

## 希土類金属の共鳴X線散乱

東北大学工学部応用物理学科

渡辺 剛, 佐久間 昭正, 宮崎 博司, 堀江 忠児

### §1. はじめに

X線領域での電磁波の非弾性散乱については、実験・理論両面で数多くの研究が行われているが、観測される散乱光の強度が通常著しく弱いために、実験と理論の結果を定量的に比較できるまでに至らなかった。しかしながら、近年、回旋対陰極を用いた高出力のX線管やシンクロトロン軌道放射光(SR)の利用が可能になり多くの興味ある実験結果が報告されるようになった。

X線散乱の理論的な取扱いの詳細は他書にゆづるとして、一般に入射光、散乱光のエネルギー $\omega, \omega'$ が電子系のイオン化エネルギーより十分高いときには $A^2$ 項によるコンプトン散乱の寄与が大きくなり、 $p \cdot A$ 項の二次の寄与は小さい、しかしながら、 $\omega, \omega'$  あるいはどちらか一方が電子系の離散的なエネルギー準位差に近くなると、 $p \cdot A$ 項の二次の寄与が共鳴的に増大しラーマン散乱光強度が増加する。Sparks<sup>1)</sup>はCu K $\alpha$ の単色線をCu, Zn, Ge, Ta 固体に照射し、それぞれ元素のK殻輝線強度を測定し、その強度が、入射光エネルギー $\omega$ がそれぞれ元素のK吸収端に近い程、大きくなることを観測した。その後、SR連続X線光源を用いた金属の蛍光特性X線強度とK吸収端近傍での入射光エネルギー $\omega$ との関係の定量的な研究が Eisenberger<sup>2)</sup>, Kodzu<sup>3)</sup>, Briand<sup>4)</sup>らによつて報告されている。しかし、これら金属を用いた散乱の実験では、 $\omega$ は内殻準位と吸収端のエネルギー差に同調されるために、可視光などの低エネルギー領域での共鳴ラーマン散乱ほど顕著な強度の増加は期待できず、更に散乱光自身が二次光学過程による共鳴蛍光であるのか、或いは入射光の吸収に伴つて起る発輝光なのか区別するのが難しい。

以上の観測から希土類金属を用いた共鳴X線散乱はいくつかの興味ある問題を提起している。第一に、希土類金属のもつ不完全f殻の電子は空間的には5s, 5p内殻の内側にありatomicな性格をもつて居り、共鳴散乱過程の中間状態として比較的大きい行列要素を持つことが期待できる。又、4f電子軌道はその波動関数の局在性から、内殻空孔の影響を受け易く、更に4f準位に1ヶ電子を加えるに要するエネルギーが、フェルミエネルギーと同程度になりうることから、共鳴散乱の中間状態での4f電子と伝導電子のmixingの影響が散乱スペクトルにどのように現れるか興味ある問題となる。

本研究では、最も簡単な電子系としてランタン(La)の3d-4f共鳴散乱をとり上げ、3d空孔の4f準位に及ぼす効果と、4f電子と伝導帯のmixingの効果を考えて散乱スペクトル強度を計算した。この場合、初期状態では4f<sup>0</sup>であるために中間状態での4fの

一電子状態を考えればよい。しかし、後述の如く初期状態では  $E_F$  の上にあった  $f$  準位は  $3d$  空孔の出現によって  $E_F$  の下に下げられ mixing の増加がもたらされる。又、 $3d$  電子の励起では  $ds$  軌道でつくられている伝導帯への双極子遷移の行列要素は小さく、 $3d-4f$  が主要な励起過程となつて Fano 効果の寄与は小さいと考えられる。実際の計算では Keldysh-Schwinger<sup>5)</sup> の擾動計算を行い、mixing の効果については小谷-豊沢<sup>6)</sup> の取扱いと同じようにクラスター展開を用いた。得られた散乱確率の表式は Nozières-Abraham<sup>7)</sup> と類似しているが、我々は表式を数値計算可能な型にまで導き、単色光入射および白色光入射の場合の散乱光強度を求めた。

次に、基底状態での  $f$  準位と伝導帯との mixing の影響が、X線あるいは XPS スペクトルにどのような形で現れるかを調べるために、 $4f^1$  の電子配位をもつ Ce 合金を取り上げ、 $4f$  電子の関与するスペクトルが、mixing および  $f$  空孔による伝導電子の散乱によって僅かながらも二重項構造を示すことを定性的に議論する。

## §2. La 金属の $f$ 準位—実験的背景—

図1に Liefeldらによって測定された等色X線スペクトルを示す<sup>8)</sup>。  $E_F$  の約  $5.5\text{ eV}$  上にみられる高密度の空準位は La の  $f$  準位に対応していると考えられる。ここで等色線のエネルギー  $528\text{ eV}$  は  $3d$  電子励起のしきい値より遙かに小さい。図2は Kanshir<sup>9)</sup> によって測定された APS および  $3d$  の吸収スペクトルであるが、電子励起の場合の APS が  $3d \rightarrow 4f$  励起エネルギーの高エネルギー側に強いピークを示していることが興味深い。これらの実験結果と  $3d$ 、 $4f$  の XPS の結果から図3

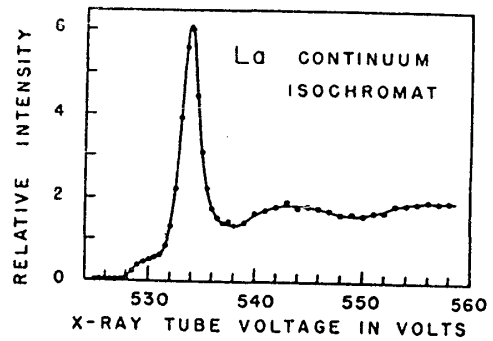


FIG. 1. A continuous spectrum isochromat from lanthanum at  $528\text{ eV}$ .

Liefeld-Burr-Chamberlain; Phys. Rev. A 9, 316 (1974)

に示す電子の遷移過程が Wendin-Nuroh<sup>10)</sup> によって提起されている。

La の  $3d$  励起に関して実験結果は次の事を示唆している。

- (i)  $3d$  空孔の出現によって  $E_F$  の  $5.5\text{ eV}$  上にあった  $f$  準位は約  $7\text{ eV}$  低エネルギー側に移る。
- (ii) M-発輝スペクトルと M 吸収スペクトルは殆んど同じエネルギーにピークをもち強い共鳴が期待される。
- (iii)  $3d^9 4f^2$  励起状態は高い確率で現れ、 $3d^9 4f^1$  状態より約  $2\text{ eV}$  高いエネルギーにある。

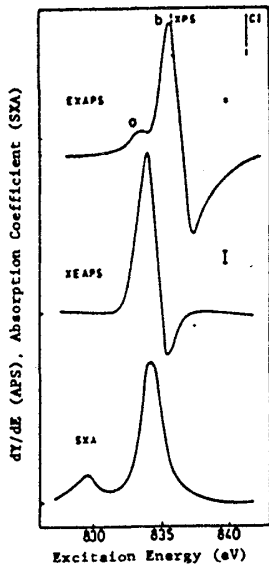


Fig. 2. Electron-excited & X-ray excited APS, and soft X-ray absorption spectrum of lanthanum metal.

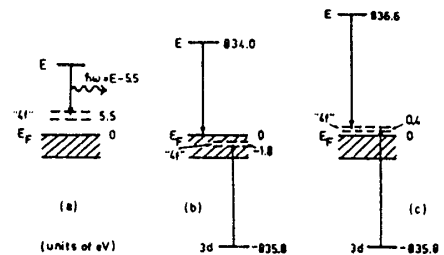


FIG. 3. "One-electron" band pictures with different effective  $4f$  levels for (a) the direct, nonresonant bremsstrahlung process; (b) the onset of characteristic  $M_\alpha(M_\beta)$  line emission; (c) the nonradiative transitions to the resonant intermediate  $3d^9 4f^2$  level. Note that a one-electron picture really is not valid.

Wendin-Nuroh; Phys. Rev. Lett. 39, 48 (1977).

§3. X線共鳴散乱スペクトル

本研究ではLaの3d-4f共鳴散乱に注目しているので、 $A^2$ の項は無視し、系のハミルトニアンとして電子系のみ依存する部分 $H^e$ と電磁波との相互作用を与える $H'$ の和を考える。 $H'$ を $H' = P a_f^+ a_d \{ (\alpha_q^+ + \alpha_q) + h.c. \}$ とおき、Keldysh-Schwingerの摂動理論を用いると、 $\omega$ の入射電磁波が $\omega'$ に散乱される遷移確率 $W(\omega, \omega')$ は

$$W(\omega, \omega') = |P|^4 \int_{-\infty}^{\infty} du' \int_{-\infty}^u dt' \int_{-\infty}^0 dt \times S(t', u', 0, t) e^{-i\omega' u' - i\omega(t-t')}$$

と与えられる、電子系の寄与は相関関数 $S(t', u', 0, t)$ を通じて表わされる。ここで $S$ は

$$S(\dots) = \langle a_d^+(t') a_f(t') a_f^+(u') a_d(u') a_d^+(u) a_f(u) a_f^+(t) a_d(t) \rangle$$

と与えられる。 $a_d^+(t), a_f^+(t)$ は3d, 4f電子の生成演算子で時間依存性は $H^e$ を用いたハイゼンベルグ表示で定義されている。又、 $\langle \dots \rangle$ は基底状態での期待値を表わす。

電子系のハミルトニアン $H^e$ を3d空孔の4fに及ぼす効果とf伝導電子のAnderson型のmixingを考慮して

$$H^e = \epsilon_f a_f^+ a_f + \epsilon_d a_d^+ a_d + \sum_k \epsilon_k a_k^+ a_k + U_a a_d^+ a_d^+ a_f a_f + V \sum_k (a_f^+ a_k + a_k^+ a_f)$$

とおき、 $\tilde{\epsilon}_f = \epsilon_f + U_a \langle a_d^+ a_d \rangle$ として第四項( $U_a < 0$ )を第一項に含めて新たに $H_0, H''$ と

$$H_0 = \tilde{\epsilon}_f a_f^+ a_f + \epsilon_d a_d^+ a_d + \sum_k \epsilon_k a_k^+ a_k, \quad H'' = V \sum_k (a_f^+ a_k + a_k^+ a_f)$$

と定義する。 $H''$ を相互作用表示で表わしU-演算子 $U(t, t') = T \exp[-i \int_{t'}^t \hat{H}''(s) ds]$ と与え、又相互作用表示での演算子を $\hat{\cdot}$ で表わすと、相関関数 $S(t', u', u, t)$ は

$$S(t', u', u, t) = \langle P(U(-\infty, t') \hat{a}_f(t') \hat{a}_d^+(t') U(t', u') \hat{a}_d(u') \hat{a}_f^+(u') \times U(u', u) \hat{a}_f(u) \hat{a}_d^+(u) U(u, t) \hat{a}_d(t) \hat{a}_f^+(t) U(t, -\infty) \rangle$$

と書ける。式中 $P$ はKeldyshのtime-ordering演算子である。ここでWickの定理を用いて、図4に示す一体のpropagatorとcluster部分で書き直すと $S(\dots)$ は

$$S(t', u', u, t) = \phi_d(u-t) \tilde{\phi}_d(t'-u') \psi_f(u-t) \tilde{\psi}_f(t'-u') \times \exp C(t', u', u, t)$$

となる。 $\phi_d(t), \psi_f(t)$ は3d空孔, 4f電子のpropagator,  $C$ はclusterの寄与である。まず、3d空孔の寿命 $\Gamma_d$ を考慮して $\phi_d(t), \tilde{\phi}_d(t)$ を

$$\phi_d(u-t) = \exp[i\epsilon_d(u-t) - \Gamma_d(u-t)]$$

$$\tilde{\phi}_d(t'-u') = \exp[-i\epsilon_d(u'-t') - \Gamma_d(u'-t')]$$

で与える。4f電子のpropagatorについては図5の寄与だけを考慮し、伝導帯をhalf-filledの矩形の状態密度で表わすと、漸近形として

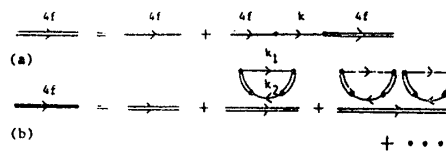


Fig 5. Diagrammatic representation of 4f electron propagator.

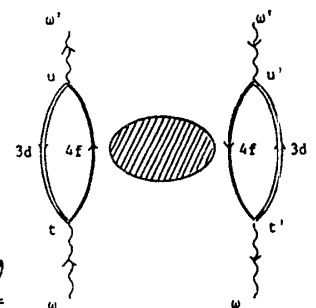


Fig. 4. Diagrammatic representation of 3d-4f resonant scattering.

$$\psi_F(u-t) = \exp[-i\epsilon_F(u-t) - \Gamma_F(u-t)] \times [iD(u-t)]^{-g^2}$$

$$\psi_F(u'-t') = \exp[i\epsilon_F(u'-t') - \Gamma_F(u'-t')] \times [iD(u'-t')]^{-g^2}$$

が得られる。ここで mixing による準位中  $\Gamma_f$  はフェルミ準位に於る状態密度  $\rho_F$  を用いて  $\Gamma_f = \pi \rho_F V^2$  で与えられる。D は伝導帯中である。又, exponent  $g^2$  は

$$g^2 = \frac{1}{\pi^4} \frac{\Gamma_F^2}{(\tilde{\epsilon}_F - \epsilon_F)^2 + \Gamma_F^2} \left[ \cot^{-1} \frac{\tilde{\epsilon}_F - \epsilon_F}{\Gamma_F} \right]^2$$

で定義される正の量で  $(\tilde{\epsilon}_F - \epsilon_F)/\Gamma_f$  の中よるかたは関数で  $\pm$  の  $0$  に近づく。最後に Linked Cluster Theorem を用いて  $e^C$  を求める。Cluster として図 6 の diagram を考えよと、 $C(t', u', u, t)$  は漸近的に

$$C(t', u', u, t) \rightarrow g^2 \ln \left[ \frac{(u-t'+i\epsilon)(t-u'+i\epsilon)}{(t-t'+i\epsilon)(u-u'+i\epsilon)} \right]$$

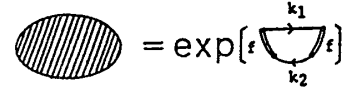


Fig. 6. Linked cluster part.

となる。入射光, 散乱光のエネルギーを新たに  $(\tilde{\epsilon}_f - \epsilon_d)$  から測ると  $\Omega, \Omega'$  で表せば遷移確率  $W(\Omega, \Omega')$  は (但し,  $\Gamma_f + \Gamma_d = \gamma$  とおく)

$$W(\Omega, \Omega') = \frac{|P|^4}{D^{2g^2}} \int_{-\infty}^{\infty} du' \int_{-\infty}^0 dv \int_{-\infty}^0 dt \left[ \frac{(u'+v-i\epsilon)(t-u'+i\epsilon)}{(u'-i\epsilon)(t-v-u'+i\epsilon)tv} \right]^{g^2} \exp[-i\Omega'u' - i\Omega(t-u'-v) + \gamma(t+v)]$$

で与えられる。  $W(\Omega, \Omega')$  は  $u'$ -面の下羊面の解析性から  $\Omega < \Omega'$  の場合に零になる。又,  $g^2 = 0$  (即ち  $V = 0$ ) の場合には  $2\pi |P|^4 (\Omega^2 + \gamma^2)^{-1} \delta(\Omega - \Omega')$  となり, 2準位系による Rayleigh 散乱強度を与える。

#### § 4. $W(\Omega, \Omega')$ の漸近形と数値計算結果

前節で求められた散乱の遷移確率  $W(\Omega, \Omega')$  は  $\Omega < 0$  の場合,  $V$  の 4 次の効果で生じる  $E_F$  近傍での電子-正孔対生成に伴うラーマン成分の寄与のみとなり, 低エネルギー側で  $(\Omega - \Omega' \gg \gamma)$  漸近的に

$$W(\Omega, \Omega') \rightarrow \frac{|P|^4}{D^{2g^2}} \frac{1}{(1-g^2)(2-g^2)} \frac{\Gamma(3-2g^2)}{(\Omega - \Omega')^{3-2g^2}} \cos(2\pi g^2 - \frac{\pi}{2})$$

となる。又,  $\gamma \ll 0$  では  $\Omega' \rightarrow \Omega$  で  $W(\Omega, \Omega')$  は発散するが, 有限の寿命  $\gamma$  の場合には edge anomaly は抑えられ,  $(\Omega - \Omega')$  の最低次では

$$W(\Omega, \Omega') \rightarrow \frac{|P|^4}{D^{2g^2}} \frac{\Gamma(2-g^2)}{(\Omega^2 + \gamma^2)^{2-g^2}} (\Omega - \Omega')$$

となり,  $\Omega' \rightarrow \Omega$  で零に近づく。

$\Omega > 0$  の場合には  $W(\Omega, \Omega')$  は小さい値の僅かに低エネルギー側にピークをもつ蛍光成分を与えるが, この成分は  $g^2$  の減少あるいは  $\Omega$  が高エネルギー側に移ると小さくなる。これは故に, この蛍光成分は 4f と伝導電子との mixing によって生じられると理解される。更に,  $\Omega \gg \gamma, \Omega' \sim 0$  に対し  $W(\Omega, \Omega')$  は

$$W(\Omega, \Omega') \sim \frac{|P|^4}{D^{2g^2}} \frac{2}{\gamma} \frac{[\Gamma(1-g^2)]^2 \sin(\pi g^2)}{[(\Omega^2 + \gamma^2)(\Omega'^2 + \gamma^2)]^{1-g^2}/2} \sin[(1-g^2)\phi(\Omega, \Omega', \gamma)]$$

で与えられる。ここで  $\phi$  は  $\tan^{-1}[\gamma(\Omega + \Omega')/(\Omega\Omega' - \gamma^2)]$  に等しく,  $0 \leq \phi < 2\pi$  である。

この際、散乱確率は吸収過程およびそれに続く光放出過程の確率の積の形で与えられる。

次に、数値計算の便利のために  $W(\Omega, \Omega')$  を

$$W(\Omega, \Omega') = \frac{|P|^4}{D^2 g^2} \frac{8\Gamma(3-2g^2) \sin(\pi g^2)}{(\Omega - \Omega')^{3-2g^2}} \theta(\Omega - \Omega') \operatorname{Re}[\exp(-i\pi g^2) \int_1^\infty dy \{Y_-(\tilde{z}) - Y_+(\tilde{z})\}],$$

$$Y_\pm(\tilde{z}) = \int_1^y dz \left[ \frac{(y^2 - z^2)}{(y^2 - 1)(z^2 - 1)} \right] g^2 (\pm z - \tilde{z})^{-3+2g^2}, \quad \tilde{z}(y) = (\Omega + \Omega' - 2i\gamma y) / (\Omega - \Omega')$$

と書き直し、いくつかの  $\Omega$  に対して  $W(\Omega, \Omega')$  を求めた。その結果を図7に示す。图中

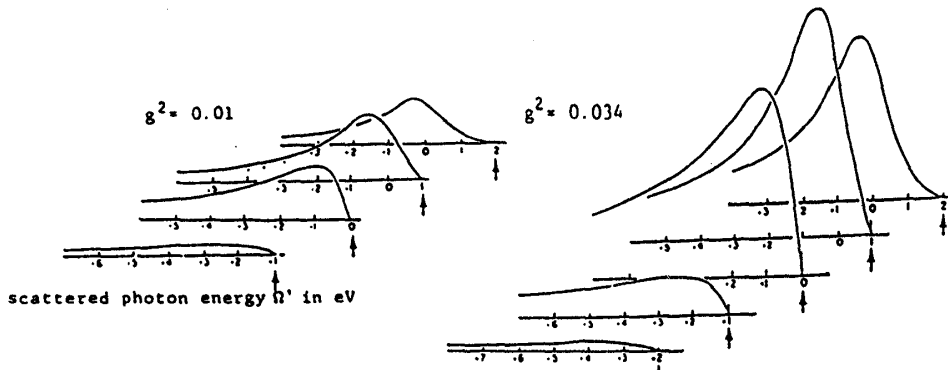


Fig. 7. Scattering Probability  $W(\Omega, \Omega')$  for fixed values of incident energy  $\Omega$ .  $\gamma$  is taken to be 1 eV.

矢印は入射光エネルギー  $\Omega$  の値を示し、 $\gamma$  の値は 1 eV にとつてある。mixing の増大により散乱光強度は明かに大きくなる

本節で求めた  $W(\Omega, \Omega')$  を  $\Omega$  について積分すると、白色光照射の際の散乱光強度  $W(\Omega')$  が求まる。即ち、 $W(\Omega')$  は

$$W(\Omega') = \frac{|P|^4}{D^2 g^2} \frac{1}{\gamma} \frac{\Gamma(1-g^2)}{[\Omega'^2 + \gamma^2]^{(1-g^2)/2}} \times \cos[(1-g^2) \tan^{-1}(\Omega'/\gamma) - \pi g^2/2]$$

で与えられる。図8に示される低エネルギー側に裾をひく skewed peak と呼ぶ。この式は、Doniach-Sunjic<sup>11)</sup> によつて導出された単純金属の X 線発輝スペクトルに対する内殻空孔の影響を考慮した結果と一致する。

最後に Nozières-Abrahams の結果と比較する。彼らの取扱いは内殻電子は  $E_F$  上の空準位に励起され、伝導電子が中間状態で内殻空孔で散乱された後に、この内殻空孔を光を放出してうめる過程を考えている。中間状態に於いて散乱ポテンシャルの影響は位相のずれとして一次の効果として現れ、また電子-正孔対が生成されて終状態にまで残り、ポテンシャルの効果としては二次の形が現れる。それに対して本研究の取扱いは、mixing  $\nabla$  の影響は  $\Gamma_f$  を通じて 4f propagator の中に  $\nabla^2$  で現れ、電子-正孔対励起に関しては 4 次の効果として現れる。 $W(\Omega, \Omega')$  の数式上の類似性は、 $\tau \rightarrow \infty$  に於て対数発散の項を最も大きい寄与として残したことに起因する。

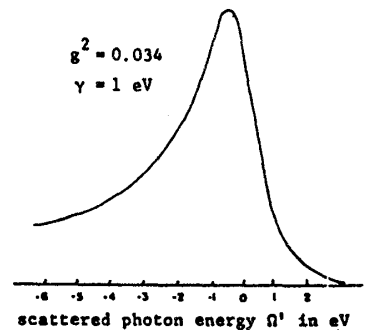


Fig. 8. Scattering intensity  $W(\Omega')$  for continuous incident light.

### §5. 興味ある問題

これまで対象としてきたLa金属では基底状態は4f<sup>0</sup>配位で、3d→4fの遷移によってつくられた励起状態ではじめてf準位とバンドとのmixingの寄与が現れる。これに対して基底状態は4f<sup>1</sup>配位をもつCe金属ではLaには見られない興味ある性質を示す。即ち、(i)室温で7Kbarの加圧によって格子定数5.16Åのγ相から4.85Åのα相に転移する。両相の結晶構造はf.c.c.である。(ii)γ相は磁気的秩序(反強磁性)を示すが、α相はPauli-パラを示す。(iii)γ相のイオン価数が3.0の整数であるのに対してα相は3.67とmixed-valenceとみなされる。これらの現象は両相に於て4f電子の状態が異なっていることによると考えられ居り、① promotion model (4fがバンドに移る)、② Mott-transition model (4fがdelocalizeする)、③ elevation of 4f level above E<sub>F</sub>、<sup>11)</sup>とのmodelが提唱されている、何れ

にする4f準位の位置が重要な役割を果たすので、これを実験で調べる試みが数多く行われている。図9にBaer<sup>12)</sup>によるXPS, BISのスペクトル、図10にJohansson<sup>13)</sup>らによって測定された4d-4f励起領域でのV.B.スペクトルを示す。特に注意すべき点はE<sub>F</sub>の下にみられる二つのピークで、-2eV

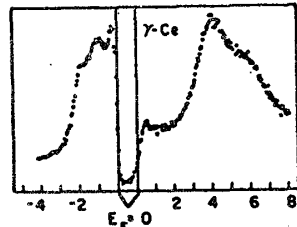


Fig. 9: XPS and BIS spectra of γ-Ce.

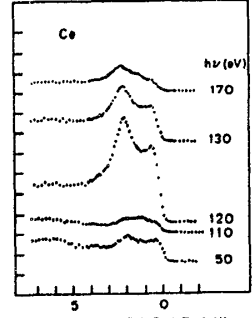


Fig. 10: Valence band spectra of Ce film.

近傍のピークは4f<sup>1</sup>準位からの励起によると考えられているが、E<sub>F</sub>直下のピークの要因は未だ定かでない。例えば、f電子と伝導電子のmixing Vの2次の項から現れるKondo-typeのanomalyとして考えると、γ-Ceの場合πρV<sup>2</sup>は高々20 meVと推定されるので、常温で観測される可能性は小さい。ここで、

$$H = \sum_k \epsilon_k n_k + \epsilon_f n_f + V \sum_k (a_k^\dagger a_f + a_f^\dagger a_k) + U \sum_{kk'} a_k^\dagger a_k (1 - n_{k'})$$

で与えられるハミルトニアンを考えると、Ceの場合には基底状態に於ても才る項のVの効果が見られ、その結果才る項の4f空孔による散乱の影響の出現が期待できる。具体的な計算は進行中であるが、BISで観測されたE<sub>F</sub>近傍の異常はこの取扱いから説明できよう。しかし、XPSのスペクトルに関しては、観測される構造が基底状態での状態密度を反映しているのか、或いは終状態の内殻又は4f空孔にintrinsicなものか明確でない。

### 文献

1) C. J. Sparks, Phys. Rev. Lett. 33, 262 (1974). 2) P. Eisenberger, P. M. Platzman and H. Winick, Phys. Rev. B13, 2377 (1976). 3) A. F. Kodre and S. M. Shafroth, Phys. Rev. A19, 679 (1979). 4) J. P. Briand et al., Phys. Rev. Lett. 46, 1625 (1981). 5) L. Y. Keldysh, Sov. Phys. JETP 20, 1018 (1965). 6) A. Kotani and Y. Toyozawa, J. Phys. Soc. Jpn. 35, 1073 (1973). 7) P. Nozieres and E. Abrahams, Phys. Rev. B10, 3099 (1974). 8) R. J. Liefeld et al., Phys. Rev. A9, 316 (1974). 9) J. Kanski et al. J. Phys. F6, 1073 (1976). 10) G. Wendin and K. Nuroh, Phys. Rev. Lett. 39, 48 (1977). 11) S. Doniach and M. Sunjic, J. Phys. C3, 285 (1970). 12) Y. Baer et al., Phys. Rev. B24, 5384 (1981). 13) L. Johansson et al., Solid State Commun. 28, 53 (1978)