

共鳴非弾性 X 線散乱の現状と将来展望

小谷章雄 独立行政法人理化学研究所播磨研究所 〒679-5148 兵庫県佐用郡三日月町光都 1-1-1
 高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所 〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1

要旨 共鳴非弾性 X 線散乱 (RIXS) の研究の最近の発展について解説する。典型例として、高温超伝導体関連物質の RIXS の研究についてまず詳しく述べ、次いで遷移金属化合物・希土類化合物の RIXS, および RIXS に対する円偏光磁気二色性について論じる。本質的な物理的機構の説明に主眼を置き、理論研究、典型的な実験データ、および実験と理論の比較を中心にして話を進める。RIXS の研究の将来展望にもふれる。

1. はじめに

共鳴非弾性 X 線散乱 (resonant inelastic X-ray scattering, RIXS) は、高輝度放射光源の利用により、最も著しい発展を遂げつつある分光分野である。RIXS は、物質に X 線が入射して内殻電子を外殻状態に共鳴励起し、その励起状態が入射光よりも小さなエネルギーの X 線を発光して緩和する現象である¹⁻⁴⁾。したがって、RIXS のことを共鳴 X 線発光分光 (resonant X-ray emission spectroscopy, RXES) と呼ぶことも多い。

いま、エネルギー Ω 、波数ベクトル k_1 、偏光 λ_1 の X 線が物質に入射し、エネルギー ω 、波数ベクトル k_2 、偏光 λ_2 の X 線が放出される RIXS 過程を考える。RIXS のスペクトルは、コヒーレントな二次光学過程の表式

$$F(\Omega, \omega) = \sum_f \left| \sum_m \frac{\langle f | T_2^{(\lambda_2)} | m \rangle \langle m | T_1^{(\lambda_1)} | g \rangle}{E_g + \Omega - E_m + i\Gamma_m} \right|^2 \times \frac{\Gamma_f/\pi}{(E_g + \Omega - E_f - \omega)^2 + \Gamma_f^2}, \quad (1)$$

で、与えられる。ただし、 $|g\rangle$ 、 $|m\rangle$ 、 $|f\rangle$ はそれぞれ物質系 (電子系) の基底状態、中間状態、終状態を表し、 E_g 、 E_m 、 E_f はそれらのエネルギーである。また、 Γ_m と Γ_f は中間状態と終状態の寿命によるスペクトルの広がりを表し、 $T_1^{(\lambda_1)}$ と $T_2^{(\lambda_2)}$ は電子の光学遷移演算子 (多くの場合は電気双極子遷移であるが電気四重極子遷移の場合もある) である。

入射光と発光のエネルギー差 $\Omega - \omega$ は、X 線の非弾性散乱エネルギーであり、X 線によって励起され、物質内に取り残された電子素励起のエネルギーに相当する。硬 X 線による散乱の場合は、入射光と発光の波数ベクトル (因子 \hbar を別にして、以下では運動量と呼ぶ) の差 $k_1 - k_2$ が電子素励起の運動量に相当するから、素励起の空間分散の情

報も得ることができる。また、RIXS の偏光依存性 (主として λ_1 に対する依存性) は電子素励起の対称性に関する情報を与える。さらに、RIXS は内殻励起中間状態をもつため、その情報は原子選択性、サイト選択性にすぐれている。

RIXS の大きな特長はバルクの物理量の情報を与えることである。このことは、光電子分光 (photoemission spectroscopy, PES) がしばしば表面状態に敏感で、純粋にバルクの電子状態の情報を得るのが困難であるのと対照的である。また、PES は荷電素励起を観測するのに対して RIXS は中性素励起を作るため、試料が帯電することによる困難がなく、絶縁体にも金属にも同様に適用できる利点がある。さらに、RIXS は光に対する光の応答であるため、電場、磁場、圧力などの外場の下での電子状態の研究に適している。これらのすべては、RIXS が種々の物質の電子状態研究に対する如何に有力な手段であることを示すものであり、第 3 世代放射光源の進歩にあわせて RIXS が著しい発展を遂げつつあることを容易に理解させるものである。

筆者は最近、RIXS 研究の進展の様子を、辛氏と共著で Rev. Mod. Phys. に解説した³⁾。論文は 2001 年に出版されたが、実際には 2000 年の年頭に脱稿しており、編集者の不手際で出版が 1 年ほど遅れた。したがって、その解説では 2000 年より以前の研究状況が述べられている。その後、筆者は 2003 年に出版された放射光の第 5 号に関連した解説⁴⁾を書いたが、RIXS 研究の進歩は著しく、その時点で既に 2000 年以前の研究はやや旧聞に属し、解説の主要部分は Rev. Mod. Phys. と殆ど重複していない。今回の解説は、さらに最近の研究の著しい発展に主眼をおいており、導入的部分 (たとえば 2.1 節の一部) を別にして前回の解説とは重複していない。また、2000 年以後の RIXS の研究の発展について、筆者は最近 Eur. Phys. J. B (EPJB) の Colloquium paper に原稿⁵⁾を書いた (本年 1 月

末に脱稿)が、本稿の2.3節、および3節の中の Fig. 8 は、EPJB 脱稿後の研究成果である。まさに RIXS の研究は日進月歩であると言えよう。

2. 高温超伝導関連物質の RIXS

2.1 3つの流れ

高温超伝導関連物質の RIXS 研究は、互いに関連した3つの流れとして、発展してきた。それらは(1) Cu 2p-3d-2p RIXS, (2) Cu 1s-4p-1s RIXS, (3) O 1s-2p-1s RIXS の3つである。

(1)は、最初に田中と小谷⁶⁾が La₂CuO₄ の Cu 2p-3d-2p RIXS に対して、単一不純物アンダーソン模型 (single impurity Anderson model, SIAM) による理論的予言を行い、その数年後に Duda⁷⁾が実験的観測に成功した。詳細は省略するが、後の議論との関係上、要点を Fig. 1 にまとめて示す。La₂CuO₄ の Cu 3d 状態は、通称“3d⁹”の配置をもつが、実際には 3d⁹ 配置は酸素の 2p バンドから電子が Cu 3d 状態に移動した 3d¹⁰ \bar{L} 配置 (\bar{L} は酸素 2p バンド中の正孔を表す) と混成相互作用によって強く混ざり合い、図に示すように結合状態 (bonding state), 非結合状態 (nonbonding state), 反結合状態 (antibonding state) を作る。また、結合状態は、混成相互作用の異方性と結晶場のため、いわゆる結晶場分裂を起こし、それらは D_{4h} 対称の規約表現 a_{1g}, b_{1g}, b_{2g}, e_g によって指定される4つの準位に分裂する。基底状態は b_{1g} 状態で、Cu と O で構成される結晶面内で Cu と O を結ぶ直角な2方向を x, y 方向とすると x²-y² で表される対称性をもつ。

さて、入射 X 線によって 2p 電子が 3d 状態に励起されると、RIXS の中間状態 (XAS の終状態) は 2p⁵3d¹⁰ 配置をとり、3d 準位が完全に満たされるため、XAS は構造のない1本のピークとなる (実際には、2p 準位がスピン・軌道相互作用により 2p_{3/2} 準位と 2p_{1/2} 準位に分裂するため、ピークは2本に分かれる)。いま、入射 X 線のエネルギーが、2p_{3/2} 準位の励起による 2p⁵3d¹⁰ 状態に共鳴しているとしよう。この中間状態は、3d 電子が 2p_{3/2} 準位に遷

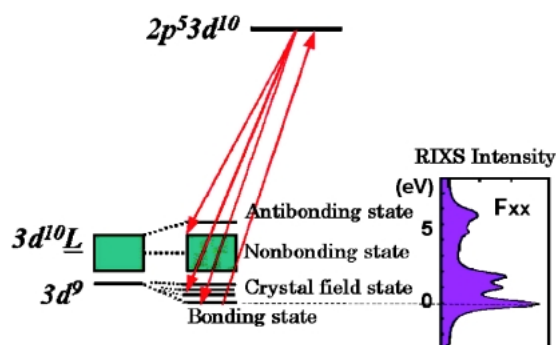


Fig. 1 Schematic transition diagram of the Cu 2p-3d-2p RIXS in cuprates and an example of the calculated RIXS spectrum.

移する X 線発光により、始状態配置に戻るが、結晶場励起状態や、反結合・非結合励起状態に遷移することにより右図に示すような RIXS スペクトルをもつ (終状態が基底状態と同じである弾性散乱線の位置がスペクトルの原点にとられている)。入射 X 線エネルギーと発光 X 線エネルギーの差はラマンシフトと呼ばれ、RIXS スペクトルには電子素励起に相当するラマンシフトの位置にそれぞれの構造が現れることがわかる。図の RIXS スペクトルは入射 X 線と発光 X 線の偏光方向がともに x 方向にとられていて、ラマンシフトが 0 eV から 2 eV までの間にある大きな構造は結晶場励起を、その高エネルギー側の弱くてブロードな構造は非結合・反結合状態への励起で電荷移動励起に対応している (6 eV 付近のピークが反結合状態への遷移を表す)。X 線の偏光方向を変えた計算により、これらの励起が強い偏光依存性をもつことが知られていて、電子励起状態の対称性が偏光依存性として反映されることがわかる。これらの計算は、RIXS が結晶場励起や電荷移動励起の研究のために適していること、RIXS の偏光依存性がそれらの励起の対称性に関する重要な情報を提供することを示している。

この理論から数年を経て、Duda ら⁷⁾はその実測に成功した。残念ながら、実験の分解能はあまりよくなかったが、測定されたスペクトルは田中と小谷の計算結果を実験の分解能で畳み込んだものとかかなりよく一致し、もし将来、このような RIXS の偏光依存性が高分解能で観測されれば、それは物質の電子励起とその対称性を知るための有力な手段になりうることを強く示唆した。その後 Kuiper ら⁸⁾は、Sr₂CuO₂Cl₂ の結晶場励起に対して、Cu 2p-3d-2p RIXS の代わりに Cu 3p-3d-3p RIXS の高分解能測定を行い、偏光依存性の解析から4つの結晶場励起エネルギーの値を論じている。

(2)に関しては、Duda らの実験の後、Hill ら⁹⁾が Nd₂CuO₄ の Cu 1s-4p-1s RIXS の実験を行い、約 6 eV のラマンシフトのところに非弾性散乱のピークを観測した。Fig. 2 (b) は3つの異なった入射 X 線エネルギーに対する RIXS の実験結果であるが、緑色の縦線で示した位置に 6 eV のピークが見える。筆者は Kao を通じて「6 eV ピークの起源は何だろうか？」という相談を受けたが、Fig. 1 の計算で、銅酸化物では反結合状態への遷移が 6 eV 付近に現れることを知っていたので、松原や井手とともに Cu 1s-4p-1s RIXS の解析を行った。Cu 1s-4p-1s RIXS では、入射光により Cu 1s 電子が 4p バンドに励起されるため、Cu 2p-3d-2p RIXS とは中間状態が異なっている。中間状態は 1s¹3d⁹4p¹ 配置と 1s¹3d¹⁰ \bar{L} 4p¹ 配置の混成によって生じる結合、非結合、反結合状態である。しかし、終状態は共通だから、RIXS 構造のラマンシフトは共通である (ただし、中間状態が異なるから、選択則が異なることに注意が必要である。たとえば、結晶場励起は Cu 2p-3d-2p RIXS では強く現れるが、Cu 1s-4p-1s RIXS では殆

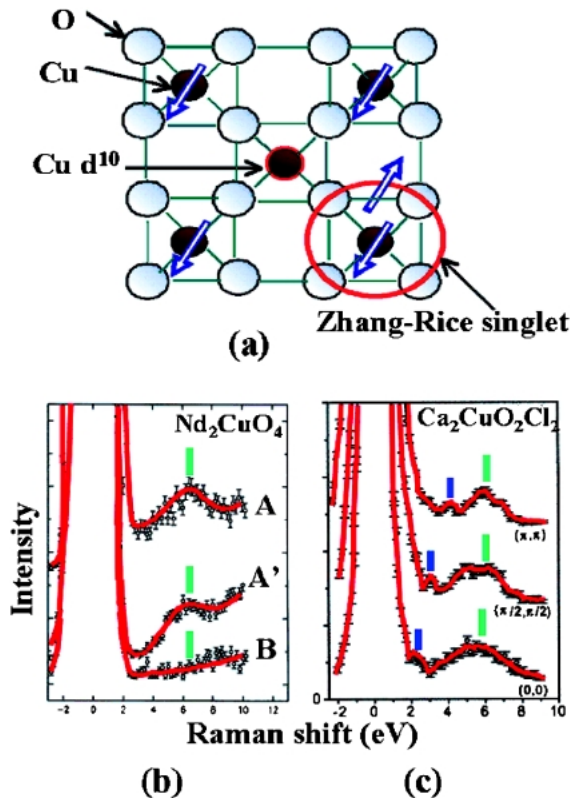


Fig. 2 (a) Schematic illustration of intermediate and final states of the Cu 1s-4p-1s RIXS of cuplates with the Cu₅O₁₆ cluster model, and typical behavior of experimental RIXS spectra for (b) Nd₂CuO₄ and (c) Ca₂CuO₂Cl₂.

ど見えない。)

松原や井手は SIAM を用いて Cu 1s-4p-1s RIXS の計算をおこない、6 eV ピークが反結合状態への電荷移動励起によるとして実験をかなりよく説明したが、このピーク強度の入射光エネルギーに対する依存性が吸収端付近 (結合中間状態, Fig. 2(b) の B) で実験と一致しなかった^{9,10)}。結局、その強度を説明するためには不純物アンダーソン模型を拡張し、複数個の Cu 原子を含むクラスター模型を用いることが必要であった¹⁰⁾。Fig. 2 の(a)は、Cu₅O₁₆ クラスター模型において、中心サイトの Cu 1s 電子が 4p バンドの吸収端近傍に励起されたときに何が起こるかを説明したものである。中間状態では 1s 内殻正孔のポテンシャルを遮蔽するため、中央の CuO₄ 単位胞に隣接する CuO₄ 単位胞から電荷移動が生じる。基底状態では各 CuO₄ 単位胞に一つずつ価電子正孔が存在し、そのスピン (図の矢印) が反強磁性に秩序しているが、中間状態では中心の Cu は d¹⁰ 配置となり、その隣接 CuO₄ 単位胞には反平行スピンをもつ 2 個の正孔が一重項束縛状態を形成する。この一重項束縛状態は Zhang-Rice 一重項と呼ばれ、正孔をドーブした銅酸化物では超伝導担体を構成する要素と考えられているものであるが、ここでは X 線励起に伴う電荷移動効果によって作られことになる。この中間

状態から 4p-1s 発光遷移により直接作られる終状態は Cu d¹⁰ 状態と Zhang-Rice 一重項状態の対であり、中心の CuO₄ 単位胞に反結合終状態が作られる確率、つまり 6 eV ピークが現れる確率は大幅に減少し、実験との不一致を見事に解消することができた。井手と小谷¹⁰⁾ の Cu₅O₁₆ クラスター模型による計算は、Cu d¹⁰ 状態と Zhang-Rice 一重項状態の対の終状態のエネルギーは 6 eV ではなく 2 eV 程度であることを予言したが、Hill らの実験では分解能が不十分であったため、強い弾性散乱ピークの裾に隠されて、これを検出することはできなかった (Fig. 2(b) 参照)。この約 2 eV のエネルギーをもつ素励起は、電子相関ギャップを越えた最低の電子励起という重要な意味をもち、Hill らの実験の数年後に、実験分解能の改善により観測された。Fig. 2 の(c)はこれを示したものであるが、詳細は次節で述べる。

最後に(3)についてであるが、高温超伝導母物質は電荷移動型の絶縁体であるため、ドーブされた正孔は、Cu 3d 状態よりもむしろ O 2p 状態に入ることが知られている。Zhang-Rice 一重項状態は、主として Cu 3d 状態にいた正孔が、ドーピングにより主として O 2p 状態に注入された正孔と一重項束縛状態を作ったものと考えられる。その意味からは、O 1s-2p-1s RIXS は Cu 2p-3d-2p RIXS や Cu 1s-4p-1s RIXS よりもより直接に、高温超伝導体に特有の電子状態をキャッチする手段であると期待していいであろう。実際、O 1s-2p-1s RIXS の実験は、高温超伝導関連物質に対する RIXS の実験が始められた初期の頃からかなり盛んに測定がおこなわれた。しかしながら、ごく最近まで適切な理論研究がなかったため、実験データをバンド理論によって求められた O 2p バンドの部分状態密度と比較することが、唯一の解析方法となっていた。最近、岡田と小谷¹¹⁾ は O 1s-2p-1s RIXS は電子相関による Zhang-Rice 一重項励起、結晶場励起、電荷移動励起などに敏感であることを理論的に示し、Cu 2p-3d-2p RIXS や Cu 1s-4p-1s RIXS と相補的な情報を与えることを明らかにした。Fig. 3 に、これらの多体励起が O 1s-2p-1s RIXS において生じる様子が模式的に示されている。基底状態では (上図)、各 CuO₄ 単位胞に 1 個の b_{1g} 正孔があり、反強磁性スピン秩序をしている。図の左右の単位胞の状態を、それぞれ b_{1g}↑, b_{1g}↓ と書くことにする。いま、x 方向に偏光した入射 X 線によって、中心の O サイトの 1s↑状態の電子が 2p_x↑状態に励起されたとしよう。中間状態 (中図) では、1s↑正孔、2p_x↑電子、b_{1g}↓正孔が存在している。X 線の放出過程では O2p_x↑または O2p_y↑または O2p_z↑の電子が O1s 状態に遷移し、O1s↑正孔を消すことができる。いま、発光 X 線の偏光が x 方向であると仮定すれば、終状態 (下図) では、左側の CuO₄ 単位胞に 3d¹⁰ 状態、右側の CuO₄ 単位胞に Zhang-Rice 一重項 (b_{1g}↑, b_{1g}↓の 2 つの正孔の一重項束縛状態) が作られることが可能である (この他に基底状態に戻る過程もあ

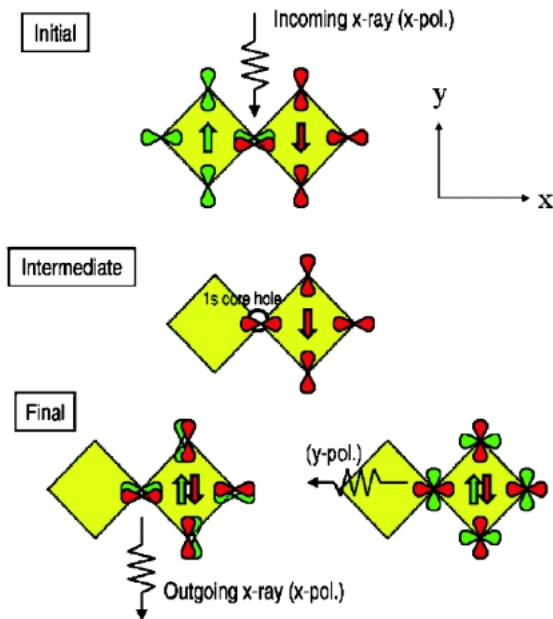


Fig. 3 Illustration of the O 1s-2p-1s RIXS process. With x polarized incident and emitted X-rays, the Zhang-Rice singlet state is formed in the right hand side CuO₄ plaquette (see the left hand side of the lowest panel.)

り、これは弾性散乱となる)。一方、発光 X 線が y 偏光の場合は、Zhang-Rice 一重項は禁止遷移となり、代わりに $b_{2g} \uparrow$, $b_{1g} \downarrow$ の正孔対が右側の単位胞に作られる（この他に、左右の単位胞にそれぞれ $b_{2g} \uparrow$, $b_{1g} \downarrow$ 正孔が作られることも可能であり、これは左側の単位胞で結晶場励起が起こったことになる）。O2p 状態が有限のバンド幅を持つ場合は、反結合状態や非結合状態への電荷移動励起も起こりうる。このように、O 1s-2p-1s RIXS ではさまざまな電子素励起が作られ、またそれらが特徴的な偏光依存性をもつことが理解される。実際、いくつかの典型的な銅酸化物のモデルに対して、O 1s-2p-1s RIXS の計算が行われ、また実験的にも、Sr₂CuO₂Cl₂ の O 1s-2p-1s RIXS スペクトルが観測され、これらの素励起の存在が検証されている¹²⁾。

2.2 研究の現状

これら 3 つの流れに対して、最近の研究の進展は目覚ましいものがある。まず Cu 2p-3d-2p RIXS に対しては、Ghiringhelli ら¹³⁾ が種々の銅酸化物 (CuO, La₂CuO₄, Sr₂CuO₂Cl₂, La_{1.85}Sr_{0.15}CuO₄, Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+δ}, Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO₄) に対して従来よりも高い分解能 (0.8 eV) で系統的な測定を行った。実験は結晶場励起エネルギー領域でおこなわれ、その結果の一例を **Fig. 4** に示す。ここでは、上の欄に CuO, La₂CuO₄, La_{1.85}Sr_{0.15}CuO₄ に対する実験結果が示され、下の欄には静的結晶場モデル (混成効果は考慮されていない) で計算された RIXS スペクトルが、0.05 eV の Lorentz 型の幅をつけたもの (実線) とさらに 0.8

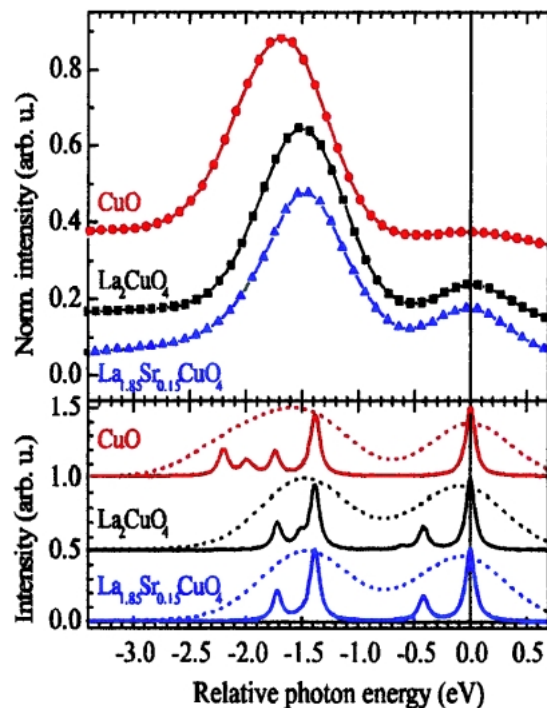


Fig. 4 Experimental RIXS spectra for CuO, La₂CuO₄ and La_{1.85}Sr_{0.15}CuO₄ (upper panel) and calculated ones (lower panel) with a 0.05 eV Lorentzian broadening (solid curves) and after a 0.8 eV Gaussian broadening (dashed curves).

eV のガウス型の幅をつけたもの (点線) の両者について示されている。実験は入射角が 10° の斜入射でおこなわれ、入射光の偏光は散乱面に垂直で散乱角は 70° である。RIXS の実験結果は 0.8 eV の幅をつけた計算結果とよく一致し、La₂CuO₄ の結晶場エネルギーは La_{1.85}Sr_{0.15}CuO₄ と殆ど同じで、CuO よりは少し小さいことがわかる。 b_{1g} 状態を基準にした結晶場励起エネルギーの計算結果は、たとえば La_{1.85}Sr_{0.15}CuO₄ に対して、0.41 eV (a_{1g}), 1.38 eV (b_{2g}), 1.51 eV (e_g) である。彼らは、RIXS の偏光依存性についても、斜入射と直入射の両方にたいして偏光が散乱面に垂直な場合と平行な場合について実験を行い、計算結果とよくあうことを確かめている。ここでひとつ今後の課題となることは、従来、結晶場励起エネルギーを決める機構として、静的な結晶場の他に、Cu3d-O2p 間混成の異方性が重要と考えられていることで、両者の RIXS への寄与についてより注意深い研究が必要となるであろう。

次に、Cu 1s-4p-1s RIXS について、詳しく述べる。**Fig. 2 (a)** に示されているように、Cu 1s-4p-1s RIXS では、電子相関ギャップを越える最低励起状態として、Cu 3d¹⁰ 状態と Zhang-Rice 一重項状態の対励起の観測が期待される。Cu₅O₁₆ クラスターモデルよりもっと大きなクラスターや無限系では、Cu 3d¹⁰ 状態や Zhang-Rice 一重項状態はバンド分散をもち、前者は上部ハバードバンド (upper Hubbard band, UHB)、後者は Zhang-Rice 一重項バンド (ZRB) を形成する。したがって、RIXS は、完全

に満たされた ZRB から電子相関ギャップを越えて完全に空の UHB への電子・正孔対の励起（一般に電子・正孔間には相互作用がある。この対を、以下では UHB-ZRB 対と呼ぶ）を観測することになる。さらに、RIXS のラマンシフトと移行運動量を同時に観測すれば、UHB-ZRB 対励起エネルギーの運動量依存性を観測することができる。

Hasan ら¹⁴⁾は、 $\text{Ca}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ に対して最初にこれらの観測に成功した。Fig. 2 の(c)は彼らの実験結果を基にして再構成されたもので、移行運動量 (q_x, q_y) を $\langle 11 \rangle$ 方向に $(0, 0)$ から (π, π) まで変化させたときの RIXS スペクトルをラマンシフトの関数として示したものである。緑色の縦線で示した 5.8 eV 付近を中心とするピークは、既に前節で述べた非結合状態への電荷移動励起で、運動量依存性は小さい。その低エネルギー側にある小さな構造（青色の縦線で示す）が UHB-ZRS 対励起で、 (q_x, q_y) が $(0, 0)$ では 2.5 eV の励起エネルギーをもつが、そのエネルギーは運動量に依存し、 (π, π) では 3.8 eV となる。同様な測定は、 $\langle 10 \rangle$ 方向の移行運動量に対しても行われ、 $(\pi, 0)$ での UHB-ZRS 対励起エネルギーは 3.0 eV であった。

これらのエネルギー分散に対する理論計算は、 4×4 サイトの単一バンドハバード模型（第 1, 第 2, 第 3 近接サイト間ホッピングを考慮）に対する厳密対角化計算により行われ、その結果は実験結果とかなりよく一致している¹⁴⁾。ここで注意を要する点は、単一バンドハバード模型は O 2p 状態を含んでいないことで、したがってこの模型では上部ハバードバンド（UHB）と下部ハバードバンド（LHB）しか存在しない。そこで、LHB を ZRB と見做すことができるように、実効的なパラメーターが使われている。最低励起状態だけでなく、RIXS で観測される励起状態の全貌を明らかにするには、d-p 模型（周期的アンダーソン模型）を用いることが必要である。

さらにここで、RIXS と角度分解光電子分光（angle resolved photoemission spectroscopy, ARPES）との間の相補性について述べる。ARPES の実験はこれまで、多くの高温超伝導関連物質に対して広く行われ、ZRB の正孔の分散についての貴重な情報を提供してきた。RIXS が与える情報は、ZRB 正孔の分散ではなく、UHB-ZRB 対励起の分散であるため、ARPES では得られない相補的な情報である。また、ARPES の情報が試料の表面状態に敏感であることがしばしば問題になるのにならして、RIXS はバルクの電子状態の情報を与えるという利点をもっている。ただし、情報の精度の向上のために、さらなる分解能の向上が望まれる。

Hasan ら¹⁵⁾はまた、 CuO_4 単位胞が頂点の O を共有して 1 次元状に繋がった SrCuO_2 や Sr_2CuO_3 に対して、Cu 1s-4p-1s RIXS の移行運動量依存性を測定した。その結果、1 次元系における UHB-ZRB 対励起エネルギーの運動量依存性は 2 次元系の $\text{Ca}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ の場合より大きいことがわかった。この傾向は、1 電子バンド模型とは逆である

（1 電子近似では、次元数が大きいほどバンド分散が大きくなる）。一方、電子相関効果を考慮すると、銅酸化物のように 1/2 スピンが反強磁性に秩序した系では、2 次元系の場合、電子が動くとき反強磁性スピン配列を乱すのに対して、1 次元系の場合はスピンの配列を乱さないため、1 次元系の方が電子が動きやすく、空間分散が大きくなる。この現象を、1 次元系におけるスピンと電荷の自由度の分離と呼んでいるが、RIXS の測定はこれをとらえたものとして、興味深い。1 次元系の UHB-ZRB 対励起スペクトルの計算は、筒井ら¹⁶⁾によって、単一バンドハバード模型の直接対角化法を用いてなされている。

Cu 1s-4p-1s RIXS の移行運動量依存性の測定は、その後、Kim ら¹⁷⁻¹⁹⁾によって、2 次元系の La_2CuO_4 、頂点共有 1 次元系の SrCuO_2 、辺共有 1 次元系の Li_2CuO_2 などに対してなされた。 La_2CuO_4 に対する結果は、Hasan ら¹⁴⁾の $\text{Ca}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ とは幾分異なった様相を示している。 La_2CuO_4 では、7.3 eV の非結合状態励起の他に、2 つの分散をもつ電荷移動励起モードが観測されている。低エネルギー側のモードは、 $(q_x, q_y) = (0, 0)$ で 2.2 eV のギャップをもつ UHB-ZRS 対励起であるが、 $\langle 10 \rangle$ 方向に大きな分散をもち $(\pi, 0)$ で 3.2 eV となる。その強度は強い運動量依存性をもち、 (π, π) ではピークが消失する。一方、高エネルギー側のモードは $(0, 0)$ で 3.9 eV のエネルギーをもち、分散の幅は小さくて 0.5 eV 程度である。これらの結果は分解能のぎりぎりのところで得られたもので、さらに精密な測定が必要であろう。実際、Shukla ら²⁰⁾は、より高分解能の実験では、低エネルギー側のモードは $(\pi, 0)$ で 3.2 eV のピークに繋がるのではなく、その強度が消失することを指摘している。

Kim ら²¹⁾はまた、同様な Cu 1s-4p-1s RIXS の測定を正孔をドーブした $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ($x = 0.05, 0.17$) に対しておこない、 $x = 0.05$ の系では実験結果は $x = 0$ の場合と殆ど同じであるが、 $x = 0.17$ では 2 eV 以下に新たな連続エネルギー励起が生じて、絶縁体ギャップを埋めていくことを観測した。スペクトル強度については、 $x = 0$ の場合の低エネルギー側の励起モードから新しい連続エネルギー励起への強度の移り変わりが認められたが、高エネルギー側の励起モードや非結合状態励起に対してはドーピングによる強度の変化は認められず、励起エネルギーの値が変化するだけであった。これに関連して Kim ら²²⁾は、正孔をドーブした $\text{La}_{1.83}\text{Sr}_{0.17}\text{CuO}_4$ を含む 10 種類の銅酸化物に対して、非結合状態の励起エネルギーの系統的な測定をおこない、そのエネルギーは Cu-O 間のボンド長 d が減少するにつれて増加することを見出している。たとえば、 $d = 1.97 \text{ \AA}$ の Nd_2CuO_4 では、非結合状態の励起エネルギーは 5.7 eV、 $d = 1.90 \text{ \AA}$ の La_2CuO_4 では 7.3 eV、 $d = 1.88 \text{ \AA}$ の $\text{La}_{1.83}\text{Sr}_{0.17}\text{CuO}_4$ では 7.7 eV であった。この傾向は、Fig. 1 に示した非結合状態の形成機構と整合していて、ボンド長が減少するにつれて Cu 3d-O 2p 間の混成相互作用強度が

増加するので、非結合・結合状態間のエネルギー差が増加するものと解釈される。ただし、観測された励起エネルギーは d^{-8} に比例するのに対して、通常予想されている混成強度は $d^{-3.5}$ に比例していることに注意が必要である。また、観測された励起エネルギーは、 d の小さい系ではかなりの運動量依存性をもつことがわかり、これらの事実は **Fig. 1** に示された SIAM の描像は、定量的には必ずしも十分でないことを示唆している。

さて次に、O 1s-2p-1s RIXS について述べる。最近 O サイトにおける RIXS の重要性が認識されるようになり、研究が盛んになりつつある。O 1s-2p-1s RIXS の特徴は次の通りである。(1)結晶場励起と UHB-ZRS 対励起のエネルギーは多くの物質で接近しているが、O 1s-2p-1s RIXS は両者に同程度敏感であると同時に、明確な偏光選択則によって両者を区別することができる。(2)辺共有系では CuO_4 単位胞間の電荷移動が小さいため、Cu サイトの RIXS では UHB-ZRS 対励起の強度が小さくなり観測が困難であるが、O サイトでは観測が可能である²³⁾。このことは、**Fig. 3** の機構を辺共有系にあてはめると明らかである(単位胞間でホッピングによる電荷移動がなくても、X 線励起・発光過程だけから UHB-ZRS 対励起が生じる)。(3)正孔ドーピングの影響に敏感である。

最近岡田と小谷²⁴⁾は、正孔ドーピングの効果も含めて、辺共有系に対する O 1s-2p-1s RIXS の計算をおこない、 $\text{Ca}_{2+x}\text{Y}_{2-x}\text{Cu}_5\text{O}_{10}$ の既存のデータとの比較がなされた。銅酸化物系では、O 1s XAS に正孔ドーピングによる新しいピークが生じることは良く知られているが、O 1s-2p-1s RIXS では入射光エネルギーをこのピークに共鳴させることにより、直接にドーピングに特有の電子状態の寄与を取り出せることが示された。

辺共有系の Li_2CuO_2 は、 CuO_4 単位胞間の磁氣的結合が強磁性的であることが知られている。この場合は、**Fig. 3** (ただし、頂点共有を辺共有に替える)の終状態で作られる正孔対のスピンは反平行ではなく平行になる。Learmonth ら²⁵⁾は、 Li_2CuO_2 の O 1s-2p-1s RIXS の実験で Zhang-Rice 一重項の代わりにできるこの三重項を観測し、これを「Zhang-Rice 三重項」と呼んでいる。入射光エネルギーを上げていくと、RIXS は NXES (normal XES) に移行するが、NXES では Zhang-Rice 一重項は許容遷移となるので、三重項から一重項への移行が見られるかもしれない。

SrCuO_2 は CuO_4 単位胞が 1 次元的に繋がっているが、繋がりが方がジグザグ鎖の形をしているため、非等価な 2 種類の酸素サイトを含んでいる。Schmitt ら²⁶⁾は SrCuO_2 の O 1s-2p-1s RIXS の実験で非等価な 2 種類のサイトからの信号を別々に測定することに成功している。また、もっと複雑な系としては、高温超伝導超格子 $[\text{Ba}_{0.9}\text{Nd}_{0.10}\text{CuO}_{2+\delta}]_2/[\text{CaCuO}_2]_2$ の O 1s-2p-1s RIXS の実験が Freelon ら²⁷⁾によってなされている。 $\text{Ba}_{0.9}\text{Nd}_{0.10}\text{CuO}_{2+\delta}$ と

CaCuO_2 は個々には絶縁体であるが、超格子を作ると CaCuO_2 から $\text{Ba}_{0.9}\text{Nd}_{0.10}\text{CuO}_{2+\delta}$ に電荷の移動が起って金属となり、超伝導を示すようになる。これらの実験は、確かに非等価な酸素サイトや、絶縁体や金属状態に応じてそれぞれに特徴的な RIXS スペクトルを捉えており、それらの解析から電子状態の情報が有効に取り出されることが望まれる。

2.3 もう一つの展開 (将来展望の一側面)

共鳴非弾性 X 線散乱にはもう一つの重要な側面がある。それは、銅酸化物の場合に関して言えば、入射 X 線による Cu 1s-4p, 1s-3d 共鳴励起に続く Cu 2p-1s および 3p-1sX 線発光によって生じるものである。これらは Cu $K\alpha$ RIXS および $K\beta$ RIXS (または Cu $K\alpha$ RXES および $K\beta$ RXES) と呼ばれている。この場合のラマンシフトは内殻準位差を含み、これまでのように価電子の素励起エネルギーには相当しない。したがってこれらの RIXS は価電子素励起に関する情報を与えるものではないが、その代わりに、Cu 1sXAS の吸収端近傍の微細構造に対して驚くべき詳細な情報を与えることができる。

この研究の最初の流れは、Cu ではなく、希土類の Dy 化合物に対して Dy の 2p 吸収端の 2p-4f 電気四重極遷移を観測するために、Hämäläinen ら²⁸⁾によっておこなわれた実験に端を発している。2p-4f 電気四重極子遷移による X 線吸収は 2p-5d 電気双極子遷移による強い吸収の低エネルギー側に存在するが、その強度が小さいことと内殻正孔の短い寿命のためにスペクトルが広がり、強い電気双極子遷移ピークの裾に隠れて、通常の XAS 測定では殆どこれを見ることはできなかった。Hämäläinen らは 2p-4f 電気四重極子励起に対する 3d-2p 発光の励起スペクトルを高分解能で観測することにより、2p-4f 電気四重極子励起の信号を観測することに初めて成功した。3d-2p RIXS の励起スペクトルの終状態では 2p ではなく 3d に正孔があるため、寿命によるスペクトルの広がりが小さく、電気四重極子励起を観測することが可能であることは、田中ら²⁹⁾の詳しい理論解析によって明らかになった。

高温超伝導関連物質の Cu $K\alpha$ RIXS の詳しい測定は、林ら^{30,31)}によって行われた。**Fig. 5** の挿入図(a)と(b)は、それぞれ、彼らによって測定された CuO の Cu 1sXAS と $K\alpha$ RIXS の実験データ³⁰⁾の一部である。CuO の Cu 1s XAS は図の f の位置に Cu 1s-3d 電気四重極子遷移による小さな構造をもつ。入射 X 線エネルギーを、電気四重極子励起の近傍の f から d まで変化させたときの Cu $K\alpha$ -RIXS スペクトルが、放出 X 線のエネルギーを横軸にして(b)に示されている。RIXS のピーク C と C' は、1s-3d 電気四重極子遷移による中間状態に起因し、それぞれは終状態で 2p 正孔がスピン・軌道分裂した $2p_{3/2}$ と $2p_{1/2}$ の準位に作られることに対応している。以下では、 $2p_{3/2}$ 準位に正孔が作られたことによる構造 C と B に話を限る。C

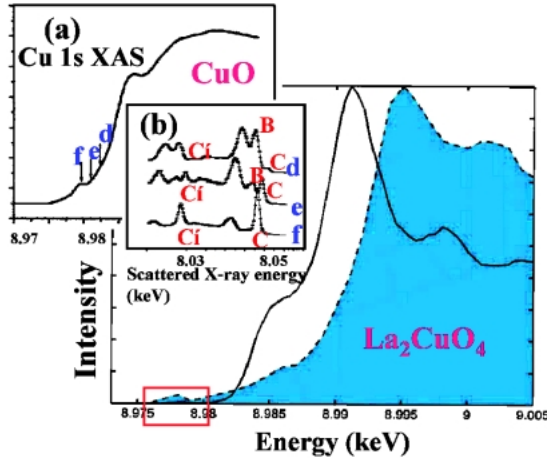


Fig. 5 Cu 1s XAS spectra (partial fluorescence yield) of La_2CuO_4 measured with two different polarization geometries (see text). The insets are (a) Cu 1s XAS and (b) RIXS spectra of CuO.

と B 以外の構造は $2p_{1/2}$ の準位に起因するものか、電気四重極子励起よりも十分に高いエネルギーの中間状態への仮想遷移に起因するものである。一方、B は電気四重極子励起 f から 2 ないし 3 eV 高い入射エネルギーのところで発生しており、Cu 1s XAS がこの限られたエネルギー範囲に何か特別なスペクトル構造をもつことを強く示唆している。しかし、(a) の XAS にはそのような構造は見られない。つまり、Cu $K\alpha$ RIXS は 1s XAS に比べて吸収端付近の微細構造に遥かに敏感であることがわかる。しかし、林ら³⁰⁾は B がどのような XAS の微細構造に起因しているのか、その微視的な機構については明確な議論をしていない。林ら³⁰⁾はまた、 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ($x=0.0, 0.15$) に対しても Cu $K\alpha$ RIXS の測定をおこない、それをもとに電気四重極子遷移の近傍の XAS の微細構造を求めているが、CuO の B に相当する XAS の構造は見つけていない。

最近 Shukla ら³¹⁾は、 La_2CuO_4 に対して、電気四重極子遷移の近傍で入射光の偏光を変化させて Cu $K\alpha$ RIXS を測定し、CuO の B に相当すると思われる RIXS の構造を観測した。さらに彼らは、Cu の p 対称空準位に対する第一原理計算とクラスターモデルによる $\text{Cu}3d \cdot \text{O}2p$ の多体効果計算を組み合わせることで、この RIXS スペクトルを解析し、この微細構造の起源を明らかにした。Fig. 5 の破線 (青く塗りつぶしたスペクトル) と実線は、それぞれ、入射光の偏光が CuO_4 面内にある場合と、面に殆ど垂直 (面の法線から 15° 傾いている) である場合の Cu 1s XAS (partial fluorescence yield) の実験結果である (2 つのスペクトルの最大強度が等しくなるように規格化されている)。破線のスペクトルの下端の小さな構造 (8.978 keV 付近) が電気四重極子遷移によるものである。この近傍の赤線の枠の範囲で入射光エネルギーを変えて測定した Cu $K\alpha$ RIXS が Fig. 6 の中央の図である。各々の RIXS スペク

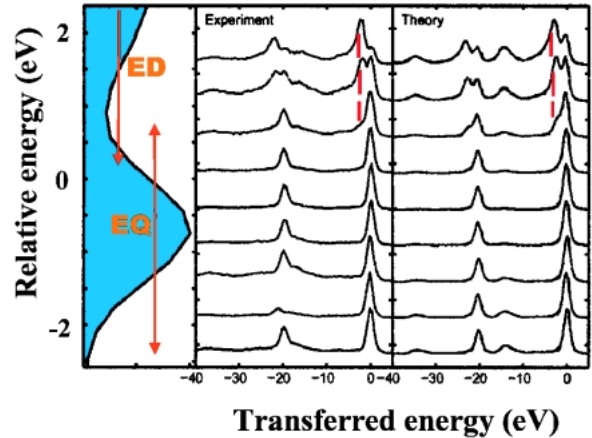


Fig. 6 Left panel: Cu 1s XAS spectrum in the pre-edge region of La_2CuO_4 measured with the incident polarization parallel to the CuO_2 plane. Center panel: Measured RIXS spectra for the incident energy in this pre-edge region. Right panel: Calculated RIXS spectra.

トルの基線の位置が入射光のエネルギーに相当し、それに対する XAS の強度が左図 (図の XAS ピークが電気四重極子遷移を表す) からわかる。横軸はラマンシフトを $2p_{3/2}$ 内殻電子に対する電気四重極子遷移の寄与が原点になるように取り直しており (Fig. 5(b) とは横軸の取り方が異なることに注意)、RIXS の振幅は各スペクトルの最大ピーク値が一定になるように規格化している。したがって、0 eV と -20 eV の鋭いピークが CuO の場合のピーク C と C' に対応している。注目すべきは、入射光エネルギーの高い側の 3 本のスペクトルに CuO の B に対応すると思われるピークが観測されていることである (赤い縦線で示す)。なお、入射光の偏光が CuO_4 の面に垂直の場合には、電気四重極子遷移によるピーク C も、また B に対応するピークも現れない (図は省略する)。

この実験に対応した理論計算の結果が Fig. 6 の右図に示されている。計算にあたって、まず、Cu 1s 状態から電気双極子遷移によって励起される Cu 上の p 対称の非占有状態の部分状態密度が、LDA+U (局所密度汎関数法に電子相関の補正をしたもの) の第一原理計算で求められた。その結果、電気双極子遷移の最低励起状態は、Cu 1s 電子の Cu 4p のメインバンドへの励起ではなく、Cu 1s 電子が別のサイトの Cu 3d 状態 (オフサイト Cu 3d と呼ぶ) に励起されたものであることがわかった。このような励起が生じる理由は、着目する Cu サイト上の 4p 状態が隣接する O 2p 状態、および更に外側に隣接する Cu 3d (b_{1g}) 状態と混成 (Cu 4p-O 2p 間混成と O 2p-Cu 3d 間混成) することによるもので、状態の主成分は Cu 4p 成分ではなくオフサイトの Cu 3d (b_{1g}) 成分である。Cu 3d (b_{1g}) 成分は CuO_4 面内にあるので、これと混成する Cu 4p 状態も面内の p_x , p_y 成分だけである。つまり、Cu 1s XAS の下端は内殻正孔サイト上の Cu 3d (b_{1g}) 状態への電気四重極子遷

移とオフサイト上の Cu 3d(b_{1g}) 状態への電気双極子遷移からなることになる。どちらの遷移も CuO₄ 面内に平行な偏光に対してのみ許容遷移である。

さて、内殻正孔サイト上に励起された Cu 3d(b_{1g}) 状態は直接内殻正孔の引力ポテンシャルを受けるのに対して、オフサイト上に励起された Cu 3d(b_{1g}) 状態はこれを受けない(内殻正孔ポテンシャルは電荷移動によって間接的に遮蔽される)ので、電気四重極子遷移による XAS は電気双極子遷移の場合より 2 eV 程度低エネルギー側に生じる筈である。XAS の下端近傍の電気四重極子遷移(オンサイト遷移)、双極子遷移(オフサイト遷移)は Fig. 6 の左図に、橙色で EQ, ED と書かれた矢印つきの縦線で示された範囲で生じている。入射光エネルギーがオフサイト 3d 状態への電気双極子遷移に共鳴することにより、はじめて問題の RIXS ピーク(CuO のピーク B に対応すると考えられるピーク)が生じることがわかる。実際、RIXS の計算において、オフサイト 3d 状態を無視した場合には、Fig. 6 の赤い縦線のピークは消失する。

この研究は、従来の研究とはやや異なった新しい側面があり、研究の将来展望に一つの示唆を与えている。それについては第 6 節で述べる。

3. 遷移金属化合物

遷移金属化合物の中でも d^0 系と呼ばれる TiO₂ や ScF₃ の Ti および Sc の 2p-3d-2p RIXS においては、極めて著しい偏光依存性が理論と実験の両面で明らかにされた。この研究は、RIXS の偏光依存性が電子状態の対称性に関する重要な情報を与えること示した点で意義があるが、詳細は文献^{4,33)}を参照されたい。その後この研究は、Sc のハロゲン化物(ScF₃, ScCl₃, ScBr₃) および d^1 , d^2 , d^3 系である TiF₃, VF₃, Cr₂O₃ に対する系統的な研究に発展した^{34,35)}。ScF₃ の基底状態は $3d^0$ と $3d^1\bar{L}$ の間の結合状態であり、電荷移動励起状態として反結合状態と $3d^1\bar{L}$ の非結合状態が存在する。非結合状態は $3d^1\bar{L}$ の 3d 電子が e_g 状態にあるか t_{2g} 状態にあるかによって、さらに $3d^1(e_g)\bar{L}$ と $3d^1(t_{2g})\bar{L}$ に結晶場分裂する。RIXS の偏光選択則は、結合状態と反結合状態が polarized 配置で許容、depolarized 配置で禁止遷移であり、非結合状態はどちらの配置でも許容遷移である。ただし、polarized 配置と depolarized 配置はそれぞれ、入射光の偏光が X 線の散乱面に平行と垂直な配置であり、いずれの場合も散乱角は 90° に固定されている。さて、Sc ハロゲン化物の RIXS からは、この偏光選択則の他に興味ある選択則が見出されている。ScF₃ では、結晶場分裂した $2p^53d^1(e_g)$ と $2p^53d^1(t_{2g})$ の中間状態に対して、それぞれ $3d^1(e_g)\bar{L}$ と $3d^1(t_{2g})\bar{L}$ の終状態の強度が共鳴増大する(正常共鳴と呼ぶ)のに対して、ScCl₃ と ScBr₃ では内殻正孔が $2p_{1/2}$ に作られるとき、 $2p^53d^1(e_g)$ と $2p^53d^1(t_{2g})$ の中間状態に対して、それぞれ $3d^1(t_{2g})\bar{L}$

と $3d^1(e_g)\bar{L}$ の終状態が共鳴増大するという異常(異常共鳴と呼ぶ)が、理論と実験の両方で確認された³⁴⁾。異常共鳴の理由は、ScF₃ に比べて ScCl₃, ScBr₃ では混成相互作用の強度が増大することに起因しており、混成効果と多重項効果の相乗効果として異常共鳴が説明されている。

TiF₃, VF₃, Cr₂O₃ の 2p-3d-2p RIXS に対する偏光選択則は、群論による考察からは、Cr₂O₃ に対しては結合・非結合終状態は depolarized 配置において禁止遷移(d^0 系と同じ)であるのに対して、TiF₃ と VF₃ ではそれらが許容遷移になることがわかる。一般に、 d^n 系において 3d 電子数 n が増えるにつれて、2p-3d-2p RIXS のスペクトル構造は多重項効果のため複雑になる。一方、 n が増加するにつれて混成相互作用の強度は減少し、多重項効果によるスペクトル構造の広がりは大くなるため、RIXS の偏光依存性は減少する。したがって、 $n=1, 2, 3$ の系に対する RIXS の偏光依存性は d^0 系に比べて小さく、TiO₂ と同じ偏光選択則をもつ Cr₂O₃ においても、TiO₂ のような極端な偏光依存性は観測されなくなることが示されている³⁵⁾。いずれにせよ、これらの研究が発端となって、RIXS の偏光依存性は電子状態の研究のための重要な手段として広く用いられるようになっていく。

V₂O₃, VO₂, NaV₂O₆, V₆O₁₃ などのバナジウム酸化物に対する V 2p-3d-2p RIXS の測定は Schmitt ら^{36,37)}によってなされ、それらの結果はクラスター模型やバンド計算によって解析された。たとえば、モット絶縁体の NaV₂O₆ に対する RIXS スペクトルには、約 1.7 eV に鋭いピークが、また 6.5 eV を中心として幅の広いピークが観測されたが、それらはクラスター計算を基に、それぞれ結晶場励起と電荷移動励起と解釈された³⁶⁾。また、混合原子価化合物 V₆O₁₃ の RIXS に対しても、1.6 eV 近傍の鋭いピークと 7 eV 付近の幅広いピークが観測され、同様に解釈された³⁷⁾。ところがその後、Zhang ら³⁸⁾が NaV₂O₆ に対して本質的には同様のピーク構造を観測したが、彼らは低エネルギー側のピークを結晶場励起ではなく、LHB から UHB への励起と解釈した。彼らの解釈は V 原子を 8 個含む簡略化されたクラスター模型による計算を基にしているが、2つの異なった解釈をめぐって、その後も議論が行われている。

MnO の Mn 2p-3d-2p RIXS に関しては、これまで Butorin ら³⁹⁾による実験がよく知られていたが、最近 Ghiringhelli ら⁴⁰⁾が高分解能測定と SIAM による精密な理論解析に成功した。Fig. 7 と Fig. 8 は彼らの実験結果で、Fig. 7 の Mn 2p XAS の B から F の入射光エネルギーの位置に対して測定された RIXS スペクトルが Fig. 8 (上の図)に示されている(下の図は SIAM による解析結果)。赤と黒のスペクトルは 2つの偏光配置によるもので、入射光は試料の(100)面から 15° の斜入射で散乱角は 75° にとられ、赤は入射光の偏光が散乱面内にあり、黒は散乱面に垂直である。比較のために、Butorin ら³⁹⁾の実験(点)と自

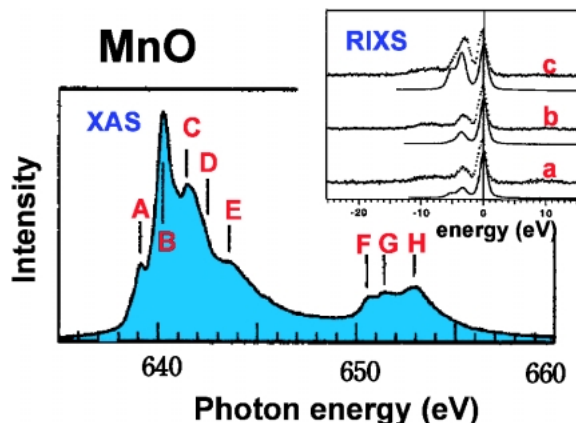


Fig. 7 Measured Mn 2p XAS spectrum. The inset is the Mn 2p-3d-2p RIXS spectra measured previously with low resolution (dots) and calculated with an atomic model (solid curves).

由原子模型による計算（実線）が Fig. 7 の挿入図に示されているが、a から c のスペクトルは、ほぼ XAS の A から C の入射光エネルギーに対応している（偏光は depolarized 配置）。ここで特に強調したいことは、分解能の向上による実験の精密化と、それともなう詳細な解析である。Butorin らの実験の分解能は約 1.6 eV であるのに対して、Ghiringhelli らは 0.3 eV の分解能を達成している。そのため、Butorin らの b の RIXS スペクトルでは、弾性散乱のすぐ上に dd 励起（結晶場と多重項の効果で生じる 3d 電子励起状態への遷移）が幅の広い一つのピークとして観測されているのに対して、Ghiringhelli らの B のスペクトルでは S₁ から S₅ までの微細構造が分離して観測されている。しかも、これらの微細構造のそれぞれが dd 励起の対称性に起因する偏光依存性をもち、それらが SIAM の計算によってよく再現されている。ここでは省略するが、Ghiringhelli らの実験では、dd 励起の高エネルギー側にある電荷移動励起とその偏光依存性も観測され、SIAM の解析でよく再現されている。RIXS の研究が短期間の間に急速に進展し、ますます精密化されていくことを示す典型的な例といえよう。

ペロブスカイト型 Mn 酸化物における、スピン、電荷と軌道の秩序は強相関系に特有の現象として関心をもちられている。LaMnO₃ はモット絶縁体であるが、780 K 以下で 3d (e_g) 状態が軌道秩序を示す。この系の Mn 1s-4p-1s RIXS が稲見ら⁴¹⁾によって測定され、2.5 eV, 8 eV, 11 eV に RIXS 構造が観測された。このうち高エネルギー側の 2 つの構造は、O 2p バンドから Mn 3d および 4s・4p バンドへの電荷移動励起とされたが、2.5 eV のピークはモットギャップを越えた軌道励起と解釈された。基底状態では e_g 電子が Mn サイトごとに交互に 3d_{3x²-r²} と 3d_{3y²-r²} の軌道を占めて、LHB を満たしているが、この LHB から UHB (やはり 3d_{3y²-r²} と 3d_{3x²-r²} の e_g 空準位が交互に並んでいる) への励起を考慮した理論計算により、実験で観測された小

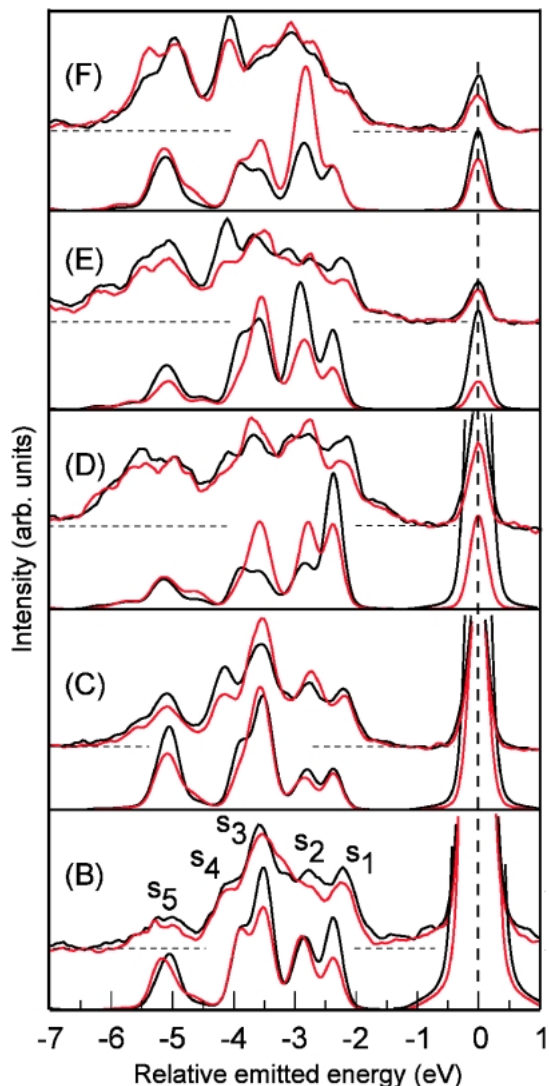


Fig. 8 Experimental and theoretical results of the Mn 2p-3d-2p RIXS spectra in the d-d excitation region of MnO. In each panel the experimental and theoretical results are given by the upper and lower curves, respectively. The labels refer to the excitation energies of Fig.7. The red and black curves correspond to two different polarization geometries shown in the text.

さな運動量依存性や特徴的な方位角依存性がかなり良く説明されている。

CoO では、Co 2p-3d 励起に対する 3s-2p 発光の RIXS における原子内配置間相互作用の効果が、Braicovich ら⁴²⁾により実験と理論の両面から研究されている。また、田口ら^{43,44)}は NiO と MnFe₂O₄ に対する同様の研究をおこなっている。

NiO は典型的な電荷移動型の絶縁体とされている。NiO の Ni 2p-3d-2p RIXS は、石井ら⁴⁵⁾と Magnuson ら⁴⁶⁾による実験が殆ど同時におこなわれ、同様な結果が得られた。彼らは、分解能が不十分で分離はされていないが、1.1 eV, 1.6 eV, 3.0 eV のあたりに dd 励起を、また 5.8 eV

と8.5 eVに電荷移動励起を観測した。ただし、この電荷移動励起はその発光エネルギーがほぼ一定で、normal XESとの区別が明確でないことから、明確な解釈をつけることができなかった。最近、松原ら⁴⁷⁾は、SIAMによる詳しい理論解析をおこない、これらが電荷移動励起であることを示した。また、最近 Ghiringhelli ら⁴⁸⁾は高分解能のRIXS測定をおこない、3つのdd励起を明確に分離して観測することに成功している。

NiOのNi 1s-4p-1s RIXSに対するKaoら⁴⁹⁾の実験によれば、上記の電荷移動励起に近いエネルギー位置にやはりRIXSピークが観測されている。最近、Shuklaら⁵⁰⁾は電気四重極子遷移によるNi 1s-3d-1s RIXSの測定を、圧力下のNiOに対しておこなった。常圧下では、彼らは上記の電荷移動励起エネルギーに近い5.3 eVと8.5 eVにRIXSの構造を観測したが、圧力を100 GPまで印加したところ、これらのピークは幅が広がって不明確になった。これは、加圧により電子エネルギーバンドの幅が増加し、そのため電荷移動励起も明確なピークをもたなくなったものと解釈された。RIXSは光が入射し光が放出される過程なので、このような加圧下の測定に適していることを強調したい。種々の遷移金属化合物に対して、圧力によって誘起される相転移の研究にもRIXSは威力を発揮する。これまでに、圧力による高スピン・低スピン転移などの研究が、K β RIXSの観測によりよりおこなわれている^{51,52)}。

4. 希土類化合物

ここではCeおよびYbの混合原子価化合物に対するRIXSの研究について述べる。CeO₂は典型的な混合原子価絶縁体のf⁰系である。最初にCe 3d-4f-3d RIXSの実験がおこなわれ、d⁰系のTiO₂と同様に、結合状態への弾性散乱と非結合・反結合状態へのRIXSが観測され、SIAMによる理論解析によりそれらの機構が解明された⁵³⁾。偏光依存性の研究もなされている⁵⁴⁾。

その後、Ceの金属間化合物に対する研究も盛んになった。理論的には、SIAMによる解析は金属系でも絶縁体系でも殆ど同様である。何故なら、金属系に特有のフェルミ準位近傍の電子・正孔対励起効果は、1/N_f（ただし、N_f=14は4f状態の軌道とスピンの縮退度）について高次の寄与しかしないからである。RIXSにおけるこの高次項の影響は中沢ら⁵⁵⁾によって論じられている。Dalleraら⁵⁶⁾は、CeRh₃、CePd₃、Ce₇Rh₃、CeAl₂に対してCe 3d-4f-3d RIXSを測定し、散乱面に平行と垂直の2つの偏光に対して大きな依存性を観測した。この偏光依存性の度合いは、4f電子と伝導電子の間の混成に起因していることから、基底状態の4f⁰と4f¹の混合重率に対するバルク敏感なプローブであることが強調された。またDalleraら⁵⁷⁾は、7 at.%のScを含むCeの α 相(20 K)と γ 相(300 K)においてCe 3d-4f-3d RIXSの偏光依存性を測定し、 α 相と

γ 相では混成強度が異なることを反映して、偏光依存性の度合いが異なることを確認した。

Magnusonら⁵⁸⁾はCeB₆のCe 3d-4f-3dおよび4d-4f-4d RIXSのdepolarized配置における測定とSIAMによる理論解析をおこなった。観測された4 eVと6 eVのRIXS構造は4f²状態への励起によるものと解釈された。理論計算によれば、polarized配置での実験ができれば、Kondo基底状態からの励起の特徴として2.5 eVのRIXSピークが観測できる筈であることが予言されている。

3価と混合原子価のCe化合物の2p_{3/2}-5d XAS(L₃XAS)スペクトルは、それぞれ、1ピーク(4f¹終状態に対応)と2ピーク(4f⁰と4f¹終状態)の構造をもつが、4f²の終状態は強度が小さいことと2p内殻正孔の寿命によるスペクトルのひろがり大きいことのため、通常のXASでは観測が不可能である。一方、入射光エネルギーをL₃XASの立ち上がりの付近に置いたときのCe 3d-2p発光を観測すれば、4f²状態への励起の信号を観測することが可能である。Rueffら⁵⁹⁾は、有限温度で α - γ 転移を示すCe-Th合金とCe-Sc合金に対して、このような測定を実行し、Ce L₃XASにおけるf¹/f²強度比の温度変化を観測した。その結果、f¹/f²強度比は α - γ 転移温度において急激な変化と履歴を示し、その振舞は磁化曲線に類似していることを見出した。この実験は、Ce化合物の基底状態にかなりの4f²成分が含まれているという最近の動的平均場理論の結果を裏付けるものであると、Rueffらは主張している。ただし、ここで観測されたものは基底状態におけるf¹/f²強度比ではなく、L₃XASの終状態(RIXSの中間状態)におけるf¹/f²強度比であることに注意が必要である。

Ce化合物のみならず、Yb化合物もしばしば混合原子価状態や重い電子系としての振舞を示す。Ceでは、基底状態において4f⁰(Ce⁴⁺)と4f¹(Ce³⁺)の配置が混成しているが、Ybでは4f¹³(Yb³⁺)と4f¹⁴(Yb²⁺)の配置が混成していることに注意したい。Dalleraら⁶⁰⁾は、温度の関数としてのYbInCu₄とYbAgCu₄の価数変動を、Yb 2p-5d励起に対する3d-2p発光の励起スペクトルの測定により求めた。従来は、これらの物質の価数変動は光電子スペクトルにより研究されていたが、光電子スペクトルは表面の影響を受けるためその解釈が一定せず、論争になっていた。Dalleraらの実験は直接バルクの物理量を観測し、この論争に終止符を打った。それによれば、YbInCu₄の価数変動は温度変化とともに不連続的に起こるのに対して、YbAgCu₄の価数変動は連続的であることがわかった。また、Dalleraら⁶¹⁾は同様な方法で、圧力変化に対するYbAl₂の価数変動の測定もおこない、常圧での価数2.25が385 Kbarの圧力では2.9に増加することを明らかにした。

5. RIXS に対する円偏光磁気二色性

RIXS の円偏光磁気二色性 (MCD-RIXS) は、強磁性体に負と正のヘリシティの円偏光 X 線を照射した際の RIXS の差で定義する。ただし、発光の偏光は検知しない。入射 X 線の進行方向が試料の磁化に平行な (または平行に近い) 場合を平行配置と呼び、垂直な場合を垂直配置と呼ぶ。垂直配置では X 線吸収には MCD は生じないが、MCD-RIXS は一般に有限値をとる。このことは、最初 Braicovich ら⁶²⁾が、 NiFe_2O_4 と Co 金属に対する実験で見出した。その後、福井ら⁶³⁾が $\text{Gd}_{33}\text{Co}_{67}$ 非晶質合金に対する詳しい実験と理論計算をおこない、平行配置での MCD-RIXS はコヒーレントな 2 次光学過程である RIXS の対角項によって生じるのに対して、垂直配置では干渉項によって生じることが明らかにされた。これらの詳細は文献^{4,63)}に譲り、ここではより最近の MCD-RIXS の発展について述べる。

5.1 平行配置 MCD-RIXS の応用

遷移元素の 2p-1s 発光や希土類元素の 3d-2p 発光による RIXS は、通常の XAS では観測できない微細構造を検出するための極めて有力な手段であることを既に述べた (2.3 節を参照)。このことを更にそれぞれの MCD に拡張すると、MCD-RIXS は通常の MCD-XAS では観測できない微細構造を検出するための有力な手段となることが期待される。実際に最近、朝倉ら^{64,65)}は強磁性 Ce 化合物 CeFe_2 に対する理論計算でこれを実証した。

CeFe_2 の L_3 XAS とその MCD の実験結果⁶⁶⁾を Fig. 9 に、それぞれ × と + で示す。どちらも二つのピークから成っているが、ピークの位置や幅は微妙に異なっている。朝倉ら⁶⁴⁾は、まずこれらの実験結果を理論計算で再現することから計算を始めた。モデルとして、Ce の 5d バンドと Fe の 3d バンドは LCAO タイトバインディング近似で求め、Ce 4f 状態の混合原子価特性は SIAM で計算して両者を組み合わせた。詳細は省略するが、計算結果は Fig. 9 に実線で示すように、実験をかなりよく再現している。この計算から、XAS および MCD-XAS (図の緑色部分) の 2 つのピークのうち、高エネルギー側のピークは殆ど純粋の $4f^0$ 状態であるが、低エネルギー側のピークは $4f^1$ と $4f^2$ の状態からできていることがわかった。ただし、 $4f^2$ 状態の寄与は $4f^1$ 状態に比べて弱く、 $2p_{3/2}$ 正孔の短い寿命によるスペクトルの広がりのため $4f^2$ と $4f^1$ の寄与は別のピークとして分離していない。そこで、これらの寄与を分離することを目的として、 $3d_{5/2}$ - $2p_{3/2}$ 発光による RIXS と MCD-RIXS (平行配置) の励起スペクトルの計算がおこなわれた⁶⁵⁾。すなわち、発光のエネルギーを $3d_{5/2}$ と $2p_{3/2}$ の内殻準位エネルギーの差の値に固定し、その強度変化を入射 X 線エネルギーの関数として計算した (XAS のバックグラウンドの寄与は無視した)。その結果が Fig.

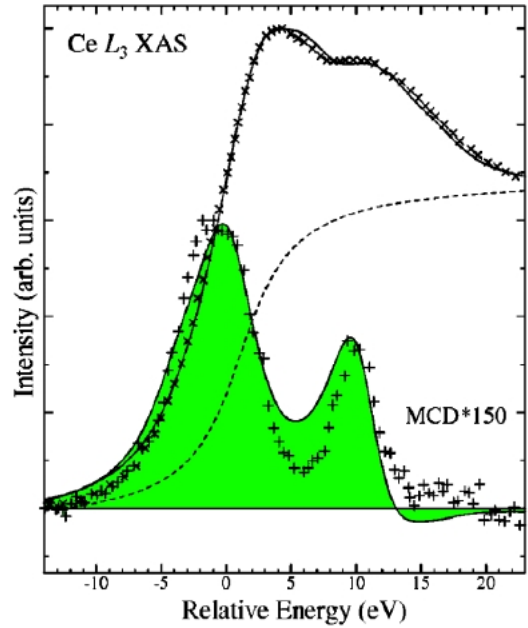


Fig. 9 Calculated results (solid curves) and the experimental ones (crosses) of XAS and MCD-XAS at the L_3 edge of CeFe_2 . The dashed curve represents the background contribution taken into account in the calculation.

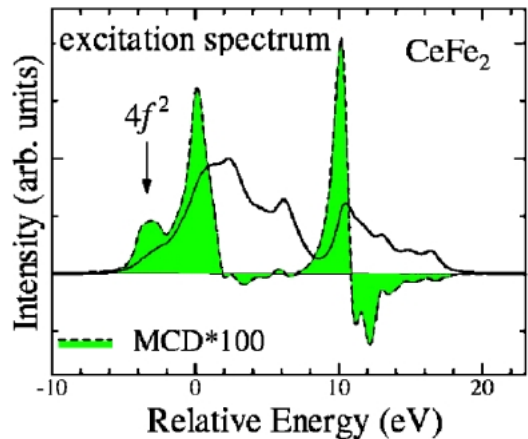


Fig. 10 Calculated results of excitation spectra of the Ce 3d-2p RIXS (solid curve) and its MCD (dashed curve) for CeFe_2 .

10 に示されているが、これらは Fig. 9 の XAS と MCD-RIXS のスペクトル幅を人為的に減少させたもの ($2p_{3/2}$ 正孔の寿命によるエネルギー幅から $3d_{5/2}$ 正孔のものに減少させる) にほとんど完全に一致している。特筆すべきことは、MCD-RIXS の励起スペクトル (図の緑色部分) では MCD-XAS の低エネルギー側のピークが二つに分離し、その最低エネルギーピークが $4f^2$ 状態の寄与であることが明確に認められることである (XAS では XAS-MCD に比べて $4f^2$ 状態の寄与が小さいため、RIXS の励起スペクトルをとっても $4f^2$ 状態は弱い肩構造を与えるだけであることに注意)。Fig. 9 と Fig. 10 の緑色のスペクトルを比

較すれば、MCD-RIXSがMCD-XASの微細構造を観測するための極めて有力な手段であることが容易に理解される。この方法が高分解能MCD-XASの将来の観測のために大きな役割を果たすことを期待したい。

5.2 垂直配置MCD-RIXSの応用

垂直配置のMCD-RIXSに関しては、2つのトピックスについて簡単に述べる。1つは、希土類の2p-4f電気四重極子励起による3d-2p発光のMCD-RIXSで、平行配置に対しては既にSm-Co非晶質合金において、中村ら⁶⁷⁾が実験に成功している。しかし、電気四重極子励起は強度が小さいため、垂直配置での実験は容易ではないであろう。理論的には、この場合の特徴的な発光X線方向に対する依存性（入射X線の方向も垂直配置の付近で小さく変化させる）が福井ら⁶⁸⁾によって計算されており、それらが実験で検証されることが望まれる。

もう一つの応用は、MCD-RIXSの総和則についてである。RIXSは2次光学過程であるから、総和則を導くためには式(1)の共鳴エネルギー分母 $E_g + \Omega - E_m + i\Gamma_m$ を近似的に m についての和の外に出す必要がある。この近似は Γ_m の値が十分に大きいときに成り立ち、fast collision approximationと呼ばれている。そうすれば、 Ω と ω の両方で積分したMCD-RIXSの強度は電荷、角運動量などの物理量のモーメントと関係付けることができる。垂直配置MCD-RIXSの総和則に関する最初の実験は、最近Braicovichら⁶⁹⁾によってCoFe₂O₄のCo 2p-3d励起・3s-2p発光のRIXSに対してなされた。実験では入射X線と発光X線との角度が適当な値に固定され、発光X線の方向が入射X線方向を軸として回転された。MCD-RIXSの積分強度は基底状態のCo 3d正孔に関する物理量の1次（双極子）と3次（八重極子）のモーメントと関係付けられ、その角度依存性とMCD-XASなどとの組み合わせからそれらのモーメントが求められた。また、求められたモーメントを原子模型およびクラスター模型による計算値と比較することにより、それらのモーメントの固体中でのクエンチングが議論された。

Van der Laanら⁷⁰⁾は、CoFe₂O₄とNiFe₂O₄に対して同様な解析をおこない、CoとNiの3d正孔に関する双極子、四重極子、八重極子モーメントを求め、原子模型およびクラスター模型による計算値と比較することにより、固体中でのクエンチングの割合がCoとNiでは異なることを指摘し、その傾向はクラスター計算の結果と一致することを報告している。これらのMCD-RIXSの総和則に関する研究はまだ始まったばかりで、現状はまだテスト段階にあるといえる。また、fast collision approximationの適用条件についても注意深い検討が必要であろう。しかし、ここで得られたクラスター模型計算との整合性は今後の展開に十分な期待を抱かせるものであるといえよう。

6. まとめと将来展望

この解説では、高温超伝導体、遷移金属化合物、希土類化合物などのRIXSの最近の研究について述べた。これまでの研究の流れと現状、将来への展望が最も理解しやすい典型例として、高温超伝導体関連物質のRIXSにかなりの紙数をさいたので、RIXSの研究の広い領域をカバーすることができなかったことをお詫びしたい。RIXSはバルク敏感でサイト選択的情報を与えることなど、数々の利点があり、種々の物質の電子状態の研究の有力な手段として今後もますます発展していくであろう。

比較的近い将来については、現状をもとにいくつかの発展を容易に展望することができる。第1に挙げたいことは、入射光の強度と実験の分解能の改善によるデータの質の向上である。高温超伝導体関連物質のCu 1s-4p-1s RIXSの運動量依存性の測定は、現状ではいくつかの電子素励起のピークがやっと認められる段階にすぎない。強度と分解能が上がって、各素励起のピークが運動量とエネルギーの関数として明確に分離できれば、それだけでも物性研究に対する寄与の大きさははかり知れないものがある。分解能の向上がどれだけ素励起の情報を豊かにするかは、MnOについてのFig. 7とFig. 8を一見するだけで明白であろう。また、分解能の向上は、現在は弾性散乱線の裾に隠れて分離されていない低エネルギー素励起の観測を可能にするであろう。それらの例としては、超伝導ギャップ励起（ボゴロン）や軌道波励起（オービトン）などが挙げられるだろう。さらに、それらの偏光依存性は素励起の性質を理解する上で重要な情報を提供する。また、強度が小さいために現状では十分な精度で観測できない電気四重極子遷移、磁気双極子遷移、電気八重極子遷移などが精度よく測定できれば、それらは電気双極子遷移とは選択則が異なるため、電子状態についての相補的な情報が得られるだろう。

RIXSにおいては、入射と放出が共に光であり電場や磁場の影響を受けないこと、光は高圧セルの窓から出し入れが可能であることから、RIXSはこれらの外場の下での電子状態の研究に最適の手法である。圧力下での構造相転移、金属・絶縁体相転移、高スピン・低スピン状態相転移、原子価数相転移などに伴う電子状態変化の検出に極めて有効であり、一部の研究については本稿でも述べたが、今後強度・分解能の向上とともに益々盛んになるであろう。電場や磁場の下での電子状態の変化については、これまであまり研究はなされていないが、これも将来の展開に期待がもたれる。

RIXSが通常のXASでは検出できない微細構造を観測できることは、極めて大きな長所である。最近の研究では(2.3節を参照)、その驚異的な感度が明らかになりつつある。遷移元素のK β RIXS (K β RIXSやK α RIXSは、従来K β XESやK α XESとして知られているXESが共鳴効果

を受けたものだから、 $K\beta$ RXES, $K\alpha$ RXES と呼ぶのがより適当であろう。RIXS と RXES の本来の定義については文献⁴⁾を参照されたい) では、内殻から励起される電子のスピン状態も検知できるから、この点を生かせば応用範囲は随分と広がるであろう。

RIXS のもう一つの興味ある応用は MCD-RIXS の研究である。MCD-RIXS の信号強度は通常の RIXS に比べてかなり弱く、現状では精密な実験は容易ではないが、新しい可能性を秘めた分野であり今後の発展に期待したい。たとえば、平行配置における $CeFe_2$ の励起スペクトルは、通常の RIXS よりも約 2 桁弱い信号を検出する必要があるが、5.1 節に述べたように通常の MCD-XAS よりも遙かに精密な情報を与える手段であるので、今後の展開が期待される。また、5.2 節で述べた垂直配置における MCD-RIXS の総和則についても、研究はまだ始まったばかりであるが、今後の大きな発展が期待される。

RIXS の理論解析に関しては、現在は SIAM や少数の原子からなるクラスターモデルが大きな成果をあげている。しかし、今後実験データの精密化に伴い、原子配列の周期性を十分に考慮した精密な計算が要求されるようになるであろう。現在のところ、強相関系に対する最も信頼できる計算方法は、有限系に対する厳密対角化法であるが、この方法の欠点は、系のサイズの増加と共に計算量が急激に増加し、したがって許容されるシステムサイズに厳しい限界があることである。このような状況を打破するには、信頼のできる近似計算方法を開発することと、第 1 原理計算の適用範囲を広げることが考えられる。少なくとも、第 1 原理計算に対する必要度がますます高くなることは確実で、たとえば 2.3 節で述べたように第 1 原理計算とクラスター計算を組み合わせた計算が一つの有意義な将来の方向を示唆していると考えられる。

最後に、新しい RIXS の可能性について述べる。これまで、RIXS の時間分解測定に関しては、大きな障害があり殆ど研究は行われていない。入射 X 線パルスに対する RIXS の時間応答は、電子系のダイナミクスについての極めて重要な情報であるが、シンクロトロン放射光を光源とする範囲では、中間状態の内殻正孔の寿命内に起こる短時間応答を観測することは不可能であった。今後、X 線レーザーが光源として用いられるようになれば、時間分解 RIXS は重要な分光手段となるであろう。その他にも、X 線レーザーを用いた RIXS 研究においては、非線形 RIXS 応答やコヒーレント RIXS 応答など RIXS の新しい展開が期待されるが、それらは本稿の範囲を超えているので、これ以上立ち入ることはしない。

本稿で述べた研究は、文中に挙げた多数の方々との共同研究によって初めて可能になったものである。最後に、これらの方々へ深く感謝の意を表したい。

参考文献

- 1) 田中 智, 小谷章雄: 固体物理 **30**, 1 (1995).
- 2) J. Nordgren and E. Z. Kurmaev, ed.: "Soft X-Ray Emission Spectroscopy", *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. (special issue)* **110-111**, (2000).
- 3) A. Kotani and S. Shin: *Rev. Mod. Phys.* **73**, 203 (2001).
- 4) 小谷章雄: 放射光 **16**, 287 (2003).
- 5) A. Kotani: to be published in *Eur. Phys. J. B* (invited colloquium paper).
- 6) S. Tanaka and A. Kotani: *J. Phys. Soc. Jpn.* **62**, 464 (1993).
- 7) L. C. Duda: Ph.D. thesis (Uppsala University) 1966.
- 8) P. Kuiper, J.-H. Guo, C. Sathe, L.-C. Duda, J. Nordgren, J. J. Pothuisen, F. M. F. de Groot and G. A. Sawatzky: *Phys. Rev. Lett.* **80**, 5204 (1998).
- 9) J. P. Hill, C.-C. Kao, W. A. T. Caliebe, M. Matsubara, A. Kotani, J. L. Peng and R. L. Greene: *Phys. Rev. Lett.* **80**, 4967 (1998).
- 10) T. Idé and A. Kotani: *J. Phys. Soc. Jpn.* **68**, 3100 (1999).
- 11) K. Okada and A. Kotani: *Phys. Rev. B* **65**, 144530 (2002).
- 12) Y. Harada, K. Okada, R. Eguchi, A. Kotani, H. Takagi, T. Takeuchi and S. Shin: *Phys. Rev. B* **66**, 165104 (2002).
- 13) G. Ghiringhelli, N. B. Brookes, E. Annese, H. Berger, C. Dallera, M. Grioni, L. Perfetti, A. Tagliaferri and L. Braicovich: *Phys. Rev. Lett.* **92**, 117406 (2004).
- 14) M. Z. Hasan, E. D. Isacs, Z.-X. Shen, L. L. Miller, K. Tsutsui, T. Tohyama and S. Maekawa: *Science* **288**, 1811 (2000).
- 15) M. Z. Hasan, P. A. Montano, E. D. Isacs, Z.-X. Shen, H. Eisaki, S. K. Sinha, Z. Islam, N. Motoyama and S. Uchida: *Phys. Rev. Lett.* **88**, 177403 (2002).
- 16) K. Tsutsui, T. Tohyama and S. Maekawa: *Phys. Rev. B* **61**, 7180 (2000).
- 17) Y. J. Kim, J. P. Hill, C. A. Burns, S. Wakimoto, R. J. Birgeneau, D. Casa and C. T. Venkataraman: *Phys. Rev. Lett.* **89**, 177003 (2002).
- 18) Y. J. Kim, J. P. Hill, H. Benthien, F. H. L. Essler, E. Jeckelmann, H. S. W. Choi, T. W. Noh, N. Motoyama, K. M. Kojima, S. Uchida, D. Casa and T. Gog: *Phys. Rev. Lett.* **92**, 137402 (2004).
- 19) Y. J. Kim, J. P. Hill, F. C. Chou, D. Casa, T. Gog and C. T. Venkataraman: *Phys. Rev. B* **69**, 155105 (2004).
- 20) A. Shukla: presented in the 2nd PICS Workshop and RIKEN Workshop of Quantum Materials Research Group, Spring-8 (2004).
- 21) Y. J. Kim, J. P. Hill, S. Komiya, Y. Ando, D. Casa, T. Gog and C. T. Venkataraman: *Phys. Rev. B* **70**, 94524 (2004).
- 22) Y.-J. Kim, J. P. Hill, G. D. Gu, F. C. Chou, S. Wakimoto, R. J. Birgeneau, S. Komiya, Y. Ando, N. Motoyama, K. M. Kojima, S. Uchida, D. Casa and T. Gog: *Phys. Rev. B* **70**, 205128 (2004).
- 23) K. Okada and A. Kotani: *Phys. Rev. B* **63**, 45103 (2001).
- 24) K. Okada and A. Kotani: *J. Phys. Soc. Jpn.* **72**, 797 (2003).
- 25) T. Learmonth, C. McGuinness, P. A. Glans, J. E. Downes, T. Schmidt, L. C. Duda, J. H. Guo, K. E. Smith and F. Chou: presented in Advanced Light Source User's Meeting, ALS Berkeley (2004).
- 26) T. Schmitt, L. C. Duda, J. Forsberg, J. Nordgren, K. Okada, A. Kotani and J. H. Guo: unpublished.
- 27) B. Freelon, A. Augustsson, J. H. Guo, P. G. Medaglia, A. Tebano and G. Balestrino: unpublished.
- 28) K. Hämäläinen, D. P. Siddons, J. B. Hastings and L. E. Berman: *Phys. Rev. Lett.* **67**, 2850 (1991).
- 29) S. Tanaka, K. Okada and A. Kotani: *J. Phys. Soc. Jpn.* **63**, 2780 (1994).

- 30) H. Hayashi, Y. Udagawa, W. A. Caliebe and C.-C. Kao: *Phys. Rev. B* **66**, 33105 (2002).
- 31) H. Hayashi, R. Takeda, M. Kawata, Y. Udagawa, Y. Watanabe, T. Takano, S. Nanao, N. Kawamura, T. Uefuji and K. Yamada: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenon.* **136**, 199 (2004).
- 32) A. Shukla, M. Calandra, M. Taguchi, A. Kotani, G. Vanko and S.-W. Cheong: unpublished.
- 33) M. Matsubara, T. Uozumi, A. Kotani, Y. Harada and S. Shin: *J. Phys. Soc. Jpn.* **69**, 1558 (2000).
- 34) M. Matsubara, Y. Harada, S. Shin, T. Uozumi and A. Kotani: *J. Phys. Soc. Jpn.* **73**, 711 (2004).
- 35) M. Matsubara, T. Uozumi, A. Kotani, Y. Harada and S. Shin: *J. Phys. Soc. Jpn.* **71**, 347 (2002).
- 36) T. Schmitt, L.-C. Duda, M. Matsubara, A. Augustsson, F. Trif, J.-H. Guo, L. Gridneva, T. Uozumi, A. Kotani and J. Nordgren: *J. Alloys Comp.* **362**, 143 (2004).
- 37) T. Schmitt, L.-C. Duda, M. Matsubara, M. Mattesini, M. Klemm, A. Augustsson, J.-H. Guo, T. Uozumi, S. Horn, R. Ahuja, A. Kotani and J. Nordgren: *Phys. Rev. B* **69**, 125103 (2004).
- 38) G. P. Zhang, T. A. Callcott, G. T. Woods, L. Lin, B. Sale, D. Mandrus and J. He: *Phys. Rev. Lett.* **88**, 77401 (2002).
- 39) S. M. Butorin, J.-H. Guo, M. Magnuson, P. Kuiper and J. Nordgren: *Phys. Rev. B* **54**, 4405 (1996).
- 40) G. Ghiringhelli, M. Matsubara, C. Dallera, F. Fracassi, A. Tagliaferri, N. B. Brookes, A. Kotani and L. Braicovich: unpublished.
- 41) T. Inami, T. Fukuda, J. Mizuki, S. Ishihara, H. Kondo, H. Nakao, T. Matsumura, K. Hirota, Y. Murakami, S. Maekawa and Y. Endoh: *Phys. Rev. B* **67**, 45108 (2003).
- 42) L. Braicovich, M. Taguchi, F. Borgatti, G. Ghiringhelli, A. Tagliaferri, N. B. Brookes, T. Uozumi and Kotani: *Phys. Rev. B* **63**, 245115 (2001).
- 43) M. Taguchi, L. Braicovich, F. Borgatti, G. Ghiringhelli, A. Tagliaferri, N. B. Brookes, T. Uozumi and A. Kotani: *Phys. Rev. B* **63**, 245114 (2001).
- 44) M. Taguchi, L. Braicovich, E. Annese, C. Dallera, G. Ghiringhelli, A. Tagliaferri and N. B. Brookes: *Phys. Rev. B* **69**, 212414 (2004).
- 45) H. Ishii, Y. Ishiwata, R. Eguchi, Y. Harada, M. Watanabe, A. Chainani and S. Shin: *J. Phys. Soc. Jpn.* **70**, 1813 (2001).
- 46) M. Magnuson, S. M. Butorin, A. Agui and J. Nordgren: *J. Phys. Condens. Matter* **14**, 3669 (2002).
- 47) M. Matsubara, T. Uozumi, A. Kotani and J. C. Parlebas: to be published in *J. Phys. Soc. Jpn.*
- 48) G. Ghiringhelli: presented in the 5th International Conference on Inelastic X-Ray Scattering, Argonne (2004); G. Ghiringhelli, M. Matsubara, C. Dallera, F. Fracassi, R. Gusmeroli, A. Piazzalunga, A. Tagliaferri, N. B. Brookes, A. Kotani and L. Braicovich: unpublished.
- 49) C.-C. Kao, W. A. L. Caliebe, J. B. Hastings and J.-M. Gille: *Phys. Rev. B* **54**, 16361 (1996).
- 50) A. Shukla, J.-P. Rueff, J. Badro, G. Vanko, A. Mattila, F. M. F. de Groot and F. Sette: *Phys. Rev. B* **67**, 81101 (R) (2003).
- 51) J. P. Rueff, C.-C. Kao, V. V. Struzhkin, J. Badro, J. Shu, R. J. Hemley and K. Mao: *Phys. Rev. Lett.* **82**, 3284 (1999).
- 52) J. Badro, G. Fiquet, V. V. Struzhkin, M. Somayakulu, H. K. Mao, G. Shen and T. Le Bihan: *Phys. Rev. Lett.* **89**, 205504 (2002).
- 53) S. M. Butorin, D. C. Mancini, J.-H. Guo, N. Wassdahl, J. Nordgren, M. Nakazawa, S. Tanaka, T. Uozumi, A. Kotani, Y. Ma, K. E. Myano, B. A. Karlin and D. K. Shuh: *Phys. Rev. Lett.* **77**, 574 (1996).
- 54) M. Nakazawa, H. Ogasawara and A. Kotani: *J. Phys. Soc. Jpn.* **69**, 4071 (2000).
- 55) M. Nakazawa and A. Kotani: *J. Phys. Soc. Jpn.* **71**, 2804 (2002).
- 56) C. Dallera, M. Marcon, G. Ghiringhelli, A. Tagliaferri, N. B. Brooks, G. Olcese, A. Palenzona and L. Braicovich: *Solid State Commun.* **121**, 635 (2002).
- 57) C. Dallera, M. Grioni, A. Palenzona, M. Taguchi, E. Annese, G. Ghiringhelli, A. Tagliaferri, N. B. Brookes, Th. Neisius and L. Braicovich: *Phys. Rev. B* **70**, 85112 (2004).
- 58) M. Magnuson, S. M. Butorin, J.-H. Guo, A. Agui, J. Nordgren, H. Ogasawara, A. Kotani, T. Takahashi and S. Kunii: *Phys. Rev. B* **63**, 75101 (2001).
- 59) J.-P. Rueff, C. F. Hague, J.-M. Mariot, L. Journel, R. Delaunay, J.-P. Kappler, G. Schmerber, A. Derory, N. Jaouen and G. Krill: *Phys. Rev. Lett.* **93**, 67402 (2004).
- 60) C. Dallera, M. Grioni, A. Shukla, G. Vanko, J. L. Sarrao, J. P. Rueff and D. L. Cox: *Phys. Rev. Lett.* **88**, 196403 (2002).
- 61) C. Dallera, E. Annese, J.-P. Rueff, A. Pelenzona, G. Vanko, L. Braicovich, A. Shukla and M. Grioni: *Phys. Rev. B* **68**, 245114 (2003).
- 62) L. Braicovich, G. van der Laan, G. Ghiringhelli, A. Tagliaferri, M. A. van Veenendaal, N. B. Brookes, M. M. Chervinskii, C. Dallera, B. De Michelis and H. A. Durr: *Phys. Rev. Lett.* **82**, 1566 (1999).
- 63) K. Fukui, H. Ogasawara, A. Kotani, T. Iwazumi, H. Shoji and T. Nakamura: *J. Phys. Soc. Jpn.* **70**, 3457 (2001).
- 64) K. Asakura, K. Fukui, H. Ogasawara, I. Harada, J. C. Parlebas and A. Kotani: *J. Phys. Soc. Jpn.* **73**, 2008 (2004).
- 65) K. Asakura, A. Kotani and I. Harada: *J. Phys. Soc. Jpn.* **74**, 1328 (2005).
- 66) C. Giorgetti, S. Pizzini, E. Dartyge, A. Fontaine, F. Baudelet, C. Brouder, Ph. Bauer, G. Krill, S. Miraglia, D. Fruchart and J. P. Kappler: *Phys. Rev. B* **48**, 12732 (1993).
- 67) T. Nakamura, H. Shoji, E. Hirai, S. Nanao, K. Fukui, H. Ogasawara, A. Kotani, T. Iwazumi, I. Harada, R. Katano and Y. Isozumi: *Phys. Rev. B* **67**, 94439 (2003).
- 68) K. Fukui and A. Kotani: *J. Phys. Soc. Jpn.* **73**, 1059 (2004).
- 69) L. Braicovich, A. Tagliaferri, G. van der Laan, G. Ghiringhelli and N. B. Brookes: *Phys. Rev. Lett.* **90**, 117401 (2003).
- 70) G. van der Laan, G. Ghiringhelli, A. Tagliaferri, N. B. Brookes and L. Braicovich: *Phys. Rev. B* **69**, 104427 (2004).

● 著者紹介 ●

**小谷章雄**

東京大学・名誉教授，独立行政法人理化学研究所播磨研究所・客員主管研究員，高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所・共同研究員

E-mail: kotani@spring8.or.jp,
kotani@post.kek.jp

専門：物性理論

【略歴】

大学院博士課程終了後，1969年に大阪大学基礎工学部助手，1972年東京大学物性研究所助手，1977年東北大学金属材料研究所助教授，1981年大阪大学理学部助教授，1987年東北大学理学部教授を経て，1990年に東京大学物性研究所教授となり，2003年に東京大学物性研究所を退官して現在に至る。

Present status and future prospects of resonant inelastic X-ray scattering

Akio KOTANI RIKEN, Harima Institute/Spring-8,
Kouto 1-1-1, Mikazuki, Sayo, Hyogo 679-5148, Japan
KEK-PF, Oho 1-1, Tsukuba, Ibaraki 305-0801, Japan

Abstract Recent progress in the study of resonant inelastic X-ray scattering (RIXS) spectroscopy is reviewed. As a typical example, the RIXS study for high T_c related cuprates is described in detail, and then the RIXS study for transition metal compounds and rare earth compounds, as well as the magnetic circular dichroism in RIXS, are introduced and discussed. The main space is devoted to the theoretical investigations, some typical experimental data and the comparison of calculated and experimental results, putting emphasis on the underlying physical mechanisms. Some brief description is also given on future prospects of the RIXS study.