に、これらの pure state が中間状態における固有状態に殆ど等しい。それぞれの状態から dipole transition によって (b_{1g}, e_g) final subspace へ遷移する状態は、 $3d^9(e_g)\underline{v}(b_{1g})$ 及び $3d^8(b_{1g}, e_g)$ 状態である。更に 2p-XPS から判るように中間状態では $2p3d^{10}\underline{v}(b_{1g})$ の weight の方が大きい為に、 (b_{1g}, e_g) スペクトル成分のピーク位置、形状は主として $2p3d^{10}\underline{v}(b_{1g}) \rightarrow 3d^9(e_g)\underline{v}(b_{1g})$ 遷移に依って決まる。一方 $2p3d^9(b_{1g}) \rightarrow 3d^8(b_{1g}, e_g)$ 遷移に対する遷移エネルギーは、この計算で用いた $U_{dd} = 7\text{eV}$ の時にはちょうど $2p3d^{10}\underline{v}(b_{1g}) \rightarrow 3d^9(e_g)\underline{v}(b_{1g})$ 遷移エネルギーと殆ど等しくなり、main の weight を占める後者の遷移経路から生じる peak に隠されている。 U_{dd} の値が変わると $2p3d^9(b_{1g}) \rightarrow 3d^8(b_{1g}, e_g)$ 遷移によるピークが main peak 近傍に現れる事があるが、この事については §4 で議論する。 $2p3d^{10}\underline{v}(b_{1g}) \rightarrow 3d^9(e_g)\underline{v}(b_{1g})$ 遷移による発光ピークが sharp な構造を持つのは、 $V(e_g)$ が小さく、かつ $\Delta(e_g)$ が大きい為、 $3d^9(e_g)\underline{v}(b_{1g})$ 状態に関して終状態相互作用の効果が弱いからである。 (b_{1g}, b_{1g}) 及び (b_{1g}, a_{1g}) のスペクトル成分では、終状態相互作用の効果が大きくスペクトル形状は複雑になる。

次に、2p-XES と 2p-XAS との相対的位置関係について考える。もし hybridization を無視すると、2p-XAS の遷移エネルギー $3d^9(b_{1g}) \rightarrow 2p3d^{10}$ と 2p-XES の main transition path である $2p3d^{10}\underline{v}(b_{1g}) \rightarrow 3d^9(e_g)\underline{v}(b_{1g})$ の遷移エネルギーは等しくなる。しかしながら、始状態では $V(b_{1g})$ の initial hybridization が大きい為に基底状態に大きな energy gain があり、2p-XAS peak はこの遷移エネルギーよりも高エネルギー側に現れる。一方 2p-XES では、上に述べたように中間状態、終状態において混成相互作用の効果が小さいから、ピーク位置の shift は小さい。従って、2p-XAS は大体基底状態の energy gain の分だけ 2p-XES の高エネルギー側に現れる。

§4. 考察

ここでは 2p-XES の高エネルギー側に現れる shoulder の起源について議論する。

Fig.8.3 から判るように、2p-XES の shoulder に寄与しているのは (b_{1g}, b_{1g}) 及び

(b_{1g}, a_{1g}) スペクトル成分の最も高エネルギー側にあるピークである。この 2 つの終状態部分空間では終状態相互作用が大きく、終状態の最低エネルギー状態が押し下げられる結果、この状態への遷移に対応した発光ピークが高エネルギー側に現れる。今、 a_{1g} symmetry に関する混成効果を弱く ($\Delta(a_{1g})$ を大きく、 $V(a_{1g})$ を小さく) すると、 (b_{1g}, a_{1g}) スペクトル成分の形状は (b_{1g}, e_g) 或は (b_{1g}, b_{2g}) スペクトル成分の形状と似たようなものになる。この時 (b_{1g}, b_{1g}) スペクトル成分の highest energy peak は main peak の高エネルギー側に依然として存在するものの、 (b_{1g}, a_{1g}) スペクトル成分から shoulder への寄与が無くなった為に顕著な shoulder 構造は現れない。従って、 $2p$ -XES の高エネルギー側の shoulder 出現に関しては、主として a_{1g} symmetry の混成効果が大きく、 (b_{1g}, a_{1g}) two hole final state の最低エネルギー状態が押し下げられる事が重要である。超伝導物質に限ってこの shoulder が現れる実験的特徴 3) は、超伝導物質系では a_{1g} symmetry の混成効果が大きい事を示唆している可能性がある。

一方 §3 で述べた $2p3d^9 \rightarrow 3d^8$ 遷移も shoulder に寄与する場合がある。Fig.8.5 に U_{dd} を 6, 7, 8eV と変化させた時の Cu $2p$ -XES の計算結果を示した。§3 で述べたようにこの計算で用いた $U_{dd}=7\text{eV}$ では $2p3d^9 \rightarrow 3d^8$ 遷移による発光ピークは main peak と重なっているが、Fig.8.4 の level scheme から判るように U_{dd} を小さくすると $3d^8$ の位置が下がる為 $2p3d^9 \rightarrow 3d^8$ 遷移に対する発光エネルギーが大きくなり、この寄与により高エネルギー側の shoulder が enhance し、また U_{dd} が大きければ $3d^8$ の位置が上がる為に逆に低エネルギー側に shoulder が現れる。このように $2p3d^9 \rightarrow 3d^8$ 遷移からの寄与が shoulder の起因となる可能性もある。

更に、この shoulder の起源に関する問題が複雑になってくるのは、main peak の高エネルギー側の領域には中間状態で L_2 - $L_3M_{4,5}$ Coster-Kronig Auger decay による relaxation が起き、こうしてできた $2p_{3/2}$ hole へ $3d$ 電子が遷移する事によって生じる発光ピークが重なっている可能性が指摘されているからである。^{4),5)} この事については第 9 章で議論する。

こうして超伝導酸化物の $2p$ -XES の特徴である高エネルギー側の **shoulder** の **origin** に関して 3 つの可能性を指摘したが、この章で提示した非常に簡単化したモデルの範囲内ではこの 3 つの可能性の内どれを選ぶかについて確定的な結論を出すのは好ましくない。既に示したように **shoulder** の出現は用いられた **parameter** の値に非常に **sensitive** であるから、より現実的かつ精密なモデルを用いて $2p$ -XAS, $2p$ -XPS また $3d$ -XPS の結果を **consistent** に説明し得る **parameter** を出来る限り任意性無く決定する事によって初めて $2p$ -XES の **shoulder** の起因を明らかにする事が出来るであろう。この精密化の試みには 2 つの側面がある。1 つは (8.1) の不純物アンダーソンモデルの中の **atomic** な側面の現実化であり、多重項相互作用及びスピン軌道相互作用を考慮する事によって達成される。特に $2p3d^9 \rightarrow 3d^8$ 遷移による発光スペクトルの成分は、中間状態と終状態における多重項相互作用によって著しく影響を受けるであろう。もう 1 つの側面は固体的側面の現実化である。具体的には、例えばバンド計算の結果などを基にして、**charge transfer energy** Δ , **hybridization** の大きさ及びエネルギー依存性に対してより現実的で妥当な **parameter** 値をとることである。McMahan はこの観点からバンド計算結果に基づいて、 $3d$ -XPS の解析を行った。¹⁵⁾ また最近 Okada らは幾つかの銅酸化物について **tight binding approximation** による結果から、内殻励起スペクトルの解析を行っている。¹⁶⁾ このような原子的な側面と固体的な側面の精密化については第 9 章で詳しく論じる。

一方、このようなモデルの精密化とは独立に、**shoulder** の起源を明らかにする実験方法がある。1 つは $2p$ 内殻電子を $3d$ 準位に共鳴励起した時の $3d \rightarrow 2p$ 遷移による発光スペクトル ($3d \rightarrow 2p$ RXES) である。この実験はまだ行われてはいないが、第 10 章で述べるように入射光と発光の偏光相関を調べる事から、直接的に a_{1g} **symmetry** の混成効果を評価する事が出来る。また、第 7 章で述べた XPS と XES の同時測定を $2p$ -XPS と $2p$ -XES の間で行えば、 $2p3d^9 \rightarrow 3d^8$ 遷移からの寄与と、preceding L_2 - $L_3M_{4,5}$ C-K Auger XES からの寄与を直接的に評価する事が出来るので、この同時測定については第 9 章で論じる。

この章では、混成相互作用の異方性を考慮した不純物アンダーソンモデルを用いて、 La_2CuO_4 の $2p$ -XES, $2p$ -XPS 及び $2p$ -XAS の実験結果を良く再現する事に初めて成功した。特に実験結果の特徴 1) と 2) は始状態における b_{1g} symmetry の混成相互作用の強さと終状態における e_g symmetry の混成相互作用の強さの違いが $2p$ -XES に反映した結果であることを示した。

1) V. Baranik, J.-M. Mariot, G.P. Bagan and H.-J. Hoffmann: *Physica* D159-160 (1998)198.

2) J. Kodaira and H. Waseda: *Physica Scripta* T21 (1979)103.

3) H. Waseda: *Ch. Dynamics* (1971) (Gyomu Tenjo Syokai).

4) V. Baranik, J.-M. Mariot, G.P. Bagan, Z. Szichal and G. Baccaro: *Phys. Rev.* B43 (1990)4285.

5) J. Kodaira, J. Yu, A.J. Freeman and F. Weichbrodt: *Phys. Lett. A*124 (1987)467.

6) F. Maschke, J. Masuda, J. Yu, A.J. Freeman and J. Kodaira: *Phys. Rev.* B44 (1991)5074.

7) J. Kodaira, A.J. Freeman, J. Yu and J. Masuda: *Physica Lett. A*124 (1987)469.

8) K. Okada and A. Kotani: *J. Phys. Soc. Jpn.* 58 (1989)1096.

9) K. Okada and A. Kotani: *J. Phys. Soc. Jpn.* 48 (1980)2173.

10) A. Kuroki, K. Okada, S. Tansho and Y. Sato: "Stronger Correlation and Superconductivity" ed. by H. Fukuyama, S. Maehara and A. P. Mikkelsen (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1989) p77.

11) A. Kuroki, K. Okada, S. Tansho and Y. Sato: *Phys. Scripta* 41 (1990)563.

12) A. Simoncini, M. De Santis, A. Chiov, A. Cingoli, Castellano, A.M. Florck, A. Fontaine, F. Legler, J. Kodaira and A. F. Margarito: *Core-Level Spectroscopy in Condensed Systems* ed. by J. Kuzemski and A. Kotani (Springer-Verlag, 1986) p146.

13) A.K. McNab, R.M. Martin and Saito: *Phys. Rev. Lett.* 48 (1982)26.

- 1) K.-L.Tsang,C.H.Zhang,T.A.Callcott,L.P.Canfield,D.L.Ederer,J.E.Blendell,
C.W.Clark,N.Wassdahl,J.E.Rubensson,G.Bray,N.Martensson,J.Nordgren,
R.Nyholm and S.Cramm:J.de Physique Colloq.(1987)C9-1193.
- 2) J.-M.Mariot,V.Barnole,C.F.Hague,V.Geiser and H.-J.Güntherodt:J.de Physique
Colloq.(1987)C9-1203.
- 3) V.Barnole,J.-M.Mariot,C.F.Hague and H.-J.Güntherodt:Physica C153-155
(1988)125.
- 4) J.Nordgren and N.Wassdahl:Physica Scripta T31(1990)103.
- 5) N.Wassdahl:Ph.Dr.thesis (1987)Uppsala Univ.(Sweden)
- 6) V.Barnole,J.-M.Mariot,C.F.Hague,C.Michel and B.Raveau:Phys.Rev.B41
(1990)4262.
- 7) J.Redinger,J.Yu,A.J.Freeman and P.Weinberger:Phys.Lett.A124(1987)463.
- 8) P.Markstener,S.Massida,J.Yu,A.J.Freeman and J.Redinger:Phys.Rev.B38
(1988)5098.
- 9) J.Redinger,A.J.Freeman,J.Yu and S.Massida:Physics Lett.A124(1987)469.
- 10) K.Okada and A.Kotani:J.Phys.Soc.Jpn.58(1989)1095.
- 11) K.Okada and A.Kotani:J.Phys.Soc.Jpn:58(1989)2578.
- 12) A.Kotani,K.Okada,S.Tanaka and Y.Seino:"Stronger Correlation and Super-
conductivity"ed.by H.Fukuyama,S.Maekawa and A.P.Malozemoff(Springer-Verlag
Berlin,Heidelberg 1989)p77.
- 13) A.Kotani,K.Okada,S.Tanaka and Y.Seino:Phys.Scripta.41(1990)569.
- 14) A.Bianconi,M.De Santis,A.Clozza,A.Congiu Castellano,A.M.Flank,A.Fontaine,
P.Lagarde,J.Budnick and A.Gargarno:Core-Level Spectroscopy in Coendensed Sys-
tems ed. by J.Kanamori and A.Kotani(Springer-Verlag 1988)p146.
- 15) A.K.McMahan,R.M.Martin and Satpathy:Phys. Rev.B38(1988)38.

16) K.Okada, Y.Seino and A.Kotani: J.Phys.Soc.Jpn.59(1990)2639.

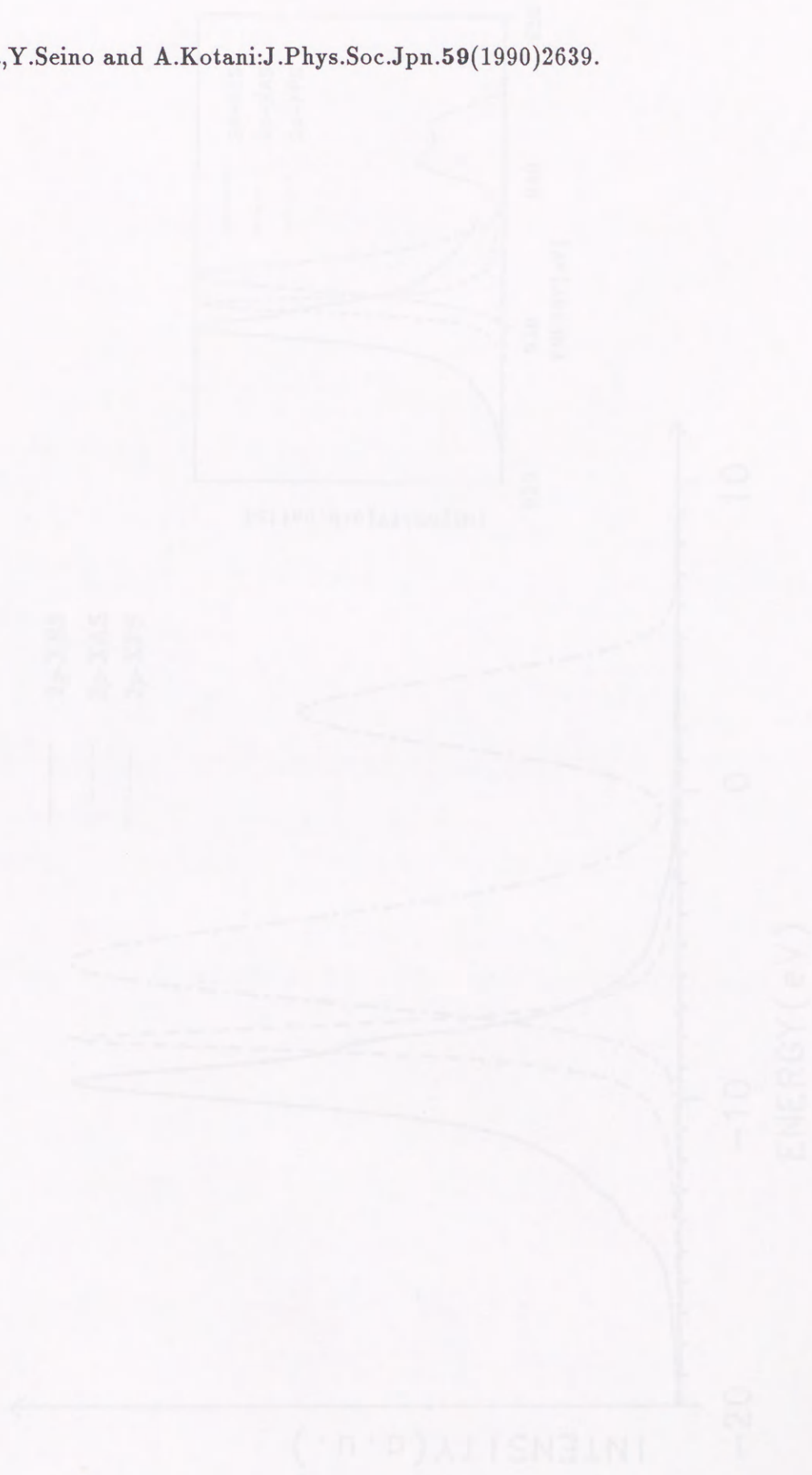


Fig. 1. Fe 2p and Fe LMM XPS spectra of FeO and Fe₂O₃.

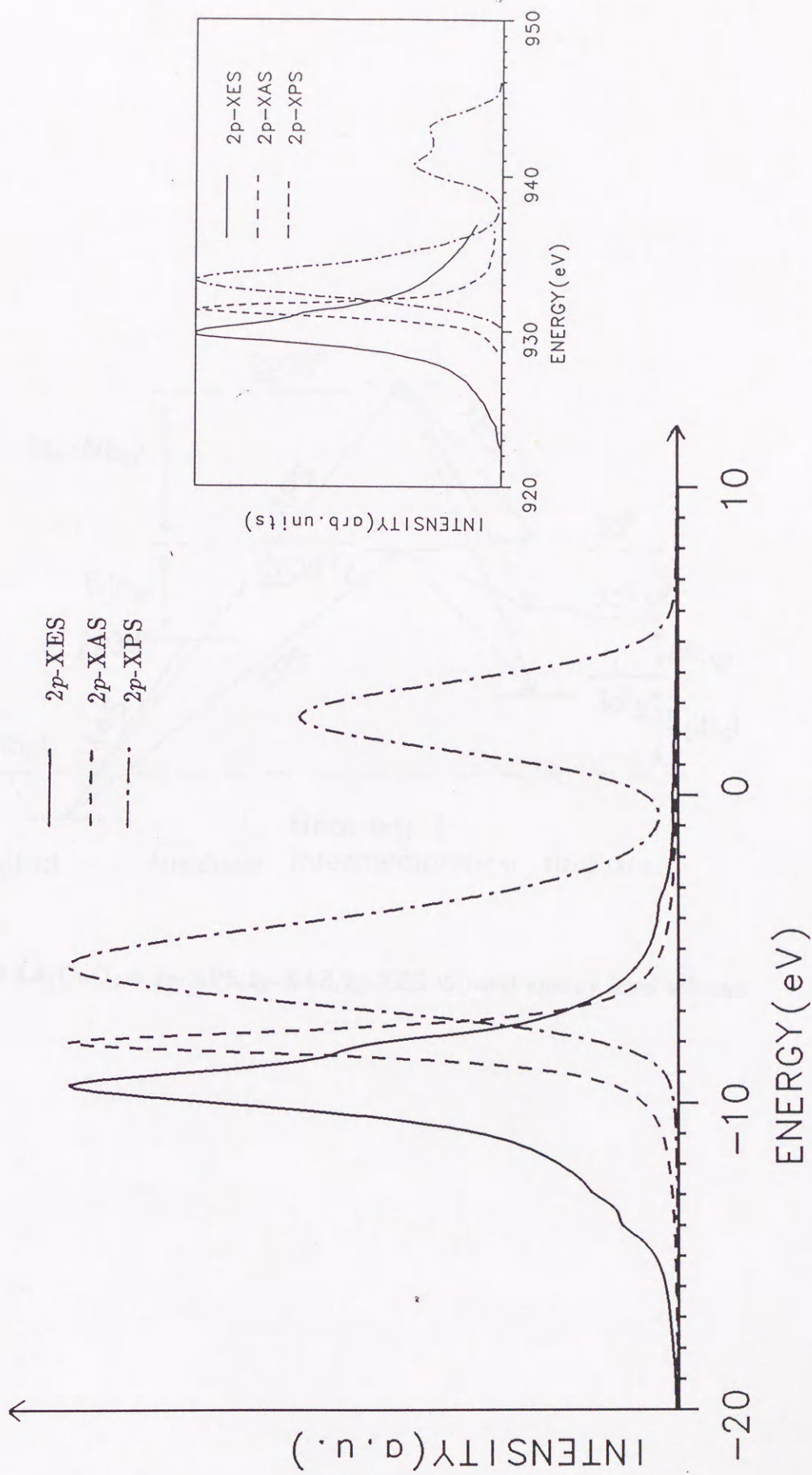


Fig.8.1.1 La_2CuO_4 の 2p-XPS, 2p-XAS, 2p-XES の計算結果と実験結果 (inset)^(6),14)

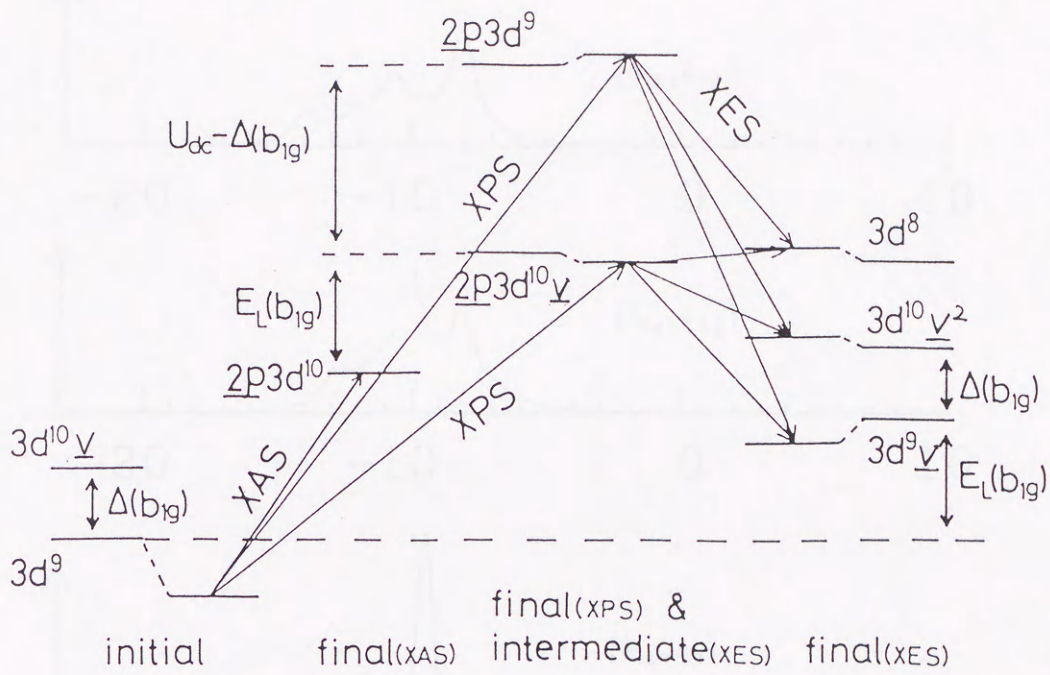


Fig.8.2 La_2CuO_4 の $2p$ -XPS, $2p$ -XAS, $2p$ -XES の total energy level scheme.

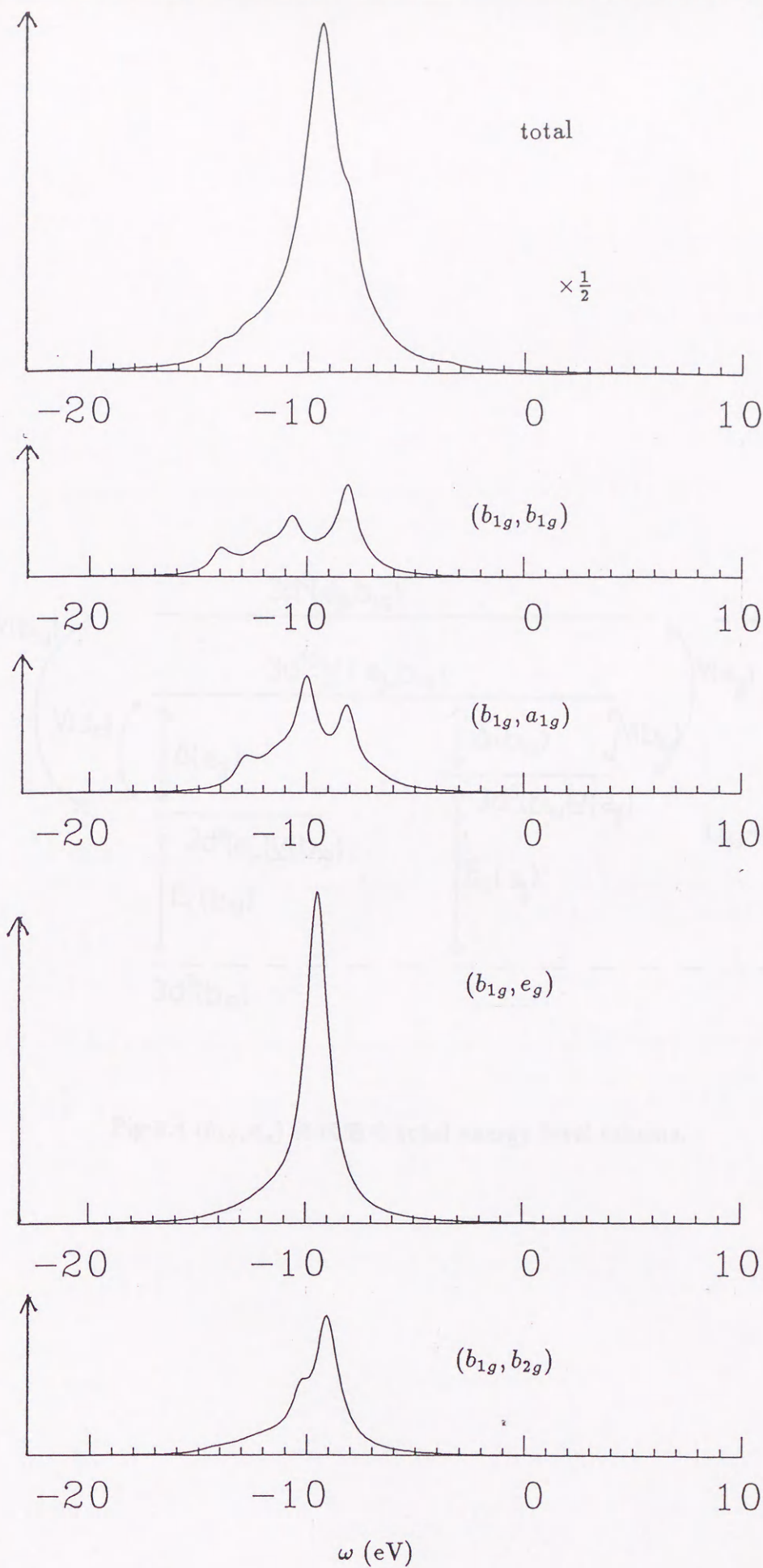


Fig.8.3 La_2CuO_4 の 2p-XES の計算結果.

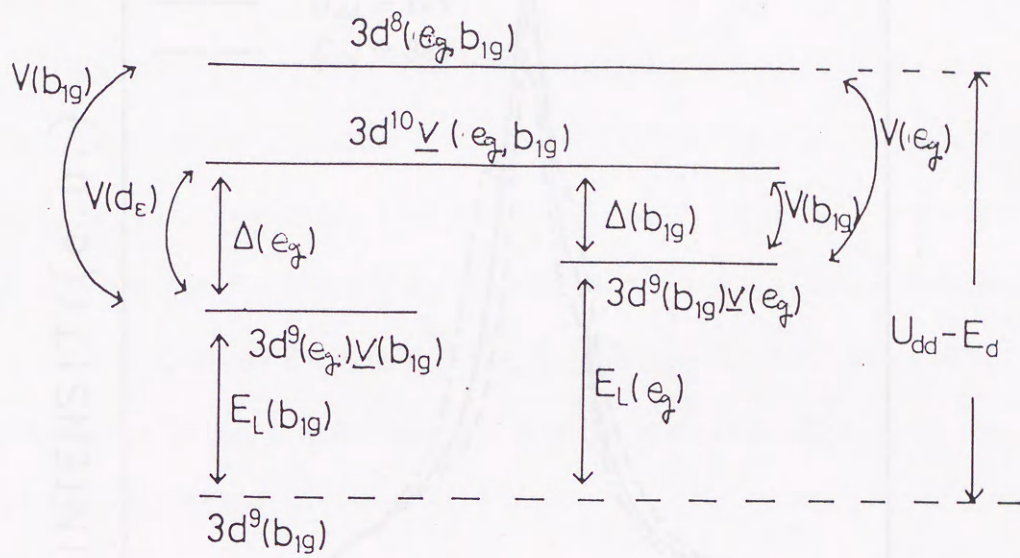


Fig.8.4 (b_{1g}, e_g) 終状態の total energy level scheme.

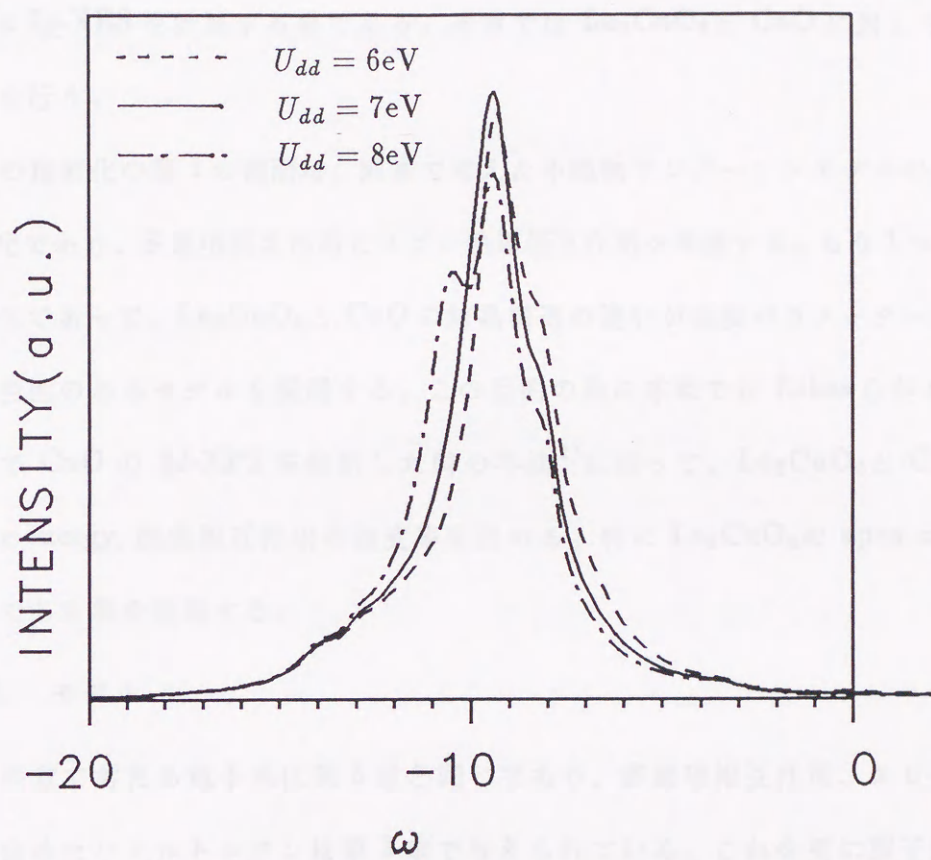


Fig.8.5 U_{dd} の変化に対する La_2CuO_4 の 2p-XES の振舞い.

§1. 序

この章の目的は、前章に引続き銅酸化物高温超伝導体の Cu 2p-XES の main peak の高エネルギー側に特徴的に現れる shoulder の起源を明らかにする為に、前章のモデルをより現実的かつ精密なものに改良して、出来る限り任意性の無い妥当なパラメーターを用いて Cu 2p-XES を計算する事である。本章では La₂CuO₄ と CuO に対して Cu 2p-XES の計算を行う。

この精密化の第 1 の側面は、前章で考えた不純物アンダーソンモデルの原子的な側面の現実化であり、多重項相互作用とスピン軌道相互作用を考慮する。もう 1 つは固体的側面の現実化であって、La₂CuO₄ と CuO の結晶構造の違いが直接パラメーターに反映するような妥当性のあるモデルを採用する。この目的の為に本章では Eskes らが cluster model によって CuO の 3d-XPS を解析した時の手法¹⁾に沿って、La₂CuO₄ と CuO の charge transfer energy, 混成相互作用の強度等を決める。特に La₂CuO₄ の apex oxygen の役割が重要である事を指摘する。

§2. モデル

この章で考える電子系は第 8 章と同じであり、多重項相互作用、スピン軌道相互作用まで含めたハミルトニアンは第 3 章で与えられている。これを更に原子的な側面を記述する部分と固体的な面を記述する部分に分けて書くと、

$$H_{tot} = H_{atom} + H_{sol} + H_{mix} \quad (9.1)$$

$$H_{atom} = \sum_{\mu} \epsilon_{\mu}(2p) c_{\mu}^{\dagger} c_{\mu} + \sum_{\nu} \epsilon_{\nu}(3d) d_{\nu}^{\dagger} d_{\nu} + \sum_{\nu_1 \nu_2 \nu_3 \nu_4} g_{\nu_1 \nu_2 \nu_3 \nu_4}(d, d) d_{\nu_1}^{\dagger} d_{\nu_2} d_{\nu_3}^{\dagger} d_{\nu_4} + \sum_{\mu_1 \mu_2 \nu_1 \nu_2} g_{\mu_1 \mu_2 \nu_1 \nu_2}(p, d) c_{\mu_1}^{\dagger} c_{\mu_2} d_{\nu_1}^{\dagger} d_{\nu_2} \quad (9.2)$$

$$H_{sol} = \sum_{k\nu} \epsilon_{k\nu} a_{k\nu}^{\dagger} a_{k\nu} \quad (9.3)$$

$$H_{mix} = \sum_{k\nu} \frac{V_{k\nu}}{\sqrt{N}} (d_{\nu}^{\dagger} a_{k\nu} + a_{k\nu}^{\dagger} d_{\nu}) \quad (9.4)$$

で H_{atom} は Cu の atomic な部分、 H_{sol} は O の 2p 価電子状態を記述する固体的な部分、 H_{mix} は Cu 3d と O 2p の混成相互作用を表す。 μ, ν はスピンと軌道に関する自由度を識別する為の index である。Cu 2p-, 3d- 電子に対するスピン軌道相互作用は (9.2) 中の第 1 項と第 2 項のそれぞれに関する一電子エネルギーとして記述されていて、 μ, ν を全角運動量 (j, j_z) で識別すると Cu 2p 電子に対しては、

$$\begin{aligned} \varepsilon_{j=1/2, j_z}(2p) &= \varepsilon_{2p} - \zeta_{2p} \\ \varepsilon_{j=3/2, j_z}(2p) &= \varepsilon_{2p} + \frac{1}{2}\zeta_{2p} \end{aligned} \quad (9.5)$$

となる。また Cu 3d 電子に対しては、

$$\begin{aligned} \varepsilon_{j=3/2, j_z}(3d) &= \varepsilon_{3d} - \frac{3}{2}\zeta_{3d} \\ \varepsilon_{j=5/2, j_z}(3d) &= \varepsilon_{3d} + \zeta_{3d} \end{aligned} \quad (9.6)$$

ここで ζ_{2p}, ζ_{3d} はそれぞれ Cu 2p-, 3d- 電子のスピン軌道相互作用の強さである。(9.2) の第 3 項は Cu 3d 電子間のクーロン相互作用を表し、結合定数 $g_{\nu_1\nu_2\nu_3\nu_4}(d, d)$ は、スレーター積分 $F^0(d, d), F^2(d, d), F^4(d, d)$ あるいはラカー係数

$$A = F^0(d, d) - \frac{49}{441}F^4(d, d), B = \frac{1}{49}F^2(d, d) - \frac{5}{441}F^4(d, d), C = \frac{35}{441}F^4(d, d) \quad (9.7)$$

で表す事が出来る。また、第 4 項は Cu 2p 電子と 3d 電子間のクーロン相互作用を表し、結合定数 $g_{\mu_1\mu_2\nu_1\nu_2}(p, d)$ はスレーター積分 $F^0(p, d), F^2(p, d), G^1(p, d), G^3(p, d)$ で表す事が出来る。これらのスレーター積分の内 $F^0(d, d), F^0(p, d)$ 以外は Hartree-Fock の計算から得られた値の 85% の値を用いる。しかしながら、 $F^0(d, d), F^0(p, d)$ は固体中における screening によって通常 atom の時と大きく異なる値をとるので、これを fitting parameter とした。この章では、 $B = 0.15\text{eV}, C = 0.58\text{eV}$ の値をとる。またスピン軌道相互作用の大きさ ζ_{2p}, ζ_{3d} はそれぞれ 13.6eV, 0.13eV とした。

次に固体的な側面 (9.3), (9.4) を考える。CuO においても Cu 周りの local な対称性は D_{4h} であるから、前章と同様 D_{4h} 群の既約表現 ($b_{1g}, a_{1g}, b_{2g}, e_g$) によって識別すれば、(9.3), (9.4) は前章と同様に、

$$H_{sol} = \sum_{\Gamma\sigma} \sum_{k=1}^N \epsilon_{k\Gamma} a_{k\Gamma\sigma}^\dagger a_{k\Gamma\sigma} \quad (9.8)$$

$$H_{mix} = \sum_{\Gamma\sigma} \sum_{k=1}^N \frac{V_{k\Gamma}}{\sqrt{N}} (a_{k\Gamma\sigma}^\dagger d_{\Gamma\sigma} + d_{\Gamma\sigma}^\dagger a_{k\Gamma\sigma}) \quad (9.9)$$

と書ける。この表式中の各表現 Γ に関する band energy $\epsilon_{k\Gamma}$ 、混成相互作用 $V_{k\Gamma}$ は Eskes らの cluster model に基づいて定める。¹⁾

その為に cluster model では charge transfer energy Δ の大きさ、混成相互作用の大きさをどの様に定めたかをまず述べる。CuO では Cu 周りの O の配位状態は Fig.9.1 の様になっていて、この CuO_4 cluster が基本単位である。 La_2CuO_4 の場合は更に Cu の上下に O が配位していて (apex O) CuO_6 cluster が基本単位となる。まず CuO の CuO_4 cluster の場合を考え、各 atom 位置に Fig.9.1 に示したように Cu 3d, O 2p atomic orbit をおく。この O 2p atomic orbit の線形結合をとり D_{4h} 群の各既約表現 Γ ($\Gamma = b_{1g}, a_{1g}, b_{2g}, e_g$) の基底と同じ変換性を持つ symmetrized orbit を作り、これを Table 9.1 に示した。ここで Cu 3d atomic orbit から O 2p atomic orbit への charge transfer energy を Δ_{pd} , nearest O 2p orbit transfer energy を $\frac{1}{2}T_{pp}$ 、また Cu 3d b_{1g} orbit と O 2p b_{1g} symmetrized orbit との混成相互作用の大きさを $T_{pd}(b_{1g})$ とすると、各対称性に応じた charge transfer energy Δ_Γ と混成相互作用の大きさ V_Γ は Table 9.1 に示したようになる。本章では Eskes らにならって $\Delta_{pd} = 2.75\text{eV}$, $T_{pp} = 1.0\text{eV}$ の値をとる。また、混成相互作用の大きさ $T_{pd}(b_{1g})$ は、2p-XPS, 3d-XPS の解析から決められる fitting parameter とする。CuO に対する §3 の計算では $T_{pd}(b_{1g}) = 2.25\text{eV}$ にとった。エネルギー分散 $\epsilon_{k\Gamma}$ の幅と混成相互作用のエネルギー依存性については McMahan によるバンド計算の結果²⁾(see Fig.9.2(c)) を参考に決めてみる。Fig.9.2(a) には、 d^9 電子配置をエネルギーの基準として、CuO の混成相互作用のエネルギー依存性を各対称性毎に分けて示してある。この時、これらのバンドの重

心と積分強度が、上に述べた cluster model で決められた電荷移動エネルギー Δ_Γ 、混成相互作用の大きさ $|V_\Gamma|^2$ に一致するように決めた。各対称性毎の電荷移動エネルギーは、

$$E(d^{10}\underline{k}(\Gamma)) - E(d^9(\Gamma)) = E_d(\Gamma) - \epsilon_{k\Gamma} \quad (9.10)$$

であり、この計算では $E_d(\Gamma)$ の Γ 依存性は無視し、 $E_d(\Gamma) = -1.63\text{eV}$ にとった。

La_2CuO_4 に対する CuO_6 cluster では、apex O の $2p$ atomic orbit から更に a_{1g} 及び e_g symmetry の symmetrized orbit が構成される。この新たに加わる symmetrized orbit を Table 9.2 に示した。また a_{1g}, e_g symmetry に応じた charge transfer energy と混成相互作用の大きさも Table 9.2 に示してある。ここで Δ_{pd}^{apex} は apex O $2p$ atomic orbit から Cu $3d$ atomic orbit への charge transfer energy である。§3 の La_2CuO_4 に対する計算では $\Delta_{pd}^{apex} = \Delta_{pd}$ とした。§4 では Δ_{pd}^{apex} をパラメーターとして、 Δ_{pd}^{apex} の変化に対する電子状態の変化と $2p$ -XES の形状変化との関係について議論する。Cu と x-y 平面内の O との距離 d_{plane} と apex O との距離 d_{apex} は結晶構造の解析から定められていて、 $d_{plane} = 1.89\text{\AA}$, $d_{apex} = 2.41\text{\AA}$ である。特に d_{plane} は CuO の時 ($d_{plane} = 1.95\text{\AA}$) と比べて小さいので、これに応じて混成相互作用の大きさは増加すると考えられる。そこで La_2CuO_4 の $T_{pd}(b_{1g})$ を CuO の $T_{pd}(b_{1g})$ から Cu-O の距離の 3.5 乗に比例するようスケールして $T_{pd}(b_{1g}) = 2.51\text{eV}$ にとる。この時 Δ_{pd} は $2p$ -XPS, $3d$ -XPS をよく再現するようにその値を定める。§3 の解析では、 La_2CuO_4 に対して $\Delta_{pd} = 2.3\text{eV}$ とした。Fig.9.2(b) には La_2CuO_4 の場合の混成相互作用のエネルギー依存性を CuO の時と同様に示した。 La_2CuO_4 では $E_d(\Gamma) = -2.04\text{eV}$ にとった。apex O の配位に依って、CuO では一枚だったバンドが a_{1g}, e_g symmetry では分裂する。特に a_{1g} 状態では、混成の大きさ $|V_{a_{1g}}|^2$ が増大すると共に、 $3d^9$ 状態に接近して $\epsilon = 1.65\text{eV}$ の位置に混成の大きな $3d^{10}v(a_{1g})$ 状態 ($d^{10}v^{low}(a_{1g})$) が現れる事が重要である。

スペクトルの計算は

$$S(\omega) = \sum_{j\mu} \left| \frac{\langle j|M|i \rangle \langle i|c_\mu|g \rangle}{E_j - E_i - \omega - i\Gamma(2p)} \right|^2 \quad (9.12)$$

$$M = \sum_{\mu\nu} M(\mu, \nu) c_{\mu}^{\dagger} d_{\nu} \quad (9.13)$$

によって求める。ここで $M(\mu, \nu)$ は Cu 3d と 2p 準位間の dipole transition matrix element である。

前章と同様にスペクトルの計算にあたり、始状態、中間状態及び終状態を以下に示す基底系で表現して、(9.1) を対角化することによって各固有状態を求める。始状態では、

$$\begin{aligned} |d^9(\Gamma\sigma) \rangle &= d_{\Gamma\sigma} |d^{10} \rangle \\ |d^{10}\underline{k}(\Gamma\sigma) \rangle &= a_{k\Gamma\sigma} |d^{10} \rangle \end{aligned} \quad (9.14)$$

を用いる。中間状態はこの状態に更に c_{μ} (μ は Cu 2p 電子のスピンの軌道 index) をかけたもので表現される。終状態は 2 hole state であり

$$\begin{aligned} |d^8(\Gamma_1\sigma_1, \Gamma_2\sigma_2) \rangle &= d_{\Gamma_1\sigma_1} d_{\Gamma_2\sigma_2} |d^{10} \rangle \\ |d^9(\Gamma_1\sigma_1)\underline{k}(\Gamma_2\sigma_2) \rangle &= d_{\Gamma_1\sigma_1} a_{k\Gamma_2\sigma_2} |d^{10} \rangle \\ |d^{10}\underline{k}_1(\Gamma_1\sigma_1)\underline{k}_2(\Gamma_2\sigma_2) \rangle &= a_{k_1\Gamma_1\sigma_1} a_{k_2\Gamma_2\sigma_2} |d^{10} \rangle \end{aligned} \quad (9.15)$$

で表す事が出来る。本章では計算の簡単の為に終状態における Cu 3d スピンの軌道相互作用を無視する。こうすると 2 hole final state は D_{4h} 群の既約表現に従って各部分空間に分けて考える事が出来る。この部分空間と、hole symmetry の関係を Table 9.3 に示した。2p-XES はこれらの各部分空間に対応したスペクトル成分から構成される。

§3. 数値計算結果

2p-XPS の終状態が 2p-XES の中間状態、3d-XPS の終状態が 2p-XES の終状態に一致する事を考えると、これらのスペクトルが統一的に矛盾なく解釈される事が、ここで示したモデルの妥当性を示す事になる。この節では、前節で示した CuO 及び La_2CuO_4 の結晶構造を反映したモデルに依ってこれらのスペクトルを計算し実験結果との比較を行う。

Fig.9.3 には CuO と La_2CuO_4 の $2p_{3/2}$ -XPS の計算結果をそれぞれの実験結果³⁾と共に示した。§2 で既に述べたように、CuO に対しては $\Delta_{pd}=2.75\text{eV}$, $T_{pp} = 1.0\text{eV}$ にとり $T_{pd}(b_{1g})=2.25\text{eV}$ とした。 La_2CuO_4 では $\Delta_{pd} = \Delta_{pd}^{apca} = 2.3\text{eV}$, $T_{pp}=1.0\text{eV}$, $T_{pd}(b_{1g})=2.51\text{eV}$ とした。また双方に対して $U_{dc} \equiv F^0(p,d) = 8.0\text{eV}$ として、終状態に於いては混成相互作用の大きさを 0.9 倍にスケールした。図から判るように計算結果は main peak と satellite の相対強度、satellite の多重項構造を良く再現する。

これらのパラメーターを用いて $3d$ -XPS の計算を行った結果を Fig.9.4 に示す。Fig.9.4 には実験結果^{1),3)}も併せて示してある。ここでラカー係数 A が fitting parameter として残っていて、CuO では $A=6.5\text{eV}$, La_2CuO_4 では $A=6.0\text{eV}$ とした。両者のスペクトルの比較において注目すべき点は、 $3d$ -XPS の終状態である two hole final state の基底状態とそれに続く第 1 励起状態の位置である。両者共に基底状態は 1A_1 , 第 1 励起状態は 3B_1 であるが、 La_2CuO_4 ではこの第 1 励起状態 (3B_1 lowest state) が基底状態 (1A_1 lowest state) に接近している。これは 3B_1 状態を構成する a_{1g} symmetry (see Table 9.3) の混成相互作用の強度が、§2 で述べたように apex O の配位に依って増強され、その lowest state が押し下げられた結果である。

Fig.9.5, Fig.9.6 に CuO と La_2CuO_4 の $2p$ -XES を計算した結果をそれぞれ示す。また Table 9.2 に挙げた two hole final state の各部分空間に対応したスペクトル成分も併せて示した。多重項相互作用の影響を強く受けるのは $2p$ -XES の遷移経路の内 $2p3d^9 \rightarrow 3d^8$ 遷移による発光ピークである。多重項相互作用に依ってこれら 2 つの状態は分裂するのでこの発光ピークは広がったものとなる。Fig.9.5,9.6 には中間状態で $2p$ -XPS の satellite ($2p3d^9$ character) を経由する遷移経路からの寄与を点線で示した。main peak の高エネルギー側の領域を注意深く調べてみると、CuO ではこの領域に何の構造も認められないが、 La_2CuO_4 では main peak の約 1.2eV 高エネルギー側に弱い shoulder が現れるのが判る。total spectrum から $2p3d^9 \rightarrow 3d^8$ 遷移からの寄与 (点線のスペクトル) を差し引いたスペクトルにおいても尚、ちょうどこの位置に shoulder が現れる事、また La_2CuO_4 では全強

度に対してこの遷移の寄与が小さい事から、shoulderの起源は $2p3d^{10}\underline{v} \rightarrow 3d^9\underline{v}$ と考えられる。更にスペクトル成分を見ると、このshoulderに最大の寄与をしているのは 3B_1 スペクトル成分の高エネルギーピークである事が判る。 La_2CuO_4 の 3B_1 スペクトル成分はCuOのそれと極めて異なっていて、後者ではmain peak位置と 3B_1 スペクトル成分のpeak位置は一致していて形状もsimpleである。先に述べたように La_2CuO_4 ではapex Oの配位に依って a_{1g} symmetryの混成効果が増大するので、 3B_1 lowest stateが押し下げられる。従って、 La_2CuO_4 の 3B_1 スペクトル成分は高エネルギー側にピークを持ち、これがshoulderの起源となっている。

ここで定められたパラメーター U_{dd}, U_{dc} に関しては約1eV程度の任意性がある。 U_{dc} がもう少し大きいか、 U_{dd} がもう少し小さいと $2p3d^9 \rightarrow 3d^8$ 遷移によるブロードなスペクトル成分は高エネルギー側にシフトする。この高エネルギー側へのシフトは2p-XESの高エネルギー側を全体としてかさ上げするように働く。計算結果を実験結果と比較するとshoulderの出方が弱い、このshoulderがenhanceする効果の一つとして今述べた U_{dd}, U_{dc} の任意性が残されている可能性がある。また、高エネルギー側にback groundがつく可能性として第8章で指摘したCoster-Kronig Augerの効果が考えられるが、この事については§5で議論する。

§4. apical oxygen の効果

今までの議論と、2p-XESに現れるshoulderが多くの酸化物高温超伝導体において特徴的に観測される事実とから、これらの物質ではapex O配位による a_{1g} symmetryの混成相互作用の増大が大きな役割を担っている可能性が推察される。すなわち、これらの超伝導体はhole dopingによってCu atom当り2コのholeを持つsiteが現れるが、このtwo hole stateの 1A_1 基底状態に 3B_1 symmetryの第1励起状態が接近する事が超伝導発現に関与している可能性があるように思われる。そこでこの節では特にapex Oに関するパラメーター d_{apex} と Δ_{pd}^{apex} の変化に対する電子状態の変化と2p-XESの形状変化との関係について考察する。

apex O を Cu に接近させると ($d_{apex} \rightarrow$ 小)、plane O 及び Cu との混成効果が増大する。その結果、Fig.9.2 に示した a_{1g} symmetry の $3d^{10}\underline{v}^{low}(a_{1g})$ 状態は更に $3d^9$ 状態に接近すると共に混成相互作用強度が急激に増大する。Fig.9.7 には、Fig.9.2(b) に示した $3d^{10}\underline{v}^{low}(a_{1g})$ 状態の重心位置 $E(a_{1g}^{low})$ と $3d^9$ 状態との混成強度 $|V_{a_{1g}}^{low}|^2$ を d_{apex}/d_{plane} の関数として示した。one hole state では a_{1g} symmetry state が安定化し、 $d_{apex}/d_{plane} = 1$ の O_h symmetry の時には a_{1g} state は b_{1g} state と一致し基底状態となる。また two hole state においても 3B_1 lowest state が 1A_1 lowest state に接近し、 $d_{apex}/d_{plane} < 1.01$ では逆に 3B_1 lowest state が基底状態となる。この two hole state における 3B_1 lowest state と 1A_1 lowest state のエネルギー差 $E({}^3B_1) - E({}^1A_1)$ を d_{apex}/d_{plane} の関数として Fig.9.8 に示した。Fig.9.9 には、 La_2CuO_4 で $d_{apex}/d_{plane} = 1.05$ とした時の 2p-XES の計算結果を Fig.9.6 の結果と比較して示した。 $d_{apex}/d_{plane} = 1.05$ の時には、 a_{1g} symmetry の混成相互作用が急激に増大していて、その結果 3B_1 lowest state のエネルギーが下がる為に、 3B_1 スペクトル成分に見られるように高エネルギー側へピークがシフトする。従って、total spectrum では shoulder の位置が高エネルギー側にシフトする。

apex O 2p 軌道から電子を Cu 3d 準位へ電荷移動するのに要するエネルギー Δ_{pd}^{apex} を小さくした時の $3d^{10}\underline{v}^{low}(a_{1g})$ 状態のエネルギー位置 $E(a_{1g}^{low})$ と $3d^9$ 状態との混成強度 $|V_{a_{1g}}^{low}|^2$ を Fig.9.10 に示した。 $3d^{10}\underline{v}^{low}(a_{1g})$ 状態のエネルギー位置は $3d^9$ 状態に近づくが、その一方で混成強度は小さくなる。 Δ_{pd}^{apex} が減少するにつれて $3d^{10}\underline{v}^{low}(a_{1g})$ 状態と $3d^9$ 状態との混成強度が弱くなる理由は、 Δ_{pd}^{apex} が小さくなるにつれて $3d^{10}\underline{v}^{low}(a_{1g})$ 状態の character が apex O 的になり、混成強度は apex O と 3d level との混成強度 $|\langle d^{10}\underline{v}^{apex}(\Gamma) | H | d^9(\Gamma) \rangle|^2$ (see Table9.2) に近づくからである。 Δ_{pd}^{apex} が大きく、 Δ_{pd} の値に近いときには、 $3d^{10}\underline{v}^{low}(a_{1g})$ 状態は apex O と plane O の双方から構成され、混成強度も双方が協力的に寄与し、先の値よりも大きくなる。Fig.9.11 には two hole state における $E({}^3B_1) - E({}^1A_1)$ を $\Delta_{pd} - \Delta_{pd}^{apex}$ の関数として示した。 Δ_{pd}^{apex} が小さくなるにつれて 3B_1 lowest state が 1A_1 lowest state に接近し、臨界値 $\Delta_{pd} - \Delta_{pd}^{apex} = 2.2\text{eV}$ を境にし

て 3B_1 stateが安定化する。これは $3d^9(b_{1g})\underline{v}(a_{1g})$ 状態のエネルギーが低下するからである。また Fig.9.10 より、 Δ_{pd}^{apex} の減少と共に a_{1g} の混成強度が減少する為に、 3B_1 lowest stateには中間状態 $3d^{10}\underline{v}(b_{1g})$ から直接 radiative decay によってつながる $3d^9(a_{1g})\underline{v}(b_{1g})$ 成分があまり混ざらない。Fig.9.12 に $\Delta_{pd}^{apex}=0.5\text{eV}$ の時の結果を Fig.9.6 と比べて示した。従って 2p-XES において 3B_1 lowest stateを終状態とする遷移強度は弱く、この為に Δ_{pd}^{apex} を低下させて 3B_1 stateが安定化しても高エネルギー側にシフトした shoulder は、 d_{apex}/d_{plane} を小さくした時 (Fig.9.9) ほど顕著には現れない。実際 3B_1 スペクトル成分を見ると、高エネルギー側にシフトした位置 ($\omega = -6.1\text{eV}$) に小さなピークが現れるが、intensity weight はむしろ main peak 側 ($\omega = -8.1\text{eV}$) に戻っている。

従って酸化物高温超伝導体の Cu 2p-XES で高エネルギー側に shoulder が特徴的に現れるという事実から、これらの物質の電子状態に関して次の事が予想される。すなわち、酸化物高温超伝導体では apex O の配位の効果が重要であって、この配位により a_{1g} symmetry の混成効果が増大する。その結果 two hole state において 3B_1 lowest state が基底状態である 1A_1 lowest state に接近する。この apex O の配位による 3B_1 state が超伝導発現に関して重要な役割を果たしている事が予想される。

§5. L_2 - $L_3M_{4,5}$ Coster-Kronig Auger 崩壊過程からの寄与

ここまでで、 La_2CuO_4 と CuO の 2p-XES を比較し、酸化物高温超伝導体における apical oxygen の配位に依って a_{1g} symmetry の混成効果の増大が両者のスペクトル形状の差を説明する事を示してきた。しかしながら、この章で行ってきたモデルの精密化に依っても尚、パラメーターに関する任意性が含まれているし、更に $L_2L_3M_{4,5}$ Coster-Kronig Auger decay によって誘起された発光過程 (C-K Auger induced emission) の寄与が評価されていない。

そこで、まず C-K Auger induced emission の寄与について議論する。Cu 2p 電子を励起した際の $2p_{1/2}$ 内殻正孔崩壊の一過程として $L_2L_3M_{4,5}$ Coster-Kronig Auger decay が存在し、Cu 金属についてこの process が $L_{2,3}M_{4,5}M_{4,5}$ Auger spectrum の $L_3M_{4,5}M_{4,5}$

peak の satellite として現れる事については既に多くの研究報告がある^{4)~10)}。Haak らが XPS と AES の coincidence spectroscopy を用いて^{11)~13)}この寄与を明確に分離したことは既に第 7 章で述べた。 $L_2L_3M_{4,5}$ Coster-Kronig Auger decay process 自体がこのような関心を集めたのは、この process が Cu の場合には固体特有の効果であって gas phase では生じないからである。この Auger process が生じるためには L_2 と L_3 間のエネルギー差に比べて L_2 hole 存在下での $3d$ ionization energy が小さい事が条件であるが、 $2p$ hole と $3d$ hole 間に働く Coulomb 相互作用の為に atom ではこれがエネルギー的に許されない。⁶⁾一方、solid state では、この Coulomb 相互作用は固体中の screening 効果に依って減じられこの process が可能となる。従って C-K Auger process 自体が固体における screening effect を反映している。Cu $2p$ -XES への $L_2L_3M_{4,5}$ C-K Auger decay の効果は、C.F.Hague らによって Cu atom と Cu metal の場合について調べられ¹⁴⁾、Cu atom では $L_2L_3M_{4,5}$ C-K Auger decay が生じないという同じ結論を得た。更に、Cu 金属では C-K Auger transition の為に Cu $2p_{3/2}$ peak の高エネルギー側に satellite が生じる事を示した。Wassdahl らは酸化物高温超伝導体の Cu $2p$ -XES に $L_2L_3M_{4,5}$ C-K Auger decay process がどの様に影響するかを、入射光エネルギー可変の SOR 光源を用いて調べた。¹⁵⁾ 低エネルギーの入射光 ($\Omega = 935\text{eV}$) では $2p_{1/2}$ 内殻電子を励起出来ないで、これと高エネルギー励起 ($\Omega = 970\text{eV}$) の場合のスペクトルとの差分をとれば、 $L_2L_3M_{4,5}$ C-K Auger decay からの寄与を評価する事が出来ると考えた。この結果を Fig.9.13a) に示す。ところがここで注意しなければならないのは、 $\Omega = 935\text{eV}$ の時は Cu $2p_{1/2}$ 内殻電子を励起出来ないのはもちろん、 $2p$ -XPS から判るようにこの入射エネルギーでは $2p_{3/2}3d^{10}\underline{v}$ 状態は実現されるものの $2p_{3/2}3d^9$ 状態は励起出来ない事である。従って、低エネルギー励起のスペクトルでは $L_2L_3M_{4,5}$ C-K Auger decay の効果のみならず、 $2p_{3/2}3d^9 \rightarrow 3d^8$ 遷移からの寄与も除去されていると考えるべきである。このスペクトルを Fig.9.13b) に示した。この peak の高エネルギー側に弱い shoulder が観測された。この事は酸化物高温超伝導体の Cu $2p$ -XES の shoulder が、§4 で述べたように 3B_1

終状態に由来する事を強く支持しているように思われる。しかしながら、この Wassdahl らの実験は $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ の試料に対して得られたものであって、この試料の場合は等価でない Cu の site が二種類存在するし、oxygen 濃度により Cu 周りの配位状態が変化する等複雑な事情が絡む。実際、oxygen の濃度変化に依ってこの shoulder の出方が変わるという報告もある。¹⁶⁾ 従って、この章で得た計算結果と比較する為にも、結晶構造がより単純な La_2CuO_4 に対して選択励起による Cu 2p-XES が測定される事が望ましい。

$\text{L}_2\text{L}_3\text{M}_{4,5}$ C-K Auger decay の寄与が L_3 peak のどこに現れるかについて考えてみる。Fig. 9.14 には $\text{L}_2\text{L}_3\text{M}_{4,5}$ C-K Auger decay に引き続いて起こる L_3 emission の過程を模式的に示した。 $\text{L}_2\text{L}_3\text{M}_{4,5}$ C-K Auger decay が生じると、Cu 3d hole が 1 コ余分に出来るので、 $\underline{2p}_{1/2}3d^{10}\underline{v}$, $\underline{2p}_{1/2}3d^9$ 状態に対応してそれぞれ $\underline{2p}_{3/2}3d^9\underline{v}$, $\underline{2p}_{3/2}3d^8$ 状態が現れる。結局 $\text{L}_2\text{L}_3\text{M}_{4,5}$ C-K Auger decay に引続き起こる L_3 emission は、 $\underline{2p}_{3/2}3d^8 \rightarrow 3d^7$ 遷移、 $\underline{2p}_{3/2}3d^9\underline{v} \rightarrow 3d^8\underline{v}$ 遷移とから生じる。このうち前者の遷移では、多重項相互作用によって $\underline{2p}_{3/2}3d^8$ 状態、 $3d^7$ 状態のどちらも数 eV 程度にも広がるし、 $\text{L}_2\text{L}_3\text{M}_{4,5}$ Auger decay の始状態となる $\underline{2p}_{1/2}3d^9$ 状態の population は $\underline{2p}3d^{10}\underline{v}$ 状態の population よりも小さいので、 $\underline{2p}_{3/2}3d^8 \rightarrow 3d^7$ 遷移の L_3 emission spectrum への寄与は小さいであろう。従って $\underline{2p}_{3/2}3d^9\underline{v} \rightarrow 3d^8\underline{v}$ 遷移の寄与が主であって、このスペクトル形状は $\text{L}_2\text{L}_3\text{M}_{4,5}$ Auger decay の無い場合の $\underline{2p}_{3/2}3d^9 \rightarrow 3d^8$ 遷移によるスペクトル形状から類推できる。これは Fig.9.6 に点線で示した構造を持っている。これは Wassdahl らの結果と定性的に比較し得るものである。(see Fig.9.13(a))

今まで述べてきたように、SOR 光源を利用した選択励起による測定は、2p-XES の高エネルギー側 shoulder の由来を明らかにし、また $\text{L}_2\text{L}_3\text{M}_{4,5}$ C-K Auger decay から寄与を明らかにする為の有力な測定法であるが、次の問題点も抱えている。すなわち、差分スペクトルをとるときの手続きからくる任意性があるし、更に本質的な問題点は励起された電子の post collision 効果である。 $\Omega = 935\text{eV}$ という入射光源を用いた際、Cu 2p 準位から励起された電子は高々数 eV 程度の運動エネルギーしか持ち得ない。このよ

うな光電子は結晶外に容易に出て行かず、再び core hole との相互作用に依って core hole potential を screen してしまう。この効果は明らかに入射光エネルギーに依存するので問題は非常に複雑になってしまう。

これらの困難から免れて、それぞれの遷移過程からの寄与をより直接的に、独立に評価する事が望ましい。この為の最も有力な測定法は第4章で述べた XPS と XES の同時測定を、この系に対しても適用する事である。具体的には、 $2p_{3/2} 3d^{10}v \rightarrow 3d^9v$ 遷移の寄与を調べる為には、Cu 2p-XPS で $2p_{3/2} 3d^{10}v$ に対する main peak に channel を設定し、この時の発光スペクトルを検出すれば良い。また $2p_{3/2} 3d^9v \rightarrow 3d^8$ 遷移の寄与は Cu 2p-XPS の channel を $2p_{3/2} 3d^9$ に対する satellite に設定する。L₂L₃M_{4,5} Auger decay の L₃ emission への寄与は、channel を $2p_{1/2}$ の側に設定する事により得られる。この測定法を用いれば何の任意性も無く、各遷移経路からの寄与を評価する事が出来る。

実験的には、選択励起法、同時測定法と進むにつれて技術的に非常に難しくなってくるが、XES の研究自身端緒についたばかりとあって良く、将来このような測定法が確立されれば XES が電子状態、内殻電子励起状態の緩和過程について豊富な情報をもたらす事は疑いない。

この章では不純物アンダーソンモデルを原子的及び固体的側面から精密化を行い、Cu 2p-XES の計算を行った。原子的側面においては多重項相互作用とスピン軌道相互作用を考慮し、固体的側面では Eskes らの cluster model を基にパラメーターを決定した。このモデルに依って La₂CuO₄ と CuO の 2p-XES を計算し、La₂CuO₄ において main peak の高エネルギー側に現れる shoulder の起源が 3B_1 lowest state からの寄与である事を示した。また酸化物高温超伝導体では、apex O の配位の役割が重要である事を指摘した。L₃ emission peak の高エネルギー側には L₂L₃M_{4,5} C-K Auger decay からの寄与が含まれている可能性があるが、YBa₂Cu₃O_{7-x} の 2p-XES を選択励起法で調べた結果から判断すると、この寄与を差し引いても尚 shoulder は現れる可能性があり、この事は shoulder

の由来を 3B_1 lowest state からの寄与とした前節までの結果を、強く支持していると考えられる。更に、 $2p$ -XES の各遷移過程からの寄与を、任意性無く分離して検出する為の最も適切な手段として、Cu $2p$ -XPS と Cu $2p$ -XES の同時測定を提案した。

- 1) T. Shira, J. W. Allen, J. J. Yeh, J. S. Kang, W. Chiu, W. S. Yoon, J. Lindax, M. B. Maple, Y. D. Dzhichkovich, M. S. Turichkovich, J. M. Cox and T. H. Geballe Phys. Rev. B44(1991) 4114.
- 2) L. J. Yip, J. Allen, M. B. Maple and D. Greenway Phys. Rev. A4(1971) 697.
- 3) E. D. Roberts, F. Weighman and C. E. Johnson J. Phys. C8(1975) L201.
- 4) J. A. D. Matthew, J. H. Pollak and T. E. Gilbert Phys. C8(1975) L145.
- 5) E. Antonides and G. A. Sawatzky J. Phys. C8(1975) L247.
- 6) F. Weighman, J. F. McGill and C. E. Johnson J. Phys. C9(1976) L495.
- 7) E. Antonides, E. O. Janer and G. A. Sawatzky Phys. Rev. B15(1977) 1666 (1977) 1666.
- 8) E. J. McGuire Phys. Rev. A17(1978) 1187.
- 9) H. W. Bark and G. A. Sawatzky Phys. Rev. Lett. 31(1973) 1813.
- 10) H. Bark and G. A. Sawatzky Rev. Sci. Instrum. 50(1979) 690.
- 11) G. A. Sawatzky "Topics in Materials Science and Technology" vol. 10, 1980 Academic Press, p. 171.
- 12) G. E. Hagege, J. M. Mariot and H. Ostrowski J. J. A. P. 17(1975) Suppl. 2, 105.
- 13) N. Wassilak Ph. D. thesis (1987) Uppsala Univ. (Sweden)
- 14) J.-M. Mariot to be published

references

- 1) H.Eskes,L.H.Tjeng and G.A.Sawatzky:Phys.Rev.B41(1990)288.
- 2) A.K.McMahan,R.M.Martin and S.Satpathy:Phys.Rev.B38(1988)6650.
- 3) Z.Shen,J.W.Allen,J.J.Yeh,J.-S.Kang,W.Ellis,W.Spicer,I.Lindau,M.B.Maple,
Y.D.Dalichaouch,M.S.Torikachvili,J.Z.Sun and T.H.Geballe:Phys.Rev.B36(1987)
8414.
- 4) L.I.Yin,I.Adler,M.H.Chen and B.Craseman:Phys.Rev.A7(1973)897.
- 5) E.D.Roberts,P.Weightman and C.E.Johnson:J.Phys.C8(1975)L301.
- 6) J.A.D.Matthew,J.D.Nuttall and T.E.Gallon:J.Phys.C9(1976)L883.
- 7) E.Antonides and G.A.Sawatzky:J.Phys.C9(1976)L547.
- 8) P.Weightman,J.F.McGilp and C.E.Johnson:J.Phys.C9(1976)L585.
- 9) E.Antonides,E.C.Janse and G.A.Sawatzky:Phys.Rev.B15(1977)1669.;*ibid*4596.
- 10) E.J.McGuire:Phys.Rev.A17(1978)182.
- 11) H.W.Haak and G.A.Sawatzky:Phys.Rev.Lett.41(1978)1825.
- 12) H.Haak and G.A.Sawatzky:Rev.Sci.Instrum.55(1984)696.
- 13) G.A.Sawatzky:"Treatise on Materials Science and Technology"
vol30(1988)Academic Press p167.
- 14) C.F.Hague,J.-M.Mariot and H.Ostrowiecki:J.J.A.P.17(1978)Suppl.2,105.
- 15) N.Wassdahl:Ph.Dr.thesis (1987)Uppsala Univ.(Sweden)
- 16) J.-M.Mariot:to be published

Table 9.1 Symmetries of atomic orbitals in the O_h point group

| Atomic Orbital | O_h Symmetry | O_h Symmetry |
|----------------|----------------|------------------------------------------------------------------|
| $1s$ | a_{1g} | $1s$ |
| $2s$ | a_{1g} | $\frac{1}{\sqrt{3}}(2s_1 + 2s_2 + 2s_3 + 2s_4)$ |
| $2p_x$ | t_{2g} | $\frac{1}{\sqrt{2}}(2p_x - 2p_x - 2p_x + 2p_x)$ |
| $2p_y$ | t_{2g} | $\frac{1}{\sqrt{2}}(2p_y - 2p_y - 2p_y + 2p_y)$ |
| $2p_z$ | e_g | $\frac{1}{\sqrt{2}}(2p_z - 2p_z)$ |
| $3d_{xy}$ | e_g | $\frac{1}{\sqrt{2}}(2d_{xy} - 2d_{xy})$ |
| $3d_{x^2-y^2}$ | e_g | $\frac{1}{\sqrt{2}}(2d_{x^2-y^2} - 2d_{x^2-y^2})$ |
| $3d_{z^2-r^2}$ | a_{1g} | $\frac{1}{\sqrt{3}}(2d_{z^2-r^2} + 2d_{z^2-r^2} + 2d_{z^2-r^2})$ |
| $3d_{yz}$ | t_{2g} | $\frac{1}{\sqrt{2}}(2d_{yz} - 2d_{yz})$ |
| $3d_{zx}$ | t_{2g} | $\frac{1}{\sqrt{2}}(2d_{zx} - 2d_{zx})$ |
| $3d_{xy}$ | t_{2g} | $\frac{1}{\sqrt{2}}(2d_{xy} - 2d_{xy})$ |

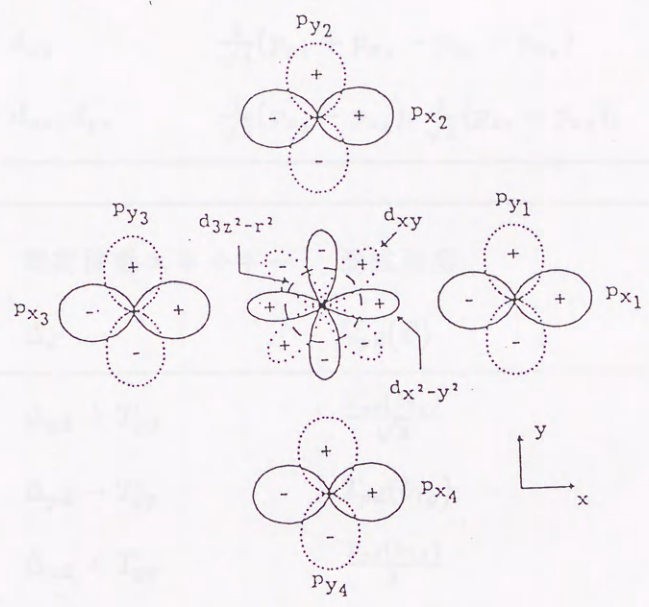


Fig.9.1 CuO_4 cluster における $Cu\ 3d$, $O\ 2p$ atomic orbitals. 紙面に垂直な方向の $O\ 2p_z$ 軌道は省略してある.

Table 9.1 symetrized orbits; charge transfer enrgy; 混成相互作用強度

| 既約表現 | Cu 3d basis | O 2p basis |
|----------|------------------|---------------------------------------------------------------------------------|
| Γ | d_{Γ} | p_{Γ} |
| a_{1g} | $d_{3z^2-r^2}$ | $\frac{1}{\sqrt{4}}(p_{x_1} + p_{y_2} - p_{x_3} - p_{y_4})$ |
| b_{1g} | $d_{x^2-y^2}$ | $\frac{1}{\sqrt{4}}(p_{x_1} - p_{y_2} - p_{x_3} + p_{y_4})$ |
| b_{2g} | d_{xy} | $\frac{1}{\sqrt{4}}(p_{y_1} + p_{x_2} - p_{y_3} - p_{x_4})$ |
| e_g | d_{xz}, d_{yz} | $\frac{1}{\sqrt{2}}(p_{z_1} - p_{z_3}), \frac{1}{\sqrt{2}}(p_{z_2} - p_{z_4}),$ |

| 既約表現 | 電荷移動エネルギー | 混成強度 |
|----------|------------------------|------------------------------------|
| Γ | Δ_{Γ} | $V_{pd}(\Gamma)$ |
| a_{1g} | $\Delta_{pd} + T_{pp}$ | $\frac{T_{pd}(b_{1g})}{\sqrt{3}}$ |
| b_{1g} | $\Delta_{pd} - T_{pp}$ | $T_{pd}(b_{1g})$ |
| b_{2g} | $\Delta_{pd} + T_{pp}$ | $\frac{T_{pd}(b_{1g})}{2}$ |
| e_g | Δ_{pd} | $\frac{T_{pd}(b_{1g})}{2\sqrt{2}}$ |

Table 9.2 apex O による symmetrized state; 電荷移動エネルギー - ; 混成相互作用強度

| 既約表現 O 2p basis | |
|-----------------|--------------------------------------------------------------------------------|
| Γ | p_{Γ}^{apex} |
| a_{1g} | $\frac{1}{\sqrt{2}}(p_{z_5} - p_{z_6})$ |
| e_g | $\frac{1}{\sqrt{2}}(p_{x_6} - p_{x_5}), \frac{1}{\sqrt{2}}(p_{y_6} - p_{y_5})$ |

| 既約表現 | 電荷移動エネルギー - | $\langle d^{10} \underline{p}^{apex}(\Gamma) H d^{10} \underline{p}^{plane}(\Gamma) \rangle$ | $\langle d^{10} \underline{p}^{apex}(\Gamma) H d^9(\Gamma) \rangle$ |
|----------|----------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| a_{1g} | Δ_{pd}^{apex} | $\frac{-\sqrt{2} T_{pp} 4 (\frac{d_{apex}^{plane}}{d_{apex}})^3}{(1 + (\frac{d_{apex}^{plane}}{d_{apex}})^2)^2}$ | $\frac{(\frac{d_{apex}^{plane}}{d_{apex}})^{3.5} \sqrt{2} T_{pd}(b_{1g})}{\sqrt{3}}$ |
| e_g | Δ_{pd}^{apex} | $\frac{T_{pp} 4 (\frac{d_{apex}^{plane}}{d_{apex}})^3}{(1 + (\frac{d_{apex}^{plane}}{d_{apex}})^2)^2}$ | $\frac{(\frac{d_{apex}^{plane}}{d_{apex}})^{3.5} T_{pd}(b_{1g})}{2\sqrt{2}}$ |

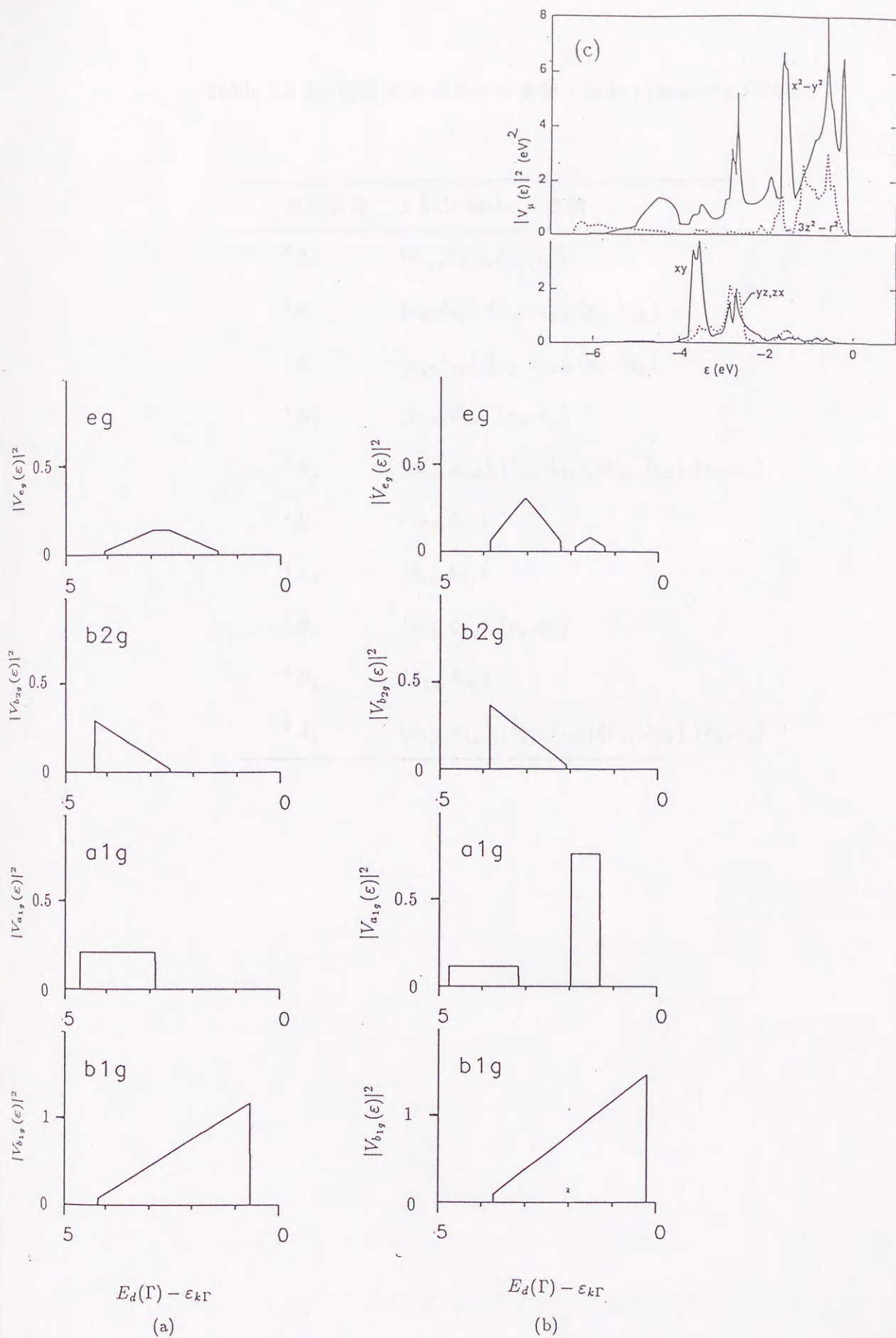


Fig.9.2 混成相互作用のエネルギー依存性:(a)CuO,(b)La₂CuO₄,(c)McMahan によるバンド計算結果²⁾

Table 9.3 2p-XES の終状態部分空間と hole symmetry の関係

| 既約表現 | 1 hole state の直積 |
|-----------|--------------------------------------------------------------------|
| 3A_2 | $(b_{1g}, b_{2g}), (e_g, e_g)$ |
| 3E | $(e_g, b_{1g}), (e_g, a_{1g}), (e_g, b_{2g})$ |
| 1E | $(e_g, b_{1g}), (e_g, a_{1g}), (e_g, b_{2g})$ |
| 1B_1 | $(a_{1g}, b_{1g}), (e_g, e_g)$ |
| 1A_1 | $(a_{1g}, a_{1g}), (b_{1g}, b_{1g}), (b_{2g}, b_{2g}), (e_g, e_g)$ |
| 3B_1 | (a_{1g}, b_{1g}) |
| 1A_2 | (b_{1g}, b_{2g}) |
| 1B_2 | $(a_{1g}, b_{2g}), (e_g, e_g)$ |
| 3B_2 | (a_{1g}, b_{2g}) |
| 3A_1 | $(a_{1g}, a_{1g}), (b_{1g}, b_{1g}), (b_{2g}, b_{2g}), (e_g, e_g)$ |

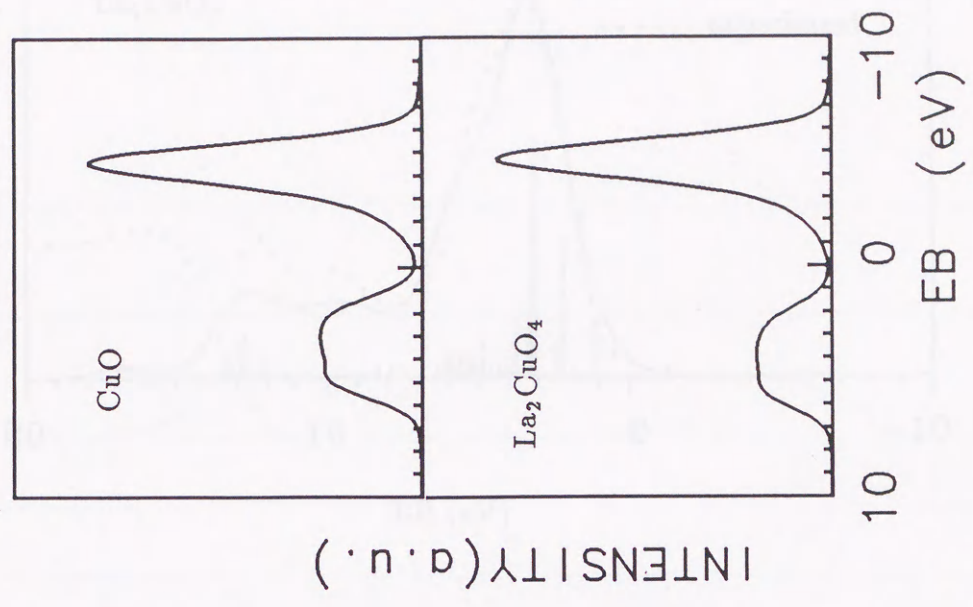


Fig.9.3(b) 2p-XPS 計算結果

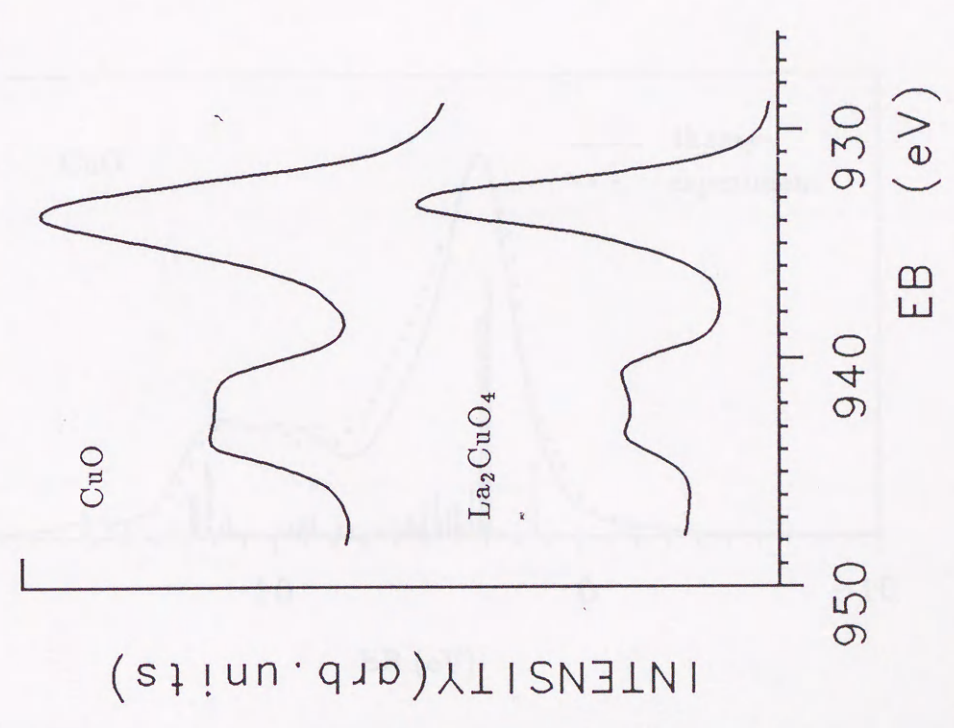


Fig.9.3(a) 2p-XPS 實驗結果

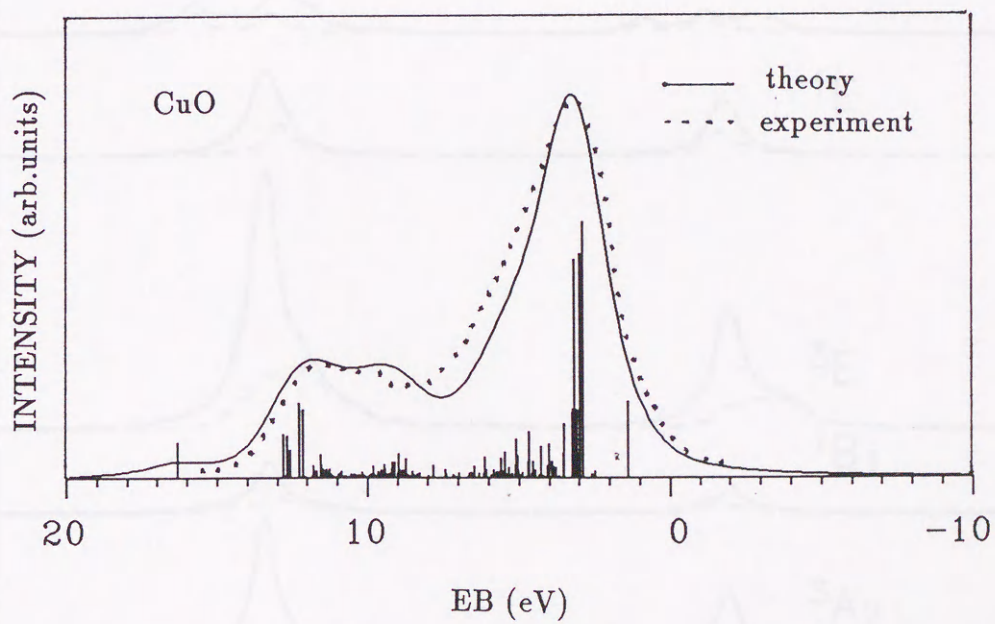
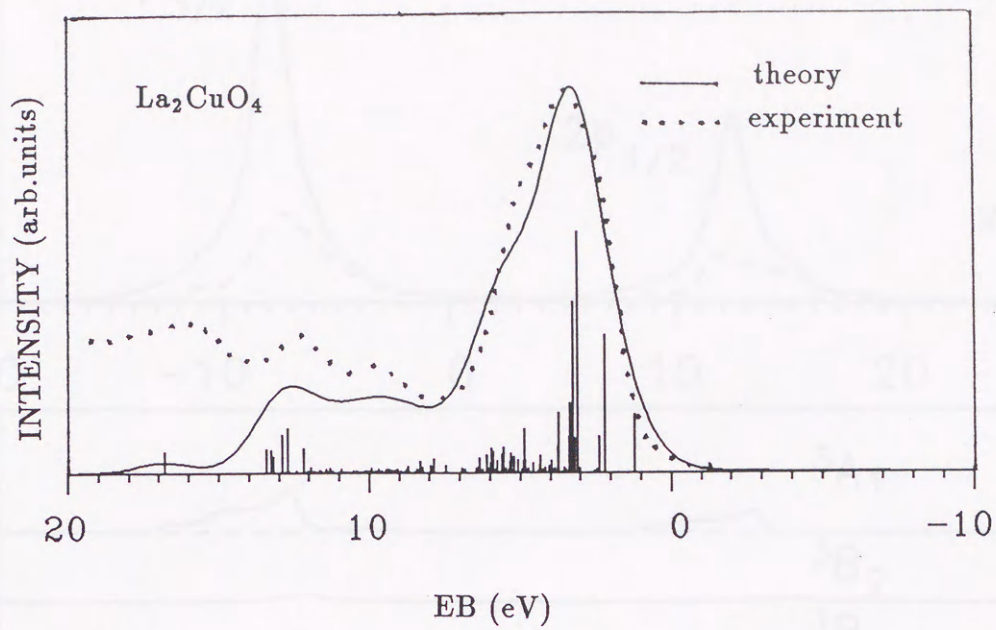


Fig.9.4 $3d$ -XPS

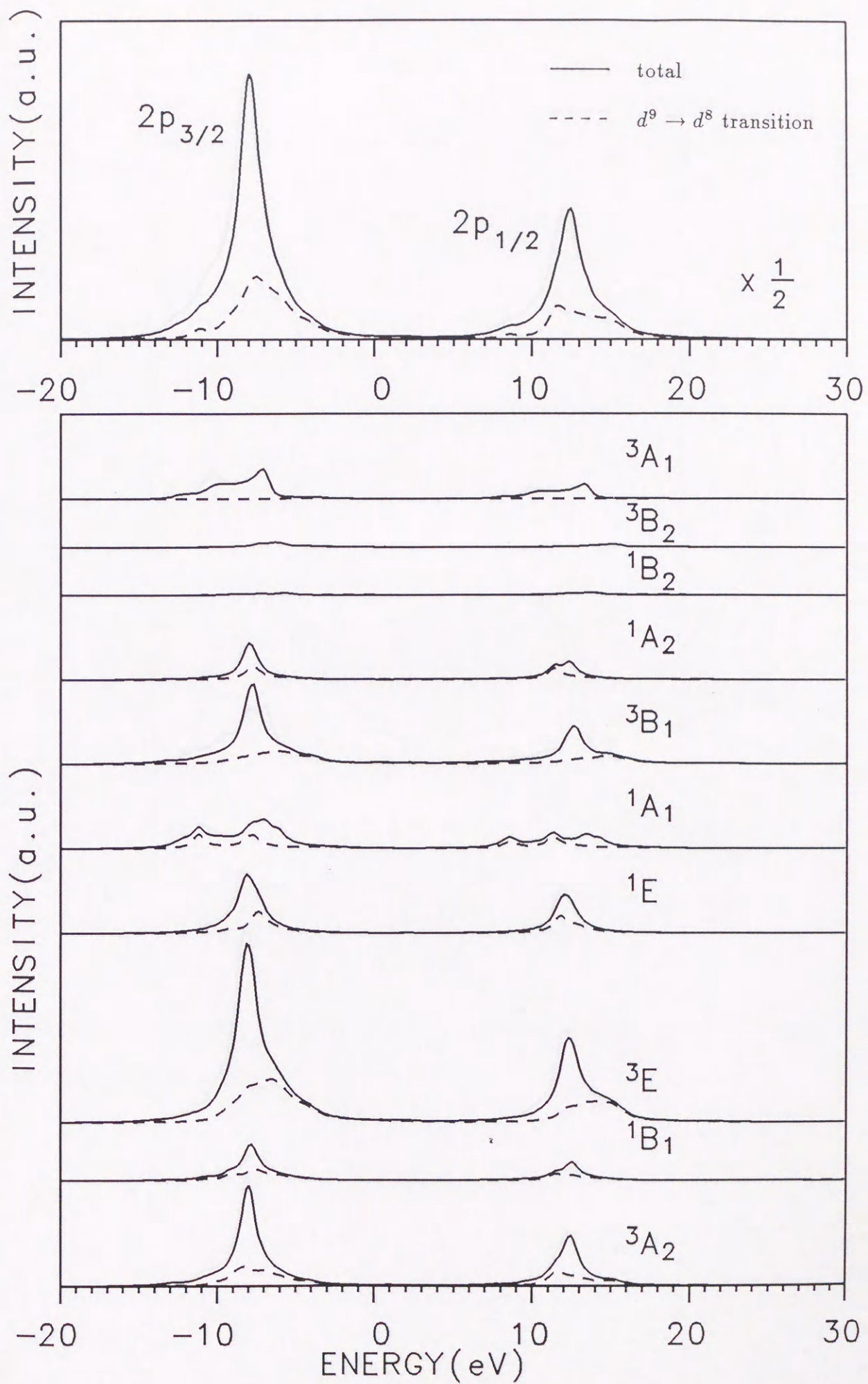


Fig.9.5 CuO の 2p-XES

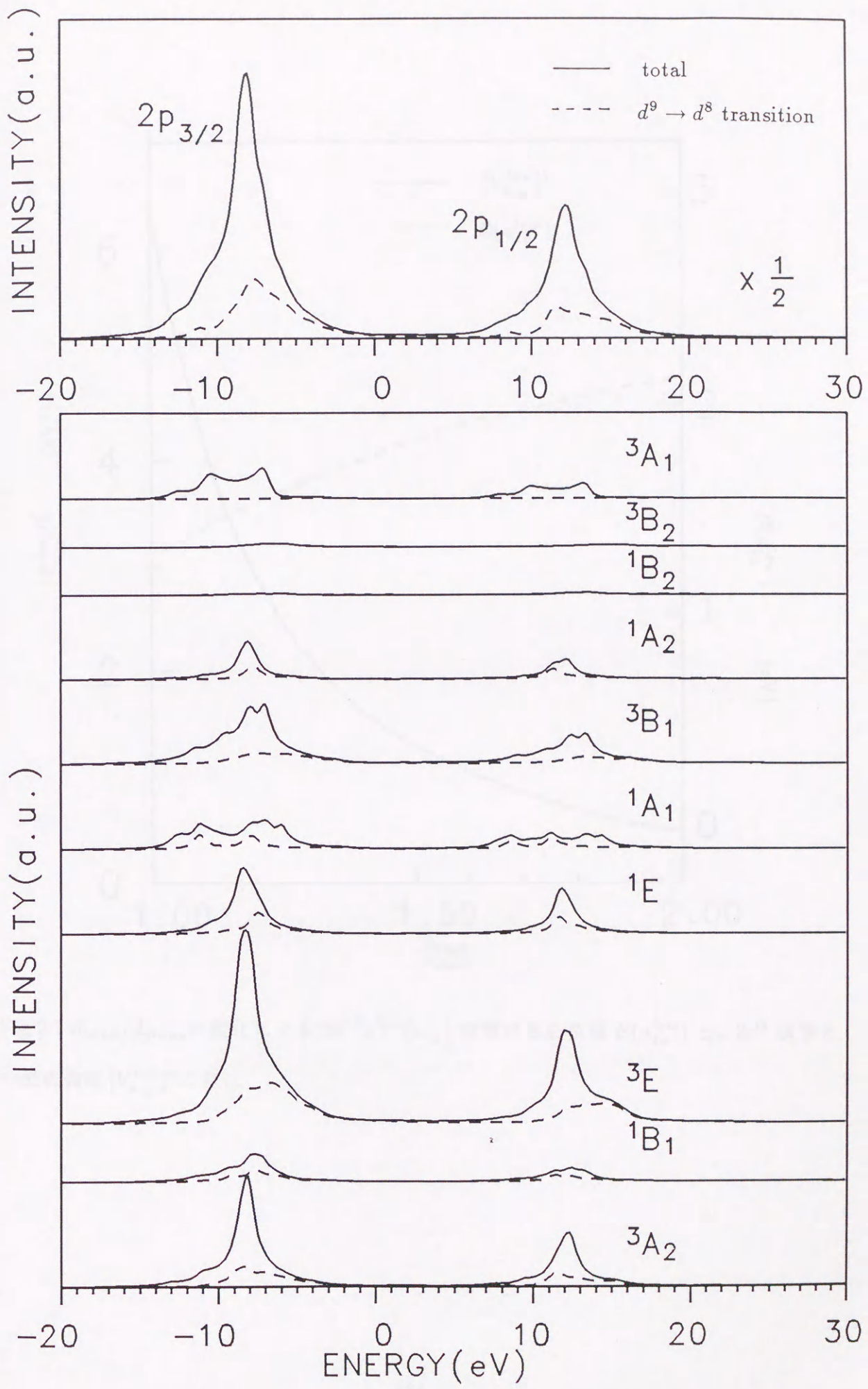


Fig.9.6 La_2CuO_4 の 2p-XES

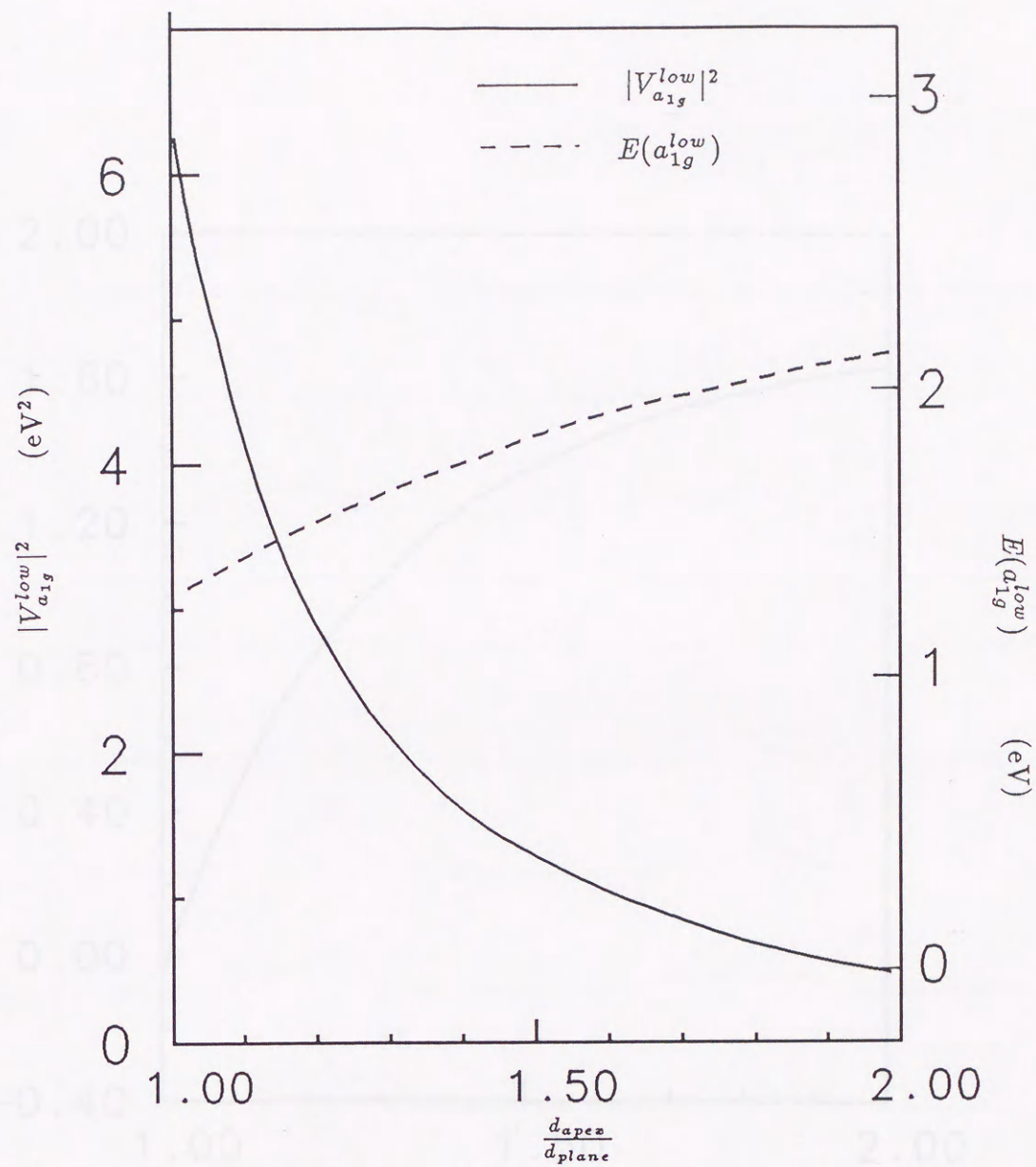


Fig.9.7 d_{apex}/d_{plane} の変化による $3d^{10}\underline{v}^{low}(a_{1g})$ 状態の重心位置 $E(a_{1g}^{low})$ と、 $3d^9$ 状態との混成強度 $|V_{a_{1g}}^{low}|^2$ の変化

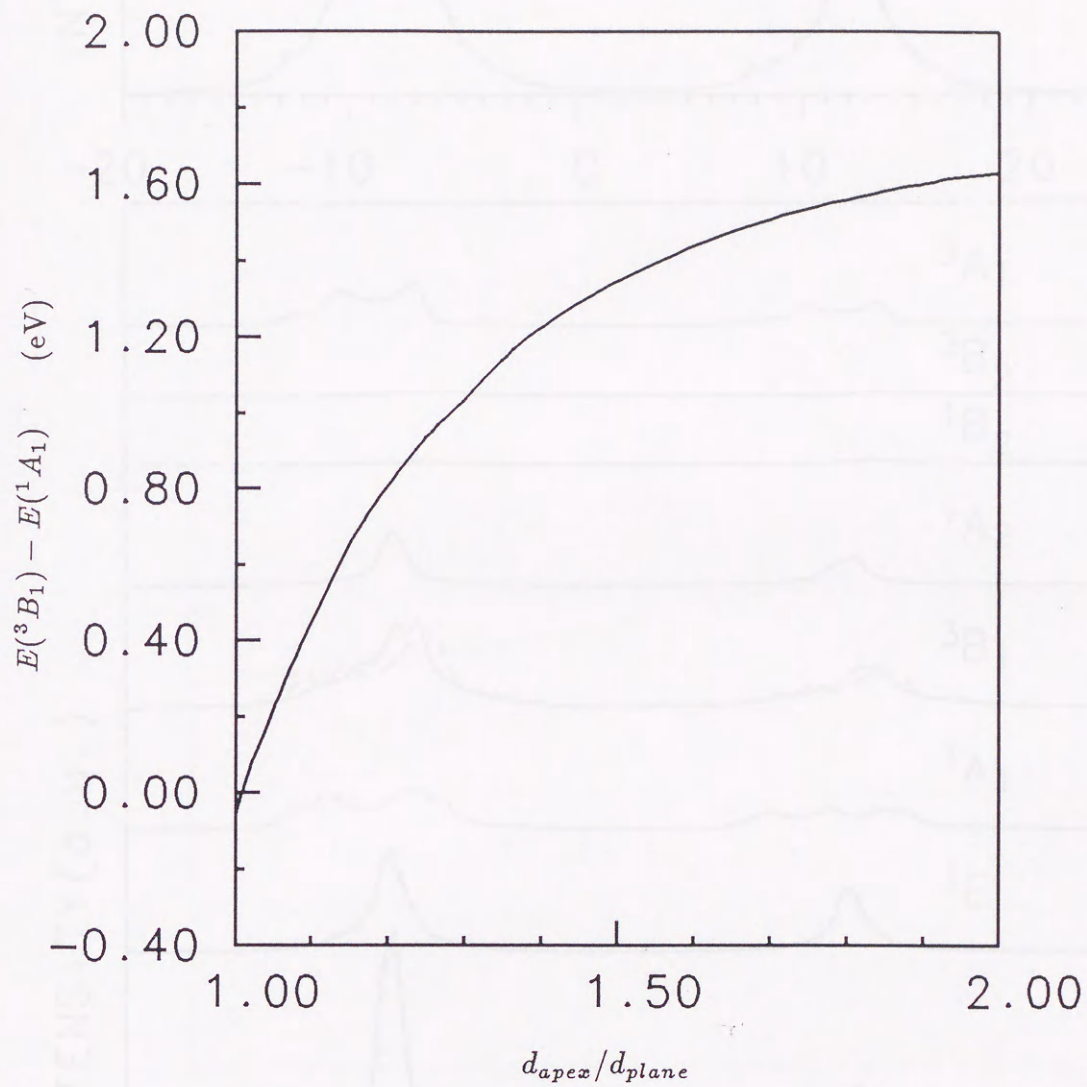


Fig.9.8 d_{apex}/d_{plane} の変化による 3B_1 lowest state と 1A_1 lowest state とのエネルギー差

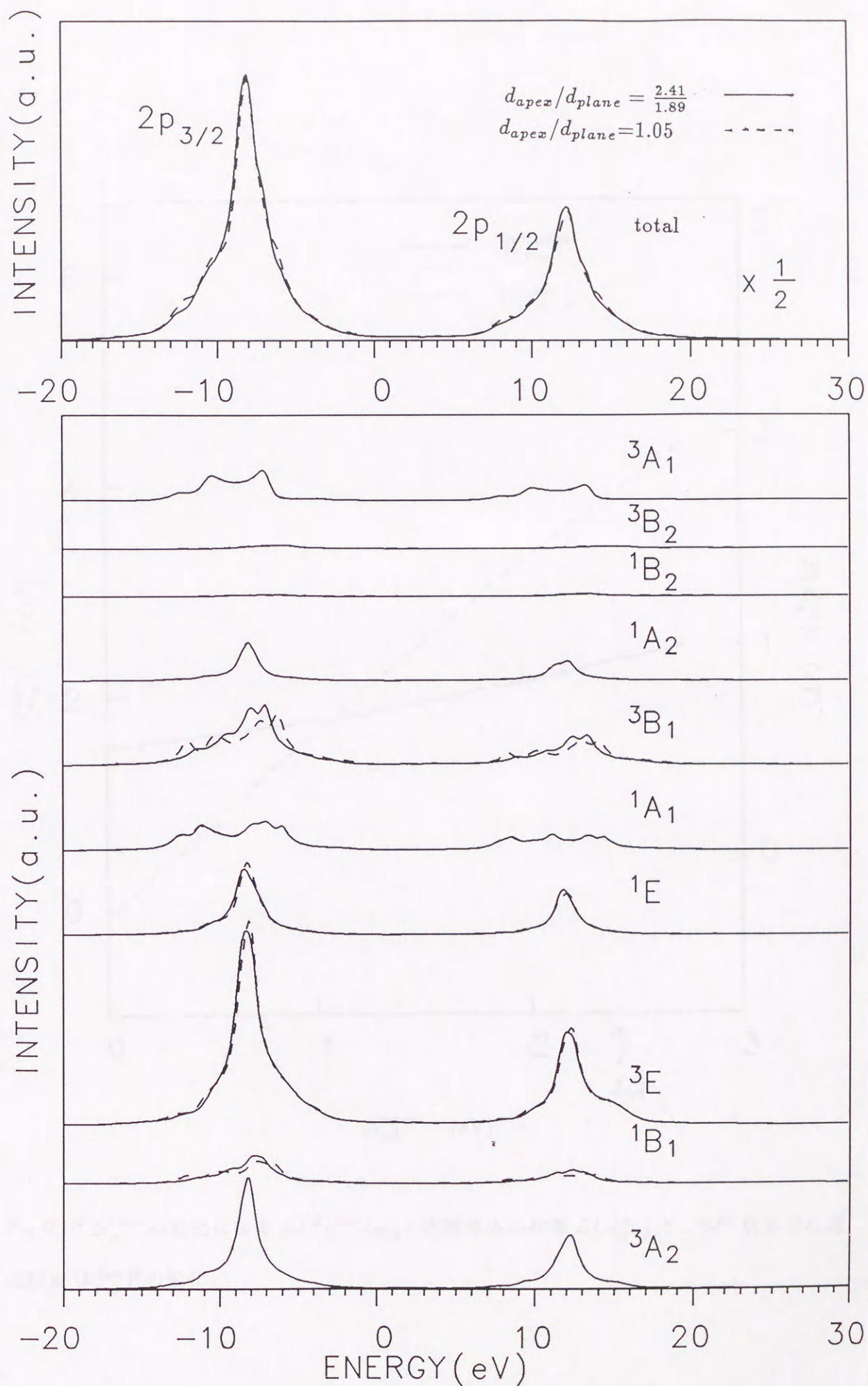


Fig.9.9 異なる d_{apex}/d_{plane} の値による 2p-XES の計算結果

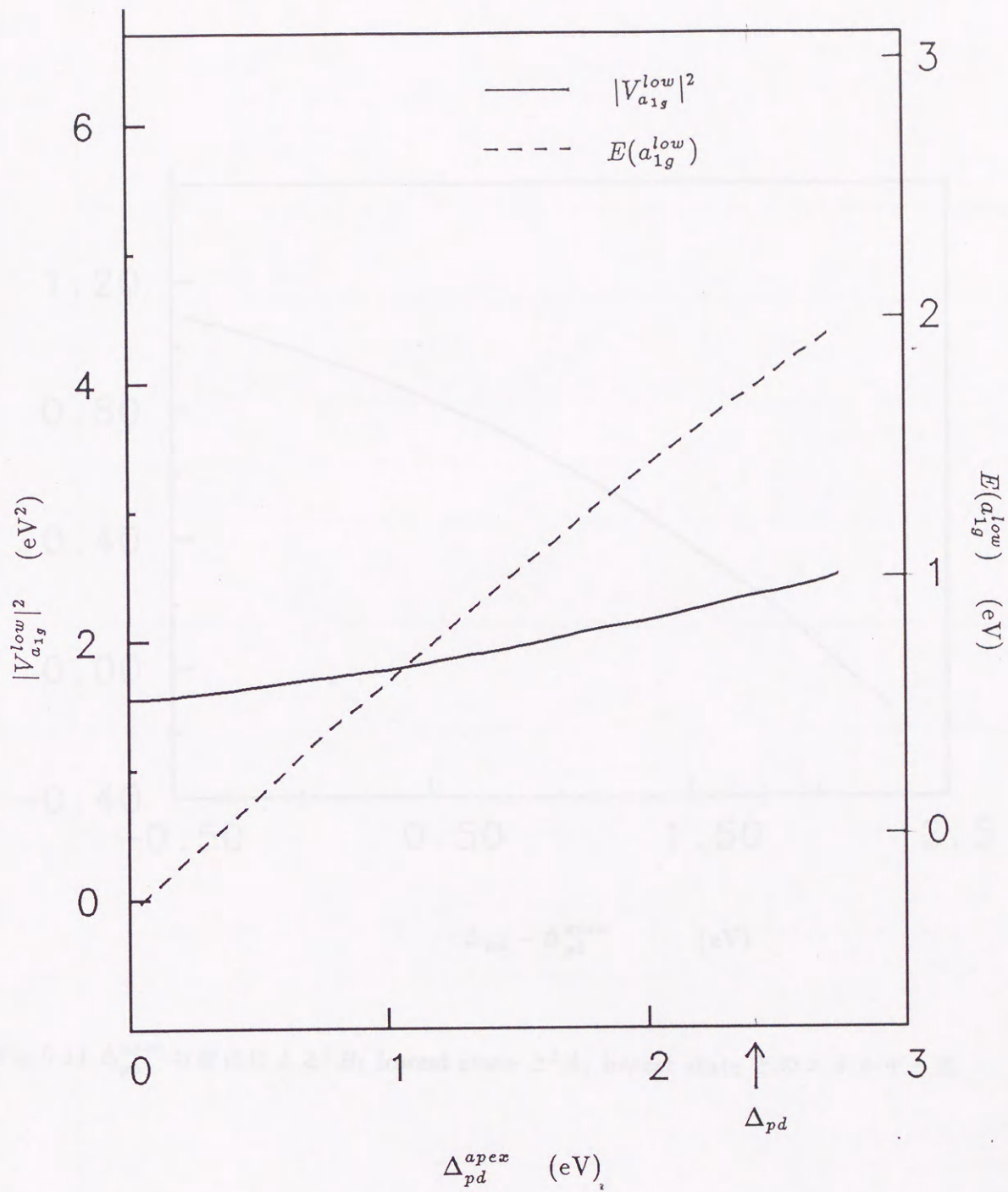


Fig.9.10 Δ_{pd}^{apex} の変化による $3d^{10}\underline{v}^{low}(a_{1g})$ 状態の重心位置 $E(a_{1g}^{low})$ と、 $3d^9$ 状態との混成強度 $|V_{a_{1g}}^{low}|^2$ の変化

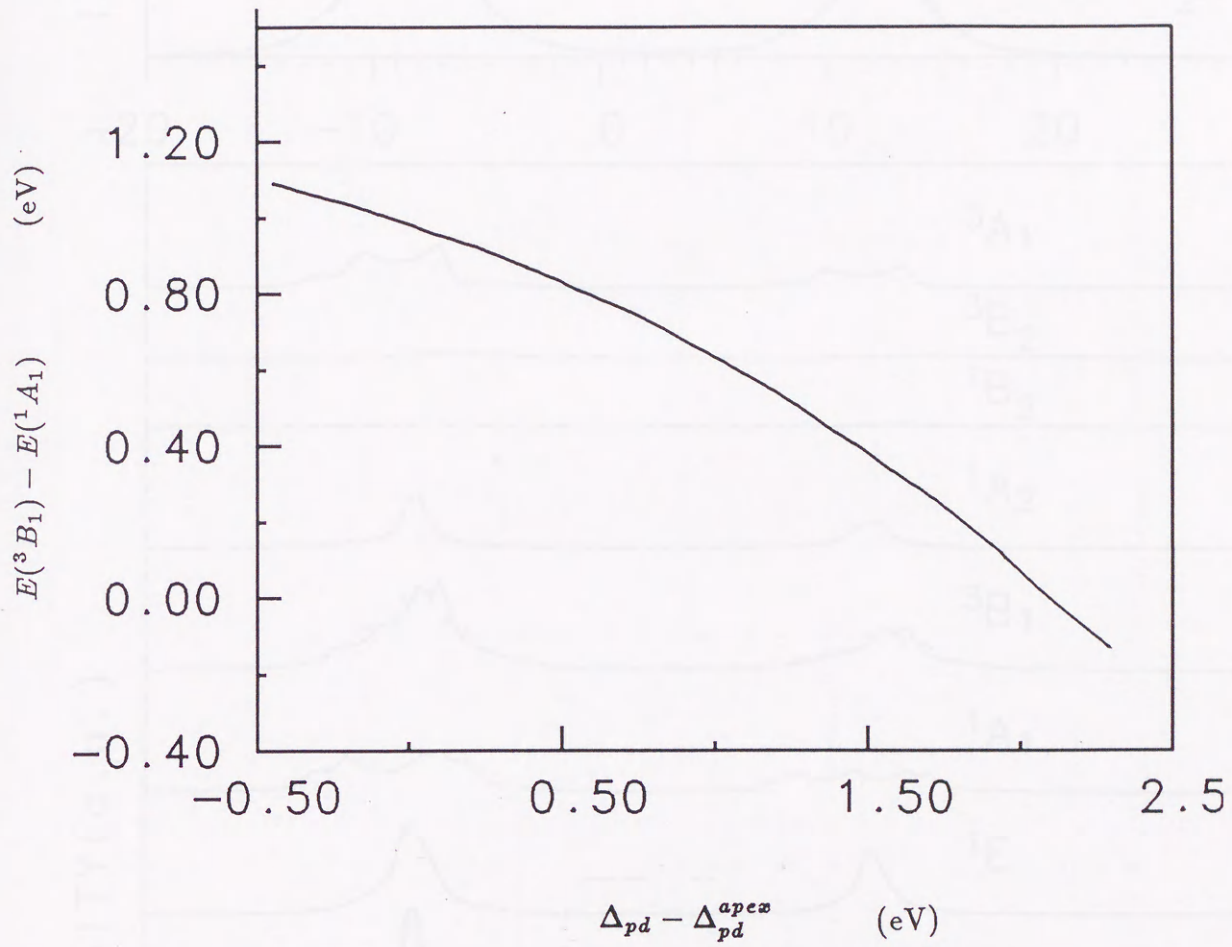


Fig.9.11 Δ_{pd}^{apez} の変化による 3B_1 lowest state と 1A_1 lowest state とのエネルギー差

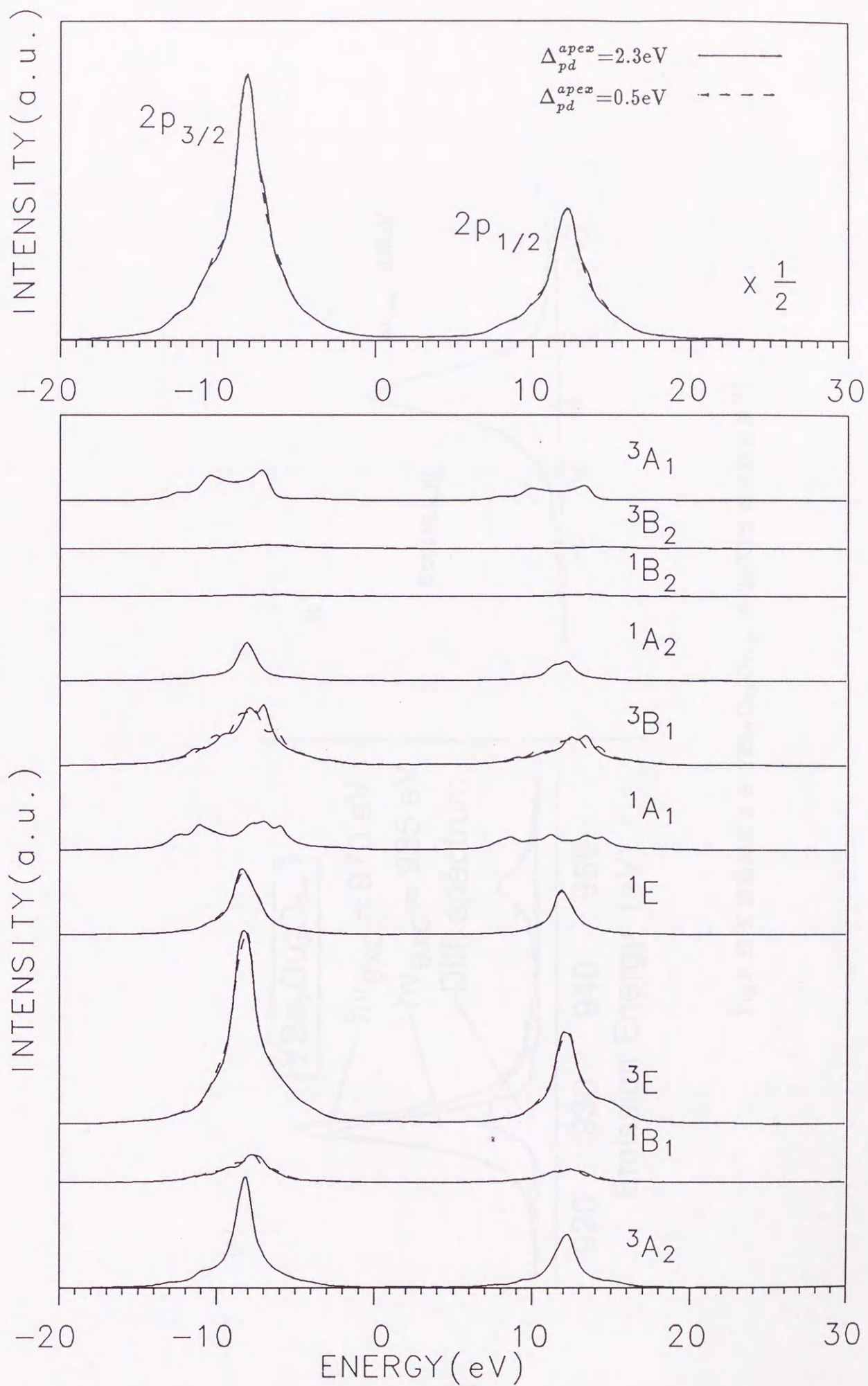


Fig.9.12 異なる Δ_{pd}^{apez} の値による2p-XESの計算結果

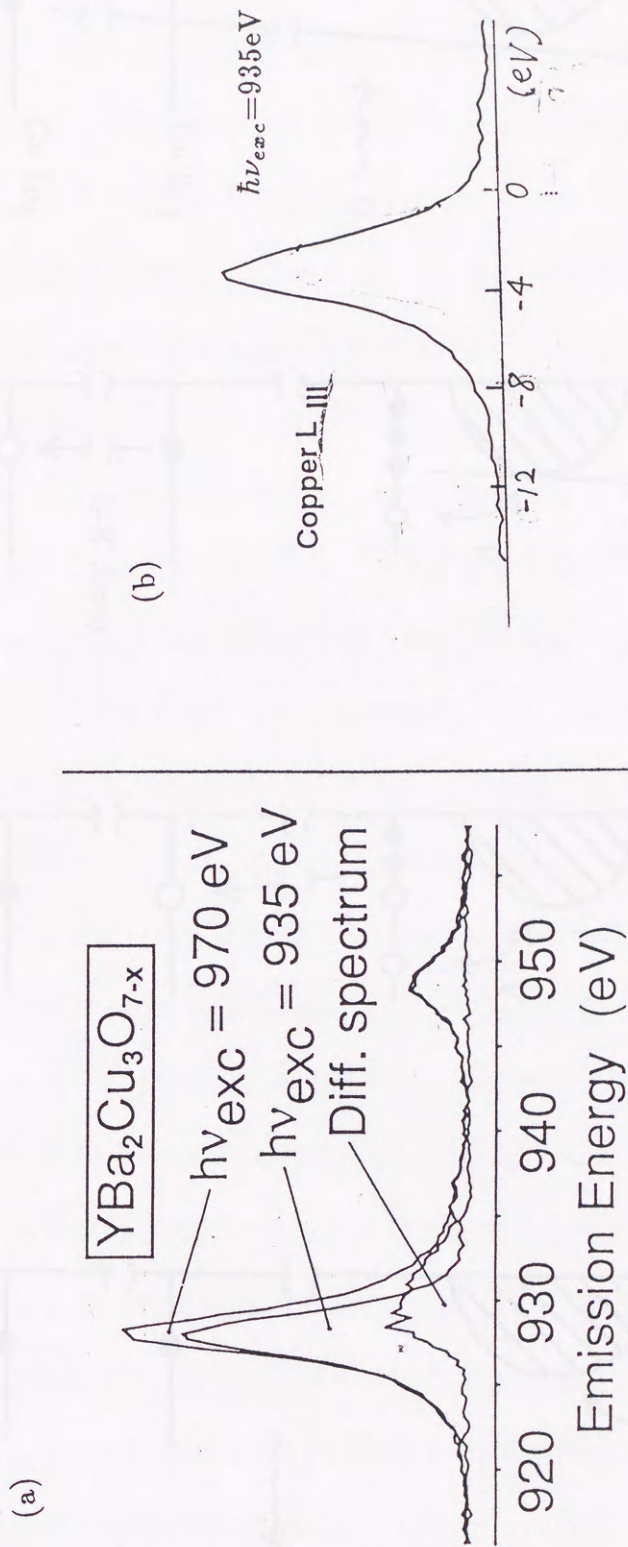


Fig.9.13 X線励起による $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ の 2p-XES の実験結果¹⁵⁾

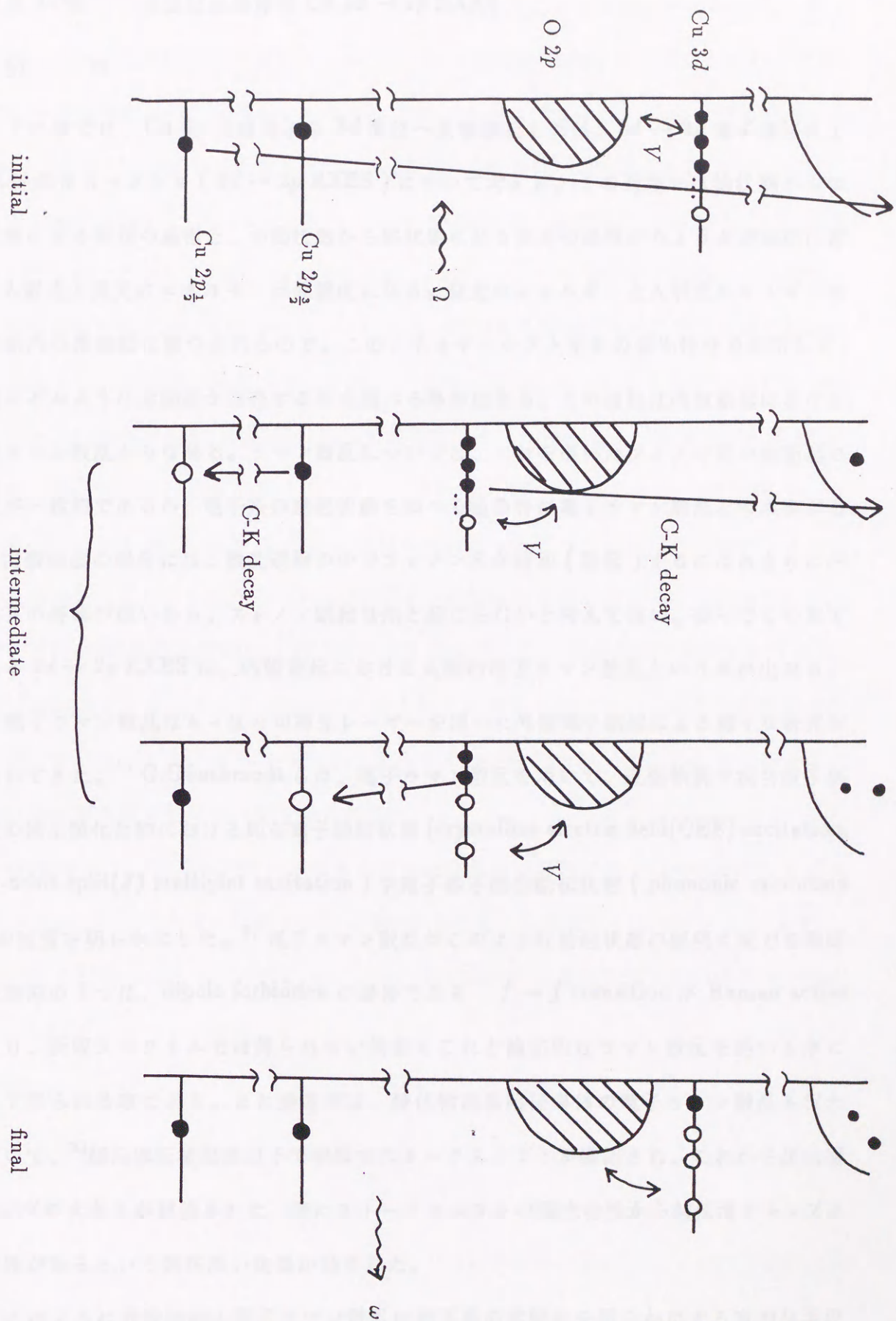


Fig.9.14 Coster-Kronig Auger decay が生じた時の $2p$ -XES の光学過程

§1. 序

この章では、Cu $2p$ 内殻電子を $3d$ 準位へ共鳴励起した時、 $3d \rightarrow 2p$ 電子遷移による X 線発光スペクトル ($3d \rightarrow 2p$ RXES) について考える。この過程では始状態から中間状態に至る吸収の過程と、中間状態から終状態に至る発光の過程がちょうど逆過程に當り、入射光と発光のエネルギーは同程度になる。発光のエネルギーと入射光エネルギーの差は系内の素励起に費やされるので、このエネルギーシフトやその偏光特性を利用して、系内にどのような素励起が存在するかを調べる事が出来る。この過程は内殻励起における共鳴ラマン散乱とみなせる。ラマン散乱については、これを用いたフォノン系の素励起の研究が一般的であるが、電子系の励起状態を調べる場合特に電子ラマン散乱と呼ぶ事がある。内殻励起の場合には、散乱過程の中でフォノン系が緩和(励起)するにはあまりに内殻正孔の寿命が短いから、フォノン励起は殆ど起こらないと考えて良い。従ってこの章で考える $3d \rightarrow 2p$ RXES は、内殻励起における共鳴的電子ラマン散乱という事が出来る。

電子ラマン散乱はもっぱら可視光レーザーを用いた外殻電子励起による様々な研究が行われてきた。¹⁾ G.Güntherodt らは、電子ラマン散乱を用いて、近藤物質や混合原子価物質の稀土類化合物における局在電子励起状態 (crystalline electric field(CEF) excitation, spin-orbit split(J) multiplet excitation) や電子格子結合励起状態 (phononic excitation) 等の性質を明らかにした。²⁾ 電子ラマン散乱がこのような励起状態の解明に威力を発揮した理由の 1 つは、dipole forbidden の遷移である $f \rightarrow f$ transition が Raman active であり、吸収スペクトルでは得られない情報をこれと補完的なラマン散乱を用いる事によって得られる事にある。また最近では、酸化物高温超伝導体の電子ラマン散乱も行われていて、³⁾ 超伝導転移温度以下で明瞭なストークスシフトが確認され、これから超伝導ギャップの大きさが評価された。特にストークスシフトの偏光特性から超伝導ギャップに異方性があるという興味深い指摘が為された。

このように外殻励起の電子ラマン散乱は電子系の素励起を明らかにする有力な手段

ではあるが、中間状態の寿命が長い為に、フォノン系による緩和過程や励起された電子或は残された正孔の拡散効果等によりスペクトルの解釈が複雑になる場合が多い。実際、上に述べた酸化物高温超伝導体の電子ラマン散乱では、散乱過程が1つの伝導帯内での **intra-band scattering** か、複数個のバンドが関与する **inter-band scattering** であるかについても解釈が確定していない。一方、本章で議論する内殻励起による電子ラマン散乱では、先に述べたように内殻正孔の寿命が短い為に、フォノン緩和等の関与する余地が無く、純粹に局在電子励起の情報を得やすい。更に内殻電子励起では内殻電子の局在性の為に、励起あるいは散乱の過程が注目する原子上だけで起こるから散乱過程の解釈は容易になる。この章で考える内殻励起における共鳴電子ラマン散乱では、中間状態は **XAS** の終状態と同一である。遷移金属化合物の **3d** → **2p RXES** の場合では **2p** 内殻電子のスピ
ン軌道分裂により $j_p = \frac{1}{2}$ と $j_p = \frac{3}{2}$ に対応した顕著な吸収バンドが現れるので、それぞれの吸収領域に入射光を設定し **2p** 内殻電子を共鳴励起すれば、散乱強度は共鳴的に増大する。また、**3d** 軌道が結晶場（混成相互作用の異方性）の影響を強く受けている時は、共鳴励起位置を変える事により散乱光の偏光特性が著しく変化し、これから局在電子励起状態の対称性、エネルギー等を詳細に決定する事が出来るので結晶場の大きさや混成相互作用の異方性の程度を評価する事が出来る。

前章までで、**Cu 2p-XES** から見ると酸化物高温超伝導体では **a_{1g} symmetry** の混成効果が大きく、これが **2p-XES** の **shoulder** として現れる事を示してきた。この章では、**3d** → **2p RXES** によってより詳細にこの **a_{1g} symmetry** の混成効果を評価する事が出来ることを示す。

§2. モデル

この章でも、第 8,9 章と同じく **Cu** の形式価数が 2 価の **CuO** と **La₂CuO₄** を取り上げ両者の **3d** → **2p RXES** を比較する。従って考える電子系は今までと全く同一であり、系を記述するハミルトニアンは (9.1) から (9.4) で与えられる。但し、(9.1)~(9.4)(或は (9.8),(9.9)) の内、多重項相互作用を表す (9.2) の第 3 項と第 4 項の部分は発光エネルギー

ギーの全体的なシフトを与えるだけであるから無視しても構わない。

始状態は 1 hole state であり、(9.13) に示した基底系で表現される。今、エネルギー Ω を持つ単色入射 X 線によって、Cu 2p 内殻電子を 3d 準位へ共鳴励起すると、中間状態は次の基底系

$$|2p_\nu d^{10}\rangle = c_\nu |d^{10}\rangle \quad (10.1)$$

で表現される。ここで ν は Cu 2p 電子の全角運動量 (j_p, j_{p_z}) を一括して表した index である。2p 準位はスピン軌道相互作用により (9.5) に示したように $j_p = \frac{1}{2}$ と $j_p = \frac{3}{2}$ に対応する 2 つのレベルに分裂するから、中間状態は discrete な 2 つの状態が現れる。この 3d \rightarrow 2p RXES の中間状態は 2p-XAS の終状態と同一である事に注意しておく。この中間状態から 3d 電子が 2p 準位へ遷移する事によりエネルギー ω を持った X 線が放出されるので、終状態は始状態及びその励起状態となる。

$|g\rangle, |i\rangle, |j\rangle$ をそれぞれエネルギー E_g, E_i, E_j を持つ基底状態、中間状態、終状態とし、 $\Gamma(2p)$ を Cu 2p 内殻正孔の寿命による damping factor とすれば、3d \rightarrow 2p RXES は

$$S_{\alpha\beta}(\Omega, \omega) = \sum_j \left| \sum_i \frac{\langle j | M_\alpha | i \rangle \langle i | M_\beta^\dagger | g \rangle}{E_i - E_g - \Omega - i\Gamma(2p)} \right|^2 \frac{\gamma/\pi}{(E_j + \omega - E_g - \Omega)^2 + \gamma^2} \quad (10.2)$$

によって求められる。 γ は終状態の寿命と装置分解能に基づく damping factor であり、この章では終状態 $|j\rangle$ に依らない一定値をとる。また $M_i (i = x, y, z)$ は Cu 3d と 2p 準位間の dipole transition operator であり、

$$M_i \equiv \sum_{\mu, \nu} M_i(\mu, \nu) c_\mu^\dagger d_\nu \quad (10.3)$$

で表される。ここで $M_i(\mu, \nu)$ は偏光 i に関する dipole transition matrix element である。Table 10.1 には Cu 2p 電子の suffix μ を $j-j$ 結合形式で表し、3d 電子の suffix ν を軌道部分に関しては D_{4h} の既約表現基底で表し、スピン部分は up spin 状態を α で down spin 状態を β で表した時の dipole transition matrix を示した。

(10.2) と Table 10.1 から $3d \rightarrow 2p$ RXES が 1 hole state の局在電子励起状態を決める有力な手段となり得る事が期待される。すなわち、終状態の寿命は非常に長いと考えられる（実際終状態の最低エネルギー状態は基底状態だから寿命は無限大）ので、スペクトルはもっぱら装置分解能に依って決められる。(10.2) からすぐに判るように、 γ を充分小さくする事が出来ればスペクトルのピーク位置はエネルギー保存則

$$E_g + \Omega = E_j + \omega \quad (10.4)$$

を満たす位置に現れるから、1 hole state の各々の励起状態と基底状態とのエネルギー間隔 $E_j - E_g$ をストークスシフト $\Delta\omega \equiv \Omega - \omega$ から決める事が出来る。更に Table 10.1 から導かれる偏光特性は各励起状態の対称性に関する情報を与える。第 8,9 章で示したように、CuO, La_2CuO_4 では基底状態の対称性は殆ど純粋な b_{1g} symmetry である。表から判るように、この場合 Cu $2p \rightarrow 3d$ の共鳴励起は $x(y)$ 偏光だけで可能である。一方、発光に於いては x 偏光を観測すると、終状態の全ての対称性に関して遷移可能であるが、 z 偏光では a_{1g}, e_g の対称性を持つ終状態だけが dipole allowed である。従って、 $3d \rightarrow 2p$ RXES の (xz) 偏光スペクトルにより、今最も関心のある a_{1g} symmetry の励起状態が基底状態とどの程度エネルギー的に離れているかを調べる事が出来るであろう。

§3. 数値計算結果

$3d \rightarrow 2p$ RXES の計算結果を示す前に、まず La_2CuO_4 の $2p$ -XAS の計算結果を Fig. 10.1 に示しておく。この計算に用いたパラメーターは第 9 章 Fig. 9.6 の計算に用いたものと同じ値を用いた。Fig. 10.1 の高エネルギー側と低エネルギー側のピークはそれぞれ XAS の終状態が $2p_{\frac{1}{2}}d^{10}$ ($j_p = \frac{1}{2}$), $2p_{\frac{3}{2}}d^{10}$ ($j_p = \frac{3}{2}$) 状態に対応する吸収ピークである。2つのピークの強度比 (branching ratio) $I(2p_{\frac{3}{2}}d^{10})/I(2p_{\frac{1}{2}}d^{10})$ は 2.77 となり Cu $2p$ hole の多重度による statistical な比 2 よりも大きくなる。この statistical ratio からのずれは、Cu $3d$ 電子のスピン軌道相互作用に依るのであって、スピン軌道相互作用が大きい極限では基底状態は Cu $3d$ 電子の全角運動量 $j_d = \frac{5}{2}$ の状態となる。dipole selection

rule から、この状態は Cu 2*p* 準位の $j_p = \frac{3}{2}$ の状態にだけ dipole allowed である。従って Cu 3*d* 電子のスピン軌道相互作用の為に branching ratio は statistical な比からずれて大きくなる。

Fig.10.2 には $j_p = \frac{1}{2}$, $j_p = \frac{3}{2}$ にそれぞれ共鳴励起した時の La₂CuO₄ の 3*d* → 2*p* RXES の計算結果を示した。図中の (*i*, *j*) は入射光の偏光が *i*、発光の偏光が *j* である事を示す。また、図中の矢印は励起位置を示している。これらのスペクトルは全て、励起位置から 2eV 程度低エネルギー側までの強度の大きな発光バンドの部分 A と、約 3eV 低エネルギー側から 7.5eV までの強度の小さな連続的な発光バンドの部分 B とに分けられる。A バンドがこのように大きな発光強度を持つのは、このバンドに対応する終状態が *d*⁹ 成分を強く持つ局在的な状態だからである。一方、B バンドに対応した終状態は *d*¹⁰*v* character の電荷移動励起状態である。それぞれの偏光スペクトルにおいて、A バンドの形状は大きく変化するので、この部分に注目して A バンドの peak assignment とその形状変化を考える。

スピン軌道相互作用まで含めて考えると、1 hole state の始状態 (あるいは終状態) は、D_{4h} 群の 2 重群の既約表現に依って表す事が出来る。Table10.2 に D_{4h} 群の既約表現 (*b*_{1*g*}, *a*_{1*g*}, *b*_{2*g*}, *e*_{*g*}) を 2 重群に簡約した時の既約表現基底関数を示した。特に *e*_{*g*} 状態は Γ₆ と Γ₇ 状態に分裂する。この表から判るように、*b*_{1*g*}, *b*_{2*g*}, *e*_{*g*} 状態からは同じ Γ₇ 状態が現れるのでスピン軌道相互作用によって混じり、同様に *a*_{1*g*} と *e*_{*g*} 状態は Γ₆ 部分空間の中で混ざる。この様子を基底状態近傍の束縛状態に限って示したのが Fig.10.3 である。Fig.10.3(a) はスピン軌道相互作用を無視した時のエネルギー準位図であり、(b) はスピン軌道相互作用の一次摂動まで、(c) は配置間相互作用まで考慮した時の準位図である。*b*_{1*g*} symmetry の混成相互作用が強い為にこの状態は非常に安定で、スピン軌道相互作用によっても他の軌道状態との混ざりは小さい。また *a*_{1*g*} symmetry の混成効果も第 9 章で述べた apex O の配位効果に依って比較的大きく、*b*_{2*g*}, *e*_{*g*} 状態とは約 0.5eV 程離れる (Fig.10.3(a))。この状態はスピン軌道相互作用に依って Γ₆(*e*_{*g*}) 状態と弱く結合する。

一方、 b_{2g}, e_g 状態はエネルギー的に接近しているので (Fig.10.3(a))、この 2 つの状態はスピン軌道相互作用に依って強く混じり合う。Fig.10.2 の A バンド内の各ピークの起源は、Fig.10.3(c) に示した各局在電子状態に対応していて、この対応関係がはっきりするよう Fig.10.2 には同じ記号で peak assignment が為されている。§2 の (10.4) のすぐ下で説明したように、励起位置とピーク位置の差 (ストークスシフト) は、これらの局在電子励起状態と基底状態とのエネルギー差を表している。また、それぞれの終状態に対応する 1 つ 1 つの散乱線の散乱強度は、励起位置及び観測する偏光スペクトルの違いに応じて様々に変化する。 $j_p = \frac{3}{2}$ と $j_p = \frac{1}{2}$ に共鳴励起した場合、終状態 $|j\rangle$ に対応する散乱強度は

$$\left| \sum_{j_{p_z}} \langle j | M_\alpha | \frac{3}{2} j_{p_z} \rangle \langle \frac{3}{2} j_{p_z} | M_\beta^\dagger | g \rangle \right|^2 \quad (j_{p_z} = \pm \frac{3}{2}, \pm \frac{1}{2}) \quad (10.5a)$$

$$\left| \sum_{j_{p_z}} \langle j | M_\alpha | \frac{1}{2} j_{p_z} \rangle \langle \frac{1}{2} j_{p_z} | M_\beta^\dagger | g \rangle \right|^2 \quad (j_{p_z} = \pm \frac{1}{2}) \quad (10.5b)$$

に比例する。ここで $|\frac{3}{2} j_{p_z}\rangle, |\frac{1}{2} j_{p_z}\rangle$ は中間状態を Cu 2p の $j-j$ 結合形式で表したものである。基底状態にはスピン軌道相互作用を通して他の軌道状態からの混ざりが無いとして、Fig.10.3(b) の $\Gamma_7(b_{1g}), \Gamma_8(a_{1g}), \Gamma_7(b_{2g}), \Gamma_7(e_g), \Gamma_6(e_g)$ の各状態への散乱強度を Table10.3 に示した。 $j_p = \frac{1}{2}, j_p = \frac{3}{2}$ それぞれの共鳴励起における偏光スペクトルの定性的な振舞いは、Table10.3 から理解できる。1 つ 1 つ取り上げて説明するのは冗長になるだけであり、ここでは Fig.10.2(a) と (d) に限って解釈を与えておく。Table10.3 から判るように、 $j_p = \frac{1}{2}$ 励起の (xz) 偏光スペクトルでは Γ_6 部分空間を終状態とする散乱だけが optical allowed であるから、最も関心のある a_{1g} symmetry の状態を探る為には特に有効である事を強調しておく。

Fig.10.2(d) ($j_p = \frac{1}{2}$ 励起 (xz) 偏光スペクトル) において、A バンド内では高エネルギー側の $\Gamma_6^d(a_{1g}$ character) と低エネルギー側の $\Gamma_6^e(e_g$ character) の two peak だけが現れる。また、B バンドは a_{1g} character の $3d^{10}v$ 連続状態に対応した部分である。A バンド内の二つのピークの強度比は Table10.3 から期待される値と大きく異なり、低エネルギー

ギー側の強度が大きい。これは、 $\Gamma_6(a_{1g})$ と $\Gamma_6(e_g)$ とがスピン軌道相互作用により混ざることから生じた終状態干渉効果の為である。Fig.10.3(a)において a_{1g} 状態と e_g 状態のエネルギー差が小さい程、 Γ_6^d に対応する高エネルギー側ピークの散乱強度は、この干渉効果の為に減少する。従って、Fig.10.3 に示したように、 a_{1g} symmetry の混成効果が大きく、この状態が安定化している場合には、この準位が Γ_6^e 状態とエネルギー的に離れる事と、散乱強度が増大する事の二つの理由から、Fig.10.2(d) のように A バンドは two peak 構造を持つ。一方、§4 で示すが CuO のように a_{1g} symmetry の混成効果が小さい場合には、A バンドは single peak になってしまう。この事から $j_p = \frac{1}{2}$ 共鳴励起の (xz) スペクトルから a_{1g} symmetry の混成効果の大きさを評価する事が出来る。

この a_{1g} symmetry の局在電子励起状態 Γ_6^d に対応する散乱ピークは、Fig.10.2(a) の $j_p = \frac{3}{2}$ 励起 (xx) 偏光スペクトルにも顕著に現れる。A バンド内の最も高エネルギー側のピークはちょうど励起位置に現れ、終状態が b_{1g} character の 1hole ground state に対応する Rayleigh peak である。このピークの約 1eV 低エネルギー側にあるピークが Γ_6^d に対する散乱ピークで、更に低エネルギー側のピークは e_g character の Γ_7^e に対応する散乱ピークである。この場合もスピン軌道相互作用による終状態干渉効果の為に、 Γ_6^d と Γ_6^e では Γ_6^d が、 Γ_7^b と Γ_7^e では Γ_7^e が enhance される。 Γ_6^d 状態は a_{1g} 混成効果による安定化の為にエネルギー的に孤立している (Fig.10.3(c)) ので、 Γ_6^d に対応するピークが Γ_7^b と Γ_7^e に対応するピークの間で現れて、A バンドは three peak 構造となる。

§4. 考察

apex O 配位による a_{1g} symmetry の混成効果が増大する影響が $3d \rightarrow 2p$ RXES にどの様に現れるかを調べるために、CuO の $3d \rightarrow 2p$ RXES を計算し、 La_2CuO_4 の場合と比較する。

Fig.10.4 には $j_p = \frac{1}{2}$, $j_p = \frac{3}{2}$ にそれぞれ共鳴励起した時の CuO の $3d \rightarrow 2p$ RXES の計算結果を示す。計算に用いたパラメーターは第 9 章 Fig.9.5 に用いたものと同じ値である。Fig.10.2 と同様に局在電子状態に対応するバンドを A、連続状態に対応するバン

ドを B で示した。Fig.10.5 には 1hole state のエネルギー準位図を局在電子状態に限って示した。La₂CuO₄ と CuO では混成効果が異なる事を反映して、混成効果の大きな La₂CuO₄ では CuO と比べて電荷移動励起状態に対する B バンドの強度が大きくなっているのが判る。更に、 $j_p = \frac{3}{2}$ 励起 (xx) 偏光スペクトル (Fig.10.4(a)) 及び $j_p = \frac{1}{2}$ 励起 (xz) 偏光スペクトル (Fig.10.4(d)) の A バンドの形状が、La₂CuO₄ の場合と顕著に異なる事が判る。CuO の $j_p = \frac{1}{2}$ 励起 (xz) 偏光スペクトルでは、励起位置から約 1eV ストークスシフトした Γ_6^d 終状態に対応する散乱強度が非常に小さく、 Γ_6^e 終状態に対応したピークが 1.5eV ストークスシフトした位置に現れる。これは、 a_{1g} symmetry の混成効果が CuO では弱く、Fig.10.5(a) に示されているように a_{1g} 状態と e_g 状態が接近する為に、両者の間のスピン軌道相互作用による終状態干渉効果が効くからである。この干渉効果に依って Γ_6^d 終状態における a_{1g} 成分は La₂CuO₄ では 97% であるが、CuO では 83% に減少する。また $j_p = \frac{3}{2}$ 励起 (xx) 偏光スペクトル (Fig.10.4(a)) の A バンドは La₂CuO₄ の three peak 構造と異なり two peak 構造となる。この場合は a_{1g} character の Γ_6^d 終状態に関する散乱強度は、Fig.10.4(d) の場合と逆にスピン軌道相互作用による終状態干渉効果の為に enhance されるが、この状態が散乱強度の大きな Γ_7^e 終状態と接近している為 (see Fig.10.5(c))、ピークが分裂しない。

このように a_{1g} symmetry の混成効果の為に a_{1g} character の $\Gamma_6(a_{1g})$ 状態がどの程度安定化するかによって $3d \rightarrow 2p$ RXES のスペクトル形状は大きな影響を受ける。この事は $2p$ -XAS や $2p$ -XPS と対照的であって、これらのスペクトルでは a_{1g} 状態の変化に対してスペクトル形状は insensitive である。 $3d \rightarrow 2p$ RXES では a_{1g} 状態を終状態として直接観測する事が出来るから、 a_{1g} symmetry の混成相互作用の大きさを評価する事が出来る有力な手段となる。

実際の CuO の結晶構造は複雑であって、Fig.10.6 に示すように Cu-O の正方形からなる plane が約 77° の角度で交差し積層した構造となる。⁴⁾ 結晶の c 軸方向は Cu-O square plane の法線方向と一致しないので、Fig.10.4 に示した偏光スペクトルが混ざり

合ったスペクトルが得られる事に注意を要する。

最後に、 $3d \rightarrow 2p$ RXES における $L_2L_3M_{4,5}$ Coster-Kronig Auger decay の影響についてコメントしておく。 $3d \rightarrow 2p$ RXES においても $j_p = \frac{1}{2}$ 励起の時には $L_2L_3M_{4,5}$ C-K Auger decay が生じる。この decay process が起こると、 $2p_{\frac{1}{2}}d^{10}$ 状態は $2p_{\frac{3}{2}}d^9$ 状態へ decay する。この状態は $2p_{\frac{3}{2}}d^{10}\underline{v}$ 状態と混成するから、これらの状態から生じる発光の遷移経路には $2p_{\frac{3}{2}}d^9 \rightarrow d^8, 2p_{\frac{3}{2}}d^{10}\underline{v} \rightarrow d^9\underline{v}$ の二つの経路がある。しかしながら、この発光エネルギーは Auger decay が起こらない場合の発光 $2p_{\frac{1}{2}}d^{10} \rightarrow d^9$ の発光エネルギーとは、大体 Cu 2p 電子のスピ軌道分裂の大きさだけ小さく、両者の発光スペクトルはエネルギー的に充分分離する。また、 $j_p = \frac{3}{2}$ 励起では $L_2L_3M_{4,5}$ Coster-Kronig Auger decay が生じないので、結局 $j_p = \frac{1}{2}$ 励起、 $j_p = \frac{3}{2}$ 励起のどちらの場合でも $L_2L_3M_{4,5}$ Coster-Kronig Auger decay free のスペクトルを得ることが出来る。

この章では、 La_2CuO_4 の $3d \rightarrow 2p$ RXES について述べ、共鳴励起位置の変化に伴う偏光スペクトルの振舞いから、1 hole state の構造を明らかに出来る事を示した。特に $j_p = \frac{1}{2}$ 励起の (xz) 偏光スペクトル、及び $j_p = \frac{3}{2}$ 励起の (xz) 偏光スペクトルの形状は、 a_{1g} symmetry の混成効果を評価する事に対して非常に有効である事を示した。

references

- 1) 例えば Light Scattering in solids II.(Springer-Verlag 1982)p11. 同じく III.IV.
- 2) 例えば G.Güntherodt,S.Blumenröder,B.Hillebrands,R.möck and E.Zirngiebl:
Z.Phys.B Condensed Matter **60**(1985)423. 及びそこに挙げてある references
- 3) 例えば 山中明生,南不二雄,井上久遠:固体物理 **25**(1990)111. 及びそこに挙げてある references
- 4) R.W.G.Wyckoff:Crystal Structure vol.I p140(John Wiley& Sons)

Table 10.1 dipole transition matrix elements $M_i(j_p j_{p_z}, \Gamma\sigma); (j_p j_{p_z})$ は Cu 2p 電子に関する suffix を $j - j$ 結合で表したものの, $(\Gamma\sigma)$ は Cu 3d 電子に関する suffix で $\Gamma = b_{1g}, a_{1g}, b_{2g}, e_{g\xi}, e_{g\eta}, \sigma = \alpha, \beta$ (α, β は spin up, spin down を示す). i は偏光を示す

• $M_x(j_p j_{p_z}, \Gamma\sigma)$

| $\Gamma\sigma$ | $b_{1g}\alpha$ | $b_{1g}\beta$ | $a_{1g}\alpha$ | $a_{1g}\beta$ | $b_{2g}\alpha$ | $b_{2g}\beta$ | $e_{g\xi}\alpha$ | $e_{g\xi}\beta$ | $e_{g\eta}\alpha$ | $e_{g\eta}\beta$ |
|-------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|------------------|-----------------|-------------------|------------------|
| $(j_p j_{p_z})$ | | | | | | | | | | |
| $(\frac{3}{2} \frac{3}{2})$ | $-\sqrt{\frac{3}{2}}$ | 0 | $\sqrt{\frac{1}{2}}$ | 0 | $i\sqrt{\frac{3}{2}}$ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| $(\frac{3}{2} \frac{1}{2})$ | 0 | $-\sqrt{\frac{1}{2}}$ | 0 | $\sqrt{\frac{1}{6}}$ | 0 | $i\sqrt{\frac{1}{2}}$ | 0 | 0 | $\sqrt{2}$ | 0 |
| $(\frac{3}{2} - \frac{1}{2})$ | $\sqrt{\frac{1}{2}}$ | 0 | $-\sqrt{\frac{1}{6}}$ | 0 | $i\sqrt{\frac{1}{2}}$ | 0 | 0 | 0 | 0 | $\sqrt{2}$ |
| $(\frac{3}{2} - \frac{3}{2})$ | 0 | $\sqrt{\frac{3}{2}}$ | 0 | $-\sqrt{\frac{1}{2}}$ | 0 | $i\sqrt{\frac{3}{2}}$ | 0 | 0 | 0 | 0 |
| $(\frac{1}{2} \frac{1}{2})$ | 0 | -1 | 0 | $-\sqrt{\frac{1}{3}}$ | 0 | -i | 0 | 0 | 1 | 0 |
| $(\frac{1}{2} - \frac{1}{2})$ | 1 | 0 | $-\sqrt{\frac{1}{3}}$ | 0 | i | 0 | 0 | 0 | 0 | -1 |

• $M_z(j_p j_{p_z}, \Gamma\sigma)$

| $\Gamma\sigma$ | $b_{1g}\alpha$ | $b_{1g}\beta$ | $a_{1g}\alpha$ | $a_{1g}\beta$ | $b_{2g}\alpha$ | $b_{2g}\beta$ | $e_{g\xi}\alpha$ | $e_{g\xi}\beta$ | $e_{g\eta}\alpha$ | $e_{g\eta}\beta$ |
|-------------------------------|----------------|---------------|----------------------|-----------------------|----------------|---------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| $(j_p j_{p_z})$ | | | | | | | | | | |
| $(\frac{3}{2} \frac{3}{2})$ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | $i\sqrt{\frac{3}{2}}$ | 0 | $-\sqrt{\frac{3}{2}}$ | 0 |
| $(\frac{3}{2} \frac{1}{2})$ | 0 | 0 | $\sqrt{\frac{8}{3}}$ | 0 | 0 | 0 | 0 | $i\sqrt{\frac{1}{2}}$ | 0 | $-\sqrt{\frac{1}{2}}$ |
| $(\frac{3}{2} - \frac{1}{2})$ | 0 | 0 | 0 | $\sqrt{\frac{8}{2}}$ | 0 | 0 | $i\sqrt{\frac{1}{2}}$ | 0 | $\sqrt{\frac{1}{2}}$ | 0 |
| $(\frac{3}{2} - \frac{3}{2})$ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | $i\sqrt{\frac{3}{2}}$ | 0 | $\sqrt{\frac{3}{2}}$ |
| $(\frac{1}{2} \frac{1}{2})$ | 0 | 0 | $\frac{2}{\sqrt{3}}$ | 0 | 0 | 0 | 0 | -i | 0 | 1 |
| $(\frac{1}{2} - \frac{1}{2})$ | 0 | 0 | 0 | $-\frac{2}{\sqrt{3}}$ | 0 | 0 | 1 | 0 | 1 | 0 |

• $M_y(j_p j_{p_z}, \Gamma\sigma) = -iM_x(j_p j_{p_z}, \Gamma\sigma)$

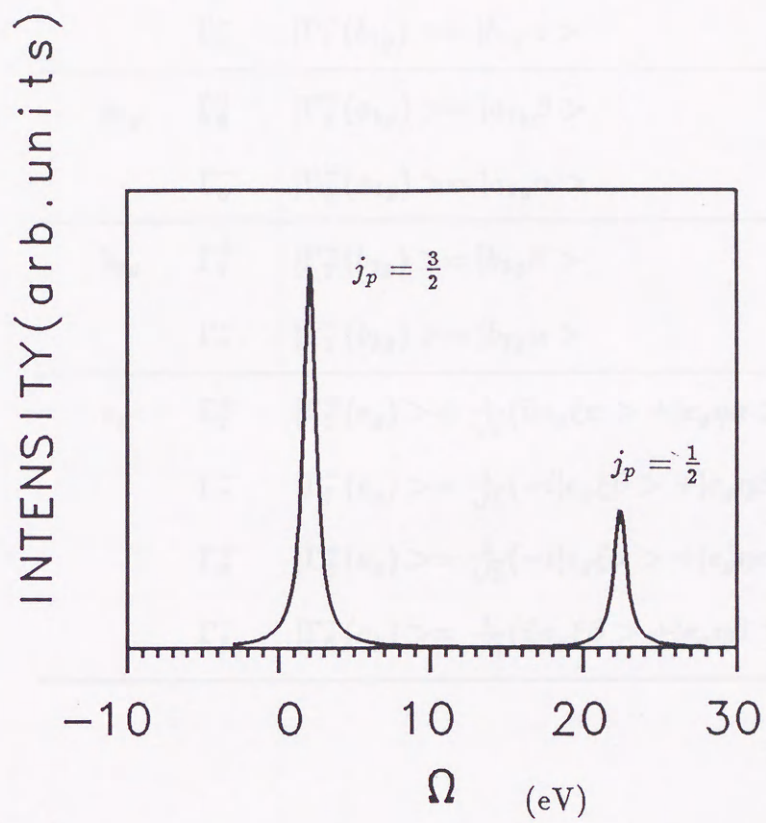


Fig.10.1 La_2CuO_4 の 2p-XAS の計算結果.

Table 10.2 D'_{4h} 2重群の既約表現基底関数

| D_{4h} | D'_{4h} | 基底関数 |
|----------|--------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|
| b_{1g} | Γ_7^+ | $ \Gamma_7^+(b_{1g})\rangle = b_{1g}\beta\rangle$ |
| | Γ_7^- | $ \Gamma_7^-(b_{1g})\rangle = b_{1g}\alpha\rangle$ |
| a_{1g} | Γ_6^+ | $ \Gamma_6^+(a_{1g})\rangle = a_{1g}\beta\rangle$ |
| | Γ_6^- | $ \Gamma_6^-(a_{1g})\rangle = a_{1g}\alpha\rangle$ |
| b_{2g} | Γ_7^+ | $ \Gamma_7^+(b_{2g})\rangle = b_{2g}\beta\rangle$ |
| | Γ_7^- | $ \Gamma_7^-(b_{2g})\rangle = b_{2g}\alpha\rangle$ |
| e_g | Γ_7^+ | $ \Gamma_7^+(e_g)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(i e_g\xi\alpha\rangle + e_g\eta\alpha\rangle)$ |
| | Γ_7^- | $ \Gamma_7^-(e_g)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(-i e_g\xi\beta\rangle + e_g\eta\beta\rangle)$ |
| | Γ_6^+ | $ \Gamma_6^+(e_g)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(-i e_g\xi\alpha\rangle + e_g\eta\alpha\rangle)$ |
| | Γ_6^- | $ \Gamma_6^-(e_g)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(i e_g\xi\beta\rangle + e_g\eta\beta\rangle)$ |

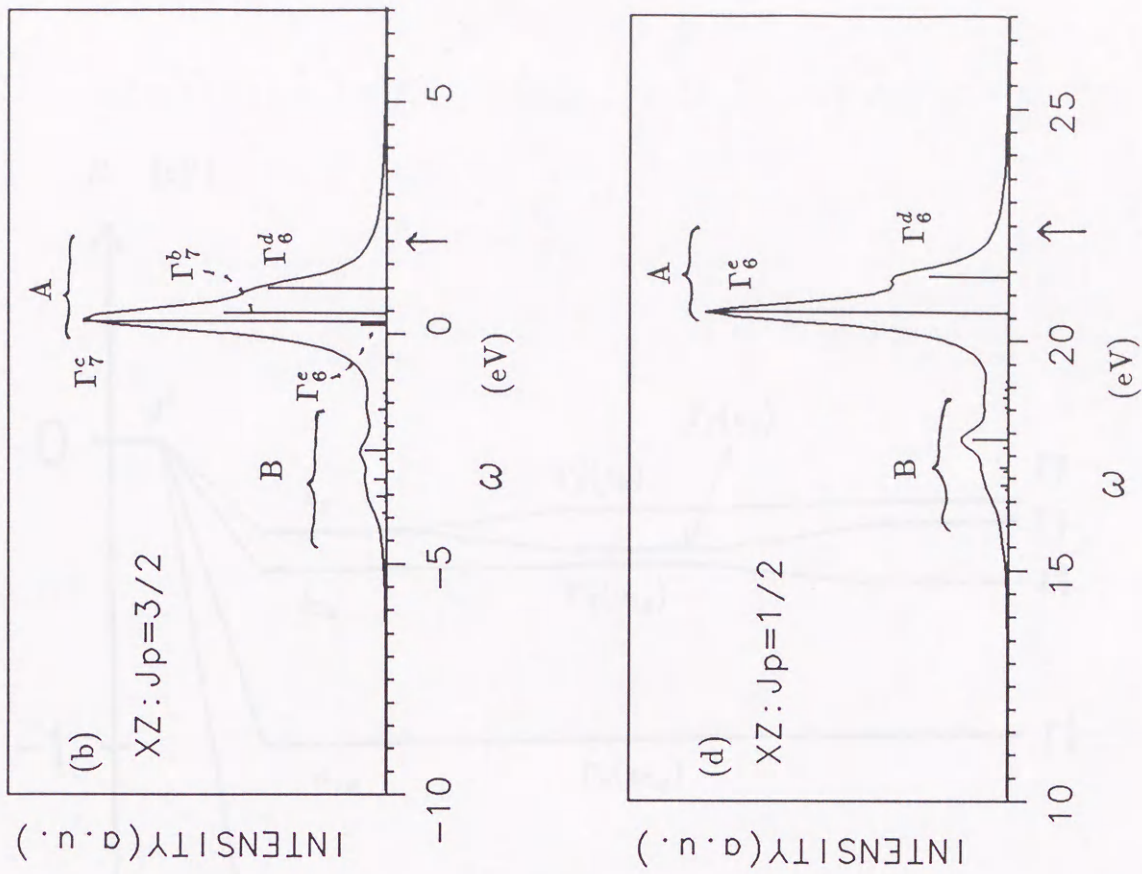


Fig.10.2 La_2CuO_4 の $3d \rightarrow 2p$ RXES の計算結果 矢印は励起位置を示す.

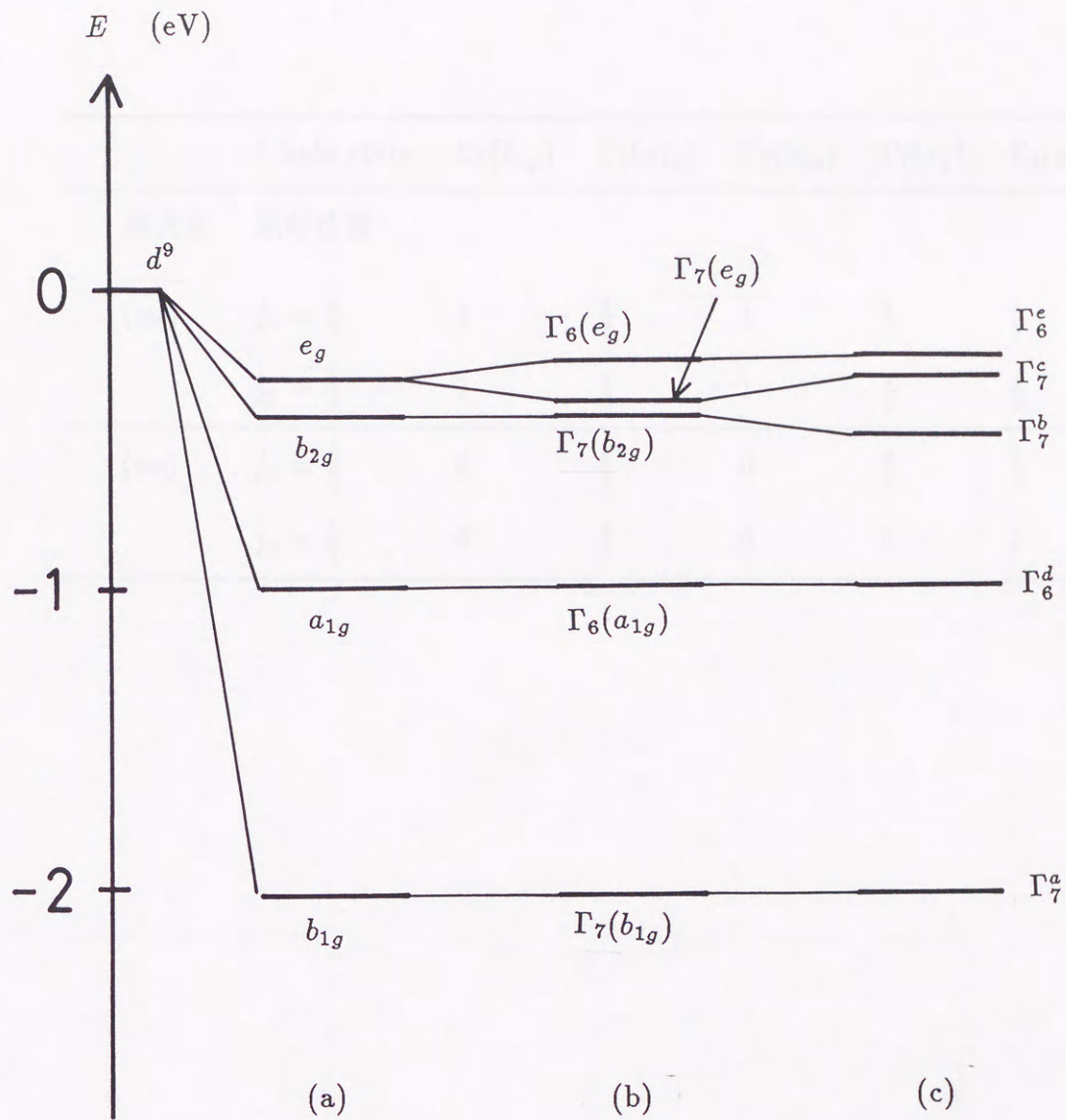


Fig.10.3 La_2CuO_4 の基底状態近傍の 1 hole state のエネルギー準位図;(a) スピン軌道相互作用を無視した場合,(b) スピン軌道相互作用について1次の摂動,(c) 配置間相互作用まで考慮した場合. エネルギーの原点は $E(d^9)$.

Table 10.3 $\Gamma_7(b_{1g}), \Gamma_6(a_{1g}), \Gamma_7(b_{2g}), \Gamma_7(e_g), \Gamma_6(e_g)$ の各状態への散乱強度

| 1 hole state | | $\Gamma_7(b_{1g})$ | $\Gamma_6(a_{1g})$ | $\Gamma_7(b_{2g})$ | $\Gamma_7(e_g)$ | $\Gamma_6(e_g)$ |
|--------------|---------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-----------------|-----------------|
| 偏光性 | 励起位置 | | | | | |
| (xx) | $j_p = \frac{3}{2}$ | 4 | $\frac{4}{3}$ | 1 | $\frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2}$ |
| | $j_p = \frac{1}{2}$ | 1 | $\frac{1}{3}$ | 1 | $\frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2}$ |
| (xz) | $j_p = \frac{3}{2}$ | 0 | $\frac{4}{3}$ | 0 | $\frac{9}{2}$ | $\frac{1}{2}$ |
| | $j_p = \frac{1}{2}$ | 0 | $\frac{4}{3}$ | 0 | 0 | 2 |

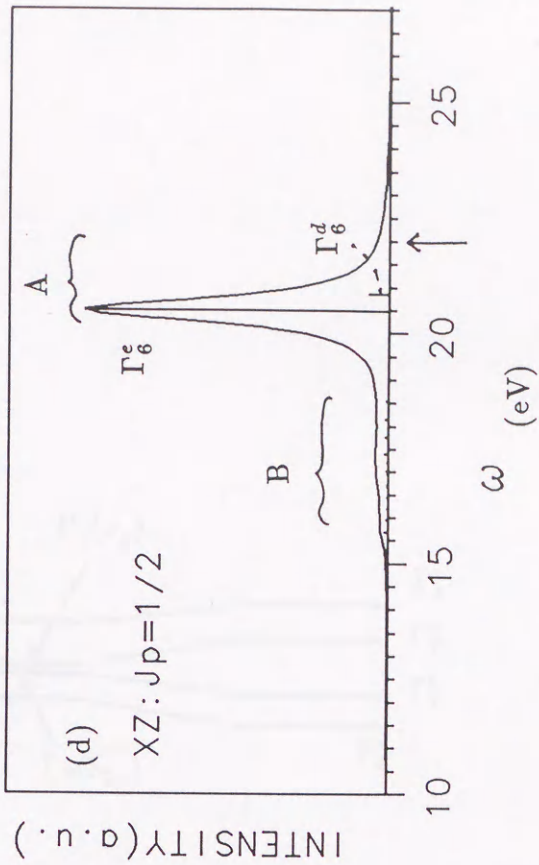
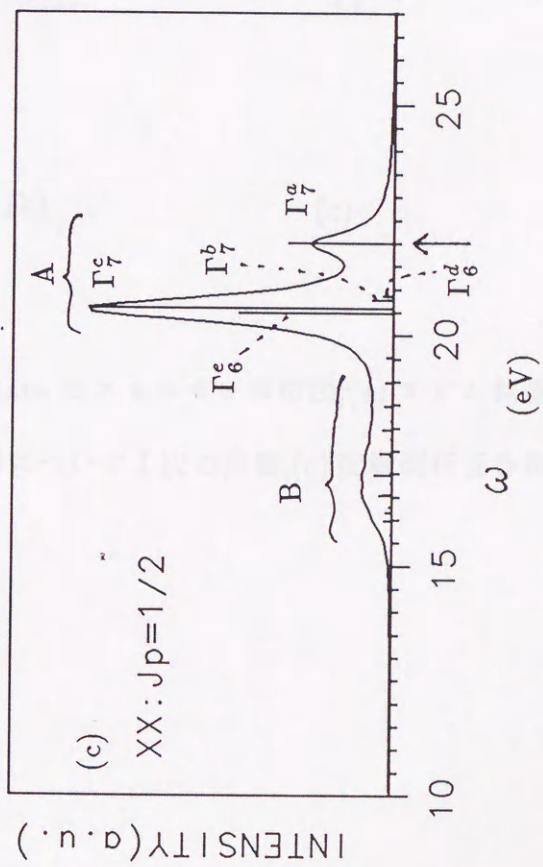
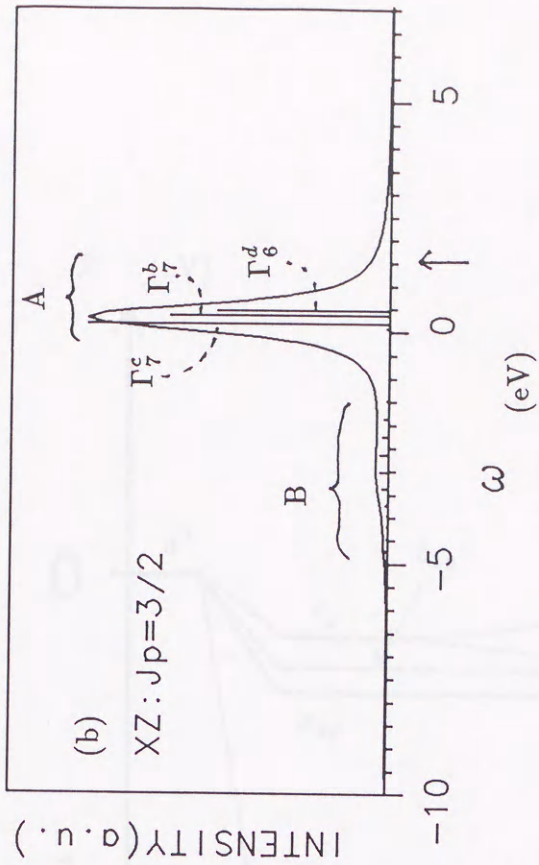
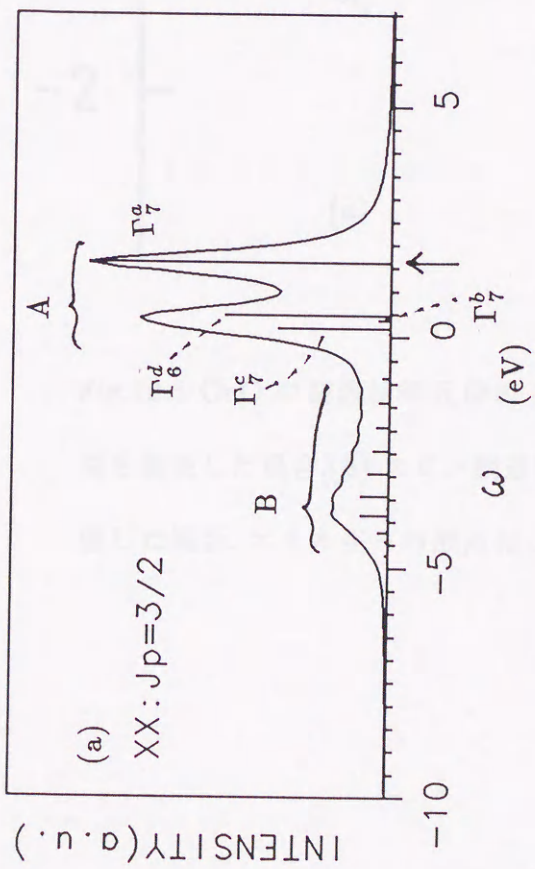


Fig.10.4 CuO の $3d \rightarrow 2p$ RXES の計算結果. 矢印は励起位置を示す.

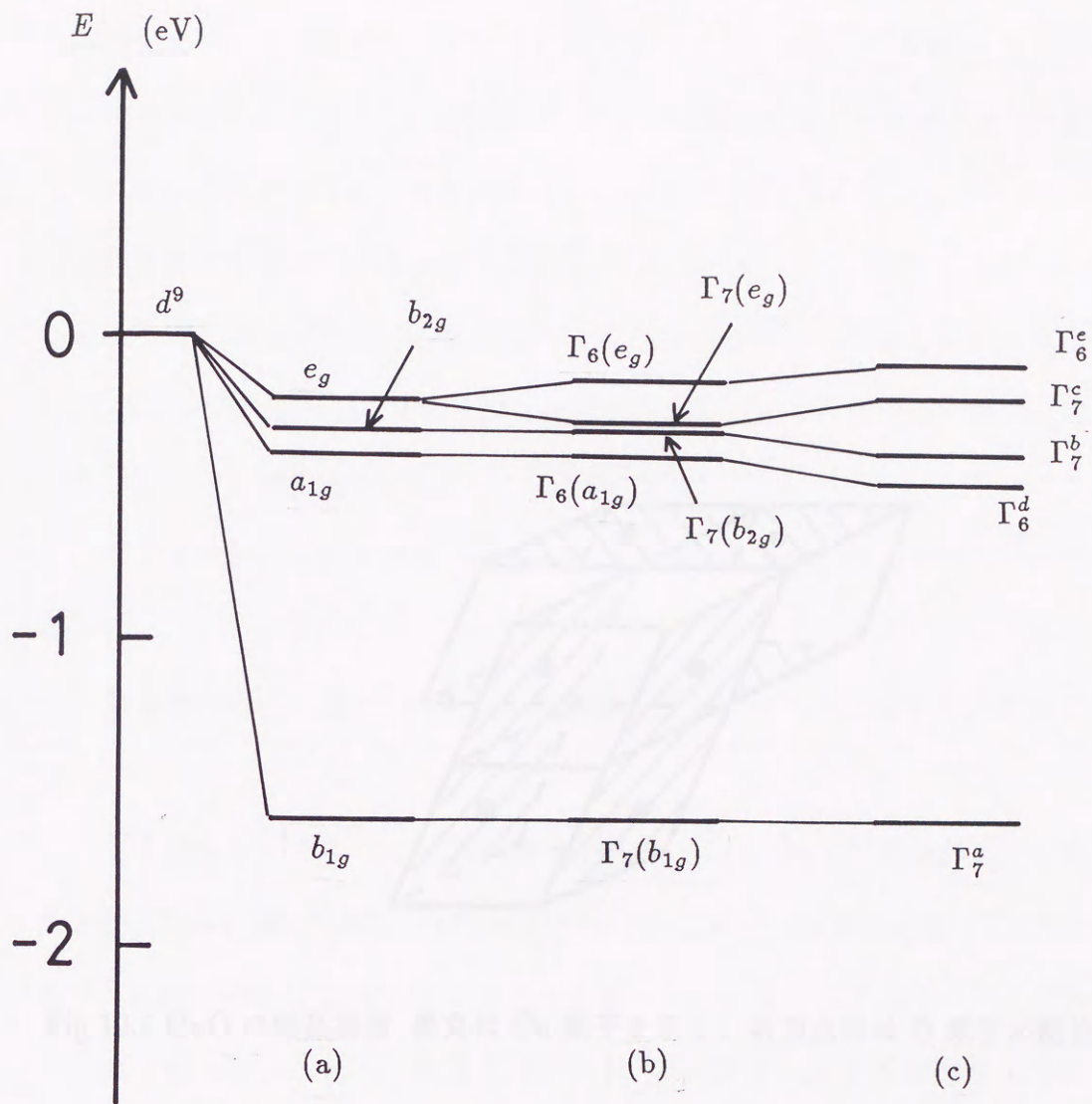


Fig.10.5 CuO の基底状態近傍の 1 hole state のエネルギー準位図;(a) スピン軌道相互作用を無視した場合,(b) スピン軌道相互作用について 1 次の摂動,(c) 配置間相互作用まで考慮した場合. エネルギーの原点は $E(d^9)$.

第 11 章 結論

本研究の目的は第 1 章で述べたように、多体相関の大きな f 及び d 電子系における X 線発光スペクトルを定式化し、これを具体的な系に適用し、XES のもたらす情報を明らかにする事であった。この定式化は、電子系の記述に関しこれまで他の内殻励起スペクトルの解析に成功を収めてきた不純物アンダーソンモデルを用い、スペクトルの計算は 2 次光学過程の取り扱いを行う事であった。このようにして、XES を XPS, XAS 等の内殻励起スペクトルと共に統一的に解釈できる事を示す事からこのモデルの妥当性が示される。XES が 2 次光学過程である為に内殻正孔が存在する中間状態の緩和過程を調べる有力な手段となる事を指摘した。

第 2 章では、これまでの f, d 電子系の X 線発光スペクトルのいくつかの実験結果を紹介した。

第 3 章では、 f 及び d 電子系の X 線発光スペクトルに関する一般的な定式化を示した。

第 4 章から第 7 章では、 f 電子系物質の例として f 電子状態が典型的に異なる三つの稀土類絶縁体化合物 LaF_3 , CeF_3 , CeO_2 を取り上げて、第 3 章の定式化に従って $3d$ 内殻電子の励起に伴う X 線発光スペクトルを調べた。

第 4 章では、これらの物質の $5p \rightarrow 3d$ 電子遷移に伴う X 線発光スペクトルを調べた。それぞれの物質の $4f$ 電子状態の違い、内殻正孔存在下の励起状態で $4f$ 状態と価電子状態との間に働く混成相互作用による screening effect が $5p \rightarrow 3d$ XES のスペクトル形状変化となって現れる事を示した。 CeF_3 の $5p \rightarrow 3d$ XES については最近の実験結果との良い一致がみられた。特に、2 次光学過程である XES の特徴として、 $3d$ 内殻正孔の寿命に基づく中間状態での量子力学的干渉効果がスペクトル形状に反映される事を示した。

第 5 章では、 $4f \rightarrow 3d$ 電子遷移による X 線発光スペクトルを調べた。この場合には $5p \rightarrow 3d$ XES と異なり、 $4f$ 電子が直接発光過程に関与する為に、 $4f$ 電子状態の違いがスペクトル形状に敏感に反映される事を示した。

第 6 章では、 CeO_2 の $5p \rightarrow 3d$ 共鳴 X 線発光スペクトルについて述べた。入射光エネルギーの変化による共鳴効果に依って、スペクトル強度、形状が著しく変化する。発光エネルギーはエネルギー保存則に依って入射光エネルギーと共にシフトする散乱的な性格を示すが、興味ある特徴として、中間状態の連続的な状態に共鳴励起する時、**satellite peak** は luminescence 的な振舞いを示す。これは連続的中間状態と **satellite peak** に対応する連続的終状態との間の直交関係の結果である事を指摘した。

第 7 章では、 LaF_3 , CeF_3 , CeO_2 の $5p \rightarrow 3d$ XPS-XES 同時測定スペクトルを調べた。 $3d$ -XPS の測定と $5p \rightarrow 3d$ XES の測定を coincidence をとって行う事により、第 4 章で示した $5p \rightarrow 3d$ XES の **peak assignment** を詳細に行う事が出来る。特に CeO_2 の $5p \rightarrow 3d$ XES の様に多数の遷移経路を持ち、スペクトル形状が複雑な場合には、遷移経路を限定する事が出来るこの方法は有効である。更に、この分光法に依れば中間状態を限定する事が出来るので、それほど内殻正孔の寿命が短くない時は、 $3d$ -XPS のピーク位置に結合エネルギーのチャンネルを設定して、 $5p \rightarrow 3d$ XES に不可避的に寄与する中間状態干渉効果を抑制する事が出来る事を示した。

第 8 章から第 10 章では、 d 電子系物質の例として CuO と酸化物高温超伝導体の母物質の一つである La_2CuO_4 を取り上げて、これらの $3d \rightarrow 2p$ 電子遷移による発光スペクトル ($2p$ -XES) を調べた。

第 8 章では、結晶構造を反映した混成相互作用の異方性を考慮した不純物アンダーソンモデルに依って $2p$ -XES を計算し、 $\text{Cu } 2p$ -XAS, $2p$ -XPS と共に実験結果を統一的に解釈出来る事を示した。特に実験結果では $\text{Cu } 2p$ -XES のピーク位置が $\text{Cu } 2p$ -XAS のピーク位置の約 2eV 低エネルギー側に現れるが、この事は混成相互作用の異方性の効果の顕著な現れである。また、これまでのバンド計算による $2p$ -XES を $\text{Cu } 3d$ partial DOS と考えた解析では実験結果との不一致が大きく、この解析に依って $\text{Cu } 2p$ -XES においては内殻正孔と $\text{Cu } 3d$ 電子との多体効果を充分考慮すべき事、また $2p$ -XES を 2 次光学過程として取り扱わねばならぬ事が示された。更に酸化物高温超伝導体の $2p$ -XES の main

peak の高エネルギー側に特徴的に現れる shoulder 構造は、この系では a_{1g} symmetry の混成効果が大きい事を示している事を指摘した。

第 9 章では、第 8 章のモデルをより精密にする為に、スピン軌道相互作用、多重項相互作用の効果も考慮した。また、混成相互作用の大きさについては結晶構造の解析から得られている Cu-O の距離依存性を考慮し、エネルギー依存性についてはバンド計算結果を参考にして決めた。このモデルで $2p$ -XPS, $3d$ -XPS, $2p$ -XES の実験結果を矛盾無く説明できる事を示した。この計算結果からも、高エネルギー側の shoulder 構造が 3B_1 lowest state に依るものであり、高温超伝導の発現に関し 3B_1 lowest state が関与する可能性がある事が推察された。

第 10 章では、 La_2CuO_4 と CuO の $2p$ 内殻電子を $3d$ 準位へ共鳴励起した時の $3d \rightarrow 2p$ 電子遷移による X 線発光スペクトル ($3d \rightarrow 2p$ RXES) を論じた。 $3d \rightarrow 2p$ RXES では発光エネルギーの入射エネルギーからのシフト (ストークスシフト) から 1 hole state の構造を調べることが出来る。 $3d \rightarrow 2p$ RXES では、入射エネルギーを変えて共鳴励起位置を変えると、偏光スペクトルの形状が著しく変化する。この偏光スペクトルの振舞いから 1 hole state の構造を詳細に調べることが出来る。特に $j_p = \frac{1}{2}$ 励起の (xz) 偏光スペクトル、及び $j_p = \frac{3}{2}$ 励起の (xx) 偏光スペクトルは酸化物高温超伝導体において注目すべき a_{1g} symmetry state の混成効果を評価する点で有効である事を示した。

この研究の中では、 f 電子系については多重項相互作用、結晶構造に基づく混成相互作用の異方性の効果を考慮しなかった。このうち f 電子系では atomic な側面が強いから、より精密な議論を行おうとすれば多重項相互作用の効果を考慮すべきであろう。現在、小笠原ら¹⁾、今田ら²⁾は幾つかの稀土類化合物について多重項相互作用まで含めた解析に依り XPS, XAS の実験結果の解析に成功している。このモデルを更に XES の計算にまで応用する事は今後の大きな課題である。また本研究では絶縁体化合物だけを扱ったが、稀土類金属の X 線発光スペクトルも興味深い。この場合には、入射光によって生じた内殻正孔のポテンシャルをスクリーンする効果として、本研究で考えた混成相互作用によるチャ

ンネルだけでなく、伝導電子自身がこのポテンシャル散乱を受けて空間的電荷分布を変える事によるチャンネルも同時に存在する。このように質の異なるスクリーニングのチャンネルが存在する時、その効果が XES にどのように反映するかは興味あるテーマである。

CuO と La_2CuO_4 の 2p-XES では、多重項相互作用、スピン軌道相互作用、混成相互作用の異方性を考慮したが、混成相互作用のエネルギー依存性についてはモデル化を行った。混成相互作用についての更なる精密化は、Gunnarsson ら³⁾が行っているような *ab-initio* バンド計算によって各対称性毎にその大きさ、エネルギー依存性を決定する事が考えられる。また、本研究では絶縁体である上記の二つの物質についてのみ計算を行ったが、hole doping (或は electron doping) した系についても計算と実験結果の比較を行うことが、今後の課題である。

第 1 章でも述べたが、最近の SOR 光源の技術的進歩は著しいものがあり、今後 XPS, XAS と共に XES についても数多くの実験が為される事が期待されている。理論的にも本研究で調べた結果を更に進めてより精密なものにする必要性が増していると思われる。

references

- 1) A.Kotani,H.Ogasawara,K.Okada,B.T.Thole and G.A.sawatzky:Phys.Rev.B40
(1989)65.
- 2) S.Imada and T.Jo:J.Phys.Soc.Jpn.58(1989)402.
- 3) O.Gunnarsson,O.K.Andersen,O.Jepsen and J.Zaanen:Phys.Rev.B39(1989)1708.

謝辞

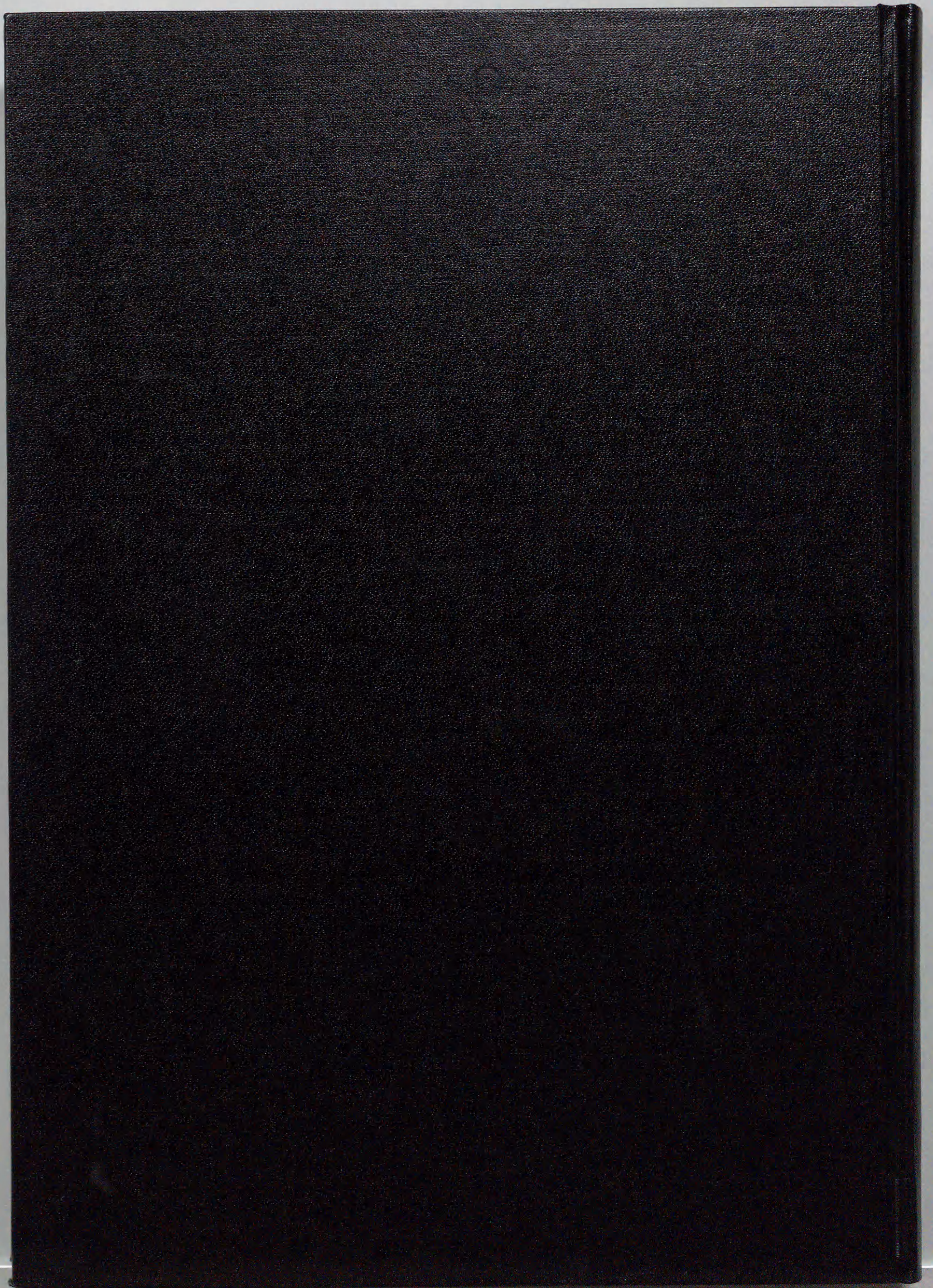
本研究について、終始適切な助言と討論により御指導して下さった小谷教授に深く感謝致します。萱沼、岡田両博士には、日頃の有益な討論を通し、研究内容を深める事が出来た事に感謝します。岡部助教授、吉田博士とは高温超伝導体に関して貴重な討論を行う事が出来ました。第一講座の高橋博士、応用物理学科の林博士には貴重な実験結果を見せて頂き感謝します。J.C.Fuggle 教授にはこの論文に関して、有益な助言を頂く事が出来ました。また、小谷研究室の学生の方々には、研究のみならず日頃から大変お世話になりました。最後に、2年間に渡り奨学金を給与して頂いた HOYA 株式会社に感謝します。

発表論文リスト

- 1) S.Tanaka, H.Ogasawara, Y.Kayanuma and A.Kotani
Theory of X-Ray Emission Spectra in La and Ce Compounds
J.Phys.Soc.Jpn.**58**(1989)1087.
- 2) S.Tanaka, K.Okada and A.Kotani
Theory of X-Ray Emission in High- T_c Superconductors
J.Phys.Soc.Jpn.**58**(1989)813.
- 3) S.Tanaka, Y.Kayanuma and A.Kotani
Theory of X-Ray Emission Spectra in Ce Compounds
J.Physique**49**(1988)C8,735.
- 4) A.Kotani, K.Okada, S.Tanaka and Y.Seino
Core-Level Spectroscopy in High- T_c Superconducting Materials
"Strong Correlation and Superconductivity" eds. H.Fukuyama, S.Maekawa and
A.P.Malozemoff(Springer-Verlag, 1989)p77.
- 5) S.Tanaka, Y.Kayanuma and A.Kotani
Theory of $4f \rightarrow 3d$ X-Ray Emission Spectra in La and Ce compounds
J.Phys.Soc.Jpn.**58**(1989)4626.
- 6) A.Kotani, K.Okada, S.Tanaka and Y.Seino
Theory of Cu $2p$ Core XPS, XES and XAS in High- T_c Superconducting Materials
Physica Scripta.**41**(1990)569.
- 7) S.Tanaka, Y.Kayanuma and A.Kotani
Theory of the Resonant $5p \rightarrow 3d$ X-Ray Emission Spectra
J.Phys.Soc.Jpn.**59**(1990)1488.
- 8) J.C.Parlebas, A.Kotani and S.Tanaka

Electron-Electron Correlation, Resonant Photoemission and X-Ray Emission Spectra

to be published in Progress of Theoretical Physics Suppl.No101(1990).



Inches 1 2 3 4 5 6 7 8
cm 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19

Kodak Color Control Patches

© Kodak, 2007 TM: Kodak



Kodak Gray Scale



© Kodak, 2007 TM: Kodak

A 1 2 3 4 5 6 M 8 9 10 11 12 13 14 15 B 17 18 19

