



## 固体の内殻準位の分光理論

小谷 章雄

東京大学物性研究所\*

### Theoretical Studies on Core-level Spectra of Solids

Akio KOTANI

*Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo*

I present a review on theoretical studies of core-level spectra (CLS) in solids. In CLS, the dynamical response of outer electrons to a core hole is reflected through the screening of core hole potential. Impurity Anderson model (IAM) or cluster model is successfully applied to the analysis of X-ray photoemission spectra (XPS) and X-ray absorption spectra (XAS) in  $f$  and  $d$  electron systems, where the  $f$  and  $d$  electron states are hybridized with the other valence or conduction electron states. The effect of the core-hole potential in the final state of XPS and XAS plays an important role, as well as the solid state hybridization and intra-atomic multiplet coupling effects. As typical examples, the calculated results for XPS of rare-earth compounds and transition metal compounds are shown, and some discussions are given. As a subject of remarkable progress with high brightness synchrotron radiation sources, I discuss some theoretical aspects of X-ray emission spectra (XES) and their resonant enhancement at the X-ray absorption threshold. Some experimental data and their theoretical analysis are also given.

#### 1. はじめに

真空紫外線や軟X線を用いた光物性の研究は、この領域の光に対する強力な連続エネルギー光源であるシンクロトロン放射光の開発によって、驚異的な発展を遂げてきた。X線光電子分光(XPS, X-ray photoemission spectroscopy)やX線吸収分光(XAS, X-ray absorption spectroscopy)などの内殻準位の分光(CLS, core-level spectroscopy)はその代表例である。CLSの終状態では、入射X線によって内殻正孔がつくられ、その引力

ポテンシャルによって外殻電子が引き寄せられてこれを遮蔽する。外殻電子状態に関する情報は、主としてこの遮蔽効果を通じてCLSの形状に反映され、その理論解析によって、物性研究上重要な知見がもたらされる<sup>1)</sup>。しかし、一般には、この遮蔽効果は複雑な多電子効果を含むため、その物理的な描像を理論的に確立することがまず何よりも重要な課題となる。

CLSにおける多体の遮蔽効果に対する最もよく知られた例は、単純金属のXPSやXASにおけ

\*東京大学 物性研究所 〒106 東京都港区六本木7-22-1  
TEL 03-3478-6811(内5851) FAX 03-3478-4903  
e-mail Kotani @ issp. u-tokyo. ac-jp

るフェルミ端異常である。単純金属のこれらの分光の終状態では、内殻正孔は伝導電子によって遮蔽されるが、伝導電子のフェルミ統計性に由来して、赤外発散と呼ばれるスペクトル異常が生じる<sup>2,3)</sup>。このことは、1960年代に著名な理論家たちによって研究がなされ、CLSにおける多電子遮蔽効果の重要性が強く印象づけられる最初の機会となった。その後、CLSの研究の重心は、単純金属から不完全殻をもつ  $f$  および  $d$  電子系に、即ち、稀土類金属・化合物、遷移金属・化合物などの系にシフトしている。その理由は、一つには  $f$  および  $d$  電子系（以下、単に  $f$  電子系と書く）が磁性、超伝導、金属・絶縁体転移などの物性研究上興味ある現象を示す代表的な系であるためであり、もう一つには、CLSがこれらの  $f$  電子系の電子状態を知るための最も有効な手段であることが認識されたことにある。 $f$  電子系では、内殻正孔は主として  $f$  電子によって遮蔽されるが、 $f$  電子は単純金属の伝導電子よりもよく局在しているので内殻正孔と強く相互作用し、その遮蔽効果がより強くCLSのスペクトルに反映されることに注意したい。

$f$  および  $d$  電子系の電子状態を記述するのに最も有効なモデルとして、不純物アンダーソン・モデル(IAM, impurity Anderson model)がある<sup>4)</sup>。IAMは非磁性金属中の遷移金属不純物の磁気モーメントを議論するために、アンダーソンによって最初に考案されたモデルであるが、Toyozawaと筆者(KT)はIAMに内殻準位を加え、内殻正孔ポテンシャルに対する  $f$  電子の遮蔽効果を取り扱えるようにこれを拡張することにより、 $f$  電子系のCLSの理論計算を初めて行った<sup>5-7)</sup>。KTの理論は、La金属のXPSにおけるサテライトの機構を説明することに成功した。その後、この理論はさらに拡張され、混合原子価のCe金属間化合物、その他の稀土類化合物や遷移金属化合物のCLS

の解析に広く応用されて今日に至っている。

この解説では、このような  $f$  および  $d$  電子系のCLSの研究の発展について概観するとともに、の延長上にある最近の研究の状況について述べる。

## 2. 不純物アンダーソン・モデル

### 2.1 La金属への応用

La金属の3d内殻のXPS(3d XPS)の実験によれば、スピン軌道分裂した3d準位線のそれぞれに対して、約3eV低エネルギー側に弱いサテライトが観測されている<sup>8,9)</sup>。KTはIAMに内殻準位を組み込んだモデルを考案し、それを用いてCLSを計算することにより、このサテライトは内殻正孔が4f電子によって遮蔽されることに起因することを示した<sup>7)</sup>。

モデルハミルトニアンは次のように表される。

$$\begin{aligned}
 H = & \sum_{\kappa, \nu} \epsilon_{\kappa} a_{\kappa \nu}^{\dagger} a_{\kappa \nu} + \epsilon_f \sum_{\nu} a_{f \nu}^{\dagger} a_{f \nu} + \epsilon_c a_c^{\dagger} a_c \\
 & + \frac{V}{\sqrt{N}} \sum_{\kappa, \nu} (a_{f \nu}^{\dagger} a_{\kappa \nu} + a_{\kappa \nu}^{\dagger} a_{f \nu}) \\
 & + U_{ff} \sum_{\nu > \nu'} a_{f \nu}^{\dagger} a_{f \nu} a_{f \nu'}^{\dagger} a_{f \nu'} \\
 & - U_{fc} \sum_{\nu} a_{f \nu}^{\dagger} a_{f \nu} (1 - a_c^{\dagger} a_c), \quad (1)
 \end{aligned}$$

ここで、 $\epsilon_{\kappa}$ 、 $\epsilon_f$ 、および  $\epsilon_c$  は、それぞれ、La金属の伝導電子(5d, 6s電子)、4f電子、および内殻電子のエネルギーを表し、示数  $\kappa$  ( $\kappa = 1 \sim N$ ) は伝導帯のエネルギーの広がり、また、示数  $\nu$  ( $\nu = 1 \sim N_f$ ,  $N_f = 14$ ) は、スピン量子数と  $f$  対称軌道の量子数の両方を記述している。相互作用  $V$ 、 $U_{ff}$ 、および  $-U_{fc}$  は、それぞれ、4f電子と伝導電子の間の混成相互作用、4f電子間のクーロン相互作用、および4f電子に対してはたらく内殻正孔の引力ポテンシャルを表す<sup>1)</sup>。

<sup>1)</sup> La金属のXPSでは、 $U_{ff}$ の効果や  $\nu$  における軌道縮退の効果は本質的ではなかったので、最初のKTの理論ではこれらの効果は無視された。

さて、 $H$ の基底状態を $|g\rangle$  (そのエネルギーを $E_g$ )、XPSの終状態における固有状態のそれぞれを $|f\rangle$  (そのエネルギーを $E_f$ ) とすれば、XPSは

$$F(E_B) = \sum_f |\langle f|a_c|g\rangle|^2 \delta(E_B - E_f + E_g) \quad (2)$$

と表される。ただし、 $E_B$ は結合エネルギーであり、また光電子そのものは(2)式の中にあらわには現れないような記述法がとられている。

さて、XPSにおいてサテライトが生じる機構が図1の挿入図に示されている。XPSの始状態(系の基底状態)では、La金属の4f準位はフェルミ準位 $\varepsilon_F$ よりも十分高く、したがって空準位(4 $f^0$ 配置)である。しかし、XPSの終状態では、内殻正孔ポテンシャル $-U_{fc}$ のため、内殻正孔サイトの4f準位はフェルミ準位 $\varepsilon_F$ よりも下に引き下げられる。その結果、二種類の終状態が生じる。一方は、伝導電子が混成相互作用 $V$ によって4f準位にとび込んだ状態(4 $f^1$ 配置)で、3d XPS

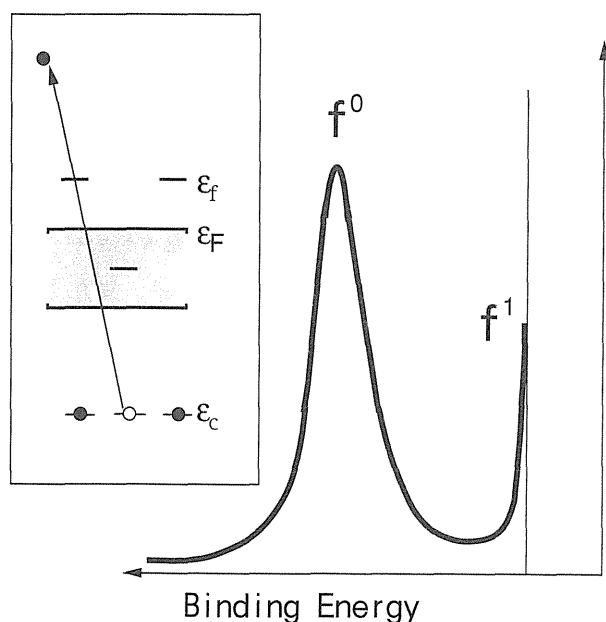


Figure 1. Schematic shape of 3d XPS of La metal calculated by KT. The model of the calculation is shown in the inset.

のサテライトを与える。もう一方は、4f準位がなお空位のまま(4 $f^0$ 配置)の状態、3d XPSのメインピークを与える。サテライトの終状態は、内殻正孔ポテンシャルが4f電子によって遮蔽された状態に相当するから「遮蔽状態」と呼ばれ、一方、メインピークの終状態は、内殻正孔ポテンシャルが4f電子による遮蔽を受けない状態だから「非遮蔽状態」と呼ばれる。その結果、図1のような光電子スペクトルが得られるが、これを内殻正孔の寿命の効果を表すローレンツ型関数で置き込んだものは実験結果をよく再現することが出来る。

なお、HüfnerとWertheimはこの理論に着目し、Ni金属の6eVサテライト(内殻XPSおよび価電子XPS)も本質的には同じ機構によって説明できることを、その頃に指摘している<sup>10)</sup>。

## 2.2 3価のCeと混合原子価Ce化合物

La金属の3d XPSとほとんど同様なスペクトルが、Ce金属( $\gamma$ -Ce)の3d XPSにおいても観測されている<sup>9)</sup>。 $\gamma$ -Ceでは、基底状態において4f準位はフェルミ準位よりも十分低く、したがって4 $f^1$ 配置をとる。XPSの終状態では、内殻正孔のポテンシャルのため4f準位はさらに低下し、伝導帯からの電荷移動によって生じた4 $f^2$ の遮蔽状態がサテライトを、また4 $f^1$ の非遮蔽状態がメインピークを与えると考えることにより、実験結果はよく理解される。

基底状態において4f準位がフェルミ準位の近傍にある特別な場合には、混成相互作用のため、4 $f^0$ と4 $f^1$ の配置が量子力学的に混合した電子状態が実現する。この状態は、混合原子価状態あるいは価数揺動状態と呼ばれ、 $\alpha$ -CeやCePd<sub>3</sub>、CeRh<sub>3</sub>、CeNi<sub>2</sub>などの金属間化合物はその典型例である。混合原子価Ce化合物は物性物理の興味ある対象として大きな関心を集め、様々な角度から研究が行われた。これらの物質のCe3d XPSの実験では、3つのピークが観測された<sup>9)</sup>。その機

構は、定性的には、Laと $\gamma$ -Ceに対するサテライトの機構を同時に考えることにより理解できる。即ち、混合原子価基底状態のうち $4f^0$ 成分に着目すれば、Laの場合と同様に、終状態では、 $4f^1$ の遮蔽状態と $4f^0$ の非遮蔽状態が生じ、一方 $4f^1$ の成分に着目すれば、 $\gamma$ -Ceと同様に $4f^2$ の遮蔽状態と $4f^1$ の非遮蔽状態が生じる。このうち $4f^1$ 状態は共通だから、結局XPSには $4f^0$ 、 $4f^1$ 、 $4f^2$ の3種類の終状態が生じ、それに対応して3つのピークが現れるのである。

混合原子価のCe化合物のXPSの定量的な計算は、(1)式のハミルトニアンを用いて、GunnarssonとSchönhammer(GS)によってなされた<sup>11)</sup>。彼らはスペクトル強度を $1/N_f$ についてのベキの形に展開する新しい計算法を考案した。 $N_f$ (=14)は1より十分に大きいから、この展開は最低次(あるいはその次の次数)までの近似でも十分に信頼できる結果を与える。GSは種々のCe化合物の3d XPSの系統的な解析をおこない、その結果、混合原子価Ce化合物の基底状態における平均の4f電子数 $n_f$ は、多くの場合0.8以上の値をとることを見出した<sup>9,11)</sup>。それ以前は、格子定数や帯磁率の値から推測して、 $n_f$ の値は0と1の間に広く分布するとされていたが、XPSの解析は、より微視的で正確な知見を与えることが実証された。

この方面の最近の研究成果として、CePd<sub>7</sub>に対するCe3d XPSの実験と解析の結果を図2に示す。CePd<sub>7</sub>は、比熱や帯磁率の測定から、Ce4f電子の非局在性が異常に大きいといわれている新しい物質であるが、最近Ce3d XPSと2p XASの実験がBeaurepaireら<sup>12)</sup>によって行われ、Iwamotoら<sup>13)</sup>がIAMを用いてそれを解析した。図2に3d XPSの実験と計算の結果を示す。この解析から、3d XPSと2p XASを矛盾なく説明するためには、3d XPSがバルクと表面の両方の寄与を含むと考える必要があること、バルクの $n_f$ は0.57、表面の $n_f$ は0.94であることが示された。このように

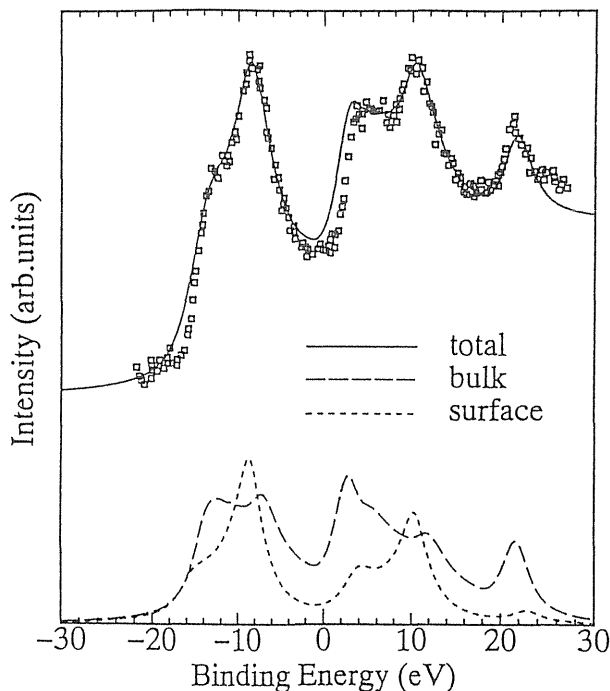


Figure 2. Calculated Ce 3d XPS of CePd<sub>7</sub> (solid curve) compared with the experimental result (small square). The total spectrum is decomposed, after background subtraction, into bulk (dashed curve) and surface (dotted curve) contributions in this theoretical calculation.

バルクの $n_f$ が異常に小さいことは、Ce4fとPd4d状態間の混成相互作用が非常に大きく、4f電子波動関数の非局在性が強いことを意味している。

### 3. 絶縁体化合物への応用

#### 3.1 稀土類化合物

IAMにおいて、伝導帯を充満帯で置き換えれば、このモデルは絶縁体化合物のXPSの解析にも適用することができる。この場合、GSの $1/N_f$ 展開の最低次近似が実は厳密な結果を与えることになる。

稀土類の絶縁体化合物の中で、これまでに最も集中的な研究がおこなわれたのはCeO<sub>2</sub>についてである<sup>14-17)</sup>。CeO<sub>2</sub>は、従来、 $4f^0$ の基底状態をもつ典型的なCe<sup>4+</sup>の化合物と考えられていたが、3d XPSには混合原子価のCe金属間化合物と同じように、3ピーク構造が観測された(図3の挿入図を参照)<sup>14)</sup>。その理論解析がIAMを用いて行われた結果、CeO<sub>2</sub>の基底状態は $4f^0$ と $4f^1L$ ( $L$ はO2pバンド中の正孔)が強く混成した状態であ

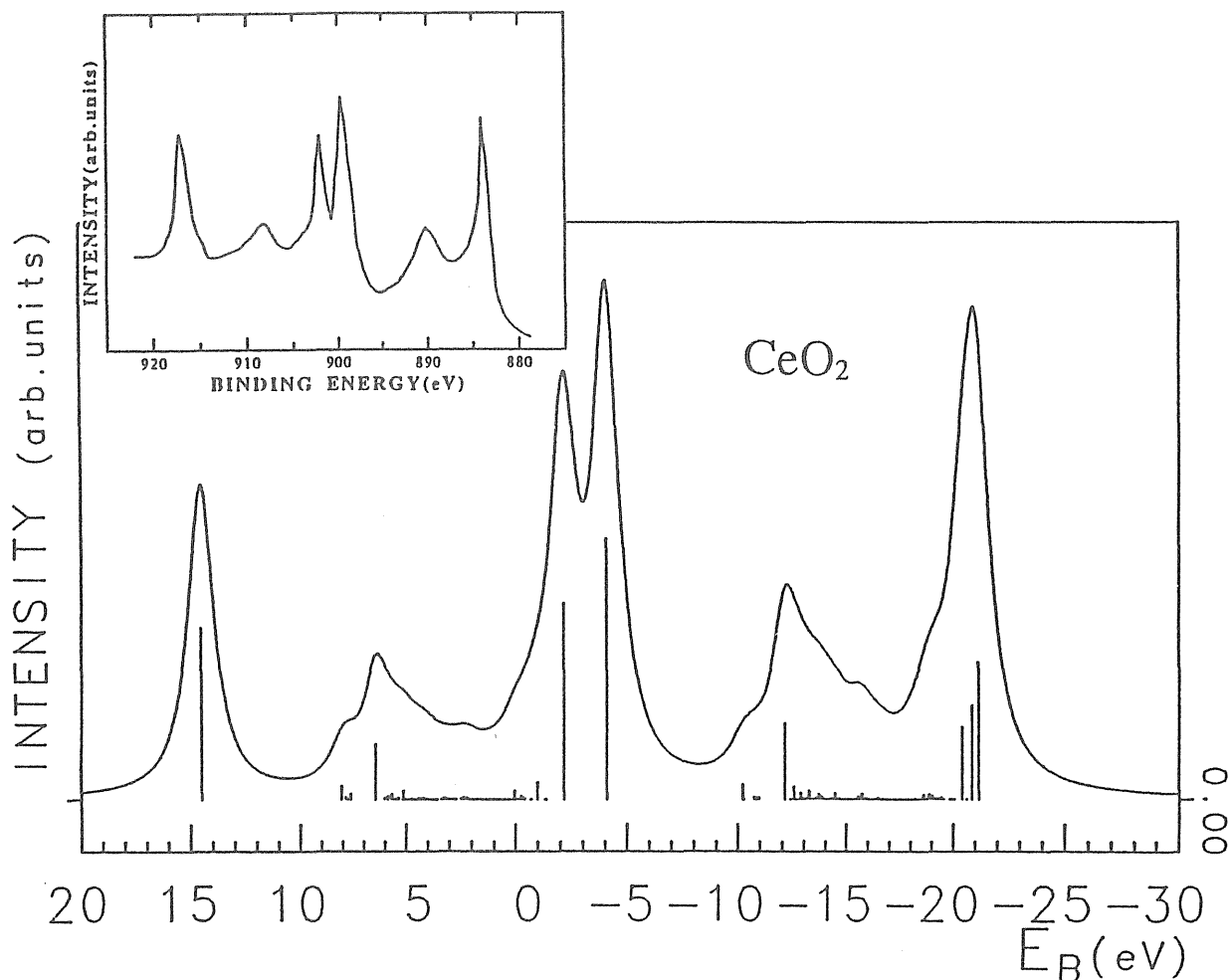


Figure 3. Theoretical result of Ce3d XPS for CeO<sub>2</sub> with the effect of multiplet coupling. Experimental result is shown in the inset.

ることが判明した<sup>14,15)</sup>。すなわち、CeO<sub>2</sub>の基底状態ではCe4f準位が、Oの2p価電子帯の上端近傍にあり、共有結合による混成効果のためO2p電子がCe4f準位に強く電荷移動する。XPSの終状態では内殻正孔ポテンシャルを遮蔽するために、更にO2pからCe4fへ電荷移動が生じるから、4f<sup>0</sup>, 4f<sup>1</sup>L̄, 4f<sup>2</sup>L̄<sup>2</sup>の配置が現れ、それらが互いに混成してXPSの3つのピークとなる。図3に、実験結果と計算結果の比較を示す。解析を基にして見積もられた平均の4f電子数n<sub>f</sub>は約0.5である。

なお、図3の計算では、(1)式のハミルトニアン他、4f電子間および4f-3d電子間のクーロン相互作用の多重項部分に由来する多重項効果も考慮されている<sup>17)</sup>。この多重項効果は、最初のCeO<sub>2</sub>に対する解析やGSのCe化合物に対する解析で

は無視されていたが、その後のモデルの改良において導入されたものである。稀土類の3d XPSでは、多重項の効果はそれほど重要ではないが、4d XPSや4d XASの解析においては、この効果を考慮することが本質的に重要である。図4には、一例として、Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に対するPr4d XPSの計算結果(挿入図は実験結果)を示す<sup>17)</sup>。この場合は、電荷移動効果と多重項効果の競合によって初めて実験のスペクトル形状がよく再現できることが確かめられた。

上記のCeO<sub>2</sub>, Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>だけでなしに、一連の稀土類酸化物([RE]O<sub>2</sub>および[RE]<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)に対する3d XPSの系統的な解析が最近おこなわれ、電子状態の特徴がよく理解されるようになった<sup>17)</sup>。それによれば、LaからEuまでの軽い稀土類酸化

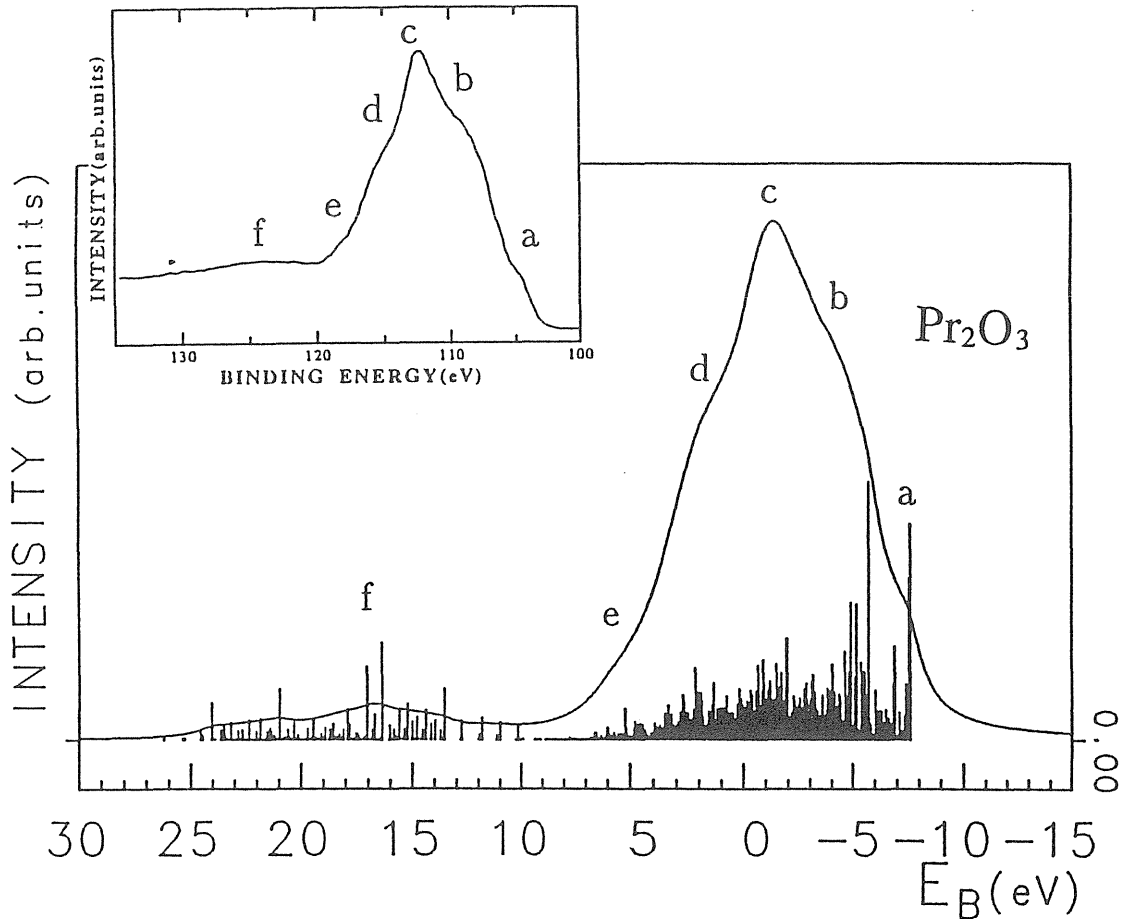


Figure 4. Theoretical result of Pr4d XPS for  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  with the effect of multiplet coupling. Experimental result is shown in the inset.

物においては、少なくとも XPS の始状態か終状態において固体による混成相互作用の効果が重要であるが、Gd から Lu に至る重い稀土類酸化物では (Yd を除いて) 固体の効果は無視することができ、自由イオンの近似で 3d XPS はよく説明される。ところが、4d XPS の解析に関しては、重い稀土類酸化物においても自由イオン近似による計算結果と実験データの間に大きな不一致があり、その理由は不明であった。この点は古くから問題にされていたが、最近 Ogasawara ら<sup>10)</sup> がこれを解決した。一例として、Dy に対する結果を図 5 に示す。図 (a) は  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  と Dy 金属の 4d XPS の実験データで酸化物の方がややスペクトル幅が広いが、共に  $\text{Dy}^{3+}$  イオンの多重項構造を反映しているものと考えられる。ところが、 $\text{Dy}^{3+}$  イオンの 4d XPS の多重項を計算すると、図 (d)

のように実験とはかなり異なっている。ここで、線スペクトルが直接の計算結果で、連続スペクトルはこれを一定の幅のローレンツ関数で畳み込んだものである。さて、Ogasawara ら<sup>10)</sup> が Dy4d XPS の個々の終状態がオーグジュ緩和することによる寿命を計算したところ、図 (c) のように著しい多重項依存性があることが見出された。ただし、図 (c) の  $\Gamma_f$  は寿命による終状態のエネルギー幅を表していて、多重項のエネルギーが高いものほど、概して寿命が短く、したがって  $\Gamma_f$  が大きくなっている。それ故、4d XPS の計算は線スペクトルを一定の幅ではなく幅  $\Gamma_f$  のローレンツ関数で畳み込むべきであり、そのようにして得られた結果が図 (b) に示されている。ここでは、エネルギーの高い多重項構造は大きな  $\Gamma_f$  のためにブロードになり、その結果は実験データをかなり

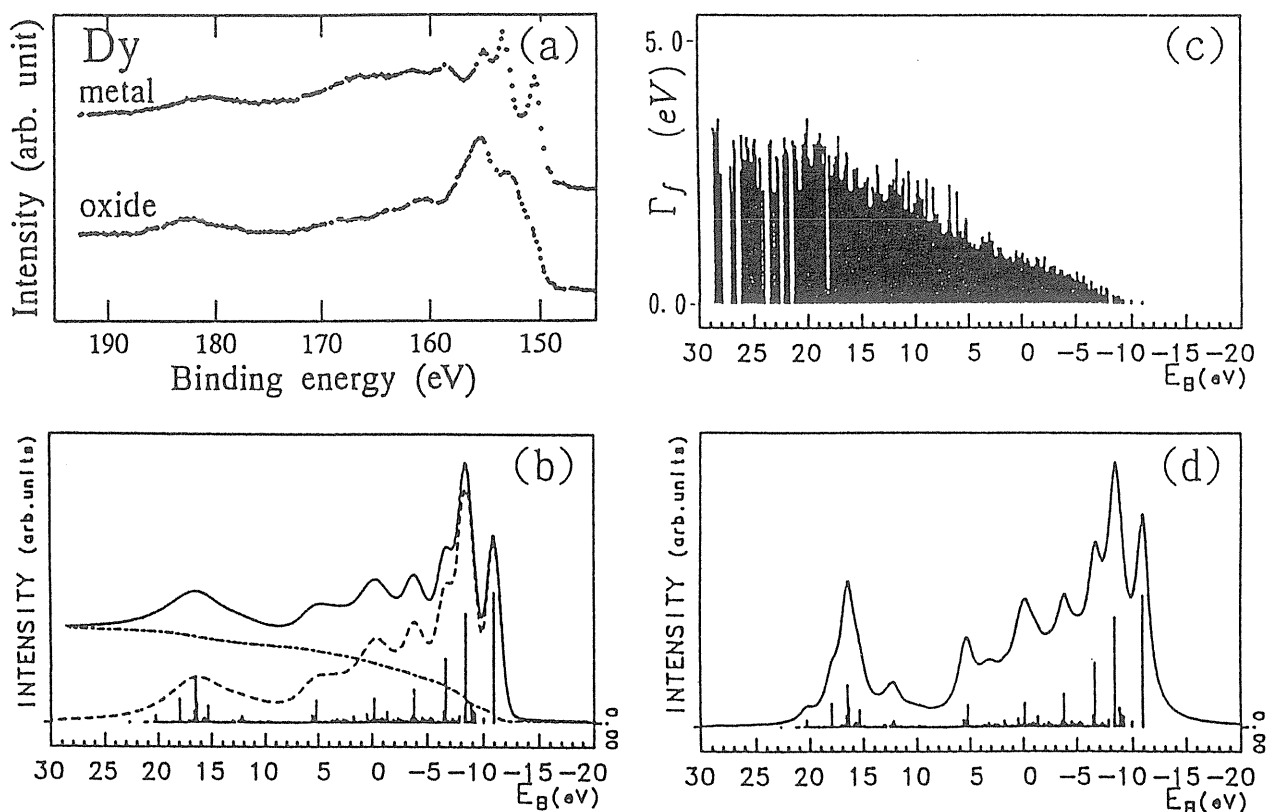


Figure 5. Theoretical and experimental results of Dy4d XPS. (a) Experimental results for Dy metal (upper) and Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (lower). (b) Calculated results using the multiplet dependent lifetime broadening  $\Gamma_f$  and instrumental Gaussian broadening (0.7eV(HWHM)). The vertical bars are the original line spectra. The dashed curve is the convoluted spectra. The chain curve represents the background contribution, and the solid curve is the sum of dashed and chain curves. (c) Calculated lifetime broadening  $\Gamma_f$  for all multiplets in the final state. (d) Calculated result of XPS with a constant Lorentzian broadening (0.7eV(HWHM)).

良く再現することがわかる。このように、重い希土類の4d XPSの解析においては、終状態の寿命の多重項依存性を考慮することが本質的に重要である。

### 3.2 遷移金属化合物

遷移金属の絶縁体化合物のCLSにIAM（あるいはクラスター模型）を適用する際には、結晶場の効果や混成相互作用の異方性を考慮する必要がある。Sawatzkyら<sup>19,20)</sup>をはじめとする多くの人達<sup>21-23)</sup>は、種々の遷移金属酸化物、ハロゲン化物等に対してXPSやXASの系統的な解析をおこない、電荷移動エネルギー $\Delta$ 、3d電子間クーロン相互作用 $U_{dd}$ 等が金属イオンや陰イオンの変化とともにどのように変わるかをしらべた。

このような解析を基にして、Zaanenら<sup>20)</sup>は、

遷移金属の絶縁体化合物には2種類のカテゴリーがあることを指摘した。一方は、モット・ハバード型の絶縁体として以前から知られていたもので、 $U_{DD} < \Delta$ の場合に相当し、絶縁体エネルギーギャップは $U_{dd}$ によって与えられる。もう一方は、 $U_{dd} > \Delta$ の場合に対応するもので、電荷移動型の絶縁体と呼ばれ、エネルギーギャップが $\Delta$ によって決められる新しいタイプの絶縁体である。

今日では、CuO、NiO、CoO等の重い遷移金属酸化物は電荷移動型であることがよく知られている。例えば、二次元CuO<sub>2</sub>面をもつ銅酸化物超伝導体の母物質は電荷移動型の絶縁体であり、これに正孔をドーブすると主として酸素の2p状態にそれが入り超伝導担体となる。また、Niのハロゲン化物に対して、クラスター模型を用いてなされたOkadaら<sup>22)</sup>の系統的な理論解析の結果を

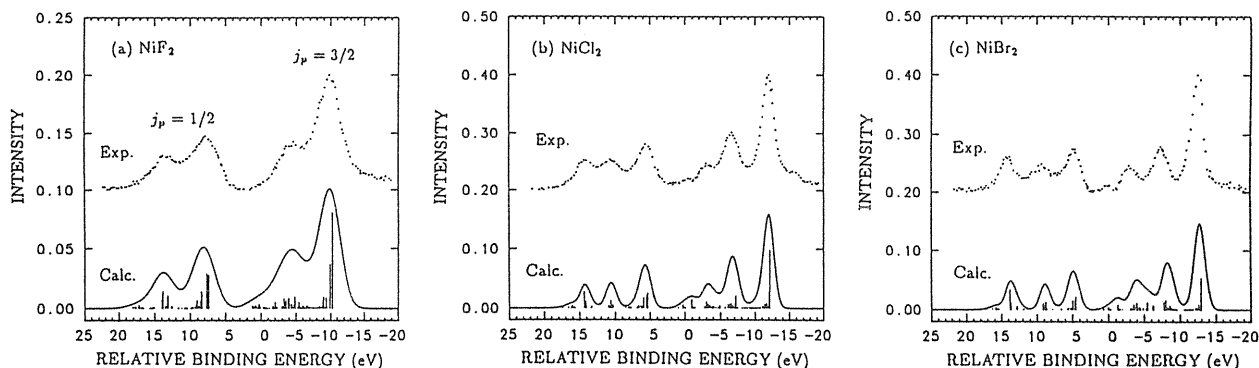


Figure 6. Theoretical and experimental results for Ni<sub>2p</sub> XPS of Ni-dihalides.

図6に示す。これらの物質もまた電荷移動型の絶縁体である。

重い遷移金属酸化物から軽い遷移金属酸化物の方向に移るとき、つまり遷移元素の原子数が減少するとき、一般に $\Delta$ は増加し $U_{dd}$ は減少の傾向を示す。従って、MnOのように遷移元素系列の中心付近に位置するものでは、 $\Delta$ と $U_{dd}$ は同程度となり、電荷移動型とモット・ハバード型の間の中間型となる。この傾向を更に、軽い遷移金属酸化物の側に外挿すれば、ほとんどの物質は $U_{dd} < \Delta$ のモット・ハバード型に属するように思われるが、実は、最近までXPSやXASの系統的な解析は行われていなかった。

最近、Uozumiら<sup>24)</sup>は、Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などの軽い遷移金属酸化物の種々の内殻のXPSや価電子XPS、BISの系統的解析をおこない、これらの物質は、必ずしもモット・ハバード型とはいえず、むしろモット・ハバード型と電荷移動型の間中であることを見出した。図7には一例として、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のCr3p XPSの実験と計算の結果を、また図8には一連の解析により推定された $\Delta$ 、 $U_{dd}$ および $V_{eff}$ の振舞いを示す<sup>24)</sup>。ただし、図8に示されている $\Delta$ と $U_{dd}$ にはフント結合によるエネルギー補正が含まれており、また $V_{eff}$ は直接の $V$ の大きさの他に縮退した3d軌道の空席の数の効果が含まれた有効混成相互作用強度である。この図からわかるように、TiからMnに対しては $\Delta$ と $U_{dd}$ はほぼ同程度の値をとる上に、 $V_{eff}$ も

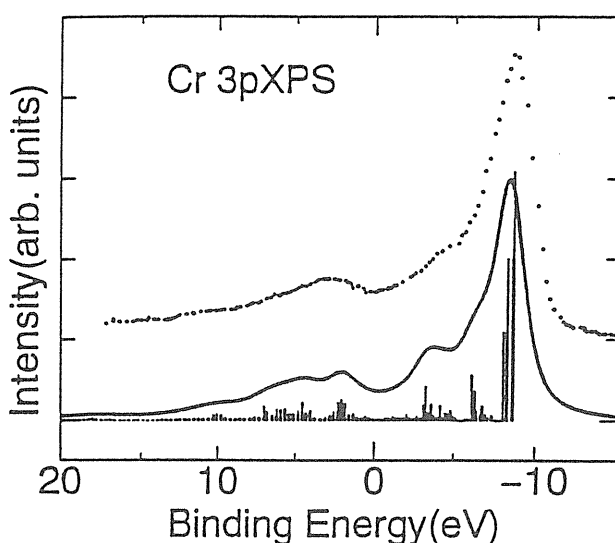


Figure 7. Theoretical (line spectra and solid curve) and experimental (dots) results for Cr<sub>3p</sub> XPS of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

またこれらと同程度の大きさがある。従って、これらの物質では $\Delta$ と $U_{dd}$ の間の微妙な大小関係は重要ではなく、強い共有結合性が、その物性を決めていると考えられる。一方、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>では $U_{dd}$ が $\Delta$ や $V_{eff}$ よりかなり大きく、電荷移動型であると結論することができる。このように、 $V_{eff}$ が $\Delta$ や $U_{dd}$ と同程度の大きな値をとる系では、さらに大きなクラスターを用いた計算が今後の課題として残されている。なお、大きなクラスターや電子配置に依存する混成相互作用の効果を取り入れて、これまでの理論を拡張する試みは、重い遷移金属酸化物に対してはいくつかなされている。それについては、文献25)から29)を参照されたい。



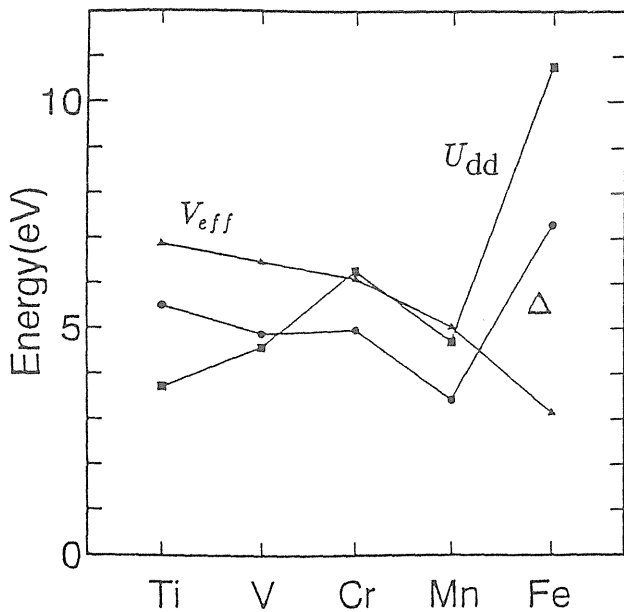


Figure 8. Systematic variation of the effective hybridization strength  $V_{eff}$ , the charge transfer energy  $\Delta$  and the Coulomb interaction between 3d electrons  $U_{dd}$  in the transition-metal sesquioxide series  $M_2O_3$  for  $M = Ti, V, Cr, Mn$  and  $Fe$ .

## 4. X線発光スペクトル

### 4.1 二次光学過程

今から10年程前に、第三世代放射光(低エミッタ蓄積リングと挿入型光源の組み合わせによって得られる高輝度放射光)の具体的な計画がわが国や外国で出されたとき、筆者らは、これによってCLSの研究がどのように進歩するかを考えてみた。輝度の向上によりXPSやXASの精度が格段に向上することは容易に想像できた。しかしそれ以上に、第三世代放射光の実現によって、根本的な変化を遂げると筆者等が期待したのが、X線発光分光(XES)である。XPSやXASは、入射X線によって内殻電子が励起される一次の光学過程である。しかし、XESは、入射X線によって内殻電子が励起された後、外殻(もしくは他の内殻)電子がその内殻に輻射遷移することによってX線を放出する二次の光学過程である。二次光学過程は一次光学過程に比べて信号の強度が極度に小さくなるので、第三世代放射光がなければ精度の高い実験はできない。10年程前の当時にも、

放射光を入射X線に用いたXESの実験の試みはあったが、ほとんど意味のあるデータを得ることはできなかった。

このような状況を考えて、筆者らは、将来のXES実験の進歩を先取りにした理論を作ることにした。すなわち、もし第三世代放射光が実現した暁には、どのようなXESの実験ができるか、それによってどのような物性の情報がもたらされるか、ということを実験的に予言することにしたのである。物質系としては $f$ および $d$ 電子系を選んだ。XESはXPSのように表面に敏感でないで、バルクの電子状態を研究するのに適していること、原子サイトに関して選択的な情報を与えることなどから、複雑な組成をもつ物質や強相関電子系の研究に威力を発揮することが期待された。また何よりも、後で示すように、一次光学過程には見られない数々の特質があることが示された。しかし、当然のことながら、理論は実験よりも何年も先行し、「実験と比べられない理論」との批判を受けた。幸いなことに極く最近の高輝度放射光によるXESの実験は筆者らの理論が予言した方向に進みつつあるように思われる。

XESの理論では、単色X線による内殻電子の励起から輻射緩和によるX線放出までの過程をコヒーレントな二次量子過程として扱う。内殻電子のX線励起には、XPSに対応した高エネルギー連続状態への励起と、XASに対応したしきい値近傍への励起の2種類のものがあるから、XESも大別して2種類あることになる。前者を普通のXES(normal XES, NXES)と呼び、後者を共鳴XES(resonant XES, RXES)と呼ぶことにする。つまり、一次光学過程であるXPSやXASの終状態は、それぞれNXES, RXESの中間状態に対応するわけである。

さて、入射光子のエネルギーを $\Omega$ 、発光の光子エネルギーを $\omega$ とすれば、二次光学過程の定式化によりXESの表式は次のように与えられる。

$$S(\Omega, \omega) = \sum_j \left| \sum_i \frac{\langle j|T_2|i\rangle\langle i|T_1|g\rangle}{E_i - E_g - \Omega - i\Gamma} \right|^2 \times \frac{\gamma/\pi}{(E_j + \omega - E_g - \Omega)^2 + \gamma^2} \quad (3)$$

ここで、 $|g\rangle$ 、 $|i\rangle$ 、 $|j\rangle$ は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、および終状態を表わし、 $T_2$ 、 $T_1$ は、発光および励起の遷移演算子である。また、 $\Gamma$ 、 $\gamma$ は中間状態および終状態の寿命によるダンピングを表わす。

NXESの場合には、中間状態と終状態に共通して、高エネルギー連続状態に励起された電子が存在する。そこで、(1)における  $i$ 、 $j$ の和をとる際に、この連続エネルギー状態に対する積分をおこなうと、NXESの形状は最早入射光エネルギー  $\Omega$ に依存しなくなる。一方、RXESは  $\Omega$ と  $\omega$ の二変数を独立変数にもつことがわかる。したがって、RXESは遷移確率が一変数関数として与えられるXPSやXASなどに比べて、電子状態に関するより詳細な情報を含むことができる。実験的にも、放射光は連続エネルギーをもつから、それを分光することにより、 $\Omega$ を変えることは容易であり、RXESは第三世代放射光の利用に最もふさわしい分光であるといえる。

## 4.2 NXESとRXESの理論

筆者らが最初に手がけたXESの理論はLaの絶縁体化合物(例えばLaF<sub>3</sub>)に対するNXESの理論であった<sup>30)</sup>。Laの4f準位は基底状態では空準位であるが、例えば3d XPSの終状態では内殻正孔の引力ポテンシャルのために低下し、陰イオンの価電子帯からの電荷移動によって部分的に満たされる。この状況は、先に述べたLa金属の場合と同様である。実際に4f電子の占有が生じているかどうかは、3d XPSに引き続いて起こる4f-3d遷移のNXESに最も顕著に反映される筈である。Kayanumaと筆者<sup>30)</sup>は、La化合物のNXESには狭い4f準位に対応した鋭いピークと陰イオ

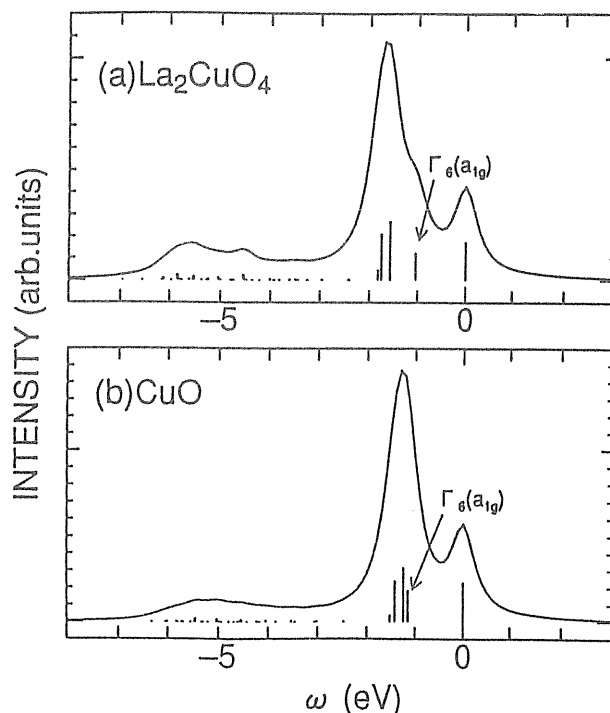


Figure 9. Calculated results of Cu $2p_{3/2}$  RXES for (a) La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> and (b) CuO. The origin of the emitted photon energy is taken at the incident photon energy.

ンの価電子帯に混成した4f成分による幅の広い構造が見える筈であることをコヒーレントな二次光学過程の理論計算によって示し、1987年に開かれた谷口シンポジウムで発表した。

その後、Tanakaら<sup>31-35)</sup>がこの理論を発展させ、Ce化合物やCu化合物に対するNXESとRXESの系統的な計算が実行された。図9は、La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>とCuOに対して、Cuの2p<sub>3/2</sub>内殻電子を3d状態に共鳴励起した後、3d電子が2p<sub>3/2</sub>状態に幅射遷移することによって生じるRXESの計算結果である<sup>34)</sup>。二つの物質のスペクトルの違いは、基底状態のすぐ上にある電子励起構造(主としてd-d励起による)の違いを反映しており、それは主として頂点酸素の有無によるa<sub>1g</sub>電子状態の違いに起因するものである。同様な電子励起構造の研究手段としては光学吸収があるが、RXESは光学吸収が電気双極子禁止遷移やスピン禁止遷移である場合にも許容になるという利点がある。また、この種のRXESはd-d励起や電荷移動励起だけではなく、もっと低エネルギーの励起状態(例えば

金属・絶縁体転移によって生じるエネルギーギャップや超伝導ギャップに伴う励起)の研究にも将来有力な手段になるものと期待される。RXESに固有のスペクトル幅は、(3)式から分かるように、中間状態ではなく終状態の寿命で決まる。一般に低エネルギー励起状態の寿命は長いので、光源の輝度が高くエネルギー分解能が十分上げられれば、精密な測定が可能になる筈である。

次に、稀土類化合物のRXESの例として、最近 Butorin ら<sup>36)</sup>が行った  $\text{CeO}_2$  のRXESの実験(図10)について考えてみる。彼らは  $3d_{3/2}$  XASのメインピークとその約5eV高エネルギー側のサテライト(図のBとA)にそれぞれ入射光エネルギーをチューニングし、RXESを測定した。RXESは、どちらの場合も2ピーク構造を持つがその強度比は著しく異なることが見いだされている。

$\text{CeO}_2$ ではすでに述べたように、基底状態は  $4f^0$  と  $4f^1L$  状態が強く混成した結合状態である。

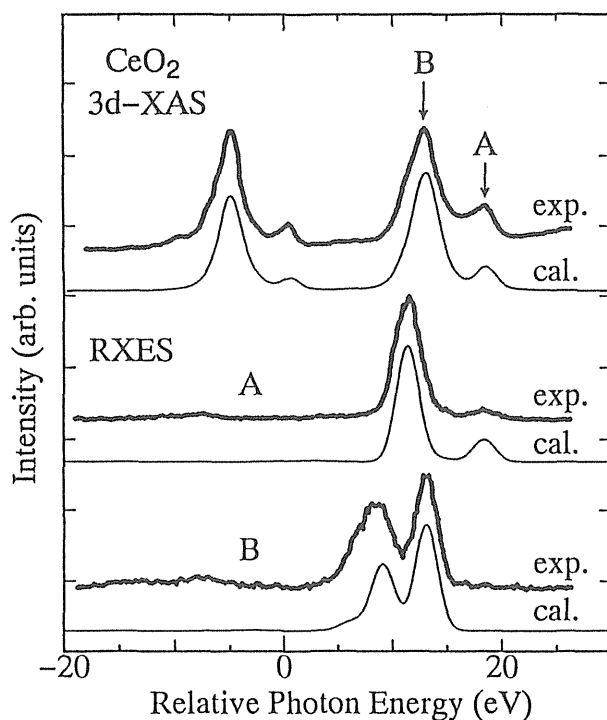


Figure 10. Theoretical and experimental results of Ce  $3d$  XAS and RXES for  $\text{CeO}_2$ . The results of A and B of RXES are obtained by tuning the incident photon energy to A and B of the XAS.

RXESの中間状態( $3d$ -XASの終状態)では  $3d4f^1$  と  $3d4f^1L$  が強く混成し、 $3d$  XASのメインピークとサテライトは、これらの結合、反結合状態に対応する。RXESの終状態電子配置は始状態のそれと一致し、発光スペクトルの高(低)エネルギー側のピークは  $4f^0$  と  $4f^1L$  状態の結合(反結合)状態に対応する。中間状態の結合(反結合)状態は終状態の結合(反結合)状態との間で大きな遷移確率を持つので、 $3d$ -XASのメインピーク(サテライト)に入射光をチューニングすると、RXESの高(低)エネルギー側のピークが共鳴増大する。Nakazawa ら<sup>37)</sup>は、Ceイオンを中心とし、多重項効果を考えたIAMを用いてこのRXESの計算を行い(図10)、実験結果を良く再現することができた。このRXESの解析からは、始状態電子配置における電子構造と内殻電子励起状態における電子構造についての貴重な情報が得られ、例えば、混成相互作用に対する電子配置の影響が明らかにされている。

以上では、RXESを発光エネルギーの関数として見てきたが、発光エネルギーをある値に固定して入射光エネルギーの関数としてRXESを見たものは励起スペクトルと呼ばれる。励起スペクトルはXASと同じく中間状態の構造を反映するが、そのスペクトル幅は中間状態寿命ではなく終状態寿命に依存する。それ故、XASでは現れない中間状態の微細構造を検出できるという利点がある。これについては、Hämäläinen ら<sup>38,39)</sup>による興味深い実験が行われており、Dy化合物のDy $2p$ 内殻のX線吸収端において通常のXASでは観測できない微細なプレピーク構造が観測されたり、反強磁性Mn化合物のMn $1s$ 吸収端において局所的なスピン方向に依存する励起スペクトルが観測されている。また、これらに対する理論的な詳しい解析がTanaka ら<sup>35)</sup>およびTaguchi ら<sup>40)</sup>によってなされている。

この節を閉じるにあたり、XESにおける時間的コヒーレンスと空間的コヒーレンスにふれてお

く。これまでに論じてきた二次光学過程のコヒーレンスは時間領域におけるもので、それは比較的局所的な  $f$  および  $d$  電子系の RXES において、X線励起を受ける電子系のエネルギーと X線緩和をする電子系エネルギーの間の強い相関として現れた。一方、波動関数が空間的に広がったバンド電子に対しては、RXES における空間的なコヒーレンスの効果もまた重要な役割を果たす。これは、RXES において X線励起を受ける電子の波数と X線緩和をする電子の波数の間の強い相関として現れ、その結果、半導体や半金属の RXES が伝導帯や価電子帯のエネルギー分散を強く反映することが最近の研究で明らかにされている<sup>41,42)</sup>。この効果を利用すれば、将来 RXES が電子（あるいは強相関系の準粒子）のエネルギー分散やフェルミ面を知るための有力な手段となることも期待できる。

## 5. むすび

この解説では、 $f$  および  $d$  電子系における CLS の理論的研究について、歴史的な発展の経緯と最近の XPS, XAS, XES の研究の状況について述べた。筆者の経験と筆者らの研究にかなりの重点が置かれたため、分野全体についての公平な総合報告にはなっていないことをお断わりしたい。またスペースの制約もあり、光電子スピン偏極、X線吸収の円偏光磁気二色性などの最近のトピックスにはふれなかった。これらについては、本稿とは別に最新の解説が書かれることを期待したい。

最後に、岡田耕三、田中智、小笠原春彦、魚住孝幸、中沢誠、岩本康隆、田口宗孝、城健男、萱沼洋輔、原田勲、G.A.Sawatzky, J.C.Parlebas, B.T.Thole, A.Bianconi, G.van der Laan, P.Steiner, S.Hüner の各氏との日頃の共同研究あるいは討論に対して深く感謝の意を表わしたい。

## 文献

1) 例えば, J. Kanamori and A. Kotani (Eds.), *Core-*

*Level Spectroscopy in Condensed Systems*, (Springer, Heidelberg, 1988).

- 2) P. W. Anderson, *Phys. Rev. Lett.* **18**, 1049 (1967).
- 3) P. Nozières and C. T. DeDominicis, *Phys. Rev.* **B16**, 1097 (1969).
- 4) P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **124**, 41 (1961).
- 5) A. Kotani and Y. Toyozawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **35**, 1073 (1973).
- 6) A. Kotani and Y. Toyozawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **35**, 1082 (1973).
- 7) A. Kotani and Y. Toyozawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **37**, 912 (1974).
- 8) I. Nagakura, T. Ishii and T. Sagawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **33**, 754 (1972).
- 9) J. C. Fuggle, F. U. Hillebrecht, Z. Zolnierok, R. Lässer, Ch. Freiberg, O. Gunnarsson and K. Schönhammer, *Phys. Rev.* **B27**, 7330 (1983).
- 10) S. Hüfner and G. K. Wertheim, *Phys. Lett.* **51A**, 299 (1975).
- 11) O. Gunnarsson and K. Schönhammer, *Phys. Rev.* **B28**, 4315 (1983).
- 12) E. Beaurepaire, J. P. Kappler, S. Lewonczuk, J. Ringeissen, M. A. Khan, J. C. Parlebas, Y. Iwamoto and A. Kotani, *J. Phys. : Condens. Matter* **5**, 5841 (1993).
- 13) Y. Iwamoto, M. Nakazawa, A. Kotani and J. C. Parlebas, *J. Phys. : Condens. Matter* **7**, 1149 (1995).
- 14) E. Wuilloud, B. Delley, W. -D. Schneider and Y. Baer, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 202 (1984).
- 15) A. Kotani, H. Mizuta, T. Jo and J. C. Parlebas, *Solid State Commun.* **53**, 805 (1983).
- 16) A. Kotani, T. Jo and J. C. Parlebas, *Adv. Phys.* **37**, 37 (1988).
- 17) A. Kotani and H. Ogasawara, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **60**, 257 (1992).
- 18) H. Ogasawara, A. Kotani and B. T. Thole, *Phys. Rev.* **B50**, 12332 (1994).
- 19) J. Zaanen, C. Westra and G. A. Sawatzky, *Phys. Rev.* **B33**, 8060 (1986).
- 20) J. Zaanen, G. A. Sawatzky and J. W. Allen, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 418 (1985).
- 21) A. E. Bocquet, T. Mizokawa, T. Saitoh, H. Namatame and A. Fujimori, *Phys. Rev.* **B46**, 3771 (1992).
- 22) K. Okada, A. Kotani and B. T. Thole, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **53**, 325 (1992).
- 23) A. Tanaka and T. Jo, *J. Phys. Soc. Jpn.* **63**, 2788 (1994).
- 24) T. Uozumi, K. Okada and A. Kotani, to be published in *Proceedings of the 11th International Conference on Vacuum Ultraviolet Radiation Physics*.
- 25) M. A. van Veenendaal and G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 2459 (1993).
- 26) K. Okada and A. Kotani, Technical Report ISSP, Ser. A, No. 2952 (1995).
- 27) O. Gunnarsson and O. Jepsen, *Phys. Rev.* **B38**, 3568 (1988).
- 28) T. Mizokawa and A. Fujimori, *Phys. Rev.* **B48**, 14150 (1993).
- 29) K. Okada and A. Kotani, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **71**, R1 (1994).
- 30) Y. Kayanuma and A. Kotani, presented in the 10th

- Taniguchi International Symposium, 1987.
- 31) S. Tanaka, H. Ogasawara, Y. Kayanuma and A. Kotani, *J. Phys. Soc. Jpn.* **58**, 813 (1989).
  - 32) S. Tanaka, K. Okada and A. Kotani, *J. Phys. Soc. Jpn.* **58**, 3893 (1991).
  - 33) S. Tanaka and A. Kotani, *J. Phys. Soc. Jpn.* **61**, 4212 (1992).
  - 34) S. Tanaka and A. Kotani, *J. Phys. Soc. Jpn.* **62**, 464 (1993).
  - 35) S. Tanaka, K. Okada and A. Kotani, *J. Phys. Soc. Jpn.* **63**, 278 (1994).
  - 36) S. M. Butorin, D. C. Mancini, J. -H. Guo, N. Wassdahl and J. Nordgren, to be published in *J. Alloys and Compounds*.
  - 37) M. Nakazawa, K. Uozumi, S. Tanaka and A. Kotani, to be published in *Proceedings of the 11th International Conference on Vacuum Ultraviolet Radiation Physics*.
  - 38) K. Hämäläinen, D. P. Siddons, J. B. Hastings and L. E. Berman, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 2850 (1991).
  - 39) K. Hämäläinen, C. C. Kao, J. B. Hastings, D. P. Siddons and L. E. Berman, *Phys. Rev.* **B46**, 14274 (1992).
  - 40) 田口宗孝, 小谷章雄, 日本物理学会秋の分科会 (1995) 27pW1.
  - 41) Y. Ma, *Phys. Rev.* **B49**, 5799 (1994).
  - 42) J. A. Carlisle, E. L. Shirley, E. A. Hudson, L. J. Terminello, T. A. Callcott, J. J. Jia, D. L. Ederer, R. C. C. Perera and F. J. Himpsel, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 1234 (1995).

## キーワード

### 不純物アンダーソン・モデル

非磁性金属中に不純物として導入された遷移金属原子の磁気モーメントを理論的に調べるために、1961年に P. W. Anderson によって提案されたモデル。そのハミルトニアンは伝導電子、局在  $d$  電子、両者の間の混成相互作用、および  $d$  電子間のクーロン相互作用から構成される。内殻準位の分光理論では、このモデルにさらに内殻準位を付け加え、内殻電子励起状態において内殻正孔と  $d$  電子の間に引力相互作用がはたらくことを考慮する。これまでに、 $d$  電子系および  $f$  電子系の光電子分光、X 線吸収分光、X 線発光分光などの理論計算に広く用いられている。これらの計算では、実際には均質系であっても、内殻正孔の作られる原子を不純物原子として扱うが、これを拡張して、単一不純物モデルから複数の不完全殻原子を含むモデルを取り扱う試みも最近なされている。

### 共鳴 X 線発光スペクトル

入射 X 線光子のエネルギーを内殻電子の吸収端近傍にとり、その励起状態から外殻（または別の内殻）

電子が内殻正孔をうずめるように輻射遷移することによって生じる発光スペクトル。RXES (resonant X-ray emission spectrum) あるいは RXFS (resonant X-ray fluorescence spectrum) と略称される。理論的には、通常、X 線励起から X 線発光までの全過程をコヒーレントな二次光学過程として取り扱う。そのスペクトルは、入射光子エネルギー  $\Omega$  と放出光子エネルギー  $\omega$  の両方の関数となるが、 $\Omega$  を固定し  $\omega$  の関数として捉えたものを共鳴 X 線散乱スペクトル、 $\omega$  を固定し  $\Omega$  の関数として捉えたものを励起スペクトルと呼ぶことがある。RXES は、一次光学過程である X 線吸収スペクトル (XAS) をその特別な場合として含み、さらに輻射遷移に関する情報を含むため、XAS よりもはるかに多くの電子状態に関する知見を与えることができる。しかし、その信号強度は、一次光学過程に比べて著しく小さくなるため、RXES の精度の高い実験をするためには、高い輝度の光源が必要である。したがって、RXES は第三世代の高輝度光源によって進展すると期待される最も重要な分光分野の一つに数えられている。