

X線ラマン散乱の 構造決定手段としての可能性

軟X線を使わない軽元素の EXAFS測定へ

宇田川康夫、田路和幸

分子科学研究所

A Possibility of X-ray Raman Scattering
-EXAFS Measurement of Low-Z Elements
without Soft X-rays

Yasuo Udagawa and Kazuyuki Tohji

Institute for Molecular Science

X-ray Raman scattering by the use of hard x-rays as an exciting source is reviewed in relation to soft x-ray absorption. Since the experiment can be carried out under atmospheric conditions, it offers a new opportunity to obtain electronic as well as geometrical structural information around low-Z element in compounds which cannot withstand vacuum. A resonance effect in x-ray Raman spectra is also described.

1. X線ラマン散乱とは

放射光学会に関係する方ならEXAFSについては御存知のことであろう。EXAFS(Extended X-ray Absorption Fine Structure)は各元素の特性吸収端に付随する微細構造のことであり、それを解析することによって非晶体の中の任意に選んだ中心元素の周囲の局所構造を直接決めるこ

とができるという大変便利な方法である。実験室規模の装置での測定もできるが放射光を利用すれば短時間で低濃度試料の測定もできる等のメリットが大きく、フォトンファクトリーへの共同利用申し込みで最も数が多いのは恐らくEXAFSステーションに対するものであろう。

このEXAFSの問題点のひとつは軽元素、す

なわち原子番号の小さな元素に対しては適用が難しいことである。図1を見て頂きたい。これは各元素のKおよびL特性X線吸収端の波長を原子番号順にプロットしたものである。EXAFSの対象として実験的に容易なのはこの図の縦線と陰影との間、すなわち約0.05-0.2nm (6-25keV)の間に吸収端を持つ元素である。それより短波長側ではX線の透過力が高くなりすぎるので分光結晶の分解能が落ちてくるし、長波長側では逆に透過力が弱すぎるために空気または窓材の吸収が障害となってくる。

K吸収のエネルギーが高くなり過ぎる錫以上の元素に対しては丁度うまくL吸収が適当なエネルギーに入ってくるからそれを利用することが可能である。また特殊な分光結晶を使って分解能を上げる工夫もできる。長波長側でも多少の細工はできるけれどもC、N、Oといった物質科学で重要な元素を対象とするには波長数nm (数百eV)の超軟X線を使わねばならず、空気や窓材の吸収をなくすためにX線源、分光器、試料から検出器に至るまですべてを真空中に置かなければならなくなる。これは不可能なことではないが、相当大がかりになるし、なによりも試料そのものが真空中に耐えられる薄膜や金属表面などに限定され、汎用性を失ってしまう。

そこで軟X線の吸収を使う代わりに硬X線の非弾性散乱を使おうというのがこのX線ラマン散乱の研究を始めた動機である。直接の遷移(吸収)による測定が難しいときに二光子過程による遷移(散乱)を利用することは赤外吸収とラマン散乱の場合にも見られる。一例をあげれば水は赤外領域に強い吸収を持つため水溶液には赤外吸収が使えず、水を透過する可視光線を使った非弾性散乱、すなわちラマン効果により水溶液の振動スペクトルの研究が行われている。その事情は水を空気に、赤外線を軟X線に置き換えればそっくりである。そこで空気を楽に通す10keV程度の硬X線を使って図2のように数百eVのエネルギーのやり

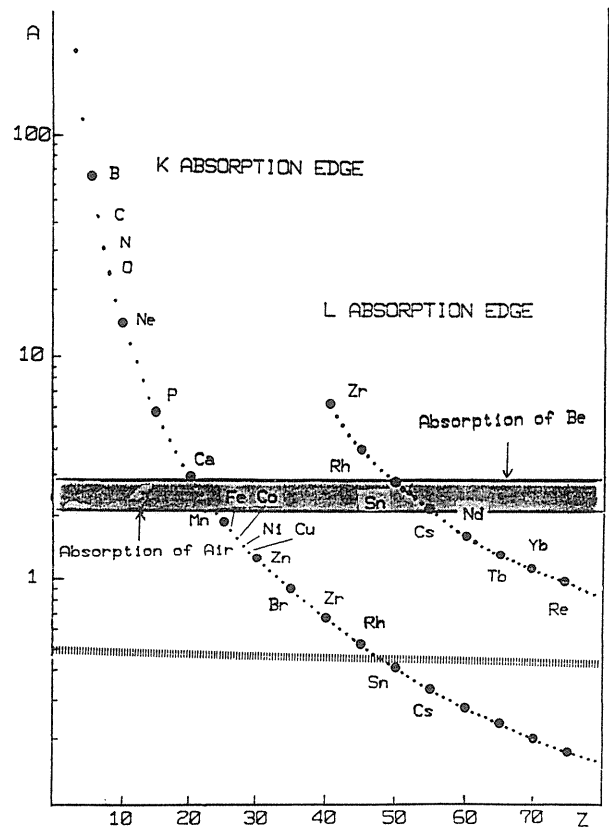


Fig. 1. Wavelengths of characteristic absorption edges of various elements.

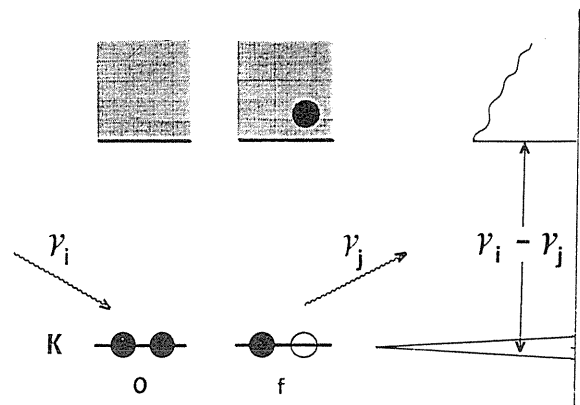


Fig. 2. A schematic diagram of x-ray Raman scattering. ν_i is hard x-rays with energy of typically 10 keV, and $\nu_i - \nu_j$ is several hundreds eV.

とりをする非弾性散乱を観測することにより空気やその他の気体の存在下、もしくは窓材を通して数百eVの軟X線の吸収に対応する測定をしよう

というわけである。あるいはEELS（電子損失分光）の電子の代わりに硬X線を使うことによって真空を避けようとするものだと云う方がアナロジーとしては受け入れられ易いかもしれない。

実はこのX線ラマン散乱の可能性についてはすでに1920年代から指摘されており^{1, 2)}、観測したという報告もいくつかある³⁾。しかし系統的な研究は1960年代に我国の鈴木皇らによってベリリウムから炭素までの単体の散乱スペクトルが得られた⁴⁻⁷⁾のが初めてと言ってよく、同時期の水野、大村による理論的な研究⁸⁾と共に軟X線吸収との対応、遷移の終状態の性質、散乱強度の角度依存性、コンプトン効果との関係等を明らかにした。これらはEXAFS という名前もまだない頃の研究であるが、すでに軟X線吸収とX線ラマン散乱との実験的な相補性が指摘されている。ただし当時の実験は分解能、S/N比共に不十分であってスペクトルから電子状態や構造に関する情報を得るにはほど遠いものであった。その後にも類似の研究がいくつか報告されてはいる⁹⁻¹¹⁾が鈴木の研究を越えるものではない。

また一方では全く別に、遷移金属に対しX線非弾性散乱の全強度の励起エネルギー依存性を測定して共鳴効果の存在を報告した例もいくつかある¹²⁻¹⁶⁾。そうした研究もまた現象の報告にとどまり、スペクトルを測定してそれからの情報を得たものは無い。

本報告ではX線ラマンスペクトルの測定から軽元素に対してはX線ラマン散乱が微細構造を持ち、それは軟X線吸収が示す微細構造と全く同じであってEXAFS 同様構造研究に利用できること、あるいは実験条件と対象試料によっては散乱を記述するハミルトニアン¹⁷⁾の寄与の程度が変化し、遷移金属元素などでは励起X線のエネルギーによって非共鳴の状況から共鳴ラマン、さらには共鳴蛍光とスペクトルが順次変わっていくことを示す。

2. X線ラマン散乱の実験

X線ラマン散乱は光子が物質とエネルギーの授受を行なうものであるから、測定に必要なものは励起に使う単色の（エネルギー幅の狭い）X線と、散乱X線のエネルギーを分光するもの、それに検出器である。さきに触れたように古くから話題にされていたにも拘らず研究が進まなかったのは散乱がたいへん弱いためなので、励起X線はなるべく強く、分光器、検出器はできる限り効率の高いものを使う必要がある。

現状では強いX線は当然放射光施設における集光ラインということになる。分光、検出に関してはSSD（半導体検出器）は感度が100%に近い上、検出と同時にエネルギー分析が行えるという点で理想的な検出器であって従来の研究¹²⁻¹⁶⁾に利用されてきたが、残念ながら分解能が高々200eV程度であって今の目的に必要な分解能（<10eV）にははるかにおよびず、この分解能を得るためには結晶分光器に頼らざるを得ない。そこで実験室で回転対陰極型X線発生装置からのCuK α_1 線を使って種々テストした結果、分光と検出に関しては図3に示す配置¹⁷⁾のPSPC（位置敏感プロポーションナルカウンタ）と湾曲結晶との組合せが検出効率と分解能との最良の妥協点であるという結論に達した。以下に示す測定¹⁸⁻²⁰⁾はすべてフォトンファクトリーの集光ラインBL10Cでこの光学系を用いて測定を行なったものである。分光にはGe(440)またはGe(333)結晶面を使用した。

3. X線ラマン散乱の理論

ここで輻射の量子論の復習をして散乱の原因を明らかにしておこう。ここで強調しておきたいことは電磁波と電子の相互作用には二つの項があり、場合によってどちらがより大きな寄与をするかが異なってくることである。

非相対論的な輻射場と電子の相互作用を表すハミルトニアンは

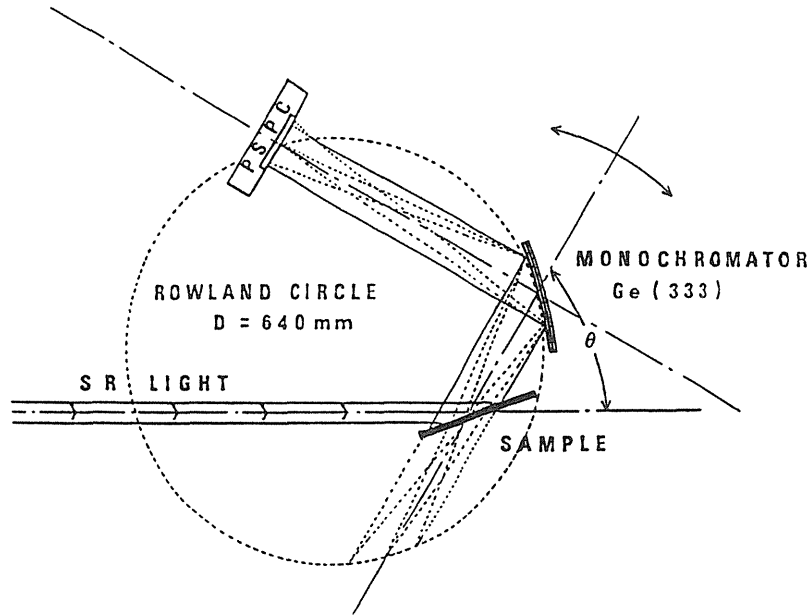


Fig. 3. A schematic diagram of the experimental setup for x-ray Raman scattering measurement. SR (synchrotron radiation) is monochromatized by a pair of Si(111) crystals and focused with a doubly focusing mirror. Scattered x-rays are dispersed by the third order reflection from a Ge(111) crystal and detected by a PSPC (position sensitive proportional counter).

$$H_{i, f} = H_1 + H_2$$

$$= -(e/m) p A + (e^2 / 2m) A^2 \quad (1)$$

ここで H_1 と H_2 はそれぞれ電磁波のベクトルポテンシャル A に一次および二次の相互作用を表わし、 p は電子の運動量演算子である。初期状態に電子及び光子が g, i で示される状態にあり、終状態でそれぞれが f, j で示される状態に移る遷移確率 w は

$$w = (2\pi/h) | \langle f, j | H_1(2) + H_2(1) | g, i \rangle |^2 \times \delta(E_f - E_g - h(\nu_i - \nu_j)) \quad (2)$$

ここで E と ν とは添字で示される状態の電子のエネルギーと光子の振動数であり、 $H_1(2)$ と $H_2(1)$ はそれぞれ H_1 の二次摂動と H_2 の一次摂動を表わす。すなわちラマン散乱に寄与する項は二つあるわけである。それぞれのマトリクス要素は k, k_0 を光子の振動数および偏光を表わすとし

て次のようになる²³⁾。

$$\langle g, i | H_2(1) | f, j \rangle = \frac{2\pi e^2 h^2 c^2}{m k_0 k} \langle f | \exp \{ i(k_0 - k)r \} | g \rangle \quad (3)$$

$$\langle g, i | H_1(2) | f, j \rangle = \frac{2\pi e^2 h^2 c^2}{m k_0 k} \exp \{ i(k_0 - k)r \} \times \sum_i \left(\frac{\langle f | p | i \rangle \langle i | p | g \rangle}{E_0 - E_i + k_0} + \frac{\langle f | p | i \rangle \langle i | p | g \rangle}{E_0 - E_i - k_0} \right) \quad (4)$$

可視、近紫外線を使う通常のラマン散乱では k, k_0 は $2\pi/500\text{nm}$ のオーダーであり、波動関数がある程度の値を持つ r の範囲は原子の大きさとして 0.1nm 程度であるから $kr \sim 0$ 、したがって $\exp(i(k_0 - k)r) \sim 1$ であり、波動関数の直交性より(3)の積分は零になるため無視することができる。したがって(2, 4)式からラマン散乱の

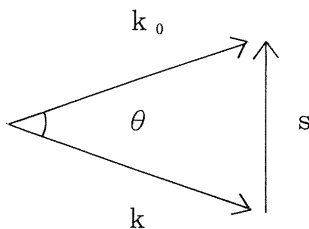
強度を与える有名なクラマース-ハイゼンベルグ式が得られるわけである。

一方 hk 、 hk_0 が10keV程度のX線に対してはその波長が0.1nm程度であるから k 、 $k_0 \sim 2\pi/0.1\text{nm}$ であり、 $kr \sim 2\pi$ となつて(3)式を零とするわけにはいかない。(4)式については軽元素では $E_0 - E$ は数百eVであるから分母が大きくなって共鳴条件は成り立たないので無視してよく、次節に詳述する取扱ができる。一方重元素では $E_0 - E$ は数keVから数十keVとなり、(4)式の分母は0に近づき得るから無視するわけにはいかない。結局この場合は二つの項の相対的な大きさ次第となり、(4)式の分母が零に近づく共鳴条件下では強度が急激に増大する。これについては第5節で触れる。

4. X線ラマン散乱の微細構造-軽元素の場合

結局、硬X線の散乱では軽元素(K電子のイオン化エネルギーが数百eV以下の元素)に対しては(3)式が重要であり、このときは以下のように取り扱うことができる⁸⁾。

散乱ベクトル $s = k_0 - k$ を下のように定義すると、今の場合励起光のエネルギーが10keV程度で散乱光のエネルギーシフトは高々数百eVであるから $|k| \sim |k_0|$ である。そこで λ をX線の波長、 θ を散乱角とすると



$$s \sim 2k \sin(\theta/2) \\ = (4\pi/\lambda) \sin(\theta/2) \quad (5)$$

内殻電子が遷移に関与する場合などは $sr < 1$ と近似して良く、次の展開ができる。

$$\exp(isr) = 1 + isr \quad (6)$$

するとこの式の第一項の遷移モーメントへの寄与は波動関数の直交性から零になり、第二項を(4)式に代入すると

$$w = \text{const} \times (1 + \cos^2\theta) \sin^2(\theta/2) | \langle g|r|f \rangle |^2 \quad (7)$$

この式の中のマトリクス要素は吸収に対するものと全く同じである。すなわち、 $1 < sr$ という条件が満足されているときにX線ラマン散乱は角度依存性の部分を除けば吸収スペクトルと同じマトリクス要素によって記述されるのである。そしてそのマトリクス要素の評価にはEXAFSの理論をそのまま適用できるから、EXAFS同様スペクトルの振動部分 $\chi(k)$ はいろいろな正弦波の重ね合わせとして次式で与えられることになる。

$$\chi(k) = (\mu - \mu_0)/\mu_0 \\ = \sum_j \frac{N_j}{k R_j^2} \exp(-2(\sigma_j^2 k^2 + \frac{R_j}{\lambda})) F_j(k) \cdot \sin(2k R_j + \delta^a(k) + \delta_j^b(k)) \quad (8)$$

この式で μ 、 μ_0 はそれぞれ実測およびその元素が孤立して存在している場合の吸光度、 R_j 、 F_j 、 σ_j はj番目の原子までの距離とその原子の散乱振幅とデバヤーワラー因子、 δ^a 、 δ_j^b は中心原子と散乱原子の位相因子、 k は電子の運動量、 λ はその平均自由行程である。したがって $\chi(k)$ をフーリエ変換した。

$$\Phi(r) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{k_{min}}^{k_{max}} k^n x(k) \exp(-2ikR) dk \quad (9)$$

はradial structure functionと呼ばれ、動径分布を反映する。

さて、図3の光学系で測定したグラファイトおよびダイヤモンドからの全散乱スペクトルを励起

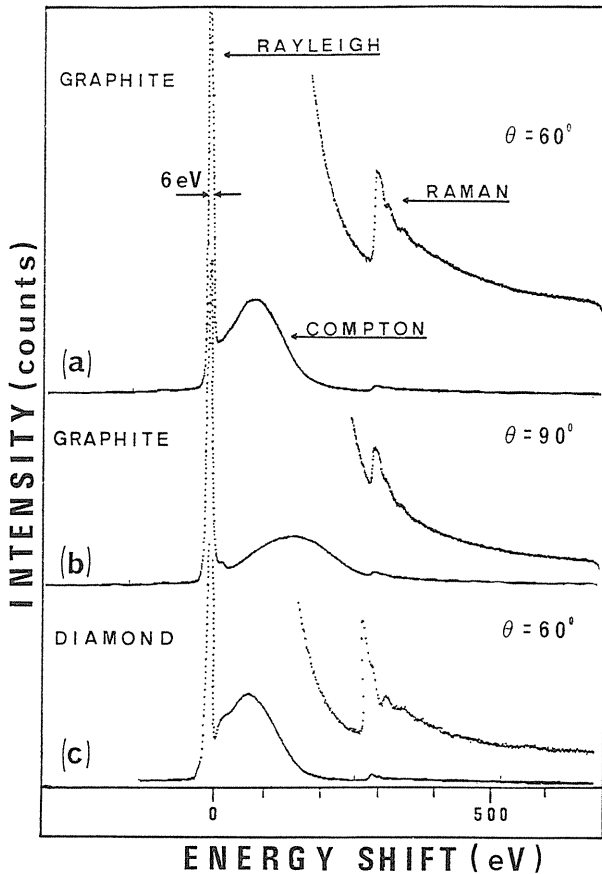


Fig. 4. (a): Inelastic scattering spectrum from graphite observed at scattering angle of 60° . (b): Inelastic scattering spectrum from graphite observed at 90° . (c): Inelastic scattering spectrum from diamond observed at 60° . Inserted are the Raman part in expanded scale. (a) and (b) were obtained with Ge (440) dispersing crystal at 8900 eV excitation and (c) was obtained with Ge (333) crystal at 8400 eV excitation. Compton shifts at 60° scattering do not coincide exactly for graphite and diamond because of the difference in the excitation energy.

エネルギーからのシフトとして図4に示す。これらは24時間から72時間の積算によって得られたものである。エネルギーシフト0のところの鋭いピークは弾性散乱(レーリー散乱)であり、この幅(FWHM 約6 eV)は使用した分光器の分解能によっている。因みに励起光は二回平板Si(111)結晶で分光されているからその幅は2 eV以下と

推測される。励起光の低エネルギー側に見える強い幅の広い散乱は散乱角によって動くがピークシフトは物質にはよらず、有名なコンプトン散乱であることが解る。実際ピークのエネルギーシフト値はよく知られた。

$$\delta\lambda = \lambda + 0.0024(1 - \cos\theta) \quad (10)$$

式(nm単位)で計算したものと良く一致する。

コンプトン散乱より一桁程度弱い散乱が300eV弱シフトした所から始まるが、これがラマン散乱であることは

1. エネルギーが散乱角によって動かないこと。
2. 炭素の同素体であるグラファイトとダイヤモンドで立ち上がりまでのエネルギーシフトが一致し、それが炭素のK吸収端のエネルギー284eVに等しいこと。
3. スペクトルは微細構造を持ち、それは物質によって異なること。

などから明かである。特に第三の点は実験的には本研究によって初めて見出されたものであり、X線ラマン散乱を電子状態や構造の研究に応用できる可能性を示唆している。

図5にダイヤモンドからのX線ラマンスペクトルの拡大図(a)、ローレンツ関数でコンプトン散乱スペクトルを近似して差引き、ラマン部分を抜き出したもの(b)、EXAFSの解析と同様スムーズなバックグラウンドを仮定(bの実線)して振動部分を抽出したもの(c)とを示す。この(b)、(c)と図6(a)、(b)に示すダイヤモンドの軟X線領域のK吸収スペクトルおよびそれから抽出した振動構造²¹⁾とを比較してみると、分解能の違いこそあれ全く同じものであることがわかるであろう。すなわち20年以上以前に予測された通りX線ラマン散乱は吸収スペクトルと同じ情報をもたらすことが実験によって証明されたわけである。

図5(c)のような振動構造をフーリエ変換すると動径分布関数が得られるはずである。図7に図

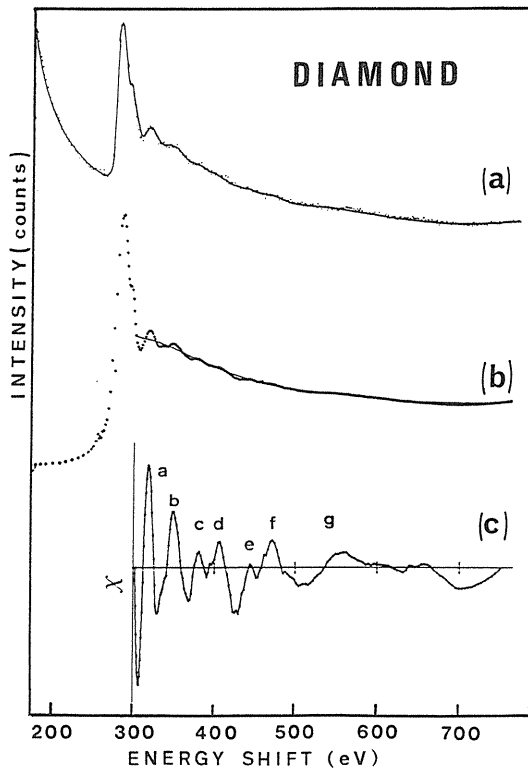


Fig. 5. (a): A part of the raw inelastic scattering spectrum from diamond (dots) and smoothed one (solid line) observed at 60° . (b): Raman spectrum obtained from (a) by removing Compton tail (dots) and an assumed smooth background (solid line). (c): extracted oscillation from (b). Note that the features (a)–(g) exactly correspond to those in Fig. 6.

5 (c)のグラファイトの振動構造をフーリエ変換したものを、図8にダイヤモンドのX線ラマンスペクトルに現われた振動構造とそのフーリエ変換を示す。この計算にはTeoおよびLeeによる位相因子の理論値を使用した。したがってピークの横軸が中心原子から見た周囲の原子までの距離となり、縦軸が配位数に対応するわけである。グラファイトでは最近接の三つのC-C距離があり、それぞれ0.142nm (配置数3)、0.246nm (同6)、0.284nm (同3)である。ダイヤモンドでは最近接が0.154nm (配置数4)、0.252nm (同12)である。動径分布にはそれぞれに対応するピークあるいはショルダーが明瞭に見てとれるである

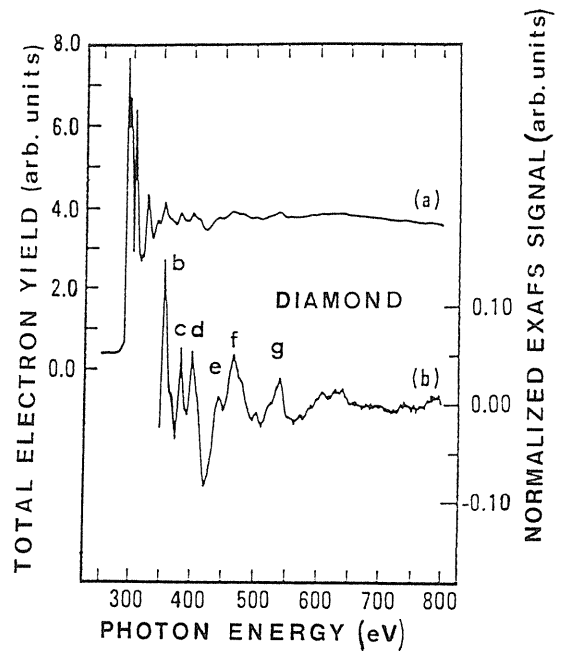


Fig. 6. (a) x-ray absorption spectrum of diamond and (b) the extracted oscillation reproduced from ref. 21.

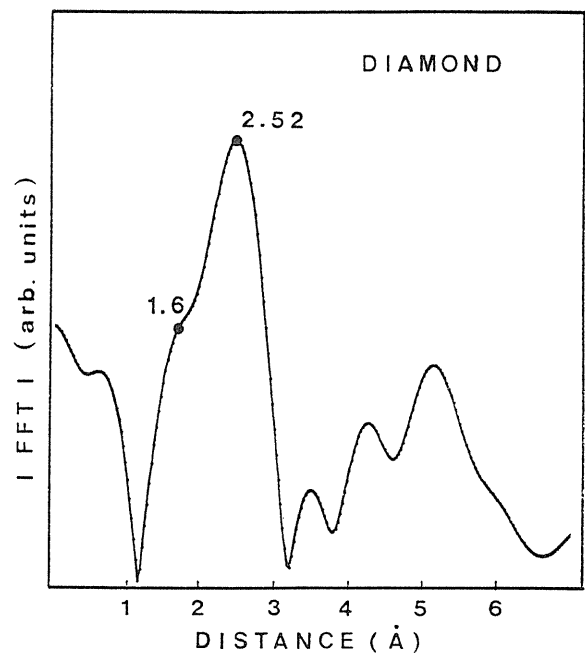


Fig. 7. Fourier transform of the extracted oscillation from diamond shown in Fig.5(c).

う。

以上からX線ラマン散乱によれば軟X線領域の吸収スペクトルと同じ情報を実験の容易な硬X線を利用して得られることが実証されたわけである。

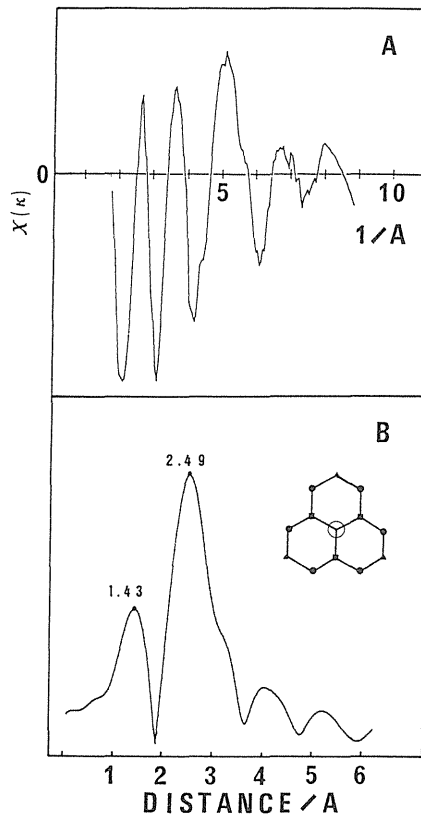


Fig. 8. Extracted oscillation from an x-ray Raman scattering spectrum of graphite shown in Fig.4(a) and the associated Fourier transform.

しかし残念ながらすぐにX線ラマン散乱が構造決定手段の一つとして構造未知の物質に対して使え、正確な構造パラメータを与えることができるとはいかない。この実験には放射光施設の集光ラインを利用しているので励起X線の光子数は 10^{11} cps程度と推定されるが、これですら濃度100%の単体のスペクトルを得るにも24-72時間という長い時間の積算を要し、なおかつ測定データが分解能、S/N共にまだ十分ではないという状況である。しかしウイグラーの利用等今後の放射光の更なる発展によってより強力な励起光が得られるようになれば他の手段では不可能な系の構造決定法となるであろう。強力な励起光による試料の損傷を懸念するむきもあるかもしれないが現在の励起光のパワーは0.1mW程度であり、可視のラマン効果の測定には1W程度のレーザーが使用され

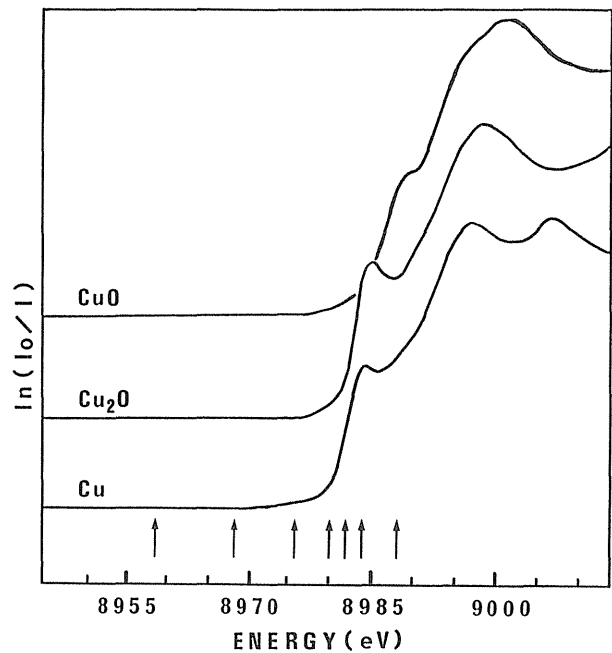


Fig. 9. X-ray absorption near edge structures of Cu foil, cupric oxide Cu_2O and cuprous oxide CuO . The arrows indicate the energy of the exciting lines used to obtain resonant Raman spectra.

ていることを考えるとその恐れは少ないであろう。

なお我々の研究とは独立にハンブルグにおいて長沢によってLi、Beについて実験が行われ、やはり吸収スペクトルとの良い対応が得られている²²⁾ ことをつけ加えておく。

5. 共鳴効果 - 遷移金属の場合

2. で触れたように、K電子のイオン化エネルギーが数keV以上になる元素の場合、(4)式第二項の分母が零に近づき、こちらのほうが支配的になってくる。銅を例にとると、銅は約8.98keVに吸収端を持つから8-9keVのX線で励起した場合がそのケースになる。銅および酸化銅の吸収スペクトルを図9に示す。

図10は図9中の矢印で示した吸収端前後のいろいろなエネルギーのX線で励起した酸化第一銅、第二銅からの散乱スペクトルである²⁰⁾。8988eV励起ではどちらに対しても吸収端よりエネルギーが高いために、全く同じよく知られたCu原子の

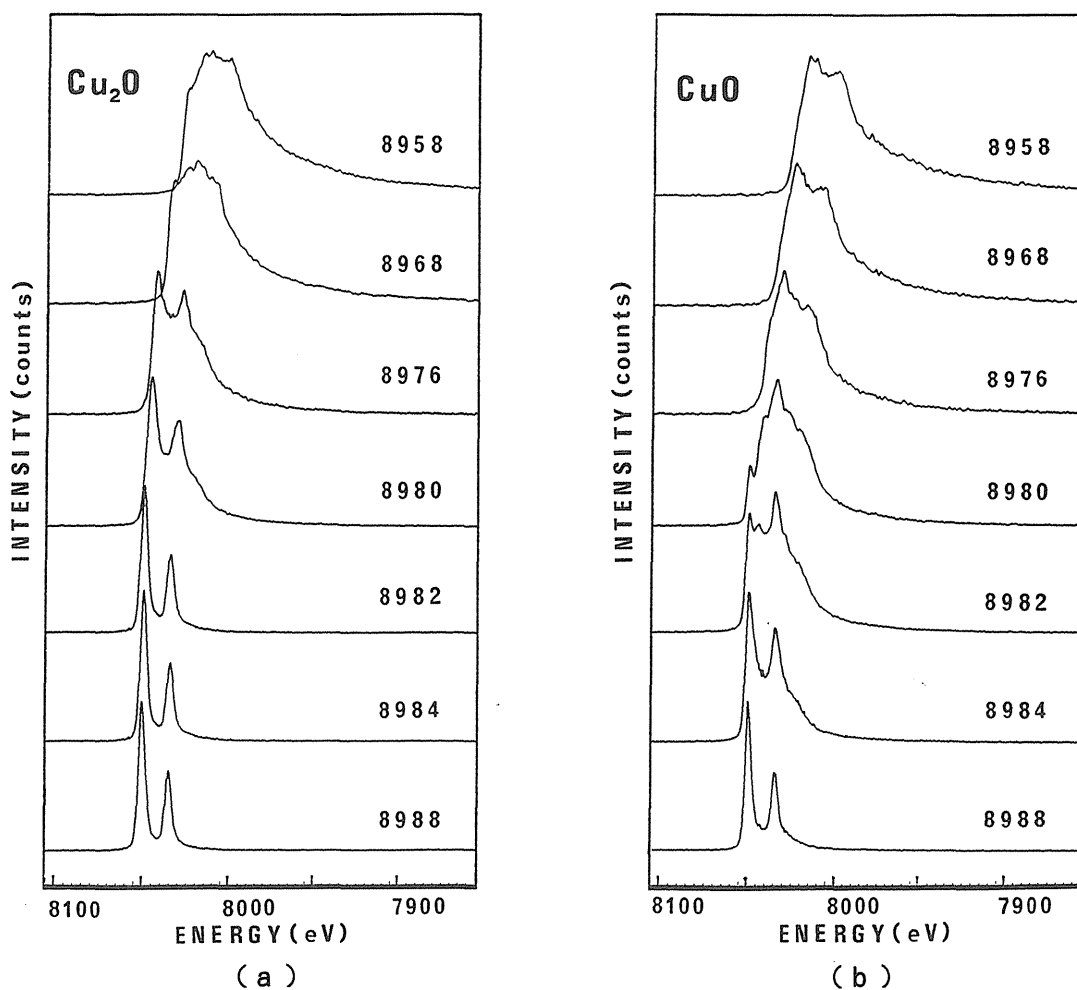


Fig. 10. Excitation energy dependence of scattering spectra from cupric oxide (a) and cuprous oxide (b). Inserted numbers indicate excitation energy in eV. The ordinate does not represent the relative intensity of the spectra.

$\text{K } \alpha_1, \alpha_2$ の蛍光X線のダブルレットが見られる。励起エネルギーを低くしていくと散乱強度が急激に減少すると共にまず吸収端のエネルギーの低い CuO から、次いで Cu_2O でも形が非対称になり、低エネルギー側に尾を引くようになってくる。二つのピークの励起X線からのエネルギー差ははじめは L_{111}, L_{111} 吸収端のエネルギーに等しいが次第にピークがはっきりしなくなってくる。それとともに高エネルギー側の立ち上がりも急峻になり、その端と励起X線からのエネルギー差が L_{111} 吸収のエネルギーに等しくなる。

こうした散乱スペクトルの励起X線のエネルギー依存性は図11に示すスキームと(4)式によって理解することができる。この散乱は図11に示す

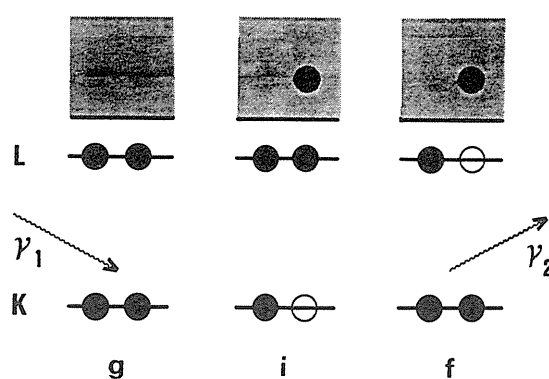


Fig. 11. One electron picture of the initial (g), intermediate (i) and final (f) states involved in the scattering.

ように初期状態では電子はK殻、L殻を占めており、K電子が連続状態に励起された形の間状態

をへて終状態ではL殻にホールができ、連続状態に電子が移ることによる。中間状態と終状態が連続準位であることが通常のラマン散乱と異なる点である。図11に示す記号を使えばpA項による微分散乱断面積は(4)式のマトリクス要素をMと書いて次の式で表わすことができる。

$$d\sigma/d\Omega d\nu_2 = r_0(\nu_2/\nu_1) |M_{fg}|^2 \delta(E_f - E_g - h(\nu_1 - \nu_2)) \quad (11)$$

共鳴条件に近い時には(4)式の第二項のみが重要であり、その時Mはダイピングファクター γ をいれて

$$M_{fg} = \langle f | p A | i \rangle \langle i | p A | g \rangle / (h\nu_1 - (E_i - E_g) + i\gamma) \quad (12)$$

となる。

単純な一電子近似ではそれぞれの状態は原子軌道関数の積として次のように表わすことができる。

$$|g\rangle = |S S P P \dots\rangle$$

$$|i\rangle = |S k P P \dots\rangle$$

$$|f\rangle = |S S P k \dots\rangle$$

ここではS、P、kはそれぞれK、L殻と連続状態の波動関数を表わす。Mに現われる積分は一電子近似の下では

$$\langle f | p | e | i \rangle \langle i | p | e | g \rangle = \langle S | p | e | P \rangle \langle k | p | e | S \rangle$$

となり、励起光のエネルギーに依らない。すると(11)のデルタ関数の部分と(12)の分母のみが励起エネルギー依存性を示す。デルタ関数からの

$$h\nu_1 = E_f - E_g + h\nu_2 \quad (13)$$

を(12)式の分母に代入すると

$$h\omega_1 - (E_i - E_g) + i\gamma = E_K - E_L + h\omega_2 + i\gamma \quad (14)$$

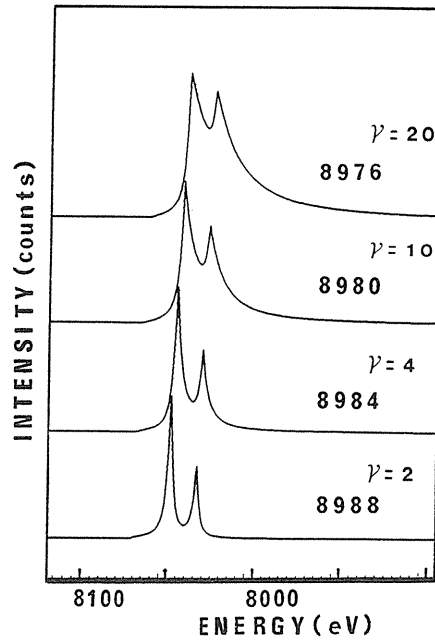


Fig. 12. Calculated excitation energy dependence of the scattering. Inserted numbers indicate excitation energy and damping factor γ in eV.

したがって

$$\text{散乱強度} \propto ((E_K - E_L + h\nu_2)^2 + \gamma^2)^{-1} \quad (15)$$

となる。ここで E_K と E_L とはK、L殻の軌道エネルギーである。すると結局励起X線エネルギーによるスペクトル変化は γ だけをパラメータとして(11)、(12)から計算することができる。

図12にいくつかの励起エネルギーに対してこうした近似を使って計算したスペクトルを示す。この計算には $E_f - E_g = 8986\text{eV}$ とし、2:1のspin重率を持った20eV離れた二つのL準位の存在を考慮にいれ、結果を半値全幅6eVのローレンツ関数でコンボリューションした。図12と10とを比較すると共鳴条件に近い場合に両者はよく一致し、その散乱が(1)の H_1 (2)によることは明かである。励起X線エネルギーと吸収端のエネルギー差が20eVを越えると観測されるスペクトルはその化合物によって異なり、したがってここで行なった簡単な計算はもはや通用しない。逆

にいえばこのスペクトルからその化合物の電子状態に関する情報を得ることができるはずである。

6. 終わりに

X線領域でのX線ラマン散乱について解説した。X線ラマン散乱を利用すれば軽原子に対して硬X線で軟X線領域に属するエネルギーの分光を行うことができ、軟X線吸収の実験に較べていろいろな利点を持つ。現状では放射光を利用してすら強度が弱く低濃度の試料については測定が難しいが、近い将来ウイグラーなどの発達によって実用的な構造解析手段となることが期待される。あるいはX線レーザーが実用化されれば可視のレーザーがラマン分光の革命を起こしたと同じことが起きるであろう。また遷移金属原子に対しては共鳴現象が観測され、電子状態の研究に利用されることが期待される。

最後になってしまったが、本実験を行なうにあたり、種々ご援助頂いた高エネルギー物理学研究所放射光施設松下正、小林克己、野村昌治各氏に感謝致します。

文 献

- 1) B. Davis and D. P. Mitchell:Phys. Rev., 32, 331(1928).
- 2) K. S. Krishnan:Nature, 122, 961 (1928).
- 3) K. Das Gupta:Phys. Rev., 128, 2181 (1962).
- 4) T. Suzuki:J. Phys. Soc. Jpn., 22, 1139(1967).
- 5) 鈴木皇:日本物理学会誌, 23, 12(1968).
- 6) T. Suzuki, T. Kishimoto, T. Kaji, and T. Suzuki:J. Phys. Soc. Jpn., 29, 730(1970).
- 7) T. Suzuki and H. Nagasawa:J. Phys. Soc. Jpn., 39, 1579(1975).
- 8) Y. Mizuno and Y. Ohmura:J. Phys. Soc. Jpn., 22, 445(1967).
- 9) G. G. Cohen, N. G. Alexandropoulos, and M. Kuriyama:Phys. Rev., B8, 5427(1973).
- 10) C. N. Koumelis and C. A. Londos:Can. J. Phys., 58, 1507(1980).
- 11) Z. I. Kavogli, D. K. Leventouri, and C. N. Koumelis:Can. J. Phys., 61, 629(1982).
- 12) C. J. Sparks, Jr.:Phys. Rev. Lett., 33, 262 (1974).
- 13) Y. B. Bannett and I. Freund:Phys. Rev. Lett., 34, 372(1975).
- 14) P. Eisenberger and P. M. Platzman:Phys. Rev., B13, 2377(1976).
- 15) P. Eisenberger, P. M. Platzman, and H. Winick:Phys. Rev. Lett., 36, 623(1976).
- 16) Y. B. Bannett, D. C. Rapaport, and I. Freund:Phys. Rev., A16, 2011(1977).
- 17) P. Parrison, H. J. Bleif, and R. R. Schneider:J. Phys. E., 14, 95(1981).
- 18) K. Tohji and Y. Udagawa:Phys. Rev., B36, 9410(1987).
- 19) K. Tohji and Y. Udagawa:Phys., in press.
- 20) Y. Udagawa and K. Tohji:Phys. Lett., 148, 101 (1988).
- 21) G. Comelli, J. Stohr, W. Jark, and B. B. Pate:Phys. Rev. B37, 4383(1988).
- 22) H. Nagasawa:J. de Phys., 49, C9-863(1987).
- 23) W. Heitler:The Quantum Theory of Radiation, Oxford, 1954.

