

## 講義ノート

## 光電子分光

阪大・理 小谷 章 雄

(1985年11月19日受理)

## § 1. 序 論

物質に光をあてて物質内電子を励起すると、vacuum level より大きな運動エネルギーを得た一部の電子は、自由電子として表面から放出される(光電子放出, Fig.1 参照)。この光電子のエネルギー分布, 運動量分布等を検出し, 解析することを光電子分光と呼ぶ。

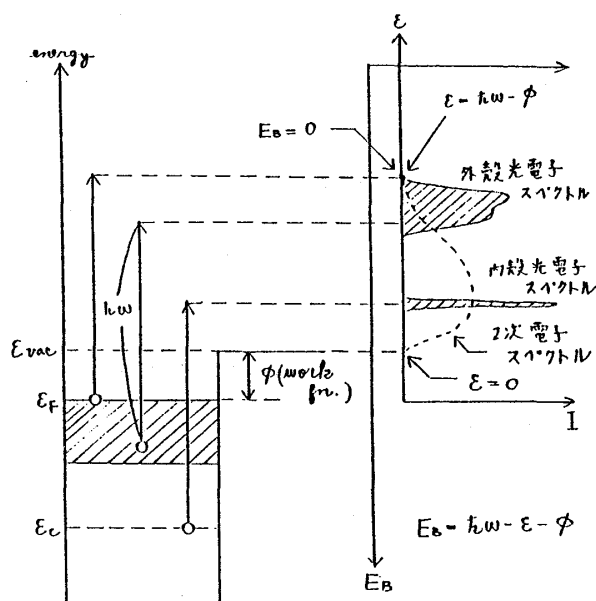


Fig. 1

最近, 光電子放出の研究は, 理論, 実験ともに非常に盛んになっている。その理由として, 光源としてのシンクロトロン放射 (SOR) の利用や超高真空技術等の実験技術が飛躍的に進歩したこと, 及び光電子のもつ固体内情報の豊かさが認識されてきたことがあげられる。光電子のもつ情報としては,

KOTANI, A.

記録: 京大・理 物理 酒井俊男, 向井卓也。

小谷章夫

- ① 一電子状態の知見と多体効果の知見
- ② バルク状態の知見と表面状態の知見
- ③ 複雑な緩和過程を含む非平衡現象の知見

などであるが、これらは固体物理のメインテーマであるため、光電子分光は物性研究の手段として重要であるばかりでなく、それ自身が物性論における重要な研究対象として注目されている。

光電子放出において、入射 photon の状態は、energy  $\hbar\omega$  入射方向  $\hat{q}$ 、偏光方向  $\eta$  によって記述され、放出光電子の状態は、energy  $\epsilon_c$ 、放出方向  $\hat{k}$ 、spin  $\sigma$  によって記述される。光電子流 (photoelectron current)  $I$  はこれらの量の関数として

$$I = f(\epsilon, \hat{k}, \sigma; \omega, \mathbf{q}, \eta)$$

と表わされる。通常はこれらの変数のうち特別なものに着目し、それらに対する  $I$  の依存性を問題にする。(他の変数は固定するか、もしくはそれについて積分する。)

### 1-1. 光電子放出の基礎

光電子分光を種々の観点から分類すると次のようになる。

#### (a) 独立変数の選択

##### (i) $\epsilon$ 依存性

$I$  を  $\epsilon$  に対して plot したものを EDC (energy distribution curve) と呼ぶ。変数として、 $\epsilon$  の代わりに結合エネルギー (binding energy)

$$E_B = \hbar\omega - \epsilon - \phi$$

を用いることが多い ( $\phi$  は work function)。  $E_B$  は一電子問題においては Fermi level  $\epsilon_F$  から電子準位までのエネルギー差に相当する (Fig. 1 参照)

##### (ii) $\hbar\omega$ 依存性

$E_B$  を一定に保ちながら  $\omega$  を変化させる分光法を CIS (constant initial state spectroscopy) と呼ぶ。一方、 $\epsilon$  を一定に保ちながら  $\omega$  を変化させるものを CFS (constant final state spectroscopy) と呼ぶ。

##### (iii) $\hat{k}$ 依存性

角度分解光電子分光 (angle resolved photoemission spectroscopy) と呼ばれる。

##### (iv) $\sigma$ 依存性

スピン解析光電子分光 (spin dependent photoemission spectroscopy) と呼ばれる。

いずれも固体内電子状態に対する独立な情報を含み、研究目的に応じて使い分けられる。

### (b) 入射 photon のエネルギー範囲

赤外から $\gamma$ 線に至るまでの広範囲の入射光が利用できるが、普通は

(i) UPS (紫外線光電子分光)

(ii) XPS (X線光電子分光)

が行なわれる。UPS, XPSに対する入射 photon energy の範囲を Fig. 2 に示したが、この領域の光は物質との相互作用が大きく多くの情報を含んでいる。まよ光源として SOR がちょうど使用される領域でもある。

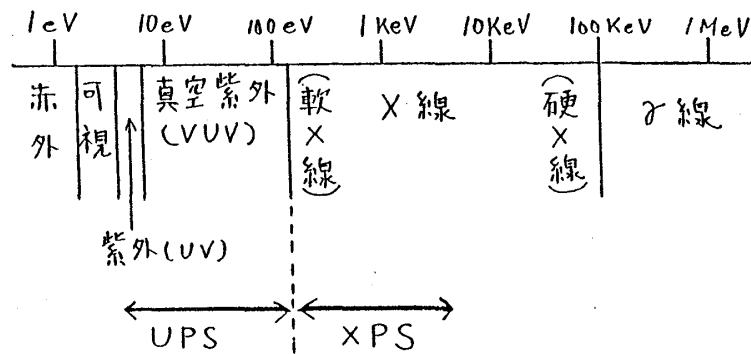


Fig. 2

### (c) 電子準位

光電子放出には

- (i) 内殻光電子放出
- (ii) 外殻光電子放出 (価電子光電子放出)
- (iii) 共鳴光電子放出

がある。共鳴光電子放出は内殻光電子励起と外殻光電子励起を同時に含んでいる [(i), (ii) については Fig. 1 参照]。

### (d) 表面励起とバルク励起

表面励起もバルク励起もどちらも同時におこるが、どちらが光電子放出に主要な寄与をするかは励起電子の平均自由行路  $l$  の大きさに依存する。 $l$  は励起電子 energy  $\epsilon$  と共に Fig. 3 に示したような振舞をする。多くの物質の  $l$  は、

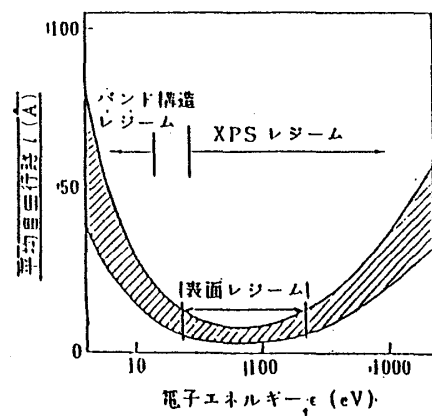


Fig. 3

小谷章夫

Fig. 3 の斜線部で示されるような  $\epsilon$  依存性を持つ。  $a$  を格子間距離として  $l \gg a$  のときはバルク励起のみ考えればよく、  $l \sim a$  では表面効果が重要になってくる(表面レジーム)。

この講義では表面効果についての議論は省略する。

## 1-2. 一電子近似

バルク励起モデルにおける一電子近似では、一電子状態は Bloch state  $|\mathbf{k}, n\rangle$  (その energy を  $\epsilon_n(\mathbf{k})$  とする) によって表わされる。  $\mathbf{k}$  は波数ベクトル、  $n$  はバンドを区別するパラメーターである。光電子スペクトルは通常、次のように計算される。

$$I(\epsilon, \omega) \propto \sum_{\mathbf{k}} \sum_n \sum_{n'} |\langle \mathbf{k}, n | \mathbf{p} \cdot \boldsymbol{\eta} | \mathbf{k}, n' \rangle|^2 \times \delta(\epsilon_n(\mathbf{k}) - \epsilon_{n'}(\mathbf{k}) - \hbar\omega) \delta(\epsilon - \epsilon_n(\mathbf{k})) \quad (1)$$

ここで、  $|\mathbf{k}, n\rangle$  は empty state,  $|\mathbf{k}, n'\rangle$  は occupied state を表わし  $\sum_n, \sum_{n'}$  はそれぞれ empty state, occupied state についての和を表わす。  $\boldsymbol{\eta}$  は光の偏光方向を示す単位ベクトルである。また  $\epsilon$  や  $\epsilon_n(\mathbf{k})$  は全て、真空準位  $\epsilon_{\text{vac}}$  を基準にして測るものとする。

(1) は電子の光励起のみを考えているが、放出の途中のプロセス、即ち、励起電子が表面に達するまでの電子輸送や表面からの放出過程も考えるときには、励起電子が表面に達する確率  $D(\mathbf{k}, n)$  と表面からの放出の確率  $T(\mathbf{k}, n)$  を (1) に挿入すればよく、

$$I(\epsilon, \omega) \propto \sum_{\mathbf{k}, n, n'} D(\mathbf{k}, n) T(\mathbf{k}, n) |\langle \mathbf{k}, n | \mathbf{p} \cdot \boldsymbol{\eta} | \mathbf{k}, n' \rangle|^2 \times \delta(\epsilon_n(\mathbf{k}) - \epsilon_{n'}(\mathbf{k}) - \hbar\omega) \delta(\epsilon - \epsilon_n(\mathbf{k}))。$$

この扱いを光励起、電子輸送、表面からの放出の三つのプロセスを考えている点から「三段モデル」と呼ぶ。

一方、光子が入射してから光電子が放出されるまでを単一の非弾性散乱過程として取扱うモデルを「一段モデル」という。

三段モデルでも  $D, T$  の  $\mathbf{k}, n$  依存性を無視することが多い。(二次電子放出などを考えると  $D$  が重要になってくる。)

以下では (1) を用いることにするが、光電子のエネルギー範囲に応じて二つのレジームが存在する。

## (i) XPS レジーム

$\epsilon$  が十分大きい XPS では、終状態  $|\mathbf{k}, n\rangle$  は本来 Bloch state であるが、自由電子状態  $|\mathbf{k}\rangle$  に十分近い。その場合は  $\langle \mathbf{k} | \mathbf{p} \cdot \boldsymbol{\eta} | \mathbf{k}', n' \rangle$  は定数と近似できる。したがって

$$I \propto \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', n'} |\langle \mathbf{k} | \mathbf{p} \cdot \boldsymbol{\eta} | \mathbf{k}', n' \rangle|^2 \delta(\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_{n'}(\mathbf{k}') - \hbar\omega) \delta(\epsilon - \epsilon_{\mathbf{k}})$$

$$\sim \sum_{\mathbf{k}', n'} \delta(\epsilon - \hbar\omega - \epsilon_{n'}(\mathbf{k}'))。$$

よって  $I$  は固体内の一電子状態密度に比例する。

## (ii) バンド構造レジーム

励起状態に対しても、結晶の周期ポテンシャルの効果が重要で、そのバンド構造が光電子スペクトルに反映される。

## § 2. 内殻光電子放出

## 2-1. 内殻準位と化学シフト

ここでは一電子近似に話を限る。内殻電子状態は各原子内部によく局在しており、エネルギー分散を持たない。そのため光電子放出の始状態は Bloch state として扱う必要はなく、1つの原子に局在した内殻状態 ( $|c\rangle$  で表わす。) にとることができる。即ち、一電子ハミルトニアンを  $H$  とすれば、

$$\begin{cases} H|c\rangle = \epsilon_c |c\rangle & (\text{始状態}) \\ H|\mathbf{k}, n\rangle = \epsilon_n(\mathbf{k}) |\mathbf{k}, n\rangle & (\text{終状態}) \end{cases} \quad (2)$$

従って光電子スペクトルは、

$$I \propto \sum_{\mathbf{k}, n} |\langle \mathbf{k}, n | \mathbf{p} \cdot \boldsymbol{\eta} | c \rangle|^2 \delta(\epsilon_n(\mathbf{k}) - \epsilon_c - \hbar\omega) \delta(\epsilon - \epsilon_n(\mathbf{k}))$$

$$= f(\epsilon) \delta(\epsilon - \epsilon_c - \hbar\omega) \quad (3)$$

ただし、

$$f(\epsilon) = \sum_{\mathbf{k}, n} |\langle \mathbf{k}, n | \mathbf{p} \cdot \boldsymbol{\eta} | c \rangle|^2 \delta(\epsilon - \epsilon_n(\mathbf{k}))$$

光電子スペクトルは  $\hbar\omega - \epsilon = -\epsilon_c$  即ち  $E_B = \epsilon_F - \epsilon_c$  に discrete line を与える。  $\epsilon_c$  は各元

小谷章夫

素に特有のものであるから内殻光電子分光により、物質の元素分析ができる。また固体中では原子環境に応じて  $\epsilon_C$  が幾分変化する。これは電子間相互作用を通じて内殻電子に影響を及ぼすために生ずるもので、化学シフトと呼ばれている。化学シフトの測定は種々の凝縮系における化学結合状態を知る上で重要な役割を果たす。光電子分光の別名である ESCA (electron spectroscopy for chemical analysis) の語源はここに由来する。1960年代に Siegbahn らによって ESCA は種々の分子や固体に適用された。( Siegbahn はこれによって、ノーベル賞を受けている。)

内殻準位  $\epsilon_C$  は通常 Hartree-Fock 近似で計算されるが、このときには、内殻電子が放出されるときに価電子の配置が変わらないと仮定されている。この近似の下では、Koopman の定理、即ち、

$$E_N - E_{N-1} = \epsilon_C$$

が成り立つ。 $E_N$  は内殻電子放出前の始状態のエネルギー、 $E_{N-1}$  は内殻電子放出後の終状態のエネルギーである。従って Hartree-Fock 近似の下では、

$$E_B = \epsilon_F - \epsilon_C$$

が成り立つ。しかしながら、実際の系では内殻正孔の出現によって価電子が分極し、内殻正孔を Screen しようとする。放出されてくる光電子はこの影響をうけるので光電子スペクトルを解析すると緩和現象の dynamics に関する情報が得られる。多体効果の詳細については次に取扱う。

## 2-2. 多体効果

系を三つの部分系、即ち、内殻電子、光電子、媒質に分ける。媒質は外殻電子系及びイオン格子系から成る。(内殻電子励起に伴う媒質の応答が多体効果として重要になる。)

内殻正孔のないときの媒質系の多電子ハミルトニアンを  $H_0$  とすると、光電子放出の初期状態と終状態において次式が成り立つ。

$$\text{初期状態：ハミルトニアン } H_0, H_0 |0\rangle = E_0 |0\rangle$$

( $|0\rangle$  は媒質系の基底状態)

$$\text{終状態：ハミルトニアン } H = H_0 + U \text{ ( } U \text{ は内殻正孔と媒質の相互作用)}$$

$$H |f\rangle = E_f |f\rangle \text{ ( } |f\rangle \text{ は } H \text{ の任意の固有関数)}$$

光電子スペクトルは次のようになる。

$$I \propto \sum_{\mathbf{k}, n, f} |\langle \mathbf{k}, n | \mathbf{p} \cdot \boldsymbol{\eta} | c \rangle|^2 |\langle f | 0 \rangle|^2 \times \delta(\varepsilon_n(\mathbf{k}) - \varepsilon_c + E_f - E_0 - \hbar \omega) \delta(\varepsilon - \varepsilon_n(\mathbf{k})) \quad (4)$$

( $|0\rangle$  と  $|f\rangle$  は異なるハミルトニアン固有状態なので必ずしも直交しない。) 簡単のために XPS レジームをとると  $|\langle \mathbf{k}, n | \mathbf{p} \cdot \boldsymbol{\eta} | c \rangle|^2$  は定数になるので

$$F = \sum_f |\langle f | 0 \rangle|^2 \delta(\varepsilon - \varepsilon_c + E_f - E_0 - \hbar \omega) \\ = \langle 0 | \delta(\varepsilon - \varepsilon_c + H - E_0 - \hbar \omega) | 0 \rangle$$

(ただし,  $F$  は  $\int F d\varepsilon = 1$  と規格化してある。)

さらに,

$$\delta(X - \hbar \omega) = \frac{1}{\pi \hbar} \operatorname{Re} \int_0^\infty dt e^{i(\omega - (X/\hbar) + i\eta)t} \\ (X \equiv \varepsilon - \varepsilon_c + H - E_0, \eta \rightarrow +0)$$

を用いれば

$$F = \frac{1}{\pi \hbar} \operatorname{Re} \int_0^\infty dt e^{(i/\hbar)E_B t} g(t) \quad (5)$$

但し

$$E_B = \hbar \omega - \varepsilon + \varepsilon_c$$

である。これは一電子近似からの結合エネルギーのずれを表す。(一電子近似では  $\hbar \omega - \varepsilon = -\varepsilon_c$  であって  $E_B = 0$  となる。) また,

$$g(t) = \langle 0(t) | f(t) \rangle \quad (6)$$

但し

$$\begin{cases} |0(t)\rangle = \exp\left(-\frac{E_0}{\hbar} t\right) |0\rangle \\ |f(t)\rangle = \exp\left(-\frac{H}{\hbar} t\right) |0\rangle \end{cases} \quad (7)$$

この  $g(t)$  を母関数 (generating function) と呼ぶ。 $|f(t)\rangle$  は時刻  $t = 0$  に内殻正孔が突然作られたとき, それ以後の媒質系の状態変化を表わす。従って generating function  $g(t)$  は内

小谷章夫

殻正孔との相互作用による媒質の時間応答を表わし、その Fourier 変換が光電子スペクトルとして観測される。

多体理論において、媒質の誘電関数を求めるには、媒質中に仮想的な test charge を作り、それに対する媒質系の応答を計算する。内殻電子放出においては、入射 photon によって作られる内殻正孔が test charge の役割をはたす。(ただし、これは仮想的なものではなく実在の charge である。) 媒質の応答は光電子スペクトルとして観測される。また内殻正孔は charge の他に spin を持っているので、test charge として媒質の誘電応答を引きだすだけでなく、test spin として磁氣的応答を引きだすことができる。母関数  $g(t)$  は形式的に次のように表わされる。

$$g(t) = \langle 0 | S(t) | 0 \rangle$$

但し、

$$S(t) = e^{i(H_0/\hbar)t} e^{-i(H/\hbar)t} \quad (s\text{-matrix})$$

$$= T \exp \left[ -\frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' U(t') \right].$$

ここに、 $T$  は time ordering operator であり、また  $U(t)$  は

$$U(t) \equiv e^{i(H_0/\hbar)t} U e^{-i(H_0/\hbar)t}$$

によって定義される。

#### (a) 光電子スペクトル形状論

$\log \{g(t)\}$  を  $U$  で展開し、 $U$  の 2 次までをとる近似、即ち二次キュムラント近似を用いて光電子スペクトルの形状を論じる。この近似は多くの場合においてかなり良い近似になっている。また  $\langle 0 | U | 0 \rangle$  の項は  $\epsilon_c$  の中に含まれているとして、母関数  $g(t)$  の計算においては  $\langle 0 | U | 0 \rangle = 0$  にとる。以上の近似の下で

$$g(t) = \exp \left[ -\frac{1}{\hbar^2} \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 c(t_1 - t_2) \right] \quad (8)$$

但し、

$$c(t_1 - t_2) \equiv \langle 0 | U(t_1) U(t_2) | 0 \rangle$$

は  $U$  の相関関数 (correlation function) と呼ばれる。また  $c(t)$  の Fourier 変換

$$J(\omega) \equiv \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt c(t) e^{i\omega t} \quad (9)$$



はスペクトル関数と呼ばれ、内殻光電子放出に伴って外殻に同時励起される素励起のスペクトルに相当する。 $J(\omega)$ を用いると  $g(t)$  は次のように書ける。

$$g(t) = \exp \left[ -\frac{1}{\hbar^2} \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \int_{-\infty}^{\infty} d\omega J(\omega) e^{-i\omega(t_1-t_2)} \right]$$

$$= \exp \left[ -\frac{i}{\hbar} \Delta t - S + \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{J(\omega)}{(\hbar\omega)^2} e^{-i\omega t} \right] \quad (10)$$

但し

$$S = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{J(\omega)}{(\hbar\omega)^2} \quad (11)$$

$$\Delta = -\int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{J(\omega)}{\hbar\omega} \quad (12)$$

$e^{-S}$  を Debye-Waller factor,  $|\Delta|$  を relaxation energy と呼ぶ。光電子スペクトルは (10) を (5) に代入して

$$F(E_B) = \frac{1}{\pi\hbar} \operatorname{Re} \int_0^{\infty} dt e^{i(E_B - \Delta)t/\hbar} e^{-S} \exp \left[ \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{J(\omega)}{(\hbar\omega)^2} e^{i\omega t} \right]$$

$$= \sum_{n=0}^{\infty} F_n(E_B) \quad (13)$$

但し

$$F_n(E_B) = \begin{cases} \frac{1}{n!} e^{-S} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega_1 \cdots d\omega_n \frac{J(\omega_1) \cdots J(\omega_n)}{(\hbar\omega_1)^2 \cdots (\hbar\omega_n)^2} \\ \quad \times \delta(E_B - \Delta - \hbar\omega_1 - \cdots - \hbar\omega_n) & (n \geq 1) \\ e^{-S} \delta(E_B - \Delta) & (n = 0) \end{cases} \quad (14)$$

となる。 $F_n(E_B)$  の振舞の一例を Fig. 4 に示す。(図中の破線は媒質系の多体効果を考えない場合の光電子スペクトルである。)

$F_n$  は  $n$  次の side band を示し、 $F_n$  の積分強度は Poisson 分布に従う。即ち

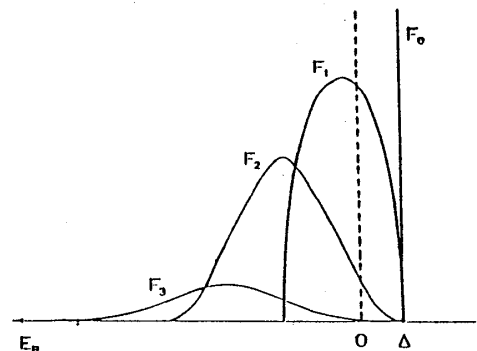


Fig. 4

小谷章夫

$$\int_{-\infty}^{\infty} dE_B F_n(E_B) = e^{-S} S^n / n! \quad (15)$$

(b) 誘電的応答と母関数

内殻正孔と媒質系の相互作用  $U$  として、内殻正孔と媒質の分極電荷との間の Coulomb 相互作用を考える。

$$U = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q}} \rho_{\mathbf{q}} \phi_{\mathbf{q}} \quad (16)$$

( $V$  は系の体積で以下では簡単のため単位体積  $V = 1$  とする。) また  $\rho_{\mathbf{q}}$  は媒質の分極電荷の  $\mathbf{q}$  成分,

$$\phi_{\mathbf{q}} = \frac{4\pi e}{q^2}$$

は内殻正孔のクーロンポテンシャルである。この  $U$  を用いると  $U$  の相関関数は

$$c(t_1 - t_2) = \sum_{\mathbf{q}} \phi_{\mathbf{q}}^2 \langle 0 | \rho_{\mathbf{q}}(t_1) \rho_{-\mathbf{q}}(t_2) | 0 \rangle$$

となる。これは  $0^\circ\text{K}$  での表式となるが、有限温度に拡張すると、

$$c(t_1 - t_2) = \sum_{\mathbf{q}} \phi_{\mathbf{q}}^2 \langle \rho_{\mathbf{q}}(t_1) \rho_{-\mathbf{q}}(t_2) \rangle \quad (17)$$

( $\langle \dots \rangle$  は熱平均を表わす。)

となる。 $\rho_{\mathbf{q}}$  は polarization  $\mathbf{p}_{\mathbf{q}}$  と  $i\mathbf{q} \cdot \mathbf{p}_{\mathbf{q}} = -\rho_{\mathbf{q}}(t)$  という関係で結ばれており、また久保公式によって  $\langle [\mathbf{p}_{\mathbf{q}}, \mathbf{p}_{-\mathbf{q}}] \rangle$  は誘電関数  $\varepsilon(\mathbf{q}, \omega)$  と結ばれている。これらのことから結局、

$$\begin{aligned} & \langle \rho_{\mathbf{q}}(t_1) \rho_{-\mathbf{q}}(t_2) \rangle \\ &= -\frac{\hbar q^2}{4\pi^2} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{e^{-i\omega(t_1-t_2)}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \text{Im} \left[ \frac{1}{\varepsilon(\mathbf{q}, \omega)} \right] \end{aligned} \quad (18)$$

と書くことができる。ただし、 $\beta = 1/k_B T$  である。 $J(\omega)$  は (9), (17), (18) により、

$$J(\omega) = -\frac{\hbar}{4\pi^2} \sum_{\mathbf{q}} q^2 \phi_{\mathbf{q}}^2 \frac{1}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \text{Im} \left[ \frac{1}{\varepsilon(\mathbf{q}, \omega)} \right] \quad (19)$$

となる。従って (10), (19) により

$$g(t) = \exp \left\{ -\frac{1}{4\pi^2 \hbar} \sum_{\mathbf{q}} q^2 \phi_{\mathbf{q}}^2 \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{-i\omega t + 1 - e^{-i\omega t}}{\omega^2 (1 - e^{-\beta\hbar\omega})} \text{Im} \left[ \frac{1}{\varepsilon(\mathbf{q}, \omega)} \right] \right\} \quad (20)$$

が得られる。

(c) 具体例

(i) 格子緩和

二原子型等方的イオン結晶の光学フォノンによる緩和を考える。この場合、フォノンの分散を無視すると、

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} \frac{\omega_1^2 - \omega^2}{\omega_t^2 - \omega^2}$$

であるので

$$\text{Im} \left[ \frac{1}{\varepsilon(\omega)} \right] = -\frac{\pi}{2} \omega_1 \left( \frac{1}{\varepsilon_{\infty}} - \frac{1}{\varepsilon_0} \right) [\delta(\omega - \omega_1) - \delta(\omega + \omega_1)]$$

となる。但し  $\omega_1$  は縦波振動数、 $\omega_t$  は横波振動数、 $\varepsilon_0$  は静的誘電率、 $\varepsilon_{\infty}$  は高周波誘電率である。これから (19), (14) を用いて  $F_n(E_B)$  を求めると、 $\omega_1$  の振動数をもつフォノンを  $n$  個同時励起することによって生じる side band が得られる。特に  $\beta \hbar \omega_1 \ll 1$  のときは、(多くの場合、この条件は満たされる。) 内殻正孔と光学フォノンの相互作用が非常に強く、高次の side band ( $S \gg 1$ ) が大きな強度をもつ。また個々の side band は分離して識別することができず、全体として spectral broadening を与える。このような状況の下では、 $c(t)$  の減衰時間  $\tau_c$  (これを  $U$  の相関時間という) は  $g(t)$  の減衰時間  $\tau_g$  (緩和時間) に比べて十分大きく、 $g(t)$  の表式中で  $c(t)$  は

$$c(0) \sim \frac{1}{4\pi\beta} \left( \frac{1}{\varepsilon_{\infty}} - \frac{1}{\varepsilon_0} \right) \sum_{\mathbf{q}} q^2 \phi_{\mathbf{q}}^2$$

と近似できる。したがって  $g(t)$  は

$$g(t) \sim \exp\left(-\frac{D^2 t^2}{2\hbar^2}\right), \quad (\text{但し } D^2 \equiv c(0)) \quad (21)$$

となり、Gauss 型の減衰を示す。またこのことから  $\tau_g \sim \hbar/D$  であることが確かめられ、 $\tau_c \sim 1/\omega_1$  であることに注意すれば、 $\tau_c \gg \tau_g$  の条件は  $D \gg \hbar\omega_1$  (したがって  $S \gg 1$ ) と等価であることがわかる。光電子スペクトルは (21) を (5) に代入して、

$$F(E_B) = \frac{1}{\sqrt{2\pi D^2}} \exp\left(-\frac{E_B^2}{2D^2}\right) \quad (22)$$

となり、格子緩和の効果により Gaussian broadening が生じることがわかる。一般に  $\tau_c \gg \tau_g$  の場合には Gauss 型の光電子スペクトルが得られ、この極限を slow modulation limit という。一方、これと逆に  $\tau_g \ll \tau_c$  の極限は rapid modulation limit と呼ばれ  $c(t)$  を  $\delta$ -function で近

小谷章夫

似できる。従って、

$$c(t) \sim 2\hbar\Gamma\delta(t)$$

但し

$$\int_{-\infty}^{\infty} c(t) dt = 2\hbar\Gamma \sim 2\tau_c D^2$$

より

$$\Gamma \sim \frac{D^2\tau_c}{\hbar}$$

である。これから

$$g(t) = e^{-(\Gamma/\hbar)t} \quad (23)$$

となり、この極限では  $g(t)$  は exponential decay になる。よって光電子スペクトルは

$$F(E_B) = \frac{\Gamma/\pi}{E_B^2 + \Gamma^2} \quad (24)$$

となり、Lorentzian broadening を示す。このようにスペクトルが Lorentzian broadening を示す例としては、励起状態（内殻正孔または媒質）が有限の寿命を持つ場合があり、それについては後で述べる。

## (ii) プラズモン励起

自由電子ガスの誘電関数は RPA (random phase approximation) の下では

$$\varepsilon(\mathbf{q}, \omega) = 1 + \frac{4\pi e^2}{q^2} \sum_{\mathbf{k}} \frac{f(\mathbf{k}) - f(\mathbf{k} + \mathbf{q})}{\varepsilon(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - \varepsilon(\mathbf{k}) - \hbar\omega} \quad (25)$$

となる。但し

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m}, \quad f(\mathbf{k}) \text{ は Fermi 分布関数である。}$$

$\omega_p$  をプラズマ振動数 ( $\omega_p^2 = 4\pi e^2 n/m$ ) とし、プラズモンの分散は無視する。プラズモンによる誘電関数への寄与は

$$\varepsilon(\mathbf{q}, \omega) \sim \varepsilon(0, \omega) = 1 - (\omega_p/\omega)^2 \quad (26)$$

従って、

$$\text{Im} \left[ \frac{1}{\varepsilon(\mathbf{q}, \omega)} \right] = -\frac{\pi\omega_p}{2} [\delta(\omega - \omega_p) - \delta(\omega + \omega_p)]$$

故に (19) より

$$J(\omega) = \frac{\hbar}{4\pi^2} \sum_{\mathbf{q}} q^2 \phi_{\mathbf{q}}^2 \frac{\pi \omega_p}{2} \frac{1}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}} [\delta(\omega - \omega_p) - \delta(\omega + \omega_p)]$$

$\beta \hbar \omega_p \gg 1$  とすると,

$$J(\omega) = \frac{\hbar \omega_p}{8\pi} \sum_{\mathbf{q}} q^2 \phi_{\mathbf{q}}^2 \delta(\omega - \omega_p)$$

従って、光電子スペクトルはプラズモン side band を伴い、その  $n$  次の side band は次の様に書ける。

$$F_n(E_B) = e^{-S} \frac{S^n}{n!} \delta(E_B - A - n \hbar \omega_p) \quad (27)$$

但し

$$S \equiv \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{J(\omega)}{\hbar^2 \omega^2} = \frac{1}{8\pi \hbar \omega_p} \sum_{\mathbf{q}} q^2 \phi_{\mathbf{q}}^2$$

$$A \equiv - \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{J(\omega)}{\hbar \omega} = - \hbar \omega_p S$$

プラズモンサテライトの実測例として、Na の  $2p$  electron の photoemission を Fig. 5 に示す。(Citrin et al. ('77)) Fig. 5 でサテライトが高エネルギー側に tail を引いているのはプラズモン分散 ( $\omega_p(\mathbf{q}) \propto \mathbf{q}^2$ ) の効果である。またこれらの photoemission spectrum は、次に述べるような内殻正孔の寿命効果による broadening を受けている。

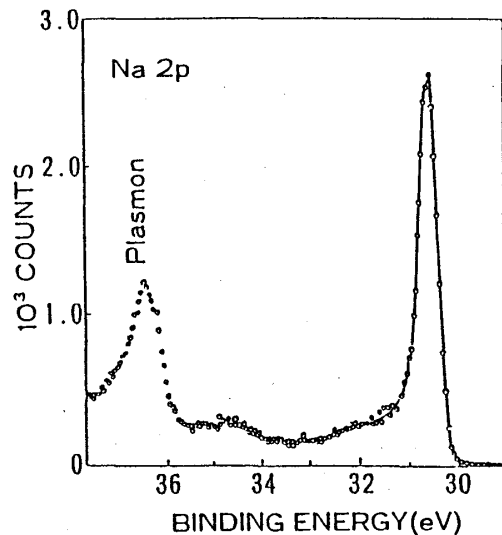


Fig. 5

### (iii) 寿命効果

媒質の励起状態又は内殻正孔が有限の寿命  $\tau$  をもつときは、

$$g(t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (28)$$

となる。これは先に述べた rapid modulation limit の一種である。この時には光電子スペクトルは (24) で表わされる Lorentz 型の broadening を受ける (ただし、 $\Gamma \equiv \hbar/\tau$ )。

内殻正孔の寿命の原因としては、Auger 効果と輻射効果があげられる。

① Auger 効果

占有状態  $i, j$  の電子が Coulomb 相互作用によって、一方は内殻状態  $\varphi_c$  に、他方は励起状態  $\varphi_k$  に遷移することにより、内殻正孔が有限の寿命をもつようになる。遷移行列要素を、 $\langle c, k | e^2/R | i, j \rangle$  と書けば、Auger 効果によって生じる光電子スペクトルの幅  $\Gamma_A$  は、

$$\Gamma_A = \pi \sum_{i,j,k} |\langle c, k | e^2/R | i, j \rangle|^2 \delta(\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_c - \varepsilon_k) \quad (29)$$

となる。

② 輻射効果

考慮している内殻状態  $\varphi_c$  に占有電子状態  $\varphi_j$  (エネルギー  $\varepsilon_j$ ) から輻射遷移することにより、内殻正孔が有限の寿命をもつようになる。これによる光電子スペクトルの幅  $\Gamma_R$  は、

$$\Gamma_R = \pi \sum_{j,k} \frac{2\pi e^2 \hbar}{m^2 \omega_k} |\langle \varphi_c | \mathbf{p} \cdot \mathbf{n} | \varphi_j \rangle|^2 \delta(\varepsilon_j - \varepsilon_c - \hbar \omega_k) \quad (30)$$

となる。

$\hbar \omega_k (= \hbar c k)$  は photon energy である。これより、

$$\Gamma_R = \frac{e^2}{\hbar c} \sum_j \frac{(\varepsilon_j - \varepsilon_c)^2}{m c^2} f_{cj}$$

ただし、

$$f_{cj} = \frac{2 |\langle \varphi_c | \mathbf{p} \cdot \mathbf{n} | \varphi_j \rangle|^2}{m (\varepsilon_j - \varepsilon_c)} \quad (\text{振動子強度})$$

である。

(iv) 伝導電子による遮蔽効果

伝導電子を自由電子とみなす。自由電子ガスの誘電関数 (25) は、 $\omega \rightarrow 0$  において、

$$\text{Im} \left[ \frac{1}{\varepsilon(\mathbf{q}, \omega)} \right] \propto \omega$$

となる。したがって (19) より、 $J(\omega) \propto \omega$  となり、十分大きな  $t$  に対して

$$g(t) = \exp \left[ -i \frac{A}{\hbar} t - \left\{ S - \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{J(\omega)}{(\hbar \omega)^2} e^{-i\omega t} \right\} \right]$$

$$\sim \exp \left( -i \frac{A}{\hbar} t - r \ln t \right)$$

$$= t^{-x} e^{-iAt/\hbar}$$

が得られる。したがって

$$F(E_B) = \frac{1}{\pi \hbar} \operatorname{Re} \int_0^{\infty} dt e^{i(E_B - \Delta)t/\hbar} t^{-r} \sim \frac{1}{(E_B - \Delta)^{1-r}}$$

となり光電子スペクトルは threshold で発散する。

このスペクトル異常の本質をよく理解するために、簡単のため伝導電子は spinless として伝導電子のハミルトニアンとして

$$H_0 = \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}^+ a_{\mathbf{k}} \quad (31)$$

をとり、また内殻正孔のポテンシャルは十分弱い短距離ポテンシャル

$$U = v \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} a_{\mathbf{k}}^+ a_{\mathbf{k}'} \quad (32)$$

である場合を考えてみる。

スペクトル関数  $J(\omega)$  は次のようになる。

$$\begin{aligned} J(\omega) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt \langle 0 | U(t) U(0) | 0 \rangle e^{i\omega t} \\ &= v^2 \sum_{\mathbf{k} > k_F} \sum_{\mathbf{k}' < k_F} \delta\left(\omega - \frac{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}'}}{\hbar}\right) \\ &= (\rho v)^2 \hbar^2 \omega \quad \text{for} \quad 0 \leq \hbar \omega \leq D. \end{aligned} \quad (33)$$

ただし、 $\rho$  は伝導帯の状態密度、 $k_F$  は Fermi 波数、 $D$  は Fermi エネルギーの order の cut off energy である。

これを

$$g(t) = \exp\left[-i \frac{\Delta}{\hbar} t - \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{J(\omega) (1 - e^{-i\omega t})}{(\hbar \omega)^2} \right\}\right]$$

に代入する。{ } の中は、

$$\begin{aligned} \{ \} &= - \int_0^{D/\hbar} d\omega (\rho v)^2 \frac{1 - e^{-i\omega t}}{\omega} \\ &\sim - (\rho v)^2 \ln\left(\frac{i D t}{\hbar}\right) \end{aligned}$$

小谷章夫

となり、

$$g(t) = \exp \left[ -i \cdot \frac{D}{\hbar} \cdot t - (\rho v)^2 \ln \left( \frac{i D t}{\hbar} \right) \right]. \quad (34)$$

よって

$$\begin{aligned} F(E_B) &= \frac{1}{\pi \hbar} \operatorname{Re} \int_0^\infty dt e^{i(E_B - D) \cdot t / \hbar} \left( \frac{i D t}{\hbar} \right)^{-(\rho v)^2} \\ &= \operatorname{Re} \left[ \frac{(i D)^{-(\rho v)^2}}{\pi} \int_0^\infty dx e^{i(E_B - D)x} \cdot x^{-(\rho v)^2} \right] \\ &= \begin{cases} \frac{1}{D \Gamma(\alpha) [(E_B - D)/D]^{1-\alpha}} & (E_B \geq D) \\ 0 & (E_B < D) \end{cases} \end{aligned} \quad (35)$$

ただし

$$\alpha = (\rho v)^2 \quad (36)$$

また、 $\Gamma(\alpha)$  はガンマ関数である。

( $g(t)$  は  $t \rightarrow \infty$  で漸近的に正しい。したがって  $F(E_B)$  は  $E_B \rightarrow \infty$  で漸近的に正しい。)

$F(E_B)$  の形を Fig. 6 に示しておく。このスペクトル異常を (14) によって表わされるサイドバンド構造  $F_n(E_B)$  の重ね合わせとしてながめてみよう。  $n$  次のサイドバンドは光電子放出に際して  $n$  個の電子-正孔対を同時励起することによる寄与を表わしている (Fig. 7 参照。)

(15) によって示されるように、サイドバンドの次数、すなわち同時励起される電子-正孔対の数は Poisson 分布にしたがうので、その平均は

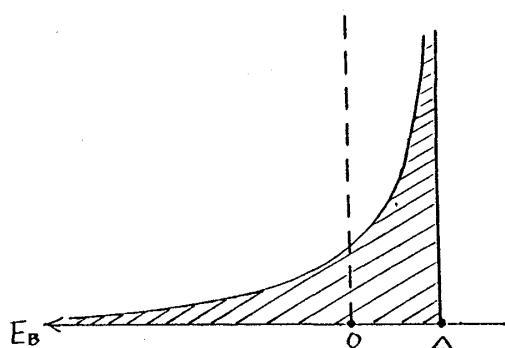


Fig. 6

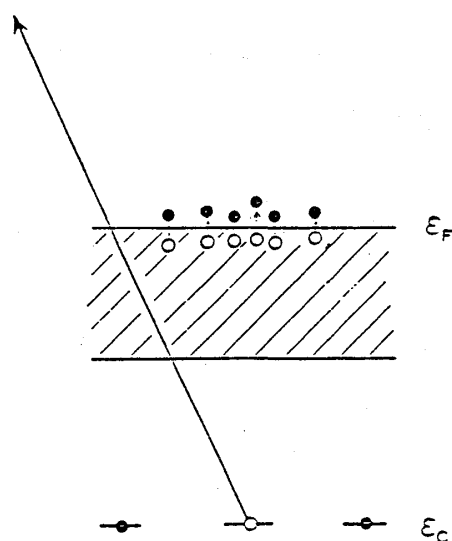


Fig. 7



$$\langle n \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} n e^{-S} \cdot S^n / n! = S$$

となる。ところが (11), (33) により

$$\begin{aligned} S &= \int_0^{D/\hbar} d\omega (\rho v)^2 \cdot \frac{1}{\omega} \\ &= (\rho v)^2 \ln \frac{D}{\hbar} - \lim_{\omega \rightarrow 0} [(\rho v)^2 \ln \omega] \\ &= \infty \end{aligned}$$

となる。これは  $\omega \rightarrow 0$  の電子-正孔対 (無限小の励起エネルギーで作られる電子-正孔対) の励起により,  $S$  が発散することを示す。これにより  $\langle n \rangle \rightarrow \infty$  となるから, 光電子放出では無限小の励起エネルギーをもつ電子-正孔対が無限個励起され, それらのサイドバンドが集積して  $F(E_B)$  に発散を生じたことがわかる。なお zero line  $F_0$  の強度は

$$|\langle 0 | \hat{0} \rangle|^2 = e^{-S} \rightarrow 0 \quad (S \rightarrow \infty)$$

であり,  $S \rightarrow \infty$  は  $|0\rangle$  と  $|\hat{0}\rangle$  が直交することを意味する。

$$\left( \begin{array}{l} |0\rangle \text{ は内殻正孔が無いときの伝導電子系の基底関数} \\ |\hat{0}\rangle \text{ は内殻正孔があるときの伝導電子系の基底関数} \end{array} \right)$$

これを「直交性カタストロフィー」と呼び, Anderson ('67), Mahan ('67), Nozieres ('69), Hopfield ('69), Friedel ('69), Doniach ('70) らによって研究が進められた。

今までは弱い short range potential の場合のみをみてきたが, potential が一般の強度と range を持つ場合に拡張するには, (36) を次のように置きかえればよい。

$$\alpha = 2 \sum_l (2l+1) [\delta_l(\epsilon_F) / \pi]^2$$

ただし,  $\delta_l(\epsilon_F)$  は  $l$  部分波の Fermi level における phase shift である。Fig. 5 に示した実験データ (Citrin et al.) は Na の  $2p$  電子の光電子スペクトルであるが, 31 eV 付近の非対称ピークは上に述べた singularity を反映している。実線は計算曲線であり,

◦ 直交性カタストロフィー (電子-正孔対同時励起)

$$\rightarrow \alpha = 0.198 \pm 0.015$$

◦ フォノンの同時励起による Gaussian broadening

$$\rightarrow \text{半値幅 } 2.35 D = 0.18 \pm 0.03 \text{ eV}$$

小谷章夫

( 電子-フォノン相互作用  $U$  は Fröhlich type であっても deformation potential type であっても 2 次のキュムラントが厳密な表式を与える。 )

◦ 内殻正孔の寿命による Lorentzian broadening

→ 半値幅  $2\Gamma = 0.02 \pm 0.02 \text{ eV}$

◦ detection の resolution による Gaussian broadening

◦  $2p$  level の spin-orbit splitting

これらの寄与のたたみ込み積分によって求めたもので、データポイントとよく合っている。

この他に多体効果の例として

(V) shake up satellite

(VI) 交換分裂

(VII) 不完全殻 ( $f, d$  殻) 電子による遮蔽効果

などがある。(V) は 2-4, (VI) (VII) は次の 2-3 で論ずる。

### 2-3. 希土類金属とその化合物

$f \cdot d$  殻は局在性が強く、内殻正孔ができると  $f, d$  電子はそれと強く相互作用し、いろいろな多体効果を生じる。ここでは  $4f$  殻が不完全殻をなす希土類の内殻光電子スペクトルを扱う。

(a) 交換分裂

Fig. 8 に rare earth のフッ化物の  $4S$  電子の光電子スペクトルを示す (Cohen et al. 1972)。これらの  $4S$  line は 2 つに分裂している。これは内殻正孔スピン  $S$  ( $S = 1/2$ ) と  $4f$  電子のスピン,  $S$  との間の交換相互作用

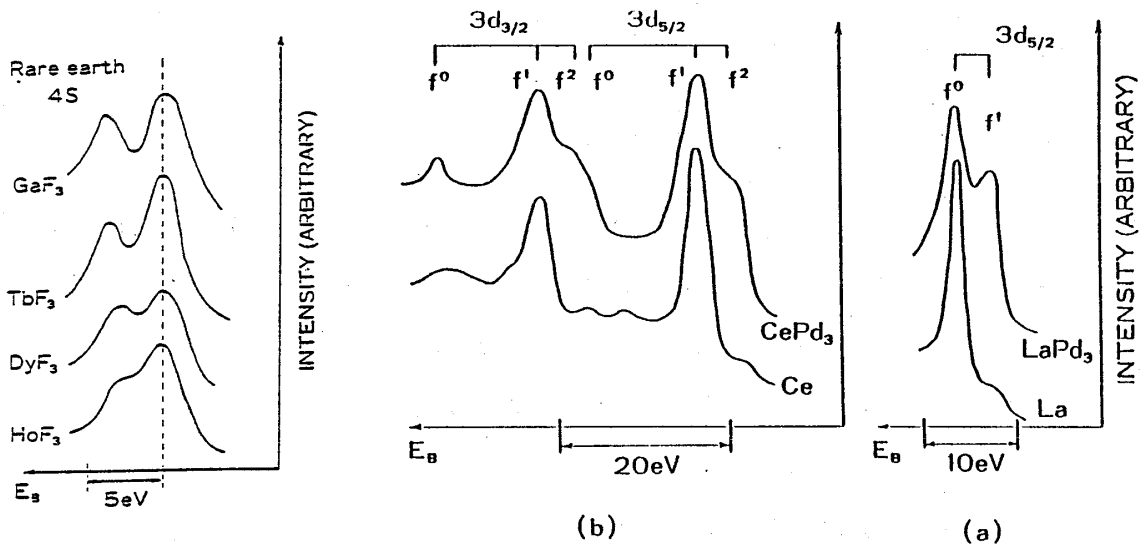


Fig. 8

Fig. 9

$$U = -2J\mathbf{S} \cdot \mathbf{s} \quad (37)$$

によるものである。(但し他の site の  $4f$  スピンの影響は無視する。) 全スピンは

$$S_{\text{tot}} = |\mathbf{s} + \mathbf{S}| = S + \frac{1}{2}, S - \frac{1}{2}$$

となり、( $S$  の大きさは Gd, Tb, Dy, Ho に対してそれぞれ  $7/2, 6/2, 5/2, 4/2$ ),

$$S_{\text{tot}} = S + \frac{1}{2} \text{ のとき, } U = -JS,$$

$$S_{\text{tot}} = S - \frac{1}{2} \text{ のとき, } U = J(S+1)$$

となるので、終状態が分裂し、光電子スペクトルは2つの peak に分かれる。その2つの peak の強度比は終状態の多重度比になる。したがって光電子スペクトルは、

$$F(E_B) = \frac{S+1}{2S+1} \delta(E_B + JS) + \frac{S}{2S+1} \delta(E_B - J(S+1)) \quad (38)$$

となる。2つの peak の強度比

$$I_R = \frac{S+1}{S}$$

は Gd  $\rightarrow$  Ho ( $S$  が減少) となるにつれて増大し、分裂幅  $\Delta E_B = J(2S+1)$  は減少する。これはよく実験と一致する。

#### (b) La とその化合物にみられるサテライト

Fig. 9 に La 及び Ce における  $3d$  line のサテライトを示す。(Fuggle et al. 1983)

このスペクトルは (a) で述べた交換分裂では説明できない。その理由は次の通りである。

① 分裂幅が大きすぎる。

$$(\Delta E_B \approx 5 \sim 10 \text{ eV})$$

(a) では  $4s - 4f$  の交換分裂を取り扱ったが、 $3d - 4f$  の間の交換相互作用は  $4s - 4f$  のそれよりはるかに小さいはずである。

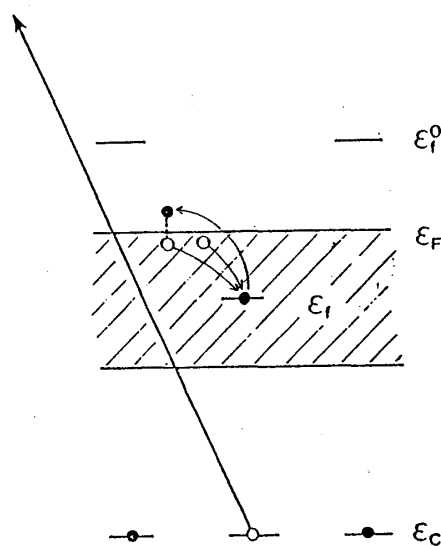


Fig. 10

② La は 4f スピンをもたない。

この分裂を説明するためのモデルを Fig. 10 に示す。La の基底状態では、4f 準位 ( 図中  $\epsilon_f^0$  で示す。 ) は Fermi level  $\epsilon_F$  より十分高く空位になっている。ところが光電子放出により内殻正孔がつけられると、4f 準位  $\epsilon_f^0$  は内殻正孔の引力ポテンシャルにより  $\epsilon_F$  以下までにひきこまれる。その準位を図中に  $\epsilon_f$  で示す。さて、4f 状態と伝導電子状態 ( 伝導電子のことを以下では S 電子と呼ぶ。 ) は hybridization により互いに電子をやりとりする。したがってひきこまれた 4f 準位  $\epsilon_f$  に S 電子が入りこむことが可能になる。

この結果、終状態として 2 つの状態が生じる。一方は  $\epsilon_f$  に電子が入った状態、他方は  $\epsilon_f$  が空位のままの状態である。La の 3d line の分裂はこのためにおこる。Fig. 9 において  $f^0$  で示した main peak は後者、 $f^1$  で示したサテライトは前者の終状態に対応している。

光電子スペクトルの具体的な表式を得るため、次の model Hamiltonian をたてる。

(Kotani and Toyozawa, 1974)

$$\text{始状態: } H_0 = \sum_{\mathbf{k}} \epsilon_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}^+ a_{\mathbf{k}} \quad (39)$$

$$\text{終状態: } H = H_0 + \epsilon_f a_f^+ a_f + V \sum_{\mathbf{k}} (a_{\mathbf{k}}^+ a_f + a_f^+ a_{\mathbf{k}}) \quad (40)$$

ここで、 $a_{\mathbf{k}}^+$ ,  $a_{\mathbf{k}}$  は S 電子、 $a_f^+$ ,  $a_f$  は f 電子に対する生成・生滅演算子である。また始状態では、 $\epsilon_f^0 \gg \epsilon_F$  と仮定し  $\epsilon_f^0$  の影響を無視した。光電子スペクトルは、

$$\begin{aligned} F(E_B) &= \sum_f |\langle f | 0 \rangle|^2 \delta(E_B - E_f + E_0) \\ &= -\frac{1}{\pi} \cdot \text{Im} \langle 0 | \frac{1}{Z - H} | 0 \rangle \end{aligned}$$

ただし、

$$Z = E_B + E_0 + i \eta \quad (\eta \rightarrow +0)。$$

(i) Final state of "Type (A)"

まず、終状態において f-level に電子がはいっている場合 ( Type (A) と呼ぶ ) を考える。

$|0_f\rangle = a_f^+ |0\rangle$  を用いて  $F(E_B)$  を計算する。

$$\langle 0 | \frac{1}{Z - H} | 0 \rangle = \langle 0_f | a_f^+ \frac{1}{Z - H} a_f | 0_f \rangle = G_f^0 + (V G_f^0)^2 G,$$

ただし,

$$G_f^0 = \langle 0_f | a_f^+ \frac{1}{Z - H_{0f}} a_f | 0_f \rangle = \frac{1}{E_B + i\eta},$$

$$H_{0f} = H_0 + \varepsilon_f a_f^+ a_f,$$

$$G = \sum_{k < k_F} \sum_{k' < k_F} \langle 0_f | a_k^+ \frac{1}{Z - H} a_{k'} | 0_f \rangle,$$

type (A) の終状態に対しては

$$E_B = -(\varepsilon_F - \tilde{\varepsilon}_f)$$

である。(Fig. 11 参照, ただし,  $\tilde{\varepsilon}_f$  は  $\varepsilon_f$  に適当な shift を加えたものである。) から,

$$G_f^0 \sim \frac{-1}{\varepsilon_F - \tilde{\varepsilon}_f}$$

となり, 従って  $F(E_B)$  は

$$F(E_B) = \frac{V^2}{(\varepsilon_F - \tilde{\varepsilon}_f)^2} \left( -\frac{1}{\pi} \text{Im} G \right)$$

となる。

これを Fourier 逆変換し, 更に linked-cluster theorem を用いると, generating function は,

$$g(t) = \frac{V^2}{(\varepsilon_F - \tilde{\varepsilon}_f)^2} e^{L_1(t)} L_2(t) \quad (41)$$

と表わされる。ただし,

$$e^{L_1(t)} = \langle 0_f | S(t) | 0_f \rangle,$$

$$L_2(t) = \sum_{k < k_f} \sum_{k' > k_f} e^{-i(\varepsilon_f - \varepsilon_k)t/\hbar} [\langle 0_f | a_k^+ S(t) a_{k'} | a_f \rangle]_c.$$

ここで

$$S(t) = e^{i(H_{0f}/\hbar)t} e^{-i(H/\hbar)t},$$

また  $[\ ]_c$  は connected diagram からの寄与を意味する。

$g(t)$  は 3 つの factor から成るが, 夫々の factor は次の 3 つの過程を表わしている (Fig. 10 参照)。

小谷章夫

- ①  $V^2/(\epsilon_F - \tilde{\epsilon}_f)^2$  は内殻正孔が作られた後、 $\epsilon_F$  近傍の  $S$  電子が  $V$  により  $f$  準位に遷移する過程を表わす。これによって  $S$  正孔と  $f$  電子が作られる。
  - ②  $L_1(t)$  は①において作られた  $f$  電子が  $V$  によって  $\epsilon_F$  以上にとび出し、それと入れ替りに別の  $S$  電子が  $\epsilon_f$  にとび込む過程を表わす。これにより、 $S$  電子・ $S$  正孔対が作られる。 $e^{L_1(t)}$  はこの過程の繰返しにより、多数の  $S$  電子・ $S$  正孔対が作られることを表す。
  - ③  $L_2(t)$  は①において作られた  $S$  正孔が  $f$  電子によってうずめられた後、別の  $S$  電子が  $\epsilon_f$  にとび込むことにより  $S$  正孔が移動する過程(とその繰返し)を表わす。
- さて、②の過程は  $s-f$  準位間電子遷移の 2 次摂動によって表わされる有効ポテンシャル

$$v_{\text{eff}} = -V^2/(\epsilon_F - \epsilon_f)$$

によって  $S$  電子が散乱され、 $S$  電子・ $S$  正孔対の同時励起ができるものと見直すことができ、 $L_1(t)$  は (34) と同様な計算(内殻正孔ポテンシャルを  $v_{\text{eff}}$  で置きかえる)により

$$L_1(t) \sim -i \frac{\Delta f}{\hbar} t - (\rho v_{\text{eff}})^2 \ln \left( \frac{i D t}{\hbar} \right)$$

と与えられる。一方③の過程はやはり有効ポテンシャル  $v_{\text{eff}}$  によって  $S$  正孔が多重散乱を受ける過程と見ることができ

$$L_2(t) \sim \frac{\rho}{i t} e^{i(\epsilon_F - \epsilon_f)t/\hbar} \left( \frac{i D t}{\hbar} \right)^{-2\rho v_{\text{eff}}}$$

と求められる。これらの表式を (41) に代入し Fourier 変換すれば光電子スペクトルは

$$F(E_B) = \begin{cases} \frac{\rho V^2}{(\epsilon_F - \tilde{\epsilon}_f)^2} \cdot \frac{1}{\Gamma(1 - 2g + g^2) [(E_B + \epsilon_F - \tilde{\epsilon}_f)/D]^{2g - g^2}} & (E_B \geq -(\epsilon_F - \tilde{\epsilon}_f)) \\ 0 & (E_B < -(\epsilon_F - \tilde{\epsilon}_f)) \end{cases} \quad (42)$$

となる。ただし

$$g = -\rho v_{\text{eff}}, \quad \tilde{\epsilon}_f \equiv \epsilon_f + \Delta_f$$

である。このように、スペクトルは threshold で発散する (Fig. 11) が、simple metal の場合とは異り、 $2g - g^2$  が逆数のべきとして現われている。これは上記の②③の過程から共に発散への寄与が生じることによる。

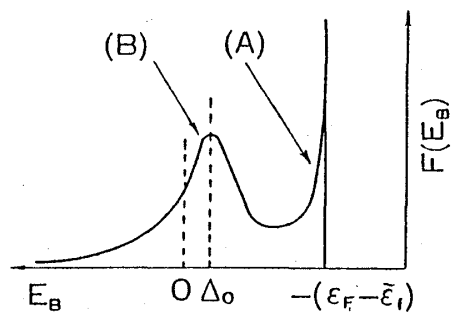


Fig. 11

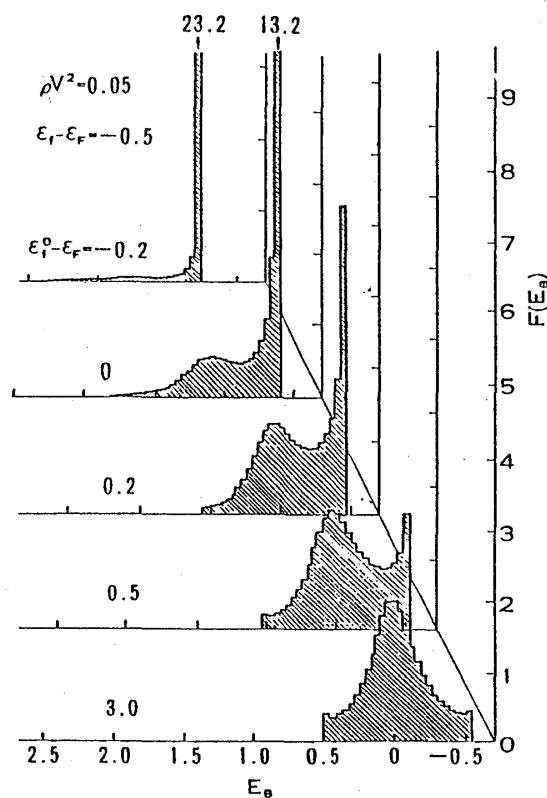


Fig. 12

(ii) Final state of "type (B)"

終状態において  $f$  level に電子が入っていない場合 (type B) について考える。この終状態は  $f$  準位に近いエネルギーをもつ  $S$  電子が  $V$  を通じて  $f$  準位に共鳴的に遷移する過程により有限の寿命をもつ。これは 2-3 節の (iii) で扱った媒質が有限の寿命をもつ場合に相当し、したがって generating function は、

$$g(t) = e^{-i(\Delta_0/\hbar)t} \exp\left[\frac{-\Gamma_0}{\hbar}t\right] \quad (43)$$

と表わされる。ここに

$$\begin{aligned} \Delta_0 - i\Gamma_0 &= \langle 0 | H' \frac{1}{Z - H_{0f}} H' | 0 \rangle \\ &= V^2 \sum_{k < k_F} \frac{1}{Z + \epsilon_k - \epsilon_f - E_0} \end{aligned}$$

ただし

$$H' = V \sum_{\mathbf{k}} (a_{\mathbf{k}}^+ a_f + a_f^+ a_{\mathbf{k}})$$

これより  $\Gamma_0 \sim \pi \rho V^2$  となり、結局 type (B) の終状態は光電子スペクトルにおいて  $E_B \sim \Delta_0$  に Lorentz 型のピーク

$$F(E_B) = \frac{\rho V^2}{(E_B - A_0)^2 + (\pi \rho V)^2} \quad (44)$$

をあたえる (Fig. 11 参照)。

type (A) の final state では電子配列は  $4f^1$  となっている。  $f$ -level は core の位置に局在しているの、その  $f$  電子は内殻正孔をよく screen する (well screened state) 。

一方、type (B) の final state の電子配置は  $4f^0$  であり、poorly screened state と呼ばれる。 Fig. 9 (b) の La の場合は well screened state の強度が非常に小さいが、これは  $F(E_B)$  中の factor  $V^2 / (\epsilon_F - \tilde{\epsilon}_f)^2$  のためである。  $\text{LaPd}_3$  では Pd の  $4d$  バンドの存在のため、この factor はそれほど小さくならない。

さて、La の場合は  $\epsilon_f^0 \gg \epsilon_F$  と仮定したが  $\epsilon_f^0$  が  $\epsilon_F$  に近い場合はどうなるであろうか。  $s$ -band を有限系として近似して数値計算した結果を Fig. 12 に示す。図からわかるように、 $\epsilon_f^0$  が  $\epsilon_F$  に近づくと well screened state ( $4f^1$  peak) の強度が大きくなる。この理由は次のように考えられる。 hybridization  $V$  によって  $f$ -level は幅  $\sim \pi \rho V^2$  をもつ。したがって  $\epsilon_f^0 \sim \epsilon_F$  のときは  $f$ -level は Fermi level の下へも広がっているの、ground state  $|0\rangle$  においても  $f$ -level に電子がはいることになる。すなわち、基底状態に  $|4f^1\rangle$  状態がまじるわけである。これを mixed valence state とよぶ。当然このまじりの度合は  $\epsilon_f^0$  が  $\epsilon_F$  に近いほど大きい。 well screened state は  $|4f^1\rangle$  の final state に対応しているの、始状態との overlap integral  $\langle 4f^1 | 0 \rangle$  が大きいほどサテライトの強度は大きくなっていく。従って  $\epsilon_f^0$  が  $\epsilon_F$  に近づくと well screened state の強度は大きくなる。この mixed valence state は実際に Ce 化合物で実現している。

### (c) 混合原子価 Ce 化合物

La のように ground state が  $4f^0$  の configuration をもつときには、光電子放出の終状態には  $4f^0$  の poorly screened state 及び  $4f^1$  の well screened state の 2 種類があらわれる。同様に 3 価 Ce のように ground state が  $4f^1$  の configuration をもつときには、poorly screened  $4f^1$  state 及び well screened  $4f^2$  state の 2 つの終状態が現われる。

では、ground state が mixed valence state ( $4f^0 + 4f^1$ ) であればどうであろうか。このときには終状態として、 $4f^0$  poorly screened state,  $4f^1$ -state 及び  $4f^2$  well screened state の 3 つが現われるので、photoemission に 3 つの peak が生ずることが期待される。このことは実験的にも確かめられている。  $\text{CePd}_3$  の実験例を Fig. 9 (b) に示す。

混合原子価系の光電子放出に関する理論は Gunnarsson and Schönhammer (1983) によってあたえられた。



軌道縮退及びスピン縮退を考えると、 $4f$ -準位の縮退度  $N_f$  は 14 となるが、この  $N_f$  の値が大きいことを利用して  $1/N_f$  の高次の項を無視する近似をとるのが彼らの方法である。

ハミルトニアンは次のようにおける。

$$\left\{ \begin{array}{l} H_0 = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \epsilon_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}\sigma}^+ a_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\nu} \epsilon_f^0 a_{f\nu}^+ a_{f\nu} \\ \quad + \sum_{\mathbf{k}\nu} (V_{\mathbf{k}m} a_{f\nu}^+ a_{\mathbf{k}\sigma} + \text{h.c.}) + U_{ff} \sum_{\substack{\nu, \nu' \\ (\nu \neq \nu')}} n_{\nu} n_{\nu'} \\ H = H_0 + \sum_{\nu} (\epsilon_f - \epsilon_f^0) a_{f\nu}^+ a_{f\nu} \end{array} \right. \quad (45)$$

ここで  $\sigma$  はスピン量子数、 $\nu = (m, \sigma)$  は  $f$  電子の磁気量子数及びスピンの組、 $U_{ff}$  は  $f$  電子間の Coulomb 相互作用、 $V_{\mathbf{k}m}$  は hybridization の matrix element を表わす。

hybridization  $V_{\mathbf{k}m}$  によって  $f$  電子と couple するのは  $s$  電子のうち  $l=3$  の対称性をもつ部分波に限られる。変換

$$a_{\epsilon\nu}^+ = V^{-1}(\epsilon) \sum_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{k}m}^* \delta(\epsilon - \epsilon_{\mathbf{k}}) a_{\mathbf{k}\nu}^+$$

によって、 $(\mathbf{k}, \sigma)$  から、 $(\epsilon, \nu)$  に基底をとりなおす。ここに  $V(\epsilon)$  は

$$\sum_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{k}m}^* V_{\mathbf{k}m'} \delta(\epsilon - \epsilon_{\mathbf{k}}) = |V(\epsilon)|^2 \delta_{mm'}$$

によって定義される。

さて、 $f$  準位に電子が入っていない状態 ( $4f^0$  状態) を  $|F\rangle$  と書くと、 $H_0$  によってこれと直接 couple する状態は

$$|\epsilon\rangle = \frac{1}{\sqrt{N_f}} \sum_{\nu} a_{\rho\nu}^+ a_{\epsilon\nu} |F\rangle$$

とかけて、matrix element は、

$$\langle \epsilon | H_0 | F \rangle = \sqrt{N_f} V(\epsilon)$$

となる。一方、 $|\epsilon\rangle$  と直接 couple する状態は  $|F\rangle$  の他に、

$$|E, \epsilon\rangle = \frac{1}{\sqrt{N_f}} \sum_{\nu} a_{\epsilon\nu}^+ a_{\epsilon\nu} |F\rangle$$

及び

$$|\epsilon, \epsilon'\rangle = \frac{1}{\sqrt{N_f(N_f-1)}} \sum_{\substack{\nu, \nu' \\ (\nu \neq \nu')}} a_{f\nu}^+ a_{\epsilon\nu} a_{f\nu'}^+ a_{\epsilon'\nu'} |F\rangle$$

小谷章夫

があり, matrix/element はそれぞれ

$$\langle E, \epsilon' | H_0 | \epsilon \rangle = V(\epsilon) \delta(\epsilon - \epsilon')$$

及び

$$\langle \epsilon', \epsilon'' | H_0 | \epsilon \rangle = \sqrt{N_f - 1} [V(\epsilon') \delta(\epsilon - \epsilon'') + V(\epsilon'') \delta(\epsilon - \epsilon')]$$

である。  $N_f \rightarrow \infty, V \rightarrow 0$  ( $N_f V^2$ : finite) の極限では  $\langle E, \epsilon | H_0 | \epsilon \rangle$  は 0 となるので, ground state は  $|F\rangle, |\epsilon\rangle, |\epsilon, \epsilon'\rangle$  の 3 種類の状態の linear combination として表わされる。この係数は変分法により  $\langle 0 | H_0 | 0 \rangle$  を最低にすることによって求まる。終状態についても同様の取扱いができて, これから光電子スペクトルが計算できる。  $\text{CeNi}_2$  についての例を Fig. 13 に示す。図中の点が data point, 実線は上にのべた取扱いによる理論曲線である。(ここでは exchange interaction を考えていないので理論曲線の幅が, 実験 data よりも狭くなっている。) この解析により, ground state における  $f$ -電子の数の平均  $\langle n_f \rangle$  がわかり, この場合  $\langle n_f \rangle = 0.81$  である。

Ce と Ni, Rn, Rh 等の化合物では従来  $\langle n_f \rangle = 0$  と考えられていたが, 実は ground state は mixed valence state になっており,  $\langle n_f \rangle = 0.7 \sim 0.8$  であることが明らかにされた。insulator でも同様の効果が見られる。 Fig. 14 に  $\text{CeO}_2$  の例を示す。 Fig. 14 において, 挿入図が実験 data で下の図は計算結果 (Kotani et al. 1985) である。

$\text{CeO}_2$  はイオン結晶であり,  $\langle n_f \rangle = 0$  と思われていたが, 実際には hybridization  $V$  のために  $f$ -準位と valence band (  $0$  の  $2p$  band ) が covalent bond をつくり,  $\langle n_f \rangle \neq 0$  となっている。

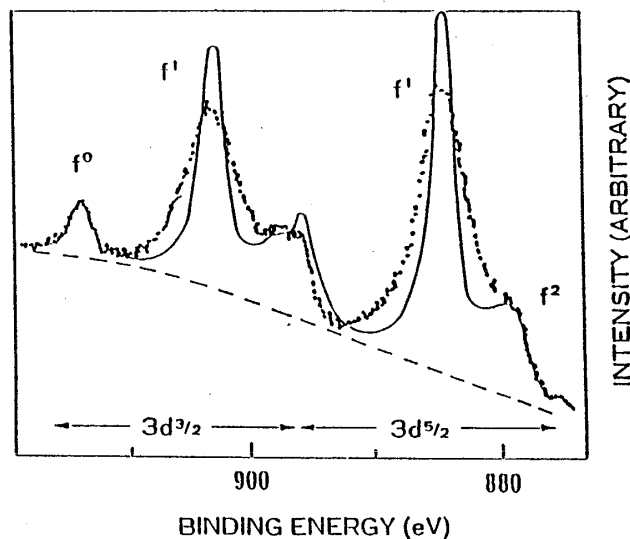


Fig. 13

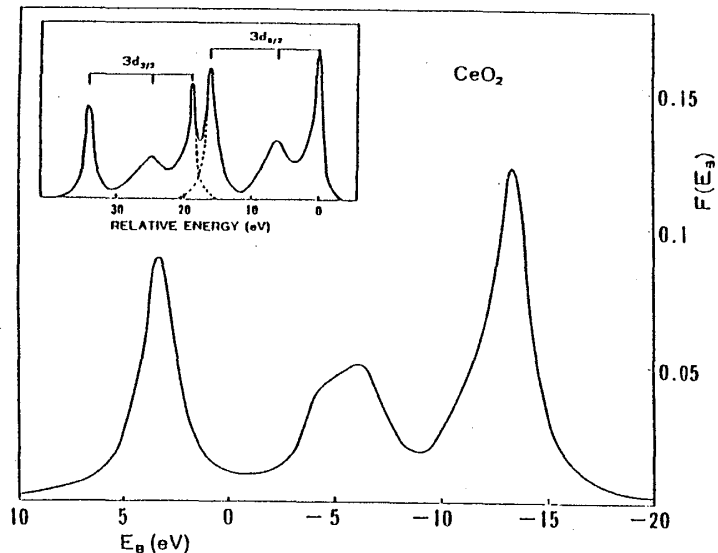


Fig. 14

2-4. 遷移金属とその化合物

(a) 遷移金属化合物

遷移金属化合物の  $2p$  光電子放出スペクトルにはメインピークの高エネルギー側にサテライトが現れる。Rosencwaig らの実験結果 (1971) を Fig. 15 に示す。この図から ( $Mn^{2+}$  から  $Cu^{2+}$  までのように)  $3d$  電子の数が増加するにつれてサテライトの強度が増大するが、 $Zn^{2+}$  ではサテライトは現れないことがわかる。

このサテライトの特徴は  $3d$  と ligand orbital の間の charge transfer によるものとして以下に述べる最も簡単なクラスターモデルで理解できる。以下、簡単のため系はエネルギーがそれぞれ  $\epsilon_l, \epsilon_d^0$  ( $\epsilon_d^0 > \epsilon_l$ ) である2つの電子状態  $|l\rangle, |d\rangle$  から成ると考える。

ここで  $|l\rangle$  は  $3d$  電子が最低状態にあり ligand orbital を電子が占めている状態、 $|d\rangle$  は ligand から  $3d$  に電子が transfer された状態である。

$|l\rangle, |d\rangle$  は hybridization  $V$  により mix すると仮定すると、光電子放出の始状態のハミ

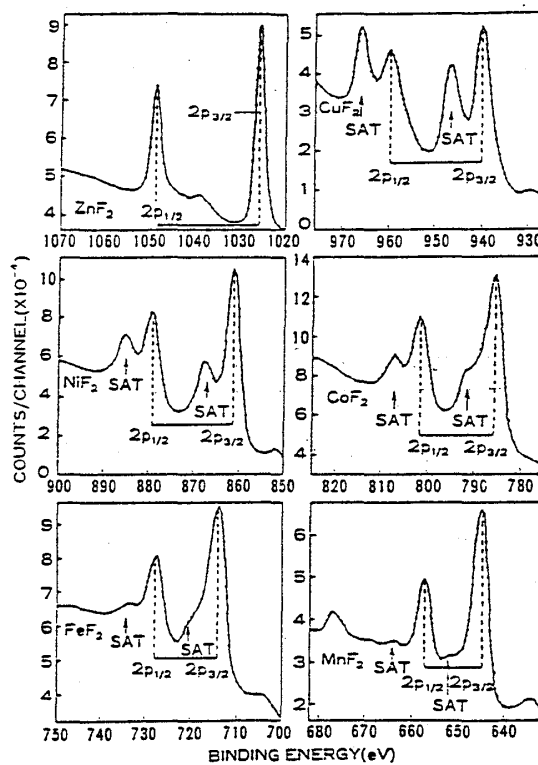


Fig. 15

小谷章夫

ルトニアン  $H_0$  は

$$H_0 = \varepsilon_l |l\rangle\langle l| + \varepsilon_d^0 |d\rangle\langle d| + V(|l\rangle\langle d| + |d\rangle\langle l|). \quad (46)$$

内殻正孔ができたあとの終状態のハミルトニアン  $H$  は,

$$H = H_0 + (\varepsilon_d - \varepsilon_d^0) |d\rangle\langle d|, \quad (47)$$

ここで  $\varepsilon_d < \varepsilon_d^0$  とする。

まず  $H_0$  の固有状態を求める。これは、次の  $|1\rangle$ ,  $|0\rangle$  を考えればよい。

$$\begin{cases} |1\rangle = \cos \theta_0 |d\rangle + \sin \theta_0 |l\rangle \\ |0\rangle = -\sin \theta_0 |d\rangle + \cos \theta_0 |l\rangle \end{cases} \quad (48)$$

ただし

$$\tan \theta_0 = \frac{\varepsilon_l - E_0}{V}$$

したがって、光電子放出の始状態は基底状態  $|0\rangle$  であり、そのエネルギー  $E_0$  は

$$E_0 = \frac{\varepsilon_d^0 + \varepsilon_l}{2} - \sqrt{\left(\frac{\varepsilon_d^0 - \varepsilon_l}{2}\right)^2 + V^2} \quad (49)$$

となる。

ここで  $|l\rangle$ ,  $|d\rangle$  の covalent bond の強さを表わすパラメータとして, covalency parameter  $r_0 = \tan \theta_0$  を導入する。covalency のないとき, すなわち

$$\varepsilon_l - E_0 = 0 \text{ のとき, } r_0 = 0$$

で, covalency が最大るとき, すなわち

$$\varepsilon_l - E_0 = V \text{ のとき, } r_0 = 1$$

となっている。

$\varepsilon_d^0$  を  $\varepsilon_d$  に置きかえれば全く同様にして終状態の固有状態を求めることができ,  $H$  を対角化して,  $H|\pm\rangle = E_{\pm}|\pm\rangle$  とすると,

$$\begin{cases} |+\rangle = \cos \theta |d\rangle + \sin \theta |l\rangle \\ |-\rangle = -\sin \theta |d\rangle + \cos \theta |l\rangle \end{cases} \quad (50)$$

ただし

$$\tan \theta = \frac{\varepsilon_l - E_-}{V}$$

$$E_{\pm} = \frac{\varepsilon_d + \varepsilon_l}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\varepsilon_d - \varepsilon_l}{2}\right)^2 + V^2} \quad (51)$$

以上の計算により、光電子スペクトルは2種類の終状態に対応して、それぞれ  $I_{\pm} = |\langle \pm | 0 \rangle|^2$  の強度をもつ2つのピークに分裂することがわかる。終状態  $|+\rangle$  が高エネルギー側に現れるサテライトを与える。この2つのピークのエネルギー差を  $\Delta E_B$  とすると(51)により

$$\Delta E_B \equiv E_+ - E_- = \sqrt{(\varepsilon_d - \varepsilon_l)^2 + 4V^2}$$

となり、この2つのピークの強度比は(48), (50)より

$$\frac{I_+}{I_-} = \frac{|\langle + | 0 \rangle|^2}{|\langle - | 0 \rangle|^2} = \tan^2(\theta - \theta_0)$$

で表わされる。以上の計算をもとに、終状態において

$$(A) \quad \varepsilon_d > \varepsilon_l,$$

$$(B) \quad \varepsilon_d < \varepsilon_l$$

の2つの場合における光電子スペクトルについて考える。

$$(A) \quad \varepsilon_d > \varepsilon_l \text{ の場合 (Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+} \text{ の場合)}$$

この場合、終状態  $|+\rangle$ ,  $|-\rangle$  はそれぞれ主として  $(3d)^{n+1}$ ,  $(3d)^n$  配置に対応する。

終状態における covalency parameter  $r \equiv \tan \theta$  を考えると2つのピーク強度比は

$$\frac{I_+}{I_-} = \left(\frac{r - r_0}{1 + r r_0}\right)^2$$

と表わせる。 $\varepsilon_d < \varepsilon_d^0$  だから  $r_0 < r$ 。すなわち covalency は終状態の方が強くなり、この効果は photo-induced covalency と呼ばれている (Asada & Sugano, 1976)。この photo-induced covalency により強度  $I_+$  をもった shake up サテライトが現れるのである。Mn の場合は、 $\varepsilon_d^0 - \varepsilon_l$ ,  $\varepsilon_d - \varepsilon_l$  が共に  $V$  よりかなり大きく  $r \ll 1$ ,  $r_0 \ll 1$  であり、サテライトの強度  $I_+$  は小さいが、Fe, Co になると  $\varepsilon_d^0$ ,  $\varepsilon_d$  が  $\varepsilon_l$  に近づき、covalency parameter  $r$  が大きくなるため、サテライトは強くなる。

$$(B) \quad \varepsilon_d < \varepsilon_l \text{ の場合 (Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+} \text{ の場合)}$$

この場合、終状態  $|+\rangle$ ,  $|-\rangle$  はそれぞれ主として  $(3d)^n$ ,  $(3d)^{n+1}$  に対応している。

ここでは、covalency parameter は  $r \equiv \cot \theta$  と定義される。 $\varepsilon_d = \varepsilon_l$  のとき  $r$  は最大値 1 を

小谷章夫

とり、 $\epsilon_l - \epsilon_d$ が増加するにつれ、すなわち covalency が減少するにつれ、 $r$ は減少していく。2つのピークの強度比は

$$\frac{I_+}{I_-} = \left( \frac{1 - r r_0}{r + r_0} \right)^2$$

と書ける。

$r, r_0$ が共に1より十分小さい場合は $I_+ \gg I_-$ となり高エネルギー側のピークの方が強くなる。これはLa化合物(たとえば $\text{LaCl}_3$ 、またLa金属の場合も伝導帯をligand orbitalで置きかえれば本質的には同様)の場合に対応する。一方、 $r, r_0$ が共に1に近い場合は、 $I_+ \ll I_-$ となり、終状態 $|+\rangle$ は強度のサテライトを与える。

$\text{NiF}_2, \text{CuF}_2$ は $\epsilon_d < \epsilon_l$ であり、上に述べた2つの中間的な状況にあると考えられる。実際、 $\text{CuF}_2$ は $\epsilon_d < \epsilon_l$ であることが以下の事実からわかっている。 $\text{CuBr}_2, \text{CuCl}_2, \text{CuF}_2$ において負イオンの電気陰性度が減少するにつれ( $\text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-$ の順)吸収gap  $E_g$ は減少する。 $E_g$ は $|1\rangle, |0\rangle$ のエネルギー差に対応するから、このことは $\epsilon_d^0 - \epsilon_l$ の減少とconsistentである。一方、電気陰性度の減少と共に $\Delta E_B$ は増加するため $\epsilon_d < \epsilon_l$ と考える必要がある。また $\text{CuBr}_2, \text{CuCl}_2$ において $\Delta E_B > E_g$ であることがわかっており、このことも $\epsilon_d < \epsilon_l$ であることを裏付けている。

なお $\text{Zn}^{2+}$ の場合は $3d$ 状態は完全につまっております( $(3d)^0$ )、光電子放出の終状態においてligand stateから $3d$ 状態への電荷移動は起こらない。したがって光電子放出においてサテライトは現れない。

もっと詳細なクラスターモデル計算やバンド効果を考慮した計算も行われているが、本質的な部分は上のモデルで十分表わされている。

[ cf. Asada & Sugano (1976), Van der Laan et al. (1981) Sawatzky (1985) ]

## (b) 遷移金属

遷移金属Niの $2p$ XPSにおいてもFig. 16(a) (Hüfner & Wertheim, 1975)に示すようにサテライトが観測されている。このスペクトルがFig. 15の $\text{NiF}_2$ のスペクトルと類似していることから、サテライトの原因は光電子放出の終状態において $2p$ 正孔が $3d$ 電子に及ぼす引力ポテンシャルによるものと考えられる。しかし、Ni金属の $3d$ 状態は幅の狭いエネルギーバンドを作っており、 $\text{NiF}_2$ に対して用いたモデルをそのままあてはめることはできない。

Niの $3d$ バンドの状態密度はFig. 17に模式的に示されている(詳細なバンド計算の結果はFig. 19を参照)。強磁性状態において、 $3d$ バンドは交換相互作用のため分裂しており(分裂エネルギー $4ex \sim 0.6 \text{ eV}$ )、その結果、 $3d \uparrow$ バンド(majority spin band)は完全に満

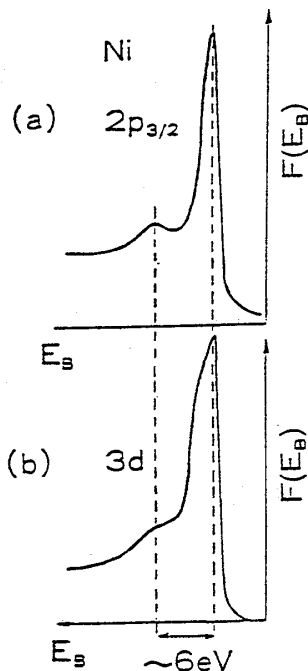


Fig. 16

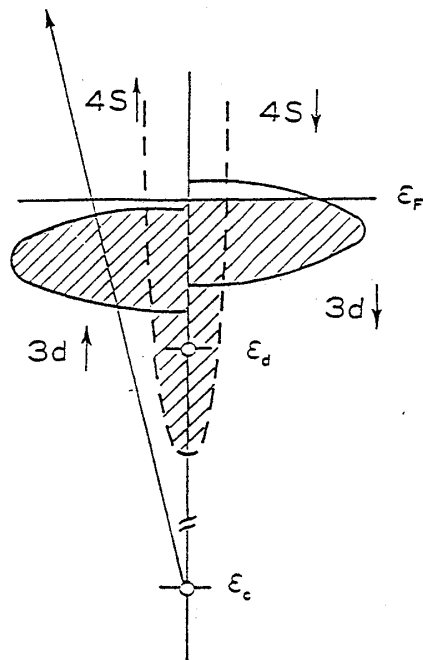


Fig. 17

たされ、 $3d\downarrow$ バンドは1原子当たり0.6個の状態が空になっている。また、 $3d$ バンドに重なって、幅の広い $4s$ バンドが存在する。

光電子放出の終状態では、 $2p$ 正孔の引力ポテンシャルのために、 $3d$ バンドの下に $3d$ 状態からなる束縛状態（これは $4s$ バンドと重なって仮想束縛状態となる）ができる。したがってこの準位 $\epsilon_d$ が占められているか否かによって2種類の終状態ができ、光電子スペクトルの分裂が生じる。 $\epsilon_d$ が占められた状態はメインピークを与え、占められていない状態がサテライトとなる。La金属の場合と比較すれば、前者はwell screened state、後者はpoorly screened stateに対応するが、それらの強度比はLaの場合とは逆である。これは、Niの場合、基底状態において $3d$ 電子状態が既に多数占有されていること、及び $3d$ 電子の遍歴性が大きいことのために $\epsilon_d$ が占有されやすいことによる。

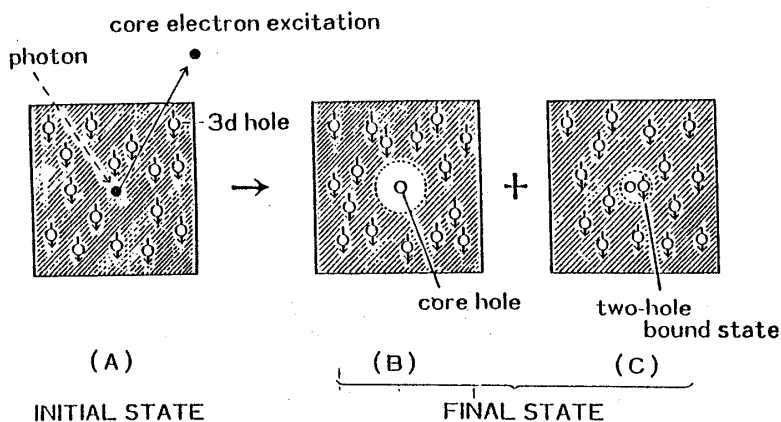


Fig. 18

小谷章夫

以上のように、3d 電子のバンド効果を考慮した光電子スペクトルの計算は、Kotani (1979), Tersoff et al. (1979), Feldkamp & Davis (1980) によって行われているが、詳細は省略する。

最後に、Ni の 2p 光電子放出過程の実空間における描像を Fig. 18 に示す。光電子放出の始状態では、3d ↓ バンドに空の状態があるので正孔描像で考えれば、(A) に示したように、3d ↓ 正孔が存在し、それらは空間的に強い相関をもって運動している。

終状態では、内殻正孔は Coulomb 斥力を通して 3d ↓ 正孔と相互作用し、その結果 (B), (C) の終状態が生じる。(B) では 3d ↓ 正孔は内殻正孔に近づけず Fig. 17 における  $\epsilon_d$  準位を電子が占めている場合に対応する。

一方 (C) は 1 個の 3d ↓ 正孔が内殻正孔のある位置に束縛されており、これは Fig. 17 における  $\epsilon_d$  準位が空である場合に対応する。終状態 (C) は二正孔束縛状態と呼ばれており、3d ↓ 正孔と内殻正孔の Coulomb 斥力分だけ (B) よりエネルギーが高くなっている。(C) がサテライト、(B) がメインピークを与える。

### § 3. 外殻光電子放出

#### 3-1. 一電子効果

光電子流の表式 (1) において、更に電子スピン  $\sigma$  を考慮すれば、

$$I(\epsilon, \sigma; \omega, \eta) \propto \sum_{k, n, n'} |\langle k n \sigma | \mathbf{p} \cdot \boldsymbol{\eta} | k n' \sigma \rangle|^2 \times \delta(\epsilon_{nk\sigma} - \epsilon_{n'k\sigma} - \hbar\omega) \delta(\epsilon - \epsilon_{nk\sigma}). \quad (52)$$

更に角度分解して、運動量  $\mathbf{K} (= \mathbf{K}_\perp + \mathbf{K}_\parallel)$  の光電子を取り出すものとすれば、光電子スペクトルの位置は、

$$\left\{ \begin{array}{l} \hbar\omega = \epsilon_{nk\sigma} - \epsilon_{n'k\sigma} \end{array} \right. \quad (53)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \epsilon = \epsilon_{nk\sigma} \quad \text{or} \quad \frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{K}_\parallel^2 + \mathbf{K}_\perp^2) = \epsilon_{nk\sigma} \end{array} \right. \quad (54)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathbf{K}_\parallel = \mathbf{k}_\parallel \end{array} \right. \quad (55)$$

を満たす。ここで  $\parallel$  は表面に平行な成分、 $\perp$  は表面に垂直な成分を表わす。

#### (a) 角度分解光電子スペクトル

実験では、 $\omega, \epsilon, \mathbf{K}_\parallel = \mathbf{k}_\parallel$  がわかるため  $\mathbf{k}_\perp$  が決まれば (53) (54) より、 $\epsilon_{nk\sigma}, \epsilon_{n'k\sigma}$  が得ら



れ、エネルギーバンドの分散を決めることができる。一般には、 $k_{\perp}$ を一意的に決めることはできないが、次に述べるような特別の場合にはエネルギーバンドの分散を決めることが可能である。

(i) 層状物質

$k_{\perp}$ が層に垂直になるようにすれば、 $\epsilon_{nk\sigma}$ は $k_{\perp}$ によらないから、 $k_{\perp}$ を決める必要がない。

(ii)  $K_{\parallel} = 0$  (normal emission)

垂直方向の光電子流のみを観測する。これによって、Brillouin zoneの $k_{\parallel} = 0$ の軸上の電子だけが光電子となる。もし、この軸上で $\epsilon_{nk_{\perp}\sigma}$ が既知の場合には、 $\epsilon = \epsilon_{nk_{\perp}\sigma}$ により $k_{\perp}$ が決まり、したがって $\epsilon_{nk_{\perp}\sigma}$ が求められる。

(iii) nonnormal CFS ((ii)の一般化)

$k_{\parallel} = \text{const.}$ の光電子を観測する。

(b) スピン解析

強磁性体で $\epsilon_{nk\sigma}$ が交換分裂しているときは、それに対応した光電子もスピン偏極を持ち、磁性体内部のスピン分極についての知見を与える。たとえば、入射光子エネルギー $\hbar\omega$ を、仕事関数 $\phi$ に近くとれば、 $\epsilon_F$ 近傍の電子だけ取り出すことができるので、そのスピンを解析することにより $\epsilon_F$ 近傍の電子のスピン状態を知ることができる。

(c) Niにおける実験結果

ここでは、Niの外殻光電子放出に関してなされた実験を中心に考えていく。まず、バンド理論より求めたNiの状態密度をFig. 19に示す。この図より、 $\uparrow$ バンドと $\downarrow$ バンドの間には約0.6 eVの交換分裂があり、そのために3dバンドの上端にある状態密度の鋭いピーク位置は、 $\uparrow$ バンドでは $\epsilon_F$ より低くなるが、 $\downarrow$ バンドでは $\epsilon_F$ 近くにあることがわかる。したがって $\epsilon_F$ 近傍の電子数は $\downarrow$ スピンの方が $\uparrow$ スピンの比べて圧倒的に多くなるので、 $\epsilon_F$ 近傍の光電子のスピン分極 $P$ は負になるはずである。

( $P$ の符号は通常 $\uparrow$ スピン方向を正にとる。)

ところが、Bänningerらの実験(1970)では、

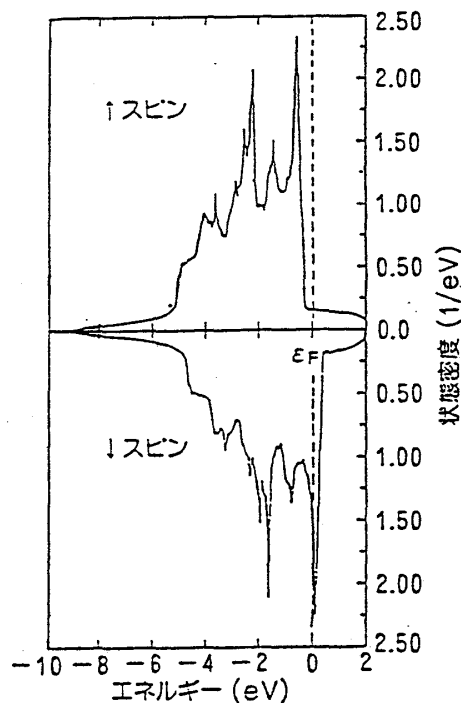


Fig. 19

小谷章夫

$P > 0$  という結果が得られた。その後 Eib & Alvarado (1976) は、 $\hbar\omega - \phi$  の関数として光電子スピンを精密に測定し、 $\hbar\omega$  が  $\phi$  に十分近いところでは確かに  $P < 0$  であるが、わずか 0.1 eV 程度  $\hbar\omega$  が増えると、 $P > 0$  となることを見出した。Fig. 19 の状態密度からわかるように、わずか 0.1 eV 程度の  $\hbar\omega$  の増加により、 $P$  の符号が反転することは、バンド理論にもとづく限り考えられない。

Moore & Pendry (1978) は、交換分裂  $d_{ex}$  をパラメータとして、バンド計算で得られた電子のエネルギー分散を用いて、Eib & Alvarado の実験の説明を試みた。その結果、 $d_{ex}$  は、0.3 eV 程度としなければならないことが明らかになった。

一方、Himpsel (1979) は normal emission による角度分解光電子放出により、Ni の 3  $d$  バンドの分散を実験的に決定し、Moore & Pendry の結果と同じく、 $d_{ex} \sim 0.3$  eV であることを示した。また測定された 3  $d$  バンドの幅  $W$  を求めたところ、バンド計算による理論値の約 70% に  $W$  が減少していることがわかった。

また、Ni の 3  $d$  光電子スペクトルには、Fig. 16 (b) に示すように、2  $p$  内殻光電子スペクトルと同様なサテライトがメインピークの約 6 eV 高エネルギー側に現れる。次に示すようにサテライトの存在、および  $d_{ex}$  と  $W$  の減少は、いずれも 3  $d$  電子の多体効果 (電子相関効果) によるものとして説明できる。

### 3-2. 多体効果の理論

まず、Ni の 3  $d$  光電子スペクトルにおける電子相関効果に対する直観的な解釈について述べる。Fig. 16 (a) と (b) のスペクトルの類似性から、3  $d$  光電子スペクトルのサテライトも 2  $p$  光電子スペクトルの場合と同様な二正孔束縛状態によって生じるものと考えられる。Fig. 18 (A) において内殻電子のかわりに 3  $d$  バンドの  $\uparrow$  スピン電子が励起されたとしよう。Fig. 18 (B), (C) における内殻正孔は 3  $d$  の  $\uparrow$  正孔で置き換えられることになるが、3  $d$  正孔は内殻正孔と違って結晶中を動きまわることができる。しかし、この場合にも 3  $d$  正孔間 Coulomb 相互作用のために (B), (C) に相当した 2 種類の終状態が生じる。(B) の場合、光で作られた  $\uparrow$  バンドの 3  $d$  正孔は動きまわるけれども、その運動は常に  $\downarrow$  バンドの 3  $d$  正孔と接近しないように制約を受けている。一方、(C) では 3  $d$   $\uparrow$  正孔と 3  $d$   $\downarrow$  正孔が二正孔束縛状態を作る。(B) は光電子放出のメインバンドを与え、(C) はサテライトを作る。

二正孔束縛状態の生成過程は、Fig. 20 (a) に示されている。即ち、入射光によってまず 3  $d$  の  $(\mathbf{k}, \uparrow)$  状態に正孔が作られる。この正孔は、あらかじめ存在した 3  $d$   $\downarrow$  正孔と Coulomb 相互作用によって散乱し、別の 3  $d$  正孔対  $(\mathbf{k} + \mathbf{q}, \uparrow)$ ,  $(\mathbf{k}' - \mathbf{q}, \downarrow)$  が作られる。さらに、

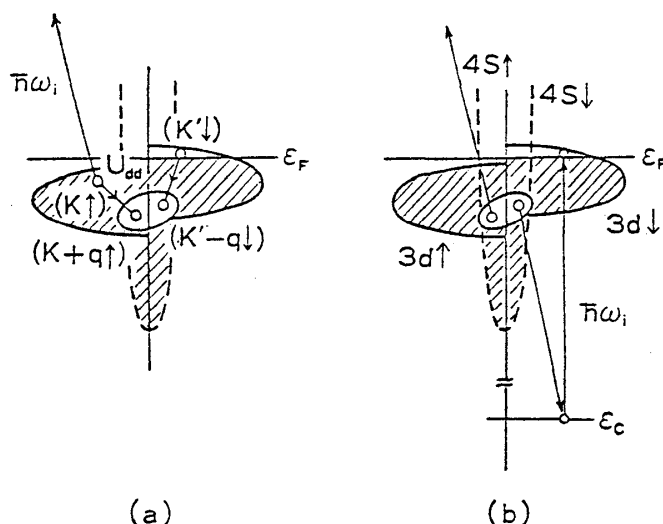


Fig. 20

この正孔対が多重散乱を繰り返す結果として二正孔束縛状態が生まれる。

さて光電子放出のメインバンドは3d正孔がお互いに近づかないように強い相関をもって運動している状態であるから、相関を考慮しない場合に比べて運動の空間が狭められ、したがってそのバンド幅が減少するものと理解される。また3d正孔がお互いに近づかないことのために、 $\uparrow\downarrow$ バンド間の交換分裂を作り出す相互作用も有効的に弱められていると解釈される。

以上のような直観的描像に対して数学的表式を与えるためには、電子間相互作用を含む系のハミルトニアン $H$ の下での外殻光電子スペクトルの計算が必要である。一般に基底状態 $|g\rangle$ から任意の $(\mathbf{k}, \sigma)$ の電子を光励起することによる光電子スペクトルは、

$$\begin{aligned}
 F &= -\frac{1}{\pi} \text{Im} \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \langle g | a_{\mathbf{k}\sigma}^+ \frac{1}{Z - H} a_{\mathbf{k}\sigma} | g \rangle \\
 &= \frac{1}{\pi} \text{Im} \sum_{\mathbf{k}, \sigma} G_{\mathbf{k}\sigma}(\nu)
 \end{aligned} \tag{56}$$

$$Z = E_g + \hbar\omega - \varepsilon + i\eta \quad (\eta \rightarrow +0)$$

で与えられる。ここで $G_{\mathbf{k}\sigma}$ は正孔のGreen関数である。

$$G_{\mathbf{k}\sigma}(\nu) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\nu t/\hbar} (-i) \langle g | T [ a_{\mathbf{k}\sigma}(t) a_{\mathbf{k}\sigma}^+ ] | g \rangle$$

$$a_{\mathbf{k}\sigma}(t) = e^{i(H - \mu N)t/\hbar} a_{\mathbf{k}\sigma} e^{-i(H - \mu N)t/\hbar}$$

ただし、

$$\nu = -(\hbar\omega - \varepsilon + \mu) \equiv -E_B$$

次に具体的に  $G_{k\sigma}(\nu)$  を求めるために、ハミルトニアンとして Hubbard モデルを用いる。

$$H = H_0 + H'$$

ただし

$$H_0 = \sum_{k\sigma} \varepsilon_{k\sigma} a_{k\sigma}^\dagger a_{k\sigma}, \quad H' = U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}. \quad (57)$$

$H'$  を摂動ハミルトニアンとして相互作用表示をとって  $G_{k\sigma}(\nu)$  を Wick の定理を用いて展開する。自己エネルギーを  $\Sigma_{k\sigma}$  とすれば、

$$G_{k\sigma}(\nu) = \frac{f_{k\sigma}}{\nu - (\varepsilon_{k\sigma} - \mu) - \Sigma_{k\sigma}(\nu)} \quad (58)$$

(以下、 $\varepsilon_{k\sigma} - \mu$  を  $\varepsilon_{k\sigma}$  と書くことにする。また  $f_{k\sigma}$  は Fermi 分布関数である。)

$N_i$  では正孔の数が少ないので (Fig. 17 のような状態密度を念頭に置く)、 $t$ -matrix 近似 (Kanamori, 1963) を用いることにすると、自己エネルギーは次のような図形の和に書ける。

$$\begin{aligned} \Sigma_{k\sigma}(\nu) &= \text{Diagram 1} + \text{Diagram 2} + \text{Diagram 3} + \dots \\ &= \text{Diagram 4} \leftarrow t\text{-matrix} \\ \text{Diagram 4} &= \text{Diagram 5} + \text{Diagram 6} \end{aligned}$$

これから

$$\Sigma_{k\sigma}(\nu) = - \sum_{k'} (1 - f_{k'\bar{\sigma}}) \cdot \frac{U}{1 + U g_{k\sigma k'\bar{\sigma}}^0(\nu + \varepsilon_{k'\bar{\sigma}})} \quad (59)$$

$$g_{k\sigma k'\bar{\sigma}}^0(\nu) = \sum_q \frac{f_{k+q\sigma} f_{k'-q\bar{\sigma}}}{\nu - \varepsilon_{k+q\sigma} - \varepsilon_{k'-q\bar{\sigma}} - i\eta} \quad (60)$$

が得られる。

この結果から  $G_{k\sigma}(\nu)$  は 2 つの pole を持つことがわかる。一方は  $\nu = \varepsilon_{k\sigma}$  の近くにあり、正孔状態 ( $k, \sigma$ ) が自己エネルギー  $\Sigma_{k\sigma}$  のためにエネルギーシフトと寿命を持つ準粒子となることを表わし、これは光電子放出のメインバンドに寄与する。また、もう一方は、 $\nu \sim \varepsilon_2 - U n_\uparrow n_\downarrow$  にあり、二正孔束縛状態によるサテライトを表わす (ただし、 $\varepsilon_2$  は 2 個の 3  $d$  正孔

の平均エネルギー,  $n_\sigma$  は  $\sigma$  スピンの平均の占有数)。後者の pole の存在は, 上に求めた  $\Sigma_{k\sigma}$  及び  $g_{k\sigma k'\sigma}^0$  の表式から,  $\nu \ll \epsilon_k$  で,

$$g^0(\nu) \sim \frac{n_\uparrow n_\downarrow}{\nu - \epsilon_2}$$

$$\Sigma_\sigma(\nu) \sim -\frac{(\nu - \epsilon_2)(1 - n_\sigma)U}{\nu - \epsilon_2 + U n_\uparrow n_\downarrow}$$

となり(ただし, 波数依存性を無視した),  $\Sigma_\sigma(\nu)$  が  $\nu = \epsilon_2 - U n_\uparrow n_\downarrow$  で発散することから明らかである。

3d 状態の軌道縮重を考慮した自己エネルギーの計算例を Fig. 21 に示す (Liebsch, 1979)。

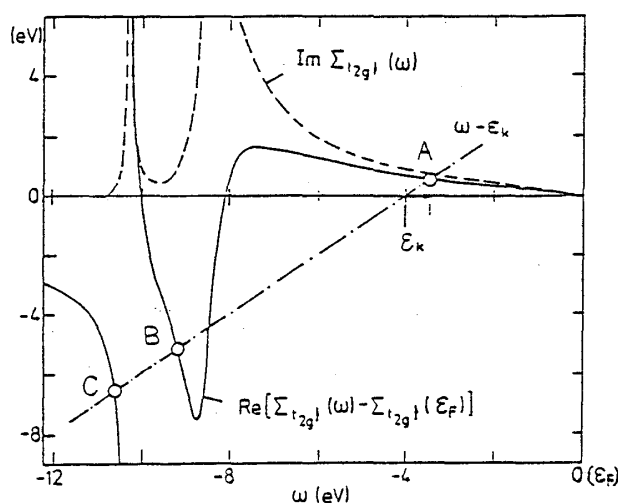


Fig. 21

実線は  $(t_{2g}, \uparrow)$  状態に対する自己エネルギーの実部を表わし, これと一点鎖線  $\omega - \epsilon_k$  (この図では  $\nu$  を  $\omega$  と書いている) の交点が  $G_{k\uparrow}(\nu)$  の pole を与える。交点 A はメインバンドの準粒子に対応するが, この図から自己エネルギーによるシフトの  $\epsilon_k$  依存性がバンドの上端 ( $\epsilon_k \sim 0$ ) から下端 ( $\epsilon_k \sim -3.5$  eV) に近づくほど大きくなり, したがって 3d バンド幅が電子相関効果によって減少することがわかる。交点 B, C は二正孔束縛状態によるサテライトを表わす。二正孔束縛状態のスピン状態は軌道縮重を無視する場合は singlet state のみに限られるが, 軌道縮重を取り入れることにより singlet (交点 C) と triplet (B) に分裂する。なお,  $\downarrow$  状態に対する同様な計算から, 準粒子のエネルギーシフトは  $\uparrow$  状態の方が  $\downarrow$  状態に比べて大きく, したがって交換分裂が電子相関によって減少することも確かめられている。以上に述べたものと類似の計算は Penn (1979), Davis & Feldkamp (1979, 1980) によっても行われている。

ただし, 以上の範囲の理論では  $W$  及び  $\Delta_{ex}$  の減少とサテライトの束縛エネルギー  $\Delta E_B$  を十分定量的に説明することは困難であり, 理論の近似を高めるため, 二正孔一電子の  $t$ -matrix

小谷章夫

(3体相関)を考慮すること(正孔-マグノン相互作用に相当する)等が行われている(Liebsch 1981, Igarashi 1983)。

又, Hubbard モデルでは, 明確に扱われていない  $s$  電子の遮蔽効果を考慮することも必要であると思われる(Kanamori, 1981)。

#### § 4. 共鳴光電子放出

Ni の  $3d$  バンドの光電子放出において入射エネルギー  $\hbar\omega$  を  $3p$  内殻電子の励起しきい値  $\hbar\omega_0$  ( $\sim 67$  eV) に近づけると, Fig. 22 に示すように, サテライトの強度が共鳴的に増大することが発見され (Guillot et al., 1977), 共鳴光電子放出と名づけられた。 $\hbar\omega$  が  $\hbar\omega_0$  をこえると, 通常の Auger 電子放出が起こるが, サテライトの共鳴増大も同時に観測されている。

このような共鳴現象は, 内殻電子励起と外殻電子励起の絡みあった以下のような機構によるものと考えられている。Fig. 20 (b) に示すように, まず  $\hbar\omega$  により  $3p$  内殻電子が  $3d\downarrow$  バンドに励起され, 続いて2つの  $3d$  電子が散乱し, 1つは内殻の  $3p$  準位に遷移し, もう1つは励起されて光電子となる。(これは Auger 遷移の一種で Super Coster-Kronig 遷移と呼ばれている。) したがって, 光電子放出の終状態では  $3d$  バンドに2個の正孔が残されることになり, それらは Coulomb 相互作用による多重散乱の結果, 二正孔束縛状態をつくる。この状態は Fig. 20 (a) に示すサテライトの終状態と同じものであるから,  $\hbar\omega$  が  $\hbar\omega_0$  に近づくと, サテライトの強度が共鳴増大することが理解できる。なお, 内殻電子の光遷移と Super Coster-Kronig 遷移がひとつながりの量子力学過程として生じたものがサテライトに寄与し, それらが独立に生ずる場合には Auger 遷移が起こる。

##### 4-1. 一般論

これまでは, 光遷移により直接外殻電子が光電子として放出される過程を扱ってきたが, 共鳴光電子放出では内殻電子が外殻に励起されたのち, Auger 遷移(Super Coster-Kronig 遷移)により, 光電子が作られるため, 光遷移と Auger 遷移を共に摂動とする新しい定式化が必要である。

また光励起により直接外殻電子が光電子として放出される過程が上記の共鳴過程と干渉する場合が多いので, 外殻の光励起も摂動に含める必要がある。そこで, 物質系を3つの部分系に分けて考えることにし, ハミルトニアン  $H_0$  を次のように与える。

$$H_0 = |g\rangle E_g \langle g| + \sum_{\alpha} |\alpha\rangle E_{\alpha} \langle \alpha| + \sum_{k\beta} |k\beta\rangle E_{k\beta} \langle k\beta| \quad (61)$$

ただし  $|g\rangle$  は基底状態,  $|\alpha\rangle$  は  $|g\rangle$  から内殻光励起で生ずる状態 (光電子のない状態),  $|k\beta\rangle$  は  $|\alpha\rangle$  から Auger 遷移により, 又は,  $|g\rangle$  から外殻光励起により生ずる状態 (波数  $k$  の光電子を含む) を表わす。簡単のため, 光電子は波数  $k$  の自由電子とし,  $|k\rangle$  と  $|\beta\rangle$  の相互作用は無視する。すなわち,

$$|k\beta\rangle = |k\rangle |\beta\rangle, \quad E_{k\beta} = \epsilon_k + E_\beta$$

入射光子と物質系との相互作用は

$$V_R = \sum_{\alpha} |\alpha\rangle \langle \alpha| M |g\rangle \langle g| + \text{h.c.} \\ + \sum_{k\beta} |k\beta\rangle \langle k\beta| M |g\rangle \langle g| + \text{h.c.} \quad (62)$$

により, また Auger 遷移は

$$V_A = \sum_{\alpha\beta k} |k\beta\rangle \langle k\beta| U |\alpha\rangle \langle \alpha| + \text{h.c.} \quad (63)$$

により記述される。

光電子スペクトル  $F(\epsilon, \omega)$  は  $V_R$  と  $V_A$  を摂動とし, 始状態  $|g\rangle$  から終状態  $|k\beta\rangle$  に至るすべての次数の摂動項を取り入れることにより,

$$F(\epsilon, \omega) = \sum_{k\beta} |\langle k\beta| T |g\rangle|^2 \delta(\hbar\omega + E_g - E_{k\beta}) \delta(\epsilon - \epsilon_k) \quad (64)$$

と表わされる。ここで,  $T$  は  $t$ -matrix で

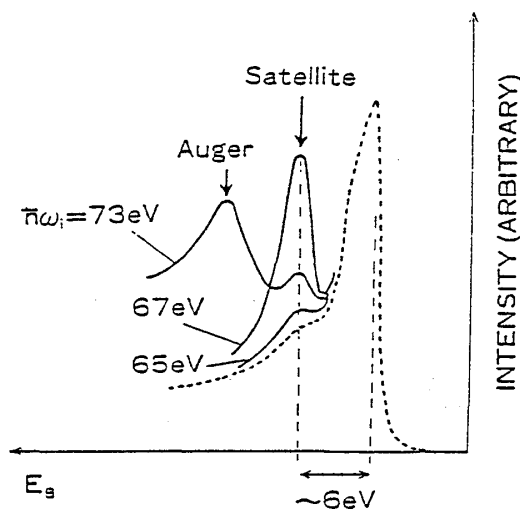


Fig. 22

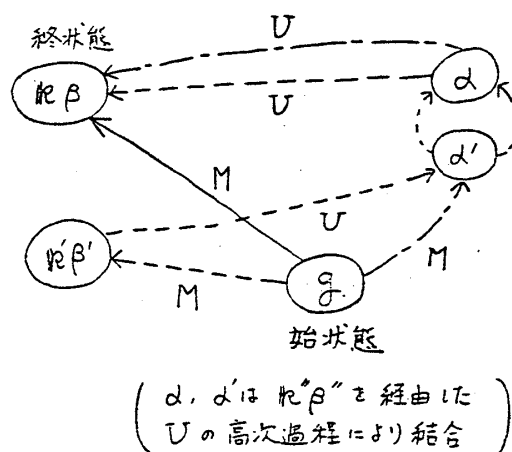


Fig. 23

小谷章夫

$$T = (V_R + V_A) \left( 1 + \frac{1}{Z - H_0} \cdot T \right)$$

ただし

$$Z = \hbar \omega + E_g + i \eta \quad (\eta \rightarrow +0)$$

によって定義されている。

多くの場合、 $V_R \ll V_A$  が成り立つので、 $V_R$  については最低次近似、 $V_A$  については無限次まで考慮すると、

$$T = V_R + V_A \cdot \frac{1}{Z - H} \cdot V_R \quad (65)$$

となる。ただし、

$$H = H_0 + V_A \quad (66)$$

以下、

$$G(Z) = \frac{1}{Z - H}, \quad G_0(Z) = \frac{1}{Z - H_0}$$

と書くことにすると、

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k} \beta | T | g \rangle &= \langle \mathbf{k} \beta | M | g \rangle + \langle \mathbf{k} \beta | V_A G V_R | g \rangle \\ &= \langle \mathbf{k} \beta | M | g \rangle + \sum_{\alpha \alpha'} \langle \mathbf{k} \beta | U | \alpha \rangle \langle \alpha | G | \alpha' \rangle \langle \alpha' | M | g \rangle \\ &\quad + \sum_{\mathbf{k}' \beta' \alpha} \langle \mathbf{k} \beta | U | \alpha \rangle \langle \alpha | G | \mathbf{k}' \beta' \rangle \langle \mathbf{k}' \beta' | M | g \rangle \end{aligned}$$

Dyson の方程式

$$G = G_0 + G V_A G_0$$

を用いて、最終的に次式を得る。

$$\begin{aligned} F(\varepsilon, \omega) &= \sum_{\mathbf{k} \beta} |\langle \mathbf{k} \beta | M | g \rangle + \sum_{\alpha \alpha'} \langle \mathbf{k} \beta | U | \alpha \rangle \langle \alpha | G | \alpha' \rangle \\ &\quad \times \left[ \langle \alpha' | M | g \rangle + \sum_{\mathbf{k}' \beta'} \frac{\langle \alpha' | U | \mathbf{k}' \beta' \rangle \langle \mathbf{k}' \beta' | M | g \rangle}{Z - E_{\mathbf{k}' \beta'}} \right]^2 \\ &\quad \times \delta(\hbar \omega + E_g - E_{\mathbf{k} \beta}) \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}}) \end{aligned} \quad (67)$$



この表式中の  $\langle \alpha | G | \alpha' \rangle$  は方程式

$$G = G_0 + G_0 V_A G_0 + G_0 V_A G_0 V_A G$$

より,

$$\begin{aligned} \langle \alpha | G | \alpha' \rangle &= \frac{\delta_{\alpha\alpha'}}{Z - E_\alpha} + \frac{1}{Z - E_\alpha} \sum_{\mathbf{k}\beta\alpha'} \\ &\times \frac{\langle \alpha | U | \mathbf{k}\beta \rangle \langle \mathbf{k}\beta | U | \alpha' \rangle}{Z - E_{\mathbf{k}\beta}} \langle \alpha'' | G | \alpha' \rangle \end{aligned} \quad (68)$$

の解として求められる。

このような始状態  $|g\rangle$  から終状態  $|\mathbf{k}\beta\rangle$  に至る光電子過程は、互いに干渉する3種類のチャンネルから成り、それらは Fig. 23 に実線、破線、一点鎖線で示されている。以下では簡単のため、中間状態  $|\alpha\rangle$  がただ1つの場合について考える。この場合は (68) より,

$$\begin{aligned} \langle \alpha | G | \alpha \rangle &= \frac{1}{Z - E_\alpha - \sum_{\mathbf{k}\beta} \frac{\langle \alpha | U | \mathbf{k}\beta \rangle \langle \mathbf{k}\beta | U | \alpha \rangle}{Z - E_{\mathbf{k}\beta}}} \\ &= \frac{1}{\Gamma(\varepsilon + i)} \end{aligned}$$

と表わされる。ここで,

$$\left\{ \begin{aligned} \Delta &= P \sum_{\mathbf{k}\beta} \frac{\langle \alpha | U | \mathbf{k}\beta \rangle \langle \mathbf{k}\beta | U | \alpha \rangle}{\hbar\omega + E_g - E_{\mathbf{k}\beta}} \\ \Gamma &= \pi \sum_{\mathbf{k}\beta} |\langle \alpha | U | \mathbf{k}\beta \rangle|^2 \delta(\hbar\omega + E_g - E_{\mathbf{k}\beta}) \\ \varepsilon &= (\hbar\omega + E_g - E_\alpha - \Delta) / \Gamma. \end{aligned} \right.$$

さらに

$$\begin{aligned} A &= \langle \alpha | M | g \rangle + P \sum_{\mathbf{k}\beta} \frac{\langle \alpha | U | \mathbf{k}\beta \rangle \langle \mathbf{k}\beta | M | g \rangle}{\hbar\omega + E_g - E_{\mathbf{k}\beta}}, \\ B &= \pi \sum_{\mathbf{k}\beta} \langle \alpha | U | \mathbf{k}\beta \rangle \langle \mathbf{k}\beta | M | g \rangle \delta(\hbar\omega + E_g - E_{\mathbf{k}\beta}), \\ q &\equiv \frac{A}{B} \end{aligned}$$

と定義すると(簡単のため  $A, B$  は real であるとする), 最終的に

$$F(\epsilon, \omega) = \sum_{\mathbf{k}\beta} |\langle \mathbf{k}\beta | M | g \rangle|^2 \frac{(\epsilon + q)^2}{\epsilon^2 + 1} \times \delta(\hbar\omega + E_g - E_{\mathbf{k}\beta}) \delta(\epsilon - \epsilon_{\mathbf{k}}) \quad (69)$$

が得られる。

したがって入射光子エネルギー  $\hbar\omega$  が内殻電子の励起しきい値  $\epsilon = 0$  に近づくと、光電子スペクトルの強度が、非共鳴の場合の  $(\epsilon + q)^2 / (\epsilon^2 + 1)$  倍になる。enhancement factor  $(\epsilon + q)^2 / (\epsilon^2 + 1)$  の  $\epsilon$  依存性は Fig. 24 に示されているが、この図から光電子スペクトル強度は干渉効果のため、 $\epsilon = 0$  を中心に非対称な共鳴増大を受けることがわかる。このような干渉型の共鳴を Fano 型共鳴と呼ぶ。特別な場合として、 $q \sim 0$  では共鳴によって光電子強度はかえって減少し、これは antiresonance と呼ばれる。

#### 4-2. 具体例

これまでに展開した理論を Ni の共鳴光電子放出にあてはめて考える。この場合、中間状態  $|\alpha\rangle$  は 3p 内殻電子が 3d 又は 4s バンドに光励起された状態（ただし、 $|\alpha\rangle$  は連続スペクトルの状態）に対応し、終状態  $|\beta\rangle$  は 3d バンドに二正孔束縛状態が作られた状態に対応

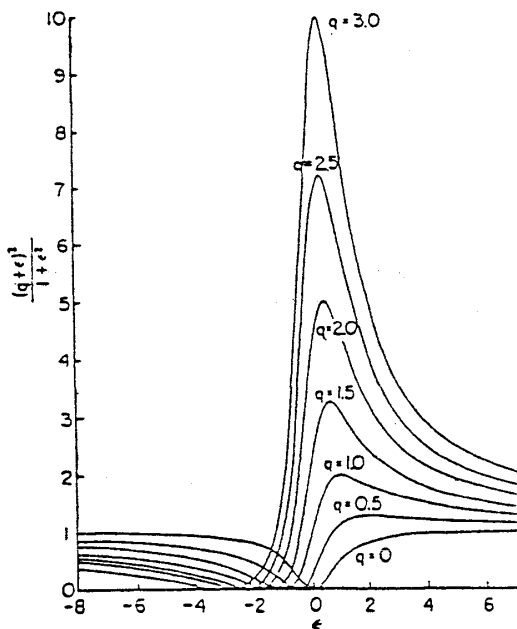


Fig. 24

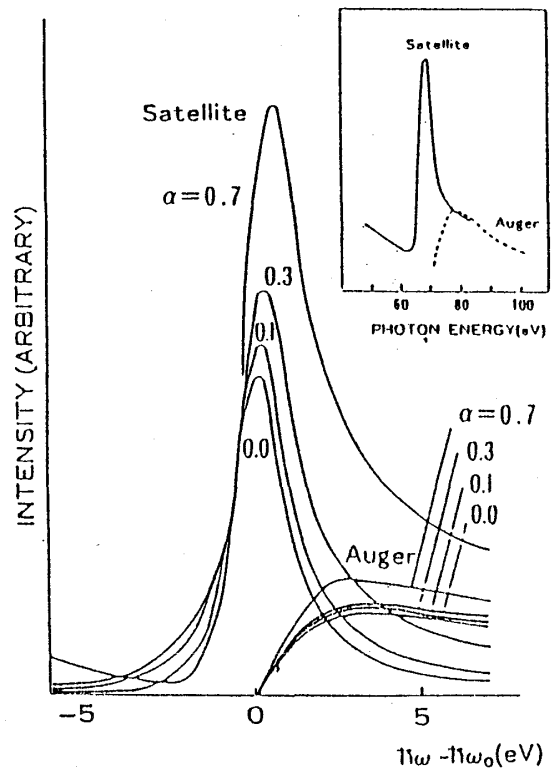


Fig. 25

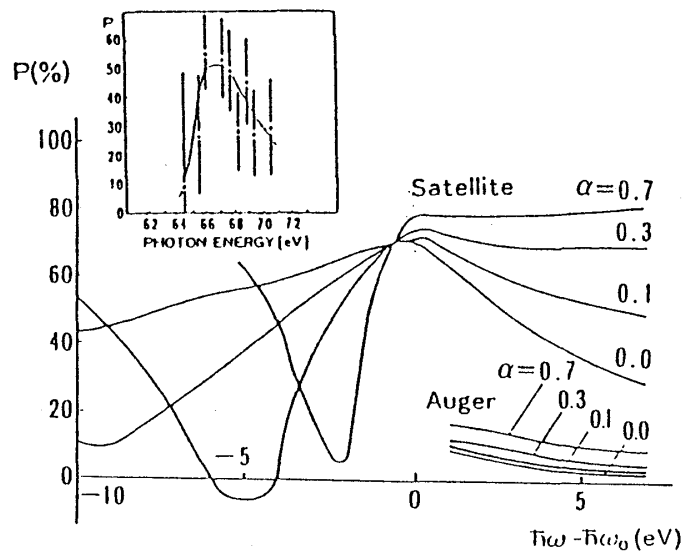


Fig. 26

する。サテライトと Auger ピークの強度の入射光子エネルギー依存性を計算すると Fig. 25 のようになる (Jo et al., 1983)。ここで  $3d$ 、 $4s$  バンドは有限個の離散的な準位で近似し、二正孔束縛状態は1つの原子位置に2つの  $3d$  正孔が充分よく局在した状態であると仮定している。パラメータ  $\alpha$  は直接過程における  $3d$  電子光励起と共鳴過程における内殻電子光励起の遷移行烈要素の比に比例した量である。 $\alpha = 0$  の場合は、共鳴過程のみ存在し、サテライトの強度は  $\hbar\omega_0$  の上下でほとんど対称であるが  $\alpha$  が有限になると干渉効果のためサテライトの強度の  $\hbar\omega$  依存性は  $\hbar\omega_0$  の上下で非対称になる。その振舞は Fig. 25 の挿入図に示した Barth らの実験 (1979) とよく一致している。

以上のように、共鳴光電子放出においてサテライトの強度が増大することから、終状態での  $3d$  電子の相関効果が重要な役割を果たしていることがわかる。

ところが、このような多体効果を考慮せず、単純な一電子描像だけでこれを説明しようとする提案もなされている。Kanski ら (1980) は、光電子放出を単に  $3d$  状態と高いエネルギーの光電子状態の間のバンド間遷移として計算し、結合状態密度のエネルギー依存性からサテライトが生じ、その強度が実験と同様な振舞いをする理論を提出した。どちらの機構がより本質的であるかを実験的に判定する最も有効な方法は、 $3p$  励起しきい値近傍の  $\hbar\omega$  に対してサテライトの光電子のスピンの偏極を測定することである。Fig. 20 (b) の電子相関描像が正しいとすれば、入射光によって励起されるのは  $3p \downarrow$  電子だけなので二正孔束縛状態が singlet ならば、光電子は必然的に  $\uparrow$  方向のスピンの偏極を持つはずである。triplet の二正孔束縛状態が作られ

小谷章夫

る確率は比較的小さいので、結局共鳴光電子放出のサテライトは↑方向の大きなスピン偏極を持つことになる。一方、一電子描像が正しいと仮定すれば、大きなスピン偏極が生じる理由は何もない。

共鳴光電子放出のサテライトのスピン偏極の測定は、Clauberg らによって行なわれ、最大で 50% をこえる大きなスピン偏極が観測され、電子相関効果の重要性が改めて確認されている (Fig. 26 の挿入図)。

またスピン偏極度は  $\hbar\omega$  が  $\hbar\omega_0$  からはずれると減少するが、減少の割合は  $\hbar\omega > \hbar\omega_0$  よりも、 $\hbar\omega < \hbar\omega_0$  の方が大きい。この傾向は Fig. 26 に示された計算結果 (Jo et al., 1983) において適当な大きさの  $\alpha$  を仮定することにより再現することができ、ここでも干渉効果 (有限の  $\alpha$  の効果) が重要な役割を果たしている。なお、実験の論文には、Auger ピークのスピン偏極がサテライトのスピン偏極に比べて十分小さいことが報告されているが、計算結果はこの事実ともよく一致する。

最近、共鳴光電子放出の研究は、種々の遷移金属とその化合物、稀土類金属とその化合物、その他の半導体、絶縁体でも盛んに行われている。

## § 5. 結 び

この講義では、光電子分光による固体のバルク状態における多体効果の研究を中心に、比較的基礎的な事柄に重きを置いて述べたが、もとより重要な事柄を尽くしているとはとうていいえない。また、ここで取り上げた事柄についても説明不十分の箇所が多く詳細は原論文にゆずらざるを得ない。そのための一助として、既刊の成書や総合報告を数篇、最後に文献として記す。それら及びそれらの中の引用文献を参照されたい。

## 文 献

- 1) *Photoemission in Solids I and II, Topics in Applied Physics*, Vols. 26 and 27, ed. L. Ley and M. Cardona (Springer-Verlag, 1978, 1979)
- 2) 相原惇一 他「電子の分光」 共立化学ライブラリー 16, 共立出版 (1978)。
- 3) *Handbook on Synchrotron Radiation*, Vol. 1, ed. E.-E. Koch (North-Holland, 1983) 中の第 8, 9 章。なお、Vol. 2 が近く出版される予定であるが、本講義中の内殻光電子放出に関する部分は、その中の 1 つの章 A. Kotani, "Inner Shell Photoelectron Process in Solids" を基にしている。
- 4) 小谷章雄：日本物理学会誌 38 (1983), 853.

- 5) 藤森 淳：固体物理 18 (1983), 493.
- 6) 小谷章雄：固体物理 20 (1985), 22.