

分子定数が求められたことになり、他の希ガス等核ダイマーや異核ダイマーとの比較から、ファンデルワールス分子に関する詳細な物理学的な研究を進めていくことができると考えられる。

なお、本研究の内容は1999年に The Journal of Chemical Physics において発表した<sup>5)</sup>。

## 参考文献

1) C. Y. Ng, P. W. Tiedemann, B. H. Mahan and Y. T. Lee: J.

Chem. Phys. **66**, 5737 (1977).

2) P. M. Dehmer and S. T. Pratt: J. Chem. Phys. **77**, 4804 (1982).

3) M. Tsuji, M. Tanaka and Y. Nishimura: Chem. Phys. Lett. **262**, 349 (1996).

4) D. Hausamann and H. Morgner: Mol. Phys. **54**, 1085 (1985).

5) H. Yoshii, T. Tanaka, Y. Morioka, T. Hayaishi and K. Ito: J. Chem. Phys. **111**, 10595 (1999).

(受付番号00050)

## 新博士紹介

1. 氏名 井手 剛 (IBM 東京基礎研究所)
2. 論文提出大学 東京大学
3. 学位種類 博士 (理学)
4. 取得年月 2000年3月
5. 題目 Theoretical Study on Nonlocal Effects in Resonant X-Ray Emission Spectra of Strongly-Correlated Systems

### 6. 要旨

【はじめに】強相関電子系の面白さの多くは、局在性と遍歴性の競合がもたらす現象の多様性にあると言ってもよい。共鳴 X 線発光分光法 (RXES) は高輝度光源の進歩によって物性研究におけるその将来が非常に有望視される実験手法である。RXES には種々の特徴があるが、理論的な観点からは、そのスペクトル関数が、電子系の並進対称性と局所点群の対称性の両方を同時に反映する点が興味深い。上記の通りこの特徴は強相関系の研究に大きな意義を持つものと思われる。本論文は、*d* 電子における遍歴-局在の二面性を、RXES の理論解析を通して表現することを主題として構成されている。この観点は、従来いわゆる不純物問題の枠内で議論されてきた高エネルギー分光理論の伝統を乗り越える試みであり、具体的には非局所効果——不純物模型では記述し得ない効果——に新たな知見を付け加えることが主たる目的である。本稿では、論文の中から2点に絞って主要結果を解説する。

【遷移金属酸化物における「蛍光的」共鳴散乱機構】1996年、手塚らは、TiO<sub>2</sub> の Ti 3*d*-2*p* RXES において、2系統の異なる入射光エネルギー ( $\Omega$ ) 依存性を持つスペクトルの存在を報告した<sup>1)</sup>。ひとつは、わずかに  $\Omega$  にスペクトル形状が依存しつつ、 $\Omega$  が上がるにつれ、なめらかに非共鳴の X 線発光スペクトル (NXES) に移行する成分である。これを「蛍光成分」と名付ける。もうひとつは、 $\Omega$  に比例して射出 X 線のエネルギーが変化してゆく成分である。これを「ラマン成分」と名付ける。

このように  $\Omega$  依存性において2成分に分離したスペクトルが現れるという事実は、不純物模型による議論からは説明できないため、新しい理論模型による研究が必要とされていた。われわれは並進対称性と *d*-*d* 相関を正しく取り入れた最小模型として1次元の周期アンダーソン模型

を採用し、蛍光と散乱の分離の由来を議論した。

図1に計算結果を示す。白い棒で示したラマン成分 (非結合軌道に由来) に加え、蛍光成分が再現されていることがわかる。黒い棒は反結合性軌道の寄与で、これは最近観測された RXES の偏光依存性の実験結果<sup>2)</sup> と一貫している。なお、矢印は弾性散乱線の位置を示す。

ラマン成分の出現に関しわれわれが提案した機構<sup>3)</sup> を図2にまとめる。強い内殻正孔ポテンシャルが存在するにもかかわらず、RXES の中間状態には遍歴的な励起状態が存在している。このモードを通して、内殻から励起された電子は、隣接サイトへ散逸しうる。この過程は、NXES と類似しており、それゆえスペクトルにおける対応、とりわけ  $\Omega$  依存性の小ささも理解される。

【高温超伝導体の Cu 4*p*-1*s* RXES における非局所遮蔽効果の実証】上に述べた NXES 的共鳴散乱機構は、理論・実験ともわが国で確立された新種の非局所効果である。一方、X 線光電子スペクトル (XPS) の研究においては、すでに1993年に NiO および銅酸化物系に強い非局所遮蔽効果が見出されている<sup>4)</sup>。とりわけ後者においては、ドーピングしていない母物質において Zhang-Rice 1 重項 (ZR) 形成に由来するピークがスペクトルに強く現れるという点で興味深い。すなわちある Cu サイトに作られた 2*p* 正孔

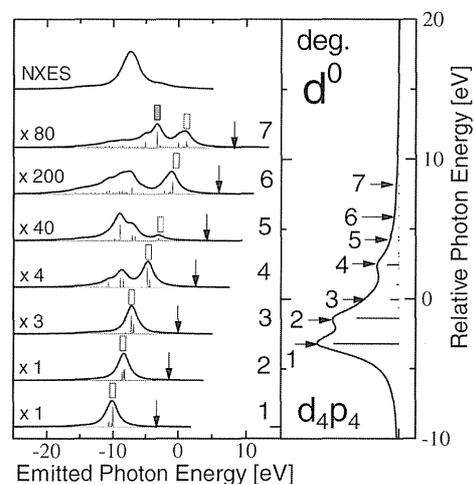


図1 2重縮退の周期アンダーソン模型により計算された TiO<sub>2</sub> の Ti 3*d*-2*p* RXES (左; 右は XAS)。

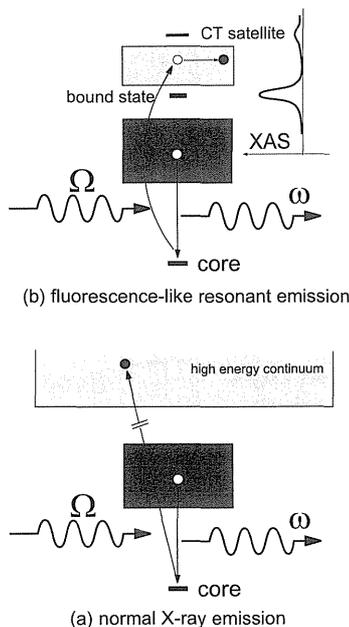


図2 蛍光的成分出現に関するNXES-like共鳴散乱機構。

による斥力ポテンシャルが3d正孔をそのサイトから追い出し、近隣区画でZRを形成する。価電子の光電子分光法でのphoto-dopingと対比すれば、内殻光電子分光法のそれは“potential doping”と呼んでよい。

Cu 4p(π)-1s RXES の中間状態においても、2p-XPS の終状態と同様な、強い内殻正孔ポテンシャルの効果によるZR形成が期待され、コヒーレントな二次光学過程を通して、その動態がRXESスペクトルに現れることが予想される。

図3にCu<sub>5</sub>O<sub>16</sub>クラスターでの計算例を示す。計算では約2 eVと5.7 eVに非弾性散乱のピークが見えている。これらは不純物アンダーソン模型でも再現されるが、Ω依存性には明瞭な違いがある。すなわち大きなクラスター模型で計算すると、5.7 eVピークは、XASの主ピークに共鳴した時ほとんど共鳴増大を示さない(図3のスペクトル1と2)。しかし不純物アンダーソン模型では、吸収の主ピークに共鳴すると5.7 eVピークがかなりのスペクトル強度を持つ。Nd<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>に対して行われたCu 4p-1s RXES実験<sup>5)</sup>は明らかに大きなクラスターの結果を支持している。

この5.7 eVピークの抑制効果の起源をまとめたものが図4である。図に示すように、RXESスペクトルのΩ依存性は、電荷励起の空間的広がり的大小を直接表現しており、RXESの内包する物理の豊かさの一端を見せてくれる。もしこの結果を逆にたどれば、銅酸化物系の電荷ギャップ直上の状態が、ZRバンドと上部ハバードバンドの間の電子正孔対生成と解釈できることがわかる。以上の結果<sup>6)</sup>は、XPSの研究で見出された非局所遮蔽効果が、RXESにおいても顕著な効果を与えることを定量的に示

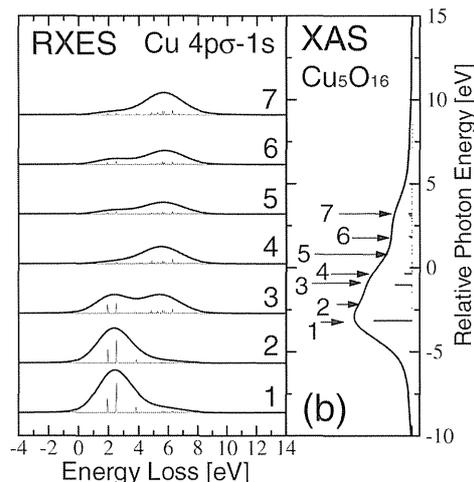


図3 Nd<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>のCu 4p(σ)-1s RXES (左; 右はCu 1s-XAS)。

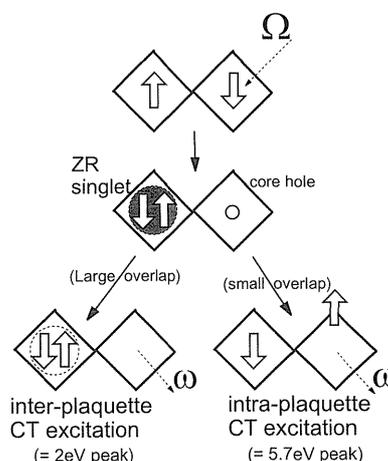


図4 銅酸化物系のCu 4p-1s RXESにおける非局所遮蔽効果の寄与。

した初めての研究である。さらに、強相関絶縁体の電荷ギャップの構造を調べる手段としてのRXESの有用性を示したものと言える。

#### 参考文献

- 1) Y. Tezuka *et al.*: J. Phys. Soc. Jpn. **65**, 312 (1996).
- 2) Y. Harada *et al.*: Phys. Rev. B **61**, 12854 (2000).
- 3) T. Ide and A. Kotani: J. Phys. Soc. Jpn. **67**, 3621 (1998); to appear in *ibid.* **69**, No. 6 (2000).
- 4) M. van Veenendaal and G. A. Sawatzky: Phys. Rev. Lett. **70**, 2459 (1993).
- 5) J. Hill *et al.*: Phys. Rev. Lett. **80**, 4967 (1998); K. Hämäläinen *et al.*: Phys. Rev. B **61**, 1836 (2000).
- 6) T. Ide and A. Kotani: J. Phys. Soc. Jpn. **68**, 3100 (1999).

(受付番号00051)