

学位論文

3d遷移金属化合物のK殻励起による
共鳴X線発光スペクトルの理論

平成9年12月博士(理学)申請

東京大学大学院理学系研究

数理学科

山口 誠



①
学位論文

3d遷移金属化合物のK殻励起による
共鳴X線発光スペクトルの理論

平成9年12月博士(理学)申請

東京大学大学院理学系研究

物理学専攻

田口 宗孝

目次

第1章 序章	4
1.1 高エネルギー分光研究の特色とこれまでの発展	4
1.1.1 一次光学過程	4
1.1.2 二次光学過程	6
1.2 共鳴X線発光の励起スペクトル	10
1.2.1 Dy化合物の励起スペクトル	*10
1.2.2 Mn化合物のスピンの依存した励起スペクトル	11
1.3 本研究の目的と構成	13
第2章 模型とハミルトニアン	15
2.1 自由原子のハミルトニアン	15
2.1.1 ハートリー・フォック近似	16
2.1.2 多重項構造	18
2.1.3 固体の効果	20
2.2 スペクトル関数	23
2.2.1 一次光学過程	23
2.2.2 二次光学過程	23
2.2.3 光と電子の相互作用	24
2.2.4 散乱角度依存性	28
第3章 1次の光学過程(XAS,XPS)とK β NXES	33
3.1 序	33
3.1.1 計算方法	33
3.1.2 2p-XPS	35
3.1.3 3p-XPS	37
3.1.4 2p-XAS	40
3.1.5 K β NXES	41

3.1.6 M ₂ O ₃ 化合物系について	43
第4章 MnO,MnF ₂ のK β 、K α 共鳴発光の励起スペクトル	45
4.1 K β 共鳴発光のスピンの依存した励起スペクトル	45
4.1.1 序	45
4.1.2 計算方法	49
4.1.3 計算結果	49
4.1.4 改良点	51
4.1.5 K吸収端ブリエッジ	56
4.2 K α 共鳴発光のスピンの依存した励起スペクトル	57
4.2.1 序	57
4.2.2 計算結果	57
4.2.3 K吸収端ブリエッジ	59
4.3 まとめと考察	59
第5章 MnO,MnF ₂ の共鳴X線発光スペクトル	63
5.1 序	63
5.2 K β ,K α 共鳴X線発光スペクトル	64
5.2.1 K β 共鳴X線発光スペクトル	64
5.2.2 K α 共鳴X線発光スペクトル	67
5.3 MnO,MnF ₂ に対する2p \rightarrow 3d \rightarrow 2p共鳴X線発光スペクトル	69
5.3.1 実験	69
5.3.2 計算結果	71
5.4 1s \rightarrow 3d \rightarrow 1s RXESの計算結果	76
5.5 1s \rightarrow 4p \rightarrow 1s RXESの計算結果	78
5.6 まとめと考察	80
第6章 その他の遷移金属酸化物に対する共鳴X線発光スペクトル	82
6.1 序	82
6.2 2p \rightarrow 3d \rightarrow 2p RXES	82
6.2.1 NiOに対する2p \rightarrow 3d \rightarrow 2p RXES	82
6.2.2 その他の遷移金属酸化物に対する2p \rightarrow 3d \rightarrow 2p RXES	85
6.3 1s \rightarrow 3d \rightarrow 1s RXES	88
6.4 K α RXES	88

6.4.1	Fe ₂ O ₃ に対する K α RXES	88
6.4.2	その他の遷移金属酸化物に対する K α RXES	93
6.5	K β RXES	94
第7章	結論	99

第1章 序章

1.1 高エネルギー分光研究の特色とこれまでの発展

1.1.1 一次光学過程

一般に、高エネルギー分光とは数 eV から数千 eV の真空紫外線から軟 X 線領域の極めて広い波長範囲の入射光あるいは電子線を物質に照射することにより、その物性を調べる研究手段である [1, 2]。つまり放出されてくる電子や光を検出しそこから物質の情報を引き出すのである。高エネルギー分光法に属する実験には、照射するものや検出するものの種類により様々な方法がある。X 線を照射し、吸収強度を測定したり、放出される電子や光を検出する方法は、それぞれ X 線吸収分光 (XAS)、X 線光電子分光 (XPS)、X 線発光分光 (XES) と呼ばれている。

近年、高エネルギー分光の研究は、理論、実験ともに非常に盛んになっている。これは第一に、強力な連続スペクトル光源としてシンクロトロン放射光 (SR) が利用されるようになり、以前では連続スペクトル光源のなかった領域 (真空紫外線や X 線領域) において入射光エネルギーを自由に变化させることが可能になったためである。また、実験技術 (超高真空技術、低温技術、さらに光電子の放出角度やスピン偏極を解析する技術等) が飛躍的に進歩したため、角度分解光電子放出、スピン分解光電子放出、共鳴光電子放出などの新しい分光法が出現したということも理由の一つである [3]。第二に、光電子放出が多体効果の最も優れた研究手段の一つであり固体内の電子多体効果を直接反映することが分かってきたことがあげられる。たとえば内殻励起の光電子スペクトル (XPS) の場合を考えると、その終状態では内殻に正孔が作られる。その際、内殻正孔と外殻電子との相互作用を通じて、外殻電子状態は光電子スペクトルに反映される。これにより外殻電子の情報は、内殻正孔をプローブとして検出されることになる。

高エネルギー分光研究の発展の経過を理論的側面 (特に電子の多体問題としての側面) から眺めると、まずアンダーソンの直交定理の果たした役割があげられる。金属に不純物などがあって局所的なポテンシャルが生じると伝導電子の分布が変わり局所的なポテンシャルのない場合の N 電子系の基底状態と局所的ポテンシャルがある場合の基底状態は

$N \rightarrow \infty$ において直交し、重なり積分が消えてしまう。この事は1967年にアンダーソンにより示された[4]。これを金属内殻電子のXPSに応用すると、入射光によって内殻電子をたたき出すことにより内殻正孔が生じる。これによって周りの電子が内殻正孔を遮蔽するように動く。これは正にアンダーソンの直交定理が適用できる例であり、内殻光電子分光が伝導電子の多体効果を敏感に反映していることを強く印象づけた。また当時、光電子分光における問題の一つとして金属に対するX線吸収、発光の実験においてフェルミ端近傍のスペクトルが奇妙な振る舞いをしていることがあった。この現象に金属特有の重要な問題が潜んでいることがMahan [5]やMizuno-Ishikawa [6]によって明らかにされ、その後NozièresとDominicis [7]によって漸近的に正しい解が求められた。この問題は“金属の特徴であるゼロから連続的に分布する励起エネルギーを持ち、時間や場所に依存する摂動を受けた場合に、この低エネルギー励起の応答が重要である”という点などで近藤効果と物理的背景が似ている[8]。

また不完全殻であるdやf電子による固体特有のスペクトル分裂についてはKotaniとToyozawaによって研究がなされた[9, 10, 11]。彼らはLa金属の内殻XAS, XPSに見られる振る舞いは、内殻正孔ポテンシャルと伝導電子状態・4f状態間の混成によって引き起こされる多体効果によってよく説明できることを示した。

またGunnarssonとSchönhammerは、混合原子価系であるCe化合物に対する理論を1983年に与えた[12]。彼らは、KotaniとToyozawaのLa金属におけるモデルを4f電子間のクーロン相互作用を含むように拡張した。さらに4f状態の縮重度 N_f が大きいことに着目し、光電子スペクトルを $1/N_f$ についての展開形にして計算を行なっている。

またその後の高エネルギー分光研究での重要な発展として述べておかなければならないのは、FujimoriとMinamiの研究[13]とZaanen-Sawatzky-Allenの研究[14]である。まずFujimoriとMinamiはNiOが絶縁体であることを支配しているのはクーロン相互作用 U ではなく非金属元素のp軌道から金属元素のd軌道へ電子を移動するのに必要なエネルギー Δ であることを明らかにした。つまりこの化合物はそれまで信じられていたモット・ハバード型絶縁体ではなく電荷移動型絶縁体であることを示したのである。この後、Zaanen, SawatzkyとAllenはこのFujimori等の研究を一般的にとらえ、Zaanen-Sawatzky-Allenダイアグラムというものを提出し、代表的な遷移金属化合物をモット・ハバード型絶縁体と電荷移動型絶縁体に分類した。このように高エネルギー分光（特に一次光学過程）が物性物理の研究において果たしてきた役割は大変重要なものである。

1.1.2 二次光学過程

ここまで一次光学過程の理論面での発展の歴史をおおざっぱに見てきたが、この節では、二次光学過程の現在までの状況を眺めてみる。可視領域の光学過程の研究の発展が一次過程から二次過程へと移っていったのと同じように、現在我々が行っているX線領域の研究対象も一次の光学過程であるX線吸収分光(XAS)、X線光電子分光(XPS)や逆光電子分光(BIS)の研究から、X線発光分光(XES)へと研究の対象が移りつつある¹。これには、第三世代の放射光の出現が非常に大きく寄与している。それまでの発光の実験では、発光してくる光の強度が弱く実験データとしては貧弱なものが多かった。一方、シンクロトロン放射光源自身の輝度を上げるための技術開発も最近目覚ましい発展を遂げ、挿入型光源と呼ばれる装置により、従来のシンクロトロン放射光よりも桁違いに大きな輝度のX線を得ることが可能となった。この新しい装置による高輝度放射光源は第三世代の放射光と呼ばれている。この第三世代の放射光は非常に輝度が高いため、我々が望んでいたような高分解能の実験データが得られるようになってきている。

さて、以下に本研究の中心テーマとなっている二次光学過程の特徴などを挙げてみる。二次の光学過程であるX線発光スペクトルは、一般に一次の光学過程に比べ非常に多くの情報を含んでいる。というのは、二次の光学過程は一次の光学過程の情報を完全に含んでいるだけでなく、中間状態の情報や発光過程における情報などさらに多くの情報を含んでいるからである。さらに、XESはXPSのように表面に敏感でないためバルクの電子状態を研究するのに適していること、原子サイトに関して選択的な情報を与えることなどから複雑な組成をもつ物質や強相関電子系の研究に威力を発揮することが期待されている。よって、この方面の研究が今後ますます発展することは確実であると考えられる。

X線発光スペクトルは大きく二つに分類される。入射光によって励起された内殻電子が高いエネルギーの連続帯に励起され、その後別の電子が内殻正孔準位へ落ち発光が起こる場合を通常のX線発光スペクトル(NXES)と呼ぶ。また、入射光のエネルギーを吸収端近傍に選択的に合わせ、その時の発光スペクトルを視測するものを共鳴X線発光スペクトル(RXES)と呼んでいる。一般に、NXESでは励起された電子は内殻正孔のできたサイトから別のサイトへ速やかに移り発光過程にはほとんど影響を与えないためスペクトルは入射光のエネルギーに依存しない。一方RXESでは励起された電子がその準位にとどまっている時間が長く、発光が起こるまでそこに存在することができる。よって発光過程に関与し、エネルギー保存則を満たすように入射光エネルギーに依存したスペクトルが得られる。このRXESは、1974年にSparks等[15]がX線の非弾性散乱スペクトルの共鳴的

¹ここでいう二次光学過程は、物質にX線が照射された際に物質からX線が放出される過程をさし、X線発光やX線散乱とは同義語である。

な振る舞いを最初に発見したことに始まる。彼らはこの過程を共鳴ラマン散乱と呼んだ。彼らはX線光源として放射光ではなくCuのK α 硬X線を用いた。これでは入射光のエネルギーが固定されてしまうため、共鳴準位が少しずつ異なる試料をたくさん用意して測定を行なった。この実験によって吸収端近傍に入射光が合うと非弾性散乱ピークが増大することを見出している。その後1976年になり、Eisenberger等[16]はX線光源として放射光を用いる事によってRXESの測定を行なった。この実験では試料を一つに固定し、入射光のエネルギーを様々に変えることにより、RXESを得ることに成功している。これらのバイオニア的な実験の主な特徴は、先にも述べたが吸収端近傍に入射光のエネルギーが合うと、非弾性散乱ピークが共鳴的に増大することであった。その後、様々なRXESの研究が行なわれてきている[17, 18]。

上に述べたように、 Ω を固定しスペクトルを ω の関数として眺めたものを共鳴X線発光スペクトル(RXES)と呼び、 ω を固定しスペクトルを Ω の関数として見たものを励起スペクトルと呼ぶことにする。本節ではRXESについて述べ、次節で励起スペクトルについて述べる。

RXESには、対象とする物質系の性質により様々な特徴を持ったスペクトルが得られる。第一の範疇は、遍歴性の強い系でありここではバンド描像がよく成り立つ。バンド理論は固体中の電子を一電子近似で記述する。つまり固体中の電子はお互いにクーロン反発が働いて避け合いながら運動しているが、それぞれの電子が、他の電子から受けるポテンシャルエネルギーを平均してしまい、その平均場の中を電子が独立に動くというものである。このようなバンド理論が成功している系でのRXESは角運動量についての明確な選択則を持っているため原子に射影した部分状態密度を得ることができる。例えばBNなどの測定ではバンド計算による部分状態密度とよく対応がついている[19]。さらに空間的コヒーレンスを用いたバンドマッピングなどの実験も行われている[20, 21, 22]。

第二の範疇は局在性の強い系で、希土類化合物などがこの領域に入り自由イオンの計算で実験スペクトルを驚くほど正確に再現することができる。希土類元素の中性原子は、4f軌道が不完全殻であるにもかかわらず5s, 5pの内側にあるため局在性を保っている。この例としてはButorin等[23]が行なった、DyF₃の4d \rightarrow 4f吸収領域におけるRXESなどがあげられる。図1.1(a)に彼らによる実験と図1.1(b)には計算結果を示す。計算はDyを三価の自由原子イオンとして扱いFano効果を取り入れて解析を行なっている。4d XASは4d-4f軌道間の交換相互作用が大きいため吸収端より上の"巨大吸収領域"と吸収端より下の"微細構造領域"とに分けられる。巨大吸収領域は強い強度と幅の広い構造を持ち、微細構造領域は幅の狭い弱いピークからなっている。この微細構造は本来極電子禁止遷移であるが、巨大吸収領域の許容遷移状態とスピン軌道相互作用を通じて混ざるため、

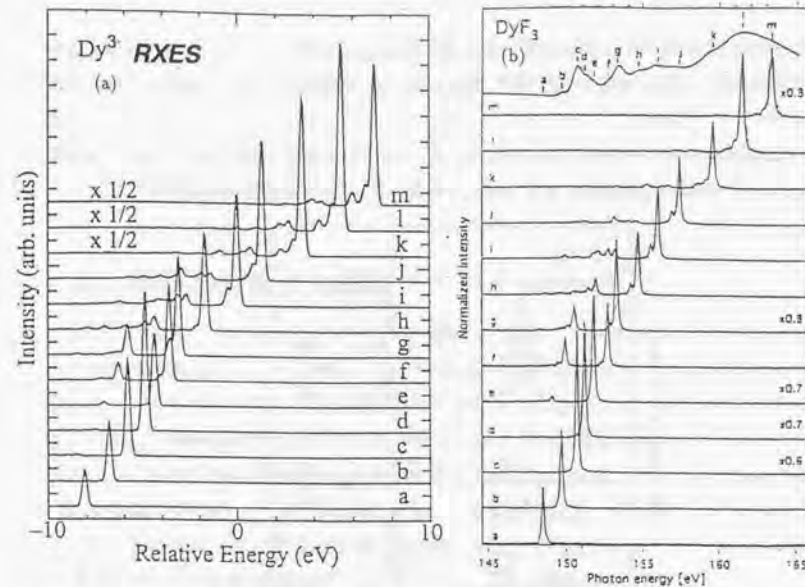


図 1.1: Butorin 等による DyF₃ に対する 4d \rightarrow 4f \rightarrow 4d RXES の実験結果と計算結果。(a) が実験結果であり、(b) は Dy³⁺ に対する計算結果。

小さい強度をもっている。4d-XASの入射光の設定の位置がb,c,dの辺りは基底状態と同じ高スピン状態の6重項が主な成分であり、特に全角運動量 $J = 17/2$ への遷移が強い。またeからjの辺りでは低スピン状態の割合が大きい。そして巨大吸収領域k,l,mは双極子許容遷移であるため基底状態と同じ高スピンの6重項が主な成分である。RXESのaからmのスペクトルは、入射光のエネルギーをXASのaからmの位置に固定した場合に得られる発光スペクトルである。RXESのfからmで見られる弾性散乱ピークから1 eV以内の低エネルギー側の構造は、6重項状態への遷移であり、同じく弾性散乱ピークから3~7 eV程度離れた位置での構造は主に4重項状態への遷移である。RXESのaからeでは基底状態 $J = 17/2$ の6重項状態への遷移はほとんど見られず $J = 15/2$ の6重項状態への遷移が支配的となっている。このように実験と計算を比較すると自由イオンの計算で驚くほどよく実験と一致していることが見て取れる。

第三の範疇は、第一の範疇と第二の範疇のちょうど中間のものであり、局在性と遍歴性の両方が混在する。この範疇では局在性と遍歴性の両方を持ち合わせたモデルでなければならぬ。現在高エネルギー分光において一般的によく用いられているモデルは不純物ア

ンダーソンモデルとクラスターモデルである。これらのモデルは局在したd電子やf電子を考慮した上で、周りの配位子との間の電荷移動という概念をもちいて混成を取り入れている。

この電荷移動が非常に重要である例として、CeO₂のRXESなどがあげられる。図1.2にButorin等[24]による実験結果とNakazawa等[25]による計算結果を示す。

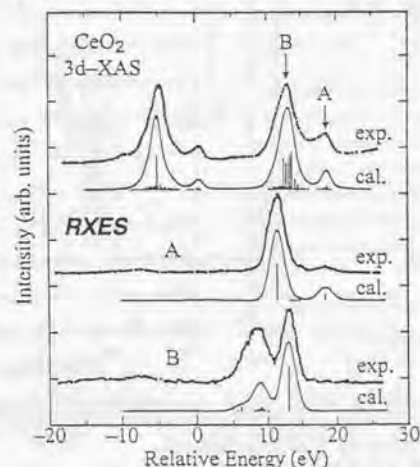


図1.2: Butorin等によるCeO₂に対する3d→4f→3d RXESの実験結果とNakazawa等の計算結果。点線が実験結果であり、実線が計算結果。一番上が吸収スペクトルである。吸収のA,Bに入射光を固定した時の発光スペクトルがその下に示してある。

この実験ではCe3d電子が4f状態へ励起され4f電子が3d状態へ光を放出しながら崩壊する。図1.2には3dから4fへのXASも示されている。XASはスピン軌道分裂した3d_{3/2}, 3d_{5/2}内殻準位に対し、各々メインピークとサテライトを持っている。入射光がサテライトの位置Aに固定される時のRXESがAのスペクトルで、メインピークBに入射光を合わせたときがBのスペクトルである。RXESのAとBは2ピーク構造をとっていてその2ピークの強度比はスペクトルAとスペクトルBで異なっている。彼らのRXESの計算は不純物アンダーソン模型で行なっている。基底状態ではCeイオンの形式価数は4価であるが、CeO₂は価数揺動効果をもっているため4f⁰配置と4f¹L配置が強く混成している[26]。基底状態は4f⁰と4f¹Lの結合状態であり、3d-XASでは3d4f¹配置が3d4f²L配置と強く混成している。そのためXASのBは結合状態、Aは反結合状態に対応する。入射光がCeO₂の3d-XASのメインピークに合わせられると3d4f¹と3d4f²Lの結合状態

がRXESの中間状態として選択的に励起されこの中間状態が基底状態(3d4f⁰3d4f¹Lの結合状態)へ崩壊し弾性散乱ピークが得られる。もし励起状態(4f⁰と4f¹Lの反結合状態)へ崩壊するならば非弾性散乱ピークを得る。これらのRXESの実験データから基底状態におけるCeO₂の混成に対する重要な情報を得ることができる。このようにCeO₂では混成の効果が非常に重要であり、特にこの種のRXESは混成に敏感であることがわかる。

1.2 共鳴X線発光の励起スペクトル

前節ではRXESを発光のエネルギーの関数としてみたスペクトルについて述べてきたが、本節では最近Hämäläinen等によって行われた励起スペクトル(発光のエネルギーを固定して、入射光エネルギーの関数としてみる)について述べる。この実験は二次光学過程ならではの特徴を生かしたものであり注目を集めている。この励起スペクトルは吸収スペクトル(RXESでの中間状態)の構造を強く反映しているが、スペクトル幅が中間状態と終状態の寿命幅の小さいほうに依存する。一般に、終状態の寿命幅は中間状態の寿命幅よりも小さいため、終状態の寿命幅に強く依存する。このため吸収スペクトルでは見ることのできなかった微細構造を見ることができるという特徴がある。

1.2.1 Dy化合物の励起スペクトル

この種の実験で最初に行なわれたものはDy(NO₃)₃やDy₂O₃に対してである。図1.3にHämäläinen等によるDy(NO₃)₃の場合の実験結果[27]とTanaka等[28]による計算結果を示した。実験は挿入図に示してある。

彼らは、まずDy 3d_{5/2}→2p_{3/2} NXESを測定しそのメインピーク位置に非常に高い分解能で発光エネルギーを固定した上で、入射光のエネルギーを変化させた時の発光の強度変化の測定を行なっている。点線は通常のXASであり実線が励起スペクトルである。通常希土類の2p内殻正孔の寿命幅はおよそ2~3 eVあり励起スペクトルに見られているような微細構造は直接観測できない。7800 eV付近の強い吸収はDy 2p→5d双極子遷移による伝導帯への吸収であり、その吸収端より低エネルギー側に見えるブリエッジ構造は2p→4fの四重極遷移によるものである。4f準位は引力的な2p内殻正孔ポテンシャルによって伝導帯の底より下がり、この2p→4fの四重極遷移がみられるのである。Tanaka等の計算は実験結果をよく再現した。低エネルギー側の微細構造は2p→4f四重極遷移による多重項構造であり、その高エネルギー側に2p→5d双極子遷移が続くことを彼らは示している。励起スペクトルは単に吸収スペクトルの幅を狭くしたものだとして理解しがちである

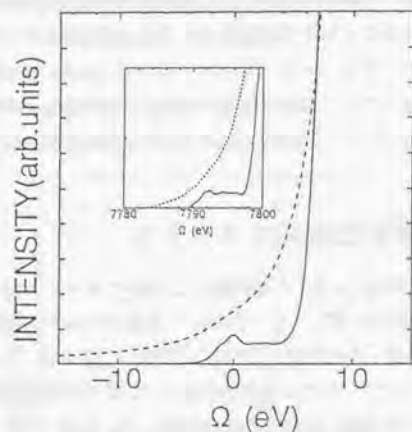


図 1.3: Hämmäläinen 等による $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3$ に対する励起スペクトルの実験結果(挿入図)と Tanaka 等による計算結果。点線が吸収スペクトルで、実線が励起スペクトルである。

が、厳密にはそうになっていない。Tanaka 等は、励起スペクトルを“スペクトル幅の小さな XAS”とみなすためには(1) 発光エネルギーを NXES のピークの位置に設定する、(2) 中間状態の寿命幅に比べて終状態の寿命幅が非常に小さい、(3) 中間状態と終状態での内殻正孔ポテンシャルが大きく変わらない、などの条件が必要であることを示している。

1.2.2 Mn 化合物のスピンに依存した励起スペクトル

さらに Hämmäläinen 等はこの実験を進展させ、入射光によって励起された $1s$ 電子のスピンに依存した励起スペクトルの測定を MnO や MnF_2 に対して行ない、通常の吸収スペクトルをスピン成分ごとに分離することに成功している [29]。彼らは、 $\text{MnK}\beta$ NXES の終状態が励起される $1s$ 電子のスピンに依存することを利用した。 $\text{K}\beta$ NXES ではまず $1s$ 内殻電子が高いエネルギーの連続準位へ励起されその後光を放出して $3p$ 内殻電子が $1s$ 正孔へ落ち込む。 MnO と MnF_2 に対するこれらの発光スペクトルは、メインピークとサテライトからなっている。この分裂は、終状態における $3p$ 正孔と $3d$ 電子との間の交換相互作用によって分裂していることによる。 Mn^{2+} の基底状態は、 $3d^5$ 電子配置のフント則に従う最低エネルギー状態をとり Mn の 5 つの $3d$ 電子はすべて結晶の容易軸の方向を向い

ている。終状態でこの $3d$ 状態と $3p$ 電子との交換相互作用を考えると、 $\text{K}\beta$ NXES でのメインピークは $3p$ と $3d$ 電子のスピンがそろった状態になり、サテライトは $3p$ と $3d$ 電子のスピンが反平行状態になる。彼らはこの機構を上手く利用し、 $1s$ 電子が吸収端の $4p$ バンドに共鳴励起される場合の同様な発光 ($\text{K}\beta$ RXES) において発光エネルギーの固定する位置をメインピークとサテライトにし、入射光のエネルギーを変化させることで、発光の強度変化を測定した。これによって $1s \rightarrow 4p$ 励起における微細構造を見ることができるといだけでなくスピンに関する情報が得られるようになった。要するに、スピンに依存したスペクトルが得られるようになったのである。 MnO に対する実験結果は図 1.4 に示してある。点線は通常の吸収スペクトルで、実線と破線がスピンに依存した励起スペクトルである。

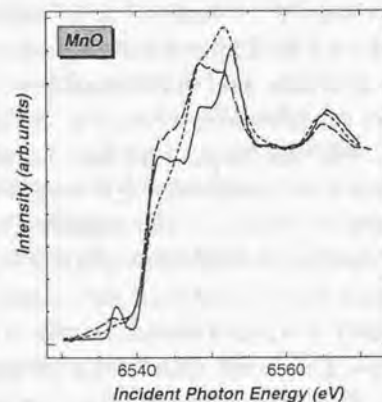


図 1.4: Hämmäläinen 等による MnO に対するスピンに依存した励起スペクトルの実験結果。点線が通常の吸収スペクトル、実線が minority スペクトル、破線が majority スペクトルを示している。

図 1.4 の majority スペクトルと minority スペクトルは、発光スペクトルのサテライトとメインピークに発光のエネルギーを固定した時に得られたものである。このスペクトルから、majority (主に $1s$ のアップスピン電子を励起) と minority (主に $1s$ のダウンスピン電子を励起) とではスペクトル形状が明らかに異なっている事と、 MnO についての通常の吸収スペクトルと励起スペクトルとの比較より Dy の場合と同様に、励起スペクトルには吸収スペクトルでは見えなかった細かい構造がはっきりと見えている事などが分かる。

この実験以来、同じようなスピンの依存した励起スペクトルの実験が Fe 化合物 [30, 31] や Ni 化合物 [32, 33, 34] に対して次々行われている。この実験に対する詳しい説明と解析結果は第 4 章において示す。

この励起スペクトルは、中間状態から終状態への過程でどの準位の電子が $1s$ 準位に落ちてくるかによってスペクトルが異なってくる。そこで本稿では、 $2p$ 電子が $1s$ 準位に落ちる場合を " $K\alpha$ RXES の励起スペクトル" と呼び、 $3p$ 電子が $1s$ 準位に落ちる場合を " $K\beta$ RXES の励起スペクトル" と呼ぶことにする。

1.3 本研究の目的と構成

これまで述べてきたように、第三世代の放射光の出現により高エネルギー分光特に二次光学過程の研究がますます進展することが期待されている。放射光の特徴として光のエネルギーや偏光を自由に選べるため、入射光と散乱光との間の偏光相関をとったり、偏光を利用した磁気円二色性などの実験、さらに RXES や励起スペクトルなど非常にパラエディーにとんだ実験を行なうことが可能となってきた。さらに XPS などの電子を放出する分光法は固体表面に非常に敏感であるが、光を放出する分光法は物質内部のバルクの性質を直接見るができるなどの特徴があることなども前述した通りである。

本研究の目的は、一次過程では得られないような二次過程特有の実験に対する解析を行ない、そこから一次過程では得られない情報を得ることにある。その一つとしては MnO と MnF_2 に対して Hämäläinen 等が行なったスピンの依存した励起スペクトルの解析を行ない、このスペクトルを理解するのに何が重要な効果として働いているのかを明らかにすることである。バンド計算による p 対称性の部分状態密度や多重散乱計算の結果は励起スペクトルの実験結果と一致しないがその理由を解明する。また共鳴発光スペクトルは、励起過程を変えると遷移の選択則の違いによりスペクトル形状が異なる。このことを利用して、色々な励起過程を調べそこから重要な物質に関する情報を得ることが第二の目的である。第三の目的は発光過程の特徴である偏光、角度依存性の解析を行なうことである。

各章の内容は以下の通りである。

第 2 章では、本研究で用いたクラスターモデルについての説明を行ない一次過程 (XPS や XAS) や二次過程である RXES、励起スペクトル、NXES を計算するに当たって必要な表式を示す。

第 3 章では、第 4 章以降で行なう RXES や励起スペクトルの解析に必要なパラメータを得るために XAS や XPS の一次光学過程や二次光学過程の中の NXES の計算を行ないパラメーターフィッティングを行なう。

第 4 章では、MnO と MnF_2 に対して Hämäläinen 等 [29] が行なった $K\beta$ RXES のスピンの依存した励起スペクトルの実験結果を説明する。そしてこの実験に対して多重項を含むクラスターモデルを用いた解析結果を示す。続いて MnO と MnF_2 に対して $K\alpha$ RXES のスピンの依存した励起スペクトルの解析を $K\beta$ RXES の場合と同様の方法を用いた計算結果を示す。この $K\alpha$ RXES については Wang 等が $K\alpha$ RXES においても $K\beta$ RXES ほどではないがスピン偏極が存在することを結晶場を含めた自由原子イオンの多重項計算によって示し、実際に $K\alpha$ RXES によるスピンの依存した励起スペクトルを $(PPh_4)_2[Ni(SePh)_4]$ に対して実験で観測している [34]。

第 5 章では、 MnF_2 , MnO に対する RXES の計算を行なう。 MnF_2 に対して Kao 等は、吸収スペクトルではわずかに見え、励起スペクトルでははっきりとみえる、吸収のブリエッジ領域のピークに入射光を固定した時の $K\beta$ RXES の実験を行なっている。まず、この実験結果について説明を行ない、第 4 章と同様のモデルに散乱角依存性を取り入れた解析結果をしめす。さらに MnO についても同様の解析を行ないその計算結果をしめす。次に Buttrion 等 [23] の行なった MnO に対する $2p \rightarrow 3d \rightarrow 2p$ RXES の実験結果を説明した後、角度依存性を含めたクラスターモデルの解析結果を示す。さらに MnO と MnF_2 に対して $1s \rightarrow 4p \rightarrow 1s$ RXES や $1s \rightarrow 3d \rightarrow 1s$ RXES の計算結果も合わせて示す。

第 6 章では一連の遷移金属化合物に対して $2p \rightarrow 3d \rightarrow 2p$ RXES と $1s \rightarrow 3d \rightarrow 1s$ RXES, $K\beta$, $K\alpha$ RXES の計算結果を示す。

最後に第 7 章では、本研究で得られた結論をまとめ、今後の課題について言及する。

第2章 模型とハミルトニアン

この章では、本研究で用いた多重項を含めたクラスター模型の説明を行なう。第一章でも述べたが、高エネルギー分光で用いているクラスター模型は、局在したd軌道を考え、そのd軌道と周りの配位子のp軌道との混成を考えることによって電子系の局在性と遍歴性の両方を上手く取り込んでいる。局在した不完全殻であるd軌道については、二体のクーロン相互作用によって生じる多重項分裂を含めている。

まず、局在したd軌道の記述の仕方つまりハートリー・フォック法にもとづく多重項の記述方法について考察し、最後に高エネルギー分光研究での観測量であるXPS, XAS, XESなどのスペクトル関数の定式化を行なう。

2.1 自由原子のハミルトニアン

外場のない N 個の電子を持つ原子に対するハミルトニアンのうちで最も重要な項は

$$H_{atom} = H_0 + H_1 + H_2. \quad (2.1)$$

ここで

$$H_0 = \sum_{i=1}^N [(p_i^2/2m) - (Ze^2/r_i)], \quad (2.2)$$

$$H_1 = \sum_{pairs} e^2/r_{ij} = \sum_{i<j} e^2/r_{ij}, \quad (2.3)$$

$$H_2 = \sum_{i=1}^N \xi(r_i) l_i \cdot s_i. \quad (2.4)$$

ここで r_i は電荷 Ze の核から、運動量 p_i 、電荷 e 、質量 m を持った i 番目の電子までの距離であり、 r_{ij} は i 番目と j 番目の電子との間の距離である。 H_0 項は運動エネルギーと核による場の中での電子のポテンシャルエネルギーで、 H_1 項は電子間のクーロン反発を表し、 H_2 はスピン軌道相互作用である。 H_1 と H_2 の相対的な強さは、考えている物質や状態に

依存する。それゆえ以下のような二つの極限でのハミルトニアンを考えるとよい。つまり、スピン軌道相互作用が小さい場合でのハミルトニアンは

$$H_I = H_0 + H_1, \quad (2.5)$$

そして大きなスピン軌道相互作用をもつ系に対するハミルトニアンは

$$H_{II} = H_0 + H_2 \quad (2.6)$$

である。特に H_I は、原子物理において基本的なハミルトニアンとして扱われている。本研究においてもこのハミルトニアンを基礎にしている。このため、スピン軌道相互作用を摂動として扱う。 H_I の対称性について調べてみよう。まずはじめに、粒子を区別できない事による対称性がある。これによってハミルトニアンは任意の二個の電子の座標(空間とスピンの)の入れ替えに対して不変となる。フェルミ粒子系では、これは全体の N 粒子波動関数が二つの粒子の入れ替えに対して反対称でなければならないことを意味する。

H_I は、 i 番目の電子に対する軌道角運動量演算子 l_i とは交換しないが、 L とは交換する。ここで

$$L = \sum_i l_i, \quad (2.7)$$

また H_I はスピン演算子を持たないことから S とも交換する。ここで

$$S = \sum_i s_i \quad (2.8)$$

であり s_i は i 番目の電子のスピン演算子である。 H_I が L 及び S と交換するため、 $J = L + S$ とも交換しなければならない。これは LS 結合またはRussell-Saunders結合として知られている。この記述方法は、 H_I が系を記述するのに適当なハミルトニアンである場合、つまり電子間相互作用がスピン軌道相互作用よりもずっと大きく、スピンと軌道角運動量がそれぞれ独立に保存する場合に、威力を発揮する。 H_I が L, S, J と交換するという事は、空間座標とスピン座標の回転に対し不変であることを意味し、この結果として H_I の固有関数は L^2, L_z や S^2 の固有関数にもなっている。

2.1.1 ハートリー・フォック近似

次に、ハミルトニアン

$$H_I = \sum_i^N H_0(i) + \sum_{i < j}^N e^2/r_{ij} \quad (2.9)$$

$$H_0(i) = (p_i^2/2m) - (Ze^2/r_i) \quad (2.10)$$

をもつシュレディンガー方程式を解くことを考える。ここでまず、独立電子近似を行なう。実際の固体中の電子は、お互いにクーロン反発が働いて避け合いながら運動している。この近似は、それぞれの電子が、他の電子から受けるポテンシャルエネルギーを平均し、その平均場の中を電子が独立に動くとするのである。これによって、系全体の波動関数は一電子波動関数の積の形で書くことができる。しかしこのままでは、この系全体の波動関数が、電子の入れ替えに対し反対称になっていない。そこで電子の交換に対して反対称になるように系全体の波動関数をスレーター行列式によって表すことにする。

$$\Phi(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\lambda_1) & \psi_2(\lambda_1) & \dots & \psi_N(\lambda_1) \\ \psi_1(\lambda_2) & \psi_2(\lambda_2) & \dots & \psi_N(\lambda_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\lambda_N) & \psi_2(\lambda_N) & \dots & \psi_N(\lambda_N) \end{vmatrix} \quad (2.11)$$

ここで $\psi_i(\lambda_j)$ は一電子波動関数であり、直交条件

$$\langle \psi_i(\lambda_j) | \psi_k(\lambda_j) \rangle = \delta_{ik} \quad (2.12)$$

を満たし、変分原理

$$\delta \langle \Psi | H_I | \Psi \rangle = 0 \quad (2.13)$$

を満たすように取られる。これがハートリー・フック近似である。Ψを一つのスレーター行列式とすることによって、パウリの排他原理は自動的に満たされる。しかしながらΨをたった一つのスレーター行列式で表すことは、あくまでも近似でしかない。なぜなら、任意の反対称なN電子波動関数は一電子関数の完全系から作られるスレーター行列式の無限次の線形結合で書かれるものであるからである。よってハートリー・フック近似は最初の第一ステップと考えるべきである。一つのスピン軌道に対する方程式は次のような形をしている。

$$H_0(1)\psi_i(1) + \left[\sum_{j \neq i} \int \psi_j^*(2) (e^2/r_{12}) \psi_j(2) d\tau_2 \right] \psi_i(1)$$

$$- \sum_{j \neq i} \left[\int \psi_j^*(2) (e^2/r_{12}) \psi_j(2) d\tau_2 \right] \psi_j(1) = \epsilon_i \psi_i(1). \quad (2.14)$$

ここでjに関する和はN個のスピン軌道に対する和である。この方程式を一般的に解くことは、非常に複雑なため困難である。これを解くには色々な近似を使って問題を簡単化しなければならない。その方法として第一に挙げられるのは、逐次近似である。第二は、ポテンシャルを球対称にする。つまり、中心場近似をするということである。この近似の利点は、電子状態の大まかな描像は球対称なポテンシャルによって記述できるという事実にある。球対称でない成分は小さいため摂動として扱うことができる。これらの近似によって波動関数は動径方向の波動関数と角度方向の波動関数に分離することができる。角度方向の波動関数は電子配置が決まってしまうと自動的に決定されるのでハートリー・フック法による自己無撞着な計算は動径方向の波動関数を決定するためだけに用いることになる。

2.1.2 多重項構造

最低次の近似では、原子は一つのスレーター行列式 $(N!)^{-1/2} \det\{\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_N\}$ によって記述され、そこでは中心場スピン軌道は $\psi_{nlm_l m_s}(\mathbf{r}, m_s) = (1/r) P_{nl}(r) Y_{lm_l}(\theta, \varphi) \xi(m_s)$ のタイプの関数である。この近似のもとでは、原子のエネルギーは量子数の組 $nl, n'l', \dots$ や電子数によって決定されている。ここでは、次の高次の近似である電子間反発の非球対称的な部分を取り入れることを考える。それによって、ある与えられた配置においても、様々なエネルギーを持った状態が生じてくる。これを多重項構造と呼ぶ。一般に一つの配置内での多重項のエネルギー差はその配置の全エネルギーに比べて小さいが、それにもかかわらずそれらは分光などの分野では重要である。前に述べたように、多重項は電子間のクーロン反発の非球対称的な成分から生じている。球対称なポテンシャルからのエネルギーへの寄与は電子配置が固定されている限り一定であろう。よって様々な多重項の相対的なエネルギー位置を得るためには、 $H_{Coulomb} = \sum_{i < j} e^2/r_{ij}$ を計算すれば十分である。この部分のハミルトニアンを第二量子化の方法で記述すると

$$\begin{aligned} H_{Coulomb} &= \frac{1}{2} \sum_{\substack{\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3, \gamma_4 \\ \gamma_1 > \gamma_2 \\ \gamma_3 > \gamma_4}} (l_1 \gamma_1 l_2 \gamma_2) \frac{1}{r_{12}} |l_3 \gamma_3 l_4 \gamma_4) a_{l_1}^\dagger(\gamma_1) a_{l_2}^\dagger(\gamma_2) a_{l_3}(\gamma_3) a_{l_4}(\gamma_4) \\ &= \sum_{\substack{\gamma_1 > \gamma_2 \\ \gamma_3 > \gamma_4}} [(l_1 \gamma_1 l_2 \gamma_2) \frac{1}{r_{12}} |l_3 \gamma_3 l_4 \gamma_4) - (l_1 \gamma_1 l_2 \gamma_2) \frac{1}{r_{12}} |l_4 \gamma_4 l_3 \gamma_3)] \\ &\quad \times a_{l_1}^\dagger(\gamma_1) a_{l_2}^\dagger(\gamma_2) a_{l_3}(\gamma_3) a_{l_4}(\gamma_4) \end{aligned} \quad (2.15)$$

と書くことができる。ここで γ_i は、各軌道 ($l_i m_i$) における磁気量子数 (m_i, m_s) の組を表すものとする。

ここで積分 $(l_1 \gamma_1 l_2 \gamma_2 | \frac{1}{r_{12}} | l_3 \gamma_3 l_4 \gamma_4)$ と積分 $(l_1 \gamma_1 l_2 \gamma_2 | \frac{1}{r_{12}} | l_4 \gamma_4 l_3 \gamma_3)$ の部分は、 $\frac{1}{r_{12}}$ をテンソル表示、

$$\frac{1}{r_{12}} = 4\pi \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{2k+1} \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} \mathbf{Y}_1^{(k)} \cdot \mathbf{Y}_2^{(k)} = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{r_{>}^k} \mathbf{C}^k(1) \cdot \mathbf{C}^k(2) \quad (2.16)$$

にして Wigner-Eckart の定理を用いると、3j-symbol などを用いて書き表すことができる。

$$f^k(l_1 \gamma_1 l_2 \gamma_2 l_3 \gamma_3 l_4 \gamma_4) \equiv \delta_{m_1, m_2} \delta_{m_3, m_4} (-1)^{2l_1+2l_2-m_1-m_2} [l_1, l_2, l_3, l_4]^{1/2} \begin{pmatrix} l_1 & k & l_3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_2 & k & l_4 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ \times \begin{pmatrix} l_1 & k & l_3 \\ -m_1 & m_1 - m_3 & m_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_2 & k & l_4 \\ -m_2 & m_2 - m_4 & m_4 \end{pmatrix}, \quad (2.17)$$

但し、

$$[l_1, l_2, \dots] \equiv (2l_1 + 1)(2l_2 + 1) \dots \quad (2.18)$$

を定義しておく。積分は

$$(l_1 \gamma_1 l_2 \gamma_2 | \frac{1}{r_{12}} | l_3 \gamma_3 l_4 \gamma_4) = \sum_{k=0}^{\infty} R_k(l_1 l_2, l_3 l_4) f^k(l_1 \gamma_1 l_2 \gamma_2, l_3 \gamma_3 l_4 \gamma_4), \quad (2.19)$$

$$(l_1 \gamma_1 l_2 \gamma_2 | \frac{1}{r_{12}} | l_4 \gamma_4 l_3 \gamma_3) = \sum_{k=0}^{\infty} R_k(l_1 l_2, l_4 l_3) f^k(l_1 \gamma_1 l_2 \gamma_2, l_4 \gamma_4 l_3 \gamma_3) \quad (2.20)$$

となる。ここで $R^k(l_1 l_2, l_3 l_4)$ は、波動関数の動径方向だけによるスレーター積分と呼ばれる量である。

$$R^k(l_1 l_2, l_3 l_4) = \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} R_1(r_1) R_2(r_2) \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} R_3(r_3) R_4(r_4) r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2. \quad (2.21)$$

スピン軌道相互作用

N 電子系でのスピン軌道相互作用は

$$H_{SO} = \sum_i^N \xi_i(r_i) \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{s}_i \quad (2.22)$$

ここで ξ_i はスピン-軌道結合定数と呼ばれているものであり

$$\xi_i = \frac{1}{2} \alpha^2 \int_0^{\infty} R_i(r)^2 \frac{1}{r} (dV/dr) r^2 dr \quad (2.23)$$

と書け、 α 、 $R_i(r)$ と $V(r)$ はそれぞれ微細構造定数、 l 軌道の動径部分の波動関数とその電子にかかるポテンシャルである。これを第二量子化した表示にし、テンソル演算子などを用いて書き直すと

$$\sum_{l_1 \gamma_1} \xi_i \langle l_1 \gamma_1 | \mathbf{l} \cdot \mathbf{s} | l_2 \gamma_2 \rangle a_i(\gamma_1)^\dagger a_i(\gamma_2), \quad (2.24)$$

但し

$$\langle l_1 \gamma_1 | \mathbf{l} \cdot \mathbf{s} | l_2 \gamma_2 \rangle = (-1)^{l+1/2-m_1-m_2} \sqrt{\frac{3}{2} l(l+1)(2l+1)} \\ \times \begin{pmatrix} l & 1 & l \\ -m_1 & m_1 - m_2 & m_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1/2 & 1 & 1/2 \\ -m_1 & m_1 - m_2 & m_2 \end{pmatrix} \quad (2.25)$$

となり 3j-symbol を用いて書ける。この式を導くのに規約テンソル演算子の内積の定義や Wigner-Eckart の定理、それから角運動量演算子の還元行列要素が

$\langle j \| j \| j' \rangle = \delta_{jj'} \sqrt{j(j+1)(2j+1)}$ であることなどを用いている。既にハートリー・フォック計算により波動関数の動径部分や自己無撞着なポテンシャルは求められているので、スレーター積分やスピン-軌道結合定数の値は簡単に求められる。

2.1.3 固体の効果

いままでは、局在した d 状態を記述する方法として自由原子モデルによる多重項計算について述べてきたが、ここでは固体中の電子状態を記述する一つの方法であるクラスター模型について考える。また本研究では、このクラスター模型を用いて解析を行なっている。

3d 遷移金属の d 軌道はクーロン斥力 U_{dd} が大きいためかなり良く局在していると見ることができる。よって前述した遷移金属の内殻準位や d 軌道は、自由原子モデルで良く記述する事ができるが、3d 軌道は周りの配位子の軌道との混成も大きく、しばしばこの効果も取り入れなければならない。本研究で用いるクラスターは正八面体 MX_6 クラスターであり、正八面体の頂点に各配位子が、中心に金属原子が存在する。中心の金属原子サイトで見たクラスターの対称性は O_h であり、6 個の配位子の p 軌道から d 対称性をもつ分子軌道を考えることができる。これによってこの分子軌道と中心金属原子の 3d 軌道との

混成が生じ、配位子の電子が中心の金属原子へ移動することができるようになる。ハミルトニアンは、

$$\begin{aligned}
 H_{\text{cluster}} = & \sum_{\Gamma, \sigma} \varepsilon_{3d}(\Gamma) d_{\Gamma\sigma}^\dagger d_{\Gamma\sigma} + \sum_{m, \sigma} \varepsilon_P p_{m\sigma}^\dagger p_{m\sigma} \\
 & + \sum_{\Gamma, \sigma} \varepsilon_p(\Gamma) a_{\Gamma\sigma}^\dagger a_{\Gamma\sigma} + \sum_{\Gamma, \sigma} V(\Gamma) (d_{\Gamma\sigma}^\dagger a_{\Gamma\sigma} + a_{\Gamma\sigma}^\dagger d_{\Gamma\sigma}) \\
 & + U_{dd} \sum_{(\Gamma, \sigma) \neq (\Gamma', \sigma')} d_{\Gamma\sigma}^\dagger d_{\Gamma\sigma} d_{\Gamma'\sigma'}^\dagger d_{\Gamma'\sigma'} \\
 & - U_{dc}(P) \sum_{\Gamma, m, \sigma, \sigma'} d_{\Gamma\sigma}^\dagger d_{\Gamma\sigma} (1 - p_{m\sigma'}^\dagger p_{m\sigma'}) \\
 & + H_{\text{multiplet}} + H_{CF}
 \end{aligned} \tag{2.26}$$

ここで $\varepsilon_{3d}(\Gamma)$, ε_P 及び $\varepsilon_p(\Gamma)$ は、遷移金属イオンの内殻 3d, 2p 又は 3p 状態、及び配位子 p 状態のエネルギーをあらわしている。 Γ は、対称性 O_h の規約表現 e_g, t_{2g} を表す。 $d_{\Gamma\sigma}, p_{m\sigma}, a_{\Gamma\sigma}$ は、それぞれ金属原子の 3d 軌道、 np ($n=2,3$) 軌道、配位子の p 軌道の電子に対する消滅演算子である。ハミルトニアンの一項目は、金属原子の 3d 準位と np 内殻準位を表し、二項目の第一項は配位子の分子軌道準位を、第二項はその分子軌道と金属原子 3d 軌道との間の混成を表している。第三項目は、3d 電子間のクーロン相互作用を表し、第四項目は金属原子の 3d 電子と内殻正孔との間のクーロン引力を表す。また、 $H_{\text{multiplet}}$ は前述した多重項相互作用とスピン軌道相互作用を表すハミルトニアンであり、 H_{CF} は結晶場を表すハミルトニアンで後程詳しく述べる。

結晶場

3d 電子の主量子数は $n=3$ 、方位量子数は $l=2$ であり、自由原子や球対称ポテンシャルの中では軌道部分は 5 重に縮退している。しかし固体中では違う。多くの遷移金属化合物では 6 個の配位子イオンが遷移金属イオンを取り囲み、厳密にあるいは近似的に 6 個の配位子イオンが遷移金属イオンから等距離にある場合が多い。この場合、遷移金属イオンは周りから立方対称のポテンシャルを受ける。周りの各イオンの電荷分布が球対称であると仮定し、さらに簡化のために 3d 電子の波動関数と周りのイオンとの重なりを無視する。すると、各イオンは点電荷として取り扱うことができる。そのため、今注目している 3d 電子に働く周りのイオンからのポテンシャルは、

$$V(r_i) = \sum_j \frac{Z_j e^2}{|r_i - R_j|}, \tag{2.27}$$

と表される。ここで r_i は i 番目の 3d 電子の位置ベクトル、 R_j および $Z_j e$ は各イオンの位置ベクトルおよび電荷である。これを球関数で展開すると便利である。

$$\frac{1}{|R_j - r_i|} = \sum_{k, q} \frac{r_i^k}{r_j^{k+1}} C_q^k(\Theta_j, \Phi_j)^* C_q^k(\theta_i, \varphi_i) \tag{2.28}$$

を用いると

$$V_{\text{cry}}(r_i, \theta_i, \phi_i) = \frac{7}{2} B^4(r_i) [C_0^4 + \sqrt{\frac{5}{14}} (C_4^4 + C_{-4}^4)]. \tag{2.29}$$

ここで第二量子化の表示に移ると

$$V_{\text{cry}} = \sum_{\gamma, \gamma'} \langle l\gamma | V_{\text{cry}} | l\gamma' \rangle d(\gamma)^\dagger d(\gamma). \tag{2.30}$$

ここで

$$\langle l\gamma | V_{\text{cry}} | l\gamma' \rangle = \frac{7}{2} \langle B^4(r_i) \rangle \sum_{q=-4,0,4} t_q \langle l\gamma | C_q^4 | l\gamma' \rangle, \tag{2.31}$$

$$t_q = \begin{cases} 1 & q=0 \\ \sqrt{\frac{5}{14}} & q=4, -4. \end{cases} \tag{2.32}$$

ここで $\langle B^4(r_i) \rangle$ は結晶場の有効パラメータとして扱うことになる。一般に、結晶場のパラメータとしてよく使われているものに、いわゆる“結晶場パラメータ Dq ”というものがある。このパラメータと $\langle B^4(r_i) \rangle$ とは

$$\langle B^4(r_i) \rangle = 6Dq \tag{2.33}$$

という関係にある。

混成

混成を表すハミルトニアンは、

$$H_{\text{mix}} = \sum_{\Gamma, \sigma} V(\Gamma) (d_{\Gamma\sigma}^\dagger a_{\Gamma\sigma} + a_{\Gamma\sigma}^\dagger d_{\Gamma\sigma}) \tag{2.34}$$

$$\tag{2.35}$$

と書ける。 Γ, σ は、それぞれ規約表現を表す指標とスピンを表している。 $V(\Gamma)$ と、 p - d 間の電荷移動積分 $p\sigma\sigma, p\sigma\pi$ との関係は

$$\begin{cases} V(e_g) = \sqrt{3}pd\sigma \\ V(t_{2g}) = 2pd\pi \end{cases} \quad (2.36)$$

となっている [35]。通常この $V(\Gamma)$ は、適当なパラメーターとして扱う。ここでは簡単化のため Harrison にしたがって経験的な関係 $V(e_g) = -2V(t_{2g})$ を用いた [36]。

2.2 スペクトル関数

ここでは、まず一次の光学過程である XPS や XAS を計算するための表式を簡単に与え、次に二次の光学過程での NXES、RXES や励起スペクトルを計算するための表式を与える。最後に、二次の光学過程の散乱角依存性と偏光依存性についての表式を与える。

2.2.1 一次光学過程

X 線光電子放出 XPS や X 線光吸収 XAS などのスペクトル関数は一次の光学過程、つまり電子と光の相互作用を一次の摂動として扱うことにより求められる。これはフェルミ黄金律によって与えられ、XPS の表式は

$$F_{XPS}(E_B) = \sum_f |(f|T|g)|^2 \delta(E_B + E_g - E_f) \quad (2.37)$$

で与えられる。ここで $|g\rangle, |f\rangle$ は始状態と終状態の波動関数を表し E_g, E_f がその波動関数に対するエネルギー固有値である。T は始状態から終状態への遷移行列である。E_B は光電子の束縛エネルギーである。

同様に XAS に対する表式は、

$$F_{XAS}(\omega) = \sum_f |(f|T|g)|^2 \delta(\omega + E_g - E_f) \quad (2.38)$$

となり、 ω は入射光のエネルギーである。

2.2.2 二次光学過程

NXES, RXES や励起スペクトルは、XAS や XPS のような一次の光学過程などによって生じた内殻正孔の崩壊過程までをふくめたものである。本研究では、束縛エネルギーが数

百 eV という深い内殻正孔を取り扱い、その寿命は $10^{-16} \sim 10^{-14}$ 秒程度である。この寿命は格子緩和の速さ (約 10^{-13} 秒) に比べてかなり短いので励起過程と崩壊過程をひとつながりのコヒーレントな量子過程として扱う必要がある。そのため、スペクトルの解析を行なう際には励起過程と崩壊過程を同時に取り扱うコヒーレントな二次の摂動によって求めなければならない。このようなコヒーレントな二次の光学過程の表式は次のような Kramars-Heisenberg 表式で与えられる。

$$F(\Omega, \omega) = \sum_f \left| \sum_m \frac{\langle f|T_2|m\rangle \langle m|T_1|g\rangle}{E_g + \Omega - E_m - i\Gamma_m} \right|^2 \delta(E_g + \Omega - E_f - \omega). \quad (2.39)$$

ここで、 Ω は入射光のエネルギーで ω は発光のエネルギーである。 $|g\rangle, |m\rangle, |f\rangle$ はそれぞれ始状態、中間状態、終状態の波動関数であり、 E_g, E_m, E_f はそれぞれの固有エネルギーである。また、 Γ_m は中間状態の寿命幅である。 T_1, T_2 はそれぞれ始状態から中間状態へと、中間状態から終状態への遷移行列である。この式において、入射光エネルギー Ω を固定した場合が RXES であり、発光エネルギー ω を固定した場合が、励起スペクトルである。また、NXES の表式は、

$$S(\omega) = \int d\epsilon \sum_f \left| \sum_m \frac{\langle f|T_2|m\rangle \langle m|T_1|g\rangle}{E_g + \Omega - \epsilon - E_m - i\Gamma_m} \right|^2 \quad (2.40)$$

$$\times \frac{\Gamma_M/\pi}{(E_g + \Omega - \epsilon - E_f - \omega)^2 + \Gamma_M^2} \quad (2.41)$$

である。ここで、励起された電子のエネルギー ϵ に関する積分は高いエネルギーを持つ連続帯にわたって行われる。

2.2.3 光と電子の相互作用

ここでは、スペクトル関数の表式の中に遷移行列 T, T_1, T_2 として現れた電子と光との相互作用について述べる。

電磁場のハミルトニアン

電磁波はベクトルポテンシャル $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ によって記述することができる。ここでベクトルポテンシャル $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ を平面波の重ねあわせとして記述する。

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{k}\lambda} \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}\lambda} \{ A_{\mathbf{k}\lambda} \exp[i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \omega_{\mathbf{k}}t)] + A_{\mathbf{k}\lambda}^* \exp[-i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \omega_{\mathbf{k}}t)] \}. \quad (2.42)$$

ここで $\hat{e}_{k\lambda}$ は直線偏光を表す実数の単位ベクトルである。 $\hat{e}_{k\lambda}$ は光の進行方向 \mathbf{k} に依存し、二つの独立な成分 $\hat{e}_{k1}, \hat{e}_{k2}$ を持つ。これらは

$$\hat{e}_{k\lambda} \cdot \hat{e}_{k\lambda'} = \delta_{\lambda\lambda'} (\lambda, \lambda' = 1, 2) \quad (2.43)$$

を満たしている。ここでクーロンゲージ

$$\nabla \cdot \mathbf{A} = 0 \quad (2.44)$$

をとると

$$\hat{e}_{k\lambda} \cdot \hat{\mathbf{k}} = 0 \quad (2.45)$$

となる。 $\hat{e}_{k1}, \hat{e}_{k2}$ と $\hat{\mathbf{k}}$ は右手系での基底ベクトルである。また、直線偏光ベクトル \hat{e}_{k1} と \hat{e}_{k2} と $\hat{\mathbf{k}}$ を円偏光を記述するような単位ベクトルで表すこともできる。

$$\hat{e}_{k+1} = -\frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{e}_{k1} + i\hat{e}_{k2}), \hat{e}_{k-1} = -\frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{e}_{k1} - i\hat{e}_{k2}), \quad (2.46)$$

このベクトルは次のような関係を満たしている。

$$\hat{e}_{kq} \times \hat{e}_{kq'} = iq\hat{\mathbf{k}}\delta_{qq'} (q, q' = \pm 1) \quad (2.47)$$

\hat{e}_{k+1} と \hat{e}_{k-1} は左円偏光と右円偏光をそれぞれ表している。電磁気学からこの電磁場のエネルギーは

$$\begin{aligned} W &= (1/8\pi) \int_V (\mathbf{E} \cdot \mathbf{E} + \mathbf{B} \cdot \mathbf{B}) dV \\ &= \frac{V}{2\pi c^2} \sum_{k\lambda} \omega_k^2 A_{k\lambda}^* A_{k\lambda} \end{aligned} \quad (2.48)$$

で与えられる。ここで第二量子化、つまり交換関係

$$[a_{k\lambda}, a_{k'\lambda'}^\dagger] = \delta_{kk'} \delta_{\lambda\lambda'}, [a_{k\lambda}, a_{k'\lambda'}] = [a_{k\lambda}^\dagger, a_{k'\lambda'}^\dagger] = 0 \quad (2.49)$$

を課すとハミルトニアンは

$$H_{rad} = \sum_{k\lambda} \hbar\omega_k (N_{k\lambda} + \frac{1}{2}) \quad (2.50)$$

となる。ここで $N_{k\lambda}$ は偏光 λ , モード \mathbf{k} の数演算子であり、

$$N_{k\lambda} = a_{k\lambda}^\dagger a_{k\lambda} \quad (2.51)$$

で与えられる。 $N_{k\lambda}$ の固有値は

$$N_{k\lambda} |n_{k\lambda}\rangle = n_{k\lambda} |n_{k\lambda}\rangle \quad (2.52)$$

である。ここで $|n_{k\lambda}\rangle$ は、偏光 λ , モード \mathbf{k} の光子の波動関数である。よって $a_{k\lambda}$ と $a_{k\lambda}^\dagger$ は伝播ベクトル \mathbf{k} , 偏光ベクトル $\hat{e}_{k\lambda}$, 振動数 ω_k , 運動量 $\hbar\mathbf{k}$, エネルギー $\hbar\omega_k$ を持つ光子に対する消滅演算子、生成演算子である。結果としてシュレディンガー表示でのベクトルポテンシャルは

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \sum_{k\lambda} \sqrt{(2\pi\hbar c^2/V\omega_k)} \hat{e}_{k\lambda} [a_{k\lambda} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} + a_{k\lambda}^\dagger e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}] \quad (2.53)$$

となる。

光と電子との相互作用を表すハミルトニアン

電子と光が相互作用する系に対する全ハミルトニアンは

$$H_{tot} = H_{rad} + H_{cluster} + H_{int}, \quad (2.54)$$

$$H_{rad} = \sum_{k\lambda} \hbar\omega_k (a_{k\lambda}^\dagger a_{k\lambda} + \frac{1}{2}) \quad (2.55)$$

で H_{rad} は自由光子場のハミルトニアンであり、 $H_{cluster}$ は前述したクラスターモデルのハミルトニアンにあたる。 H_{int} の部分は

$$H_{int} = \frac{e}{2mc} \mathbf{p} \cdot \mathbf{A} + \frac{e}{2mc} \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} + \frac{e^2}{2mc^2} A^2 + \frac{e\hbar}{2mc} \boldsymbol{\sigma} \cdot \nabla \times \mathbf{A} \quad (2.56)$$

であるが、クーロンゲージ $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$ によって $\mathbf{p} \cdot \mathbf{A} = \mathbf{A} \cdot \mathbf{p}$ となるため、結局

$$H_{int} = \frac{e}{mc} \mathbf{p} \cdot \mathbf{A} + \frac{e^2}{2mc^2} A^2 + \frac{e\hbar}{2mc} \boldsymbol{\sigma} \cdot \nabla \times \mathbf{A} \quad (2.57)$$

となる。このハミルトニアンの中で X 線発光に最も重要な項である

$$H_1 = \frac{e}{mc} \mathbf{p} \cdot \mathbf{A} \quad (2.58)$$

のみを考えることにする。ここに先ほどのベクトルポテンシャルの式を代入すると

$$H_1 = \sum_{\mathbf{k}\lambda} (e/m) \sqrt{2\pi\hbar/\omega_{\mathbf{k}} V} (\hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}\lambda} \cdot \mathbf{p}) [a_{\mathbf{k}\lambda} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} + a_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}] \quad (2.59)$$

$$= H_1^{(-)} + H_1^{(+)}, \quad (2.60)$$

ここで

$$H_1^{(-)} = \sum_{\mathbf{k}\lambda} (e/m) \sqrt{2\pi\hbar/\omega_{\mathbf{k}} V} (\hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}\lambda} \cdot \mathbf{p}) a_{\mathbf{k}\lambda} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}, \quad (2.61)$$

$$H_1^{(+)} = \sum_{\mathbf{k}\lambda} (e/m) \sqrt{2\pi\hbar/\omega_{\mathbf{k}} V} (\hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}\lambda} \cdot \mathbf{p}) a_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (2.62)$$

となる。もし電子と光が相互作用をしなければ、系全体の波動関数は電子を記述する波動関数と光を記述する波動関数の積としてかける。

$$\psi_a |n_1, n_2, \dots, n_i, \dots\rangle \equiv |\psi_a; n_1, n_2, \dots, n_i, \dots\rangle. \quad (2.63)$$

ここで ψ_a は電子の波動関数であり、 $|n_1, n_2, \dots, n_i, \dots\rangle$ はフォック空間表示での光子の波動関数である。次に行列要素を調べてみる。運動量 $\hbar\mathbf{k}$ 、偏光 λ の一つのモードに対して考えると

$$\langle b; n_{\mathbf{k}\lambda} - 1 | H_1^{(-)} | a; n_{\mathbf{k}\lambda} \rangle = \frac{e}{m} \sqrt{\frac{2\pi\hbar}{\omega_{\mathbf{k}} V}} \langle b; n_{\mathbf{k}\lambda} - 1 | (\hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}\lambda} \cdot \mathbf{p}) a_{\mathbf{k}\lambda} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} | a; n_{\mathbf{k}\lambda} \rangle \quad (2.64)$$

$$= \frac{e}{m} \sqrt{\frac{2\pi\hbar n_{\mathbf{k}\lambda}}{\omega_{\mathbf{k}} V}} \langle b | (\hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}\lambda} \cdot \mathbf{p}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} | a \rangle, \quad (2.65)$$

$$\langle b; n_{\mathbf{k}\lambda} + 1 | H_1^{(+)} | a; n_{\mathbf{k}\lambda} \rangle = \frac{e}{m} \sqrt{\frac{2\pi\hbar(n_{\mathbf{k}\lambda} + 1)}{\omega_{\mathbf{k}} V}} \langle b | (\hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}\lambda} \cdot \mathbf{p}) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} | a \rangle \quad (2.66)$$

となる。ここで双極子近似 $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \approx 1$ と $[\mathbf{r}, H_{atom}] = (i\hbar/m)\mathbf{p}$ を用いると

$$\langle b; n_{\mathbf{k}\lambda} - 1 | H_1^{(-)} | a; n_{\mathbf{k}\lambda} \rangle = ie \sqrt{\frac{2\pi\hbar\omega_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}\lambda}}{V}} \langle b | \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}\lambda} \cdot \mathbf{r} | a \rangle, \quad (2.67)$$

$$\langle b; n_{\mathbf{k}\lambda} + 1 | H_1^{(+)} | a; n_{\mathbf{k}\lambda} \rangle = ie \sqrt{\frac{2\pi\hbar\omega_{\mathbf{k}}(n_{\mathbf{k}\lambda} + 1)}{V}} \langle b | \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}\lambda} \cdot \mathbf{r} | a \rangle. \quad (2.68)$$

ここで

$$\omega_{\mathbf{k}} = E_a - E_b \quad (2.69)$$

であり、 E_a, E_b は固有状態 $|a\rangle, |b\rangle$ の固有値である。これより双極子遷移の遷移行列は

$$T_{fi} \propto \sum_{\mathbf{k}\lambda} \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}\lambda} \cdot \mathbf{r} \quad (2.70)$$

となる。また四重極近似 $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \approx 1 + i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}$ をとると、同様な計算により

$$T_{fi}^{quad} \propto \sum_{\mathbf{k}\lambda} i(\hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}\lambda} \cdot \mathbf{r})(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}) \quad (2.71)$$

である。以下では簡単化のため、(2.68), (2.69) の比例係数を 1 に規格化する。

2.2.4 散乱角度依存性

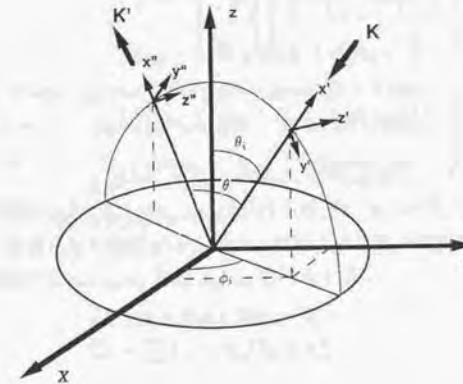


図 2.1: 実験の配置図。xyz 座標系は、物質に固定した座標系で、x'y'z' 座標系、x''y''z'' 座標系はそれぞれ入射光、散乱光に固定した座標系である。

最後に二次の光学過程における偏光、角度依存性についての表式を上げておこう。図 2.1 に示すような実験条件での偏光角度依存性を考えることにする。まず結晶の立方対称軸 (MX₆ クラスタの MX 軸の一つ) が z 軸と一致するように z 軸を設定する。入射光は θ_i, φ_i で入射し散乱角 θ で散乱して出て行く。この時散乱面は z 軸を含むものとする。さらに入射光は直線偏光の光であるとし、その偏光面は散乱面内にあるとする。このような実験配置を仮定するのは、これまで行われてきた RXES はこのような配置で行われていることが多いという理由による。ここで、入射光に固定した座標系 x', y', z' と散乱光に固定した座標系 x'', y'', z'' を考えると便利である。x', y', z' は散乱面内にあり z'' は散乱面に垂直であるとする。このときこれらの座標系と x, y, z 座標系との関係は次のように書き表すことができる。

$$\begin{pmatrix} \hat{x}' \\ \hat{y}' \\ \hat{z}' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sin \theta_i \cos \phi_i & \sin \theta_i \sin \phi_i & \cos \theta_i \\ \cos \theta_i \cos \phi_i & \cos \theta_i \sin \phi_i & -\sin \theta_i \\ -\sin \phi_i & \cos \phi_i & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{x} \\ \hat{y} \\ \hat{z} \end{pmatrix}, \quad (2.72)$$

x'', y'', z'' は x', y', z' を z' を中心として散乱角 θ だけ回転することで得られる。このときこれらの座標系と x, y, z 座標系との関係は次のように書き表すことができる。

$$\begin{pmatrix} \hat{x}'' \\ \hat{y}'' \\ \hat{z}'' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta & 0 \\ \sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{x}' \\ \hat{y}' \\ \hat{z}' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\sin(\theta - \theta_i) \cos \phi_i & -\sin(\theta - \theta_i) \sin \phi_i & \cos(\theta - \theta_i) \\ \cos(\theta - \theta_i) \cos \phi_i & \cos(\theta - \theta_i) \sin \phi_i & -\sin(\theta - \theta_i) \\ -\sin \phi_i & \cos \phi_i & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{x} \\ \hat{y} \\ \hat{z} \end{pmatrix} \quad (2.73)$$

ここで x, y, z, x', y', z', x'', y'', z'' はそれぞれ xyz, x'y'z', x''y''z'' 座標系の基底ベクトルである。今 y' 偏光の光が入射すると仮定しているので偏光ベクトルを

$$\hat{y}' = e_x \hat{x} + e_y \hat{y} + e_z \hat{z} \quad (2.74)$$

とするなら、

$$\begin{cases} e_x = \cos \theta_i \cos \phi_i \\ e_y = \cos \theta_i \sin \phi_i \\ e_z = -\sin \theta_i \end{cases} \quad (2.75)$$

となる。入射光の進行方向は x' 軸方向なので

$$\hat{k} = -k \hat{x}' = k_x \hat{x} + k_y \hat{y} + k_z \hat{z} \quad (2.76)$$

として、

$$\begin{cases} k_x = -k \sin \theta_i \cos \phi_i \\ k_y = -k \sin \theta_i \sin \phi_i \\ k_z = -k \cos \theta_i \end{cases} \quad (2.77)$$

である。いま、始状態から中間状態への遷移行列が双極子遷移であるならテンソル表示を用いて

$$T_{di} = \hat{e}_k \cdot \mathbf{r} = r \left\{ -\frac{1}{\sqrt{2}} (e_x - i e_y) C_1^{(1)} + \frac{1}{\sqrt{2}} (e_x + i e_y) C_1^{(-1)} + e_z C_0^{(1)} \right\} \quad (2.78)$$

であり、四重極遷移であるなら

$$T_{qua} = (\hat{e}_k \cdot \mathbf{r})(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \quad (2.79)$$

$$= r^2 \left\{ \frac{1}{6} (k_x e_x - k_y e_y - i k_z e_y - i k_y e_z) C_2^{(2)} \right. \quad (2.80)$$

$$+ \frac{1}{6} (k_x e_x - k_y e_y + i k_z e_y + i k_y e_z) C_{-2}^{(2)} \quad (2.81)$$

$$+ \frac{1}{6} (-k_x e_x - k_z e_z + i k_y e_x + i k_z e_y) C_1^{(2)} \quad (2.82)$$

$$+ \frac{1}{6} (k_x e_x + k_z e_z + i k_y e_x + i k_z e_y) C_{-1}^{(2)} \quad (2.83)$$

$$+ k_z e_z C_0^{(2)} \left. \right\} \quad (2.84)$$

となる。この中に先ほどの e_x, e_y, e_z と k_x, k_y, k_z を代入すると

$$T_{di} = \sum_q r \times \{ A_{1q}(\theta_i, \phi_i) C_q^{(1)} \}, \quad (2.85)$$

$$T_{qua} = \sum_q \frac{1}{\sqrt{6}} r^2 k \times \{ A_{2q}(\theta_i, \phi_i) C_q^{(2)} \} \quad (2.86)$$

となり、ここで A_{1q}, A_{2q} は

$$A_{1q}(\theta_i, \phi_i) = \begin{cases} -\frac{1}{\sqrt{2}} e^{-i\phi_i} \cos \theta_i & q=1 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} e^{i\phi_i} \cos \theta_i & q=-1 \\ -\sin \theta_i & q=0, \end{cases} \quad (2.87)$$

$$A_{2q}(\theta_i, \phi_i) = \begin{cases} -\sin \theta_i \cos \theta_i \cos 2\phi_i & q=2 \\ -\sin \theta_i \cos \theta_i \cos 2\phi_i & q=-2 \\ e^{-i\phi_i} \cos 2\theta_i & q=1 \\ -e^{i\phi_i} \cos 2\theta_i & q=-1 \\ \sqrt{6} \cos \theta_i \sin \theta_i & q=0 \end{cases} \quad (2.88)$$

で与えられる。

同様に中間状態から終状態への遷移演算子についても考える。この時、発光の偏光成分は

$$\begin{cases} e'_z = \cos(\theta - \theta_i) \cos \phi_i - \sin \phi_i \\ e'_y = \cos(\theta - \theta_i) \sin \phi_i + \cos \phi_i \\ e'_x = \sin(\theta - \theta_i) \end{cases} \quad (2.89)$$

であり、散乱光の進行方向成分は

$$\begin{cases} k'_x = -k \sin(\theta - \theta_i) \cos \phi_i \\ k'_y = -k \sin(\theta - \theta_i) \sin \phi_i \\ k'_z = k \cos(\theta - \theta_i) \end{cases} \quad (2.90)$$

である。これより先ほどの遷移演算子の $e_{\mathbf{k}}$ と \mathbf{k} を $e'_{\mathbf{k}}$ と \mathbf{k}' におきかえて、代入すると、

$$T_{di} = \sum_q r \times \{B_{1q}(\theta_i, \phi_i, \theta) C_q^{(1)}\} \quad (2.91)$$

$$T_{qua} = \sum_q \frac{1}{\sqrt{6}} r^2 k \times \{B_{2q}(\theta_i, \phi_i, \theta) C_q^{(2)}\} \quad (2.92)$$

となり、ここで B_{1q}, B_{2q} は

$$B_{1q}(\theta_i, \phi_i, \theta) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-i\phi_i} \{-\cos(\theta - \theta_i) + i\} & q=1 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} e^{i\phi_i} \{\cos(\theta - \theta_i) + i\} & q=-1 \\ \sin(\theta - \theta_i) & q=0 \end{cases} \quad (2.93)$$

$$B_{2q}(\theta_i, \phi_i, \theta) = \begin{cases} -\sin(\theta - \theta_i) \{\cos(\theta - \theta_i) \cos 2\phi_i - \sin 2\phi_i - i\} & q=2 \\ -\sin(\theta - \theta_i) \{\cos(\theta - \theta_i) \cos 2\phi_i - \sin 2\phi_i + i\} & q=-2 \\ e^{-i\phi_i} \{\cos 2(\theta - \theta_i) - i \cos(\theta - \theta_i)\} & q=1 \\ e^{i\phi_i} \{\cos 2(\theta - \theta_i) + i \cos(\theta - \theta_i)\} & q=-1 \\ \sqrt{6} \cos(\theta - \theta_i) \sin(\theta - \theta_i) & q=0 \end{cases} \quad (2.94)$$

をえる。

よって、最終的なスペクトル関数の表式は次のようにまとめられる。

吸収過程、発光過程ともに双極子遷移の場合、

$$F(\Omega, \omega) = \sum_f \left| \sum_{qq'} \sum_m \frac{\langle f | C_q^1 | m \rangle \langle m | C_{q'}^1 | g \rangle}{E_g - \Omega - E_m - i\Gamma_m} A_{1q'} B_{1q} \right|^2 \delta(E_g + \Omega - E_f - \omega), \quad (2.95)$$

吸収過程、発光過程ともに四重極遷移の場合、

$$F(\Omega, \omega) = \sum_f \left| \sum_{qq'} \sum_m \frac{\langle f | C_q^2 | m \rangle \langle m | C_{q'}^2 | g \rangle}{E_g - \Omega - E_m - i\Gamma_m} A_{2q'} B_{2q} \right|^2 \delta(E_g + \Omega - E_f - \omega), \quad (2.96)$$

吸収過程が四重極遷移で、発光過程が双極子遷移の場合、

$$F(\Omega, \omega) = \sum_f \left| \sum_{qq'} \sum_m \frac{\langle f | C_q^1 | m \rangle \langle m | C_{q'}^2 | g \rangle}{E_g - \Omega - E_m - i\Gamma_m} A_{2q'} B_{1q} \right|^2 \delta(E_g + \Omega - E_f - \omega) \quad (2.97)$$

となる。

本研究では、 $\theta_i = 90^\circ, \phi_i = 0^\circ$ として散乱角 θ の依存性のみを調べることにする。また、すべての偏光方向について平均化されたスペクトルの計算も行なうこともあるが、これを無偏光型のスペクトルと呼び、(2.93)~(2.95)において $A_{1q'} = A_{2q'} = B_{1q} = B_{2q} = 1$ とおいた表式を用いる。

第3章 1次の光学過程 (XAS, XPS) と Kβ NXES

3.1 序

第4章以降の共鳴X線発光スペクトルや励起スペクトルをクラスター計算するにあたって、電荷移動エネルギー Δ 、d-d電子間のクーロンエネルギー U_{dd} 、内殻正孔ポテンシャル U_{dc} 、混成 $V(e_g)$ や結晶場分裂 $10Dq$ などのパラメーターの値が必要になる。そのため、この章では、一次の光学過程2p-XPS, 3p-XPSや2p-XAS、二次の光学過程のKβ NXESなどの解析を行い、そこからパラメーターに関する情報を得ることを目的としている。ここでKβ NXESとは、入射光によって内殻1s電子が高エネルギー連続帯に励起され、その後、3p電子が1s単位に落ち込むことによって生じるNXESを示す。本研究で対象としている物質はMnOとMnF₂を中心とした遷移金属化合物である。特にMnOとMnF₂に焦点を絞り解析を行ない、それ以外のM₂O₃(M=Ti, V, Cr, Mn, Fe)化合物やMO(M=Fe, Co, Ni)遷移金属化合物については第6章で全て取り扱う。

本章では、MnF₂とMnOに対するパラメーターフィッティングを行なう。M₂O₃化合物については、Uozumi等[37]~[39]のパラメーターの10Dqのみを変化させ、2p-XASなどの実験と合うように取り直し、その結果の一部を簡単に示す。

3.1.1 計算方法

MnOはNaCl構造であり、MnF₂はルチル型構造である。どちらの結晶構造においても遷移金属イオンは6個の酸素で囲まれている。よって、遷移金属イオンを中心とした局所的な対称性をMnOの場合は厳密に、MnF₂の場合は近似的にO_hとすることができる。そこで遷移金属イオンの2p, 3p, 3d状態と配位子の2p状態を記述するために、第二章で述べた対称性O_hのクラスターモデルを用いる。ハミルトニアンは第二章での $H_{cluster}$ である。

$$H = \sum_{\Gamma, \sigma} \varepsilon_{3d}(\Gamma) d_{\Gamma\sigma}^\dagger d_{\Gamma\sigma} + \sum_{m, \sigma} \varepsilon_{pp} p_{m\sigma}^\dagger p_{m\sigma} \quad (3.1)$$

$$+ \sum_{\Gamma, \sigma} \varepsilon_p(\Gamma) a_{\Gamma\sigma}^\dagger a_{\Gamma\sigma} + \sum_{\Gamma, \sigma} V(\Gamma) (d_{\Gamma\sigma}^\dagger a_{\Gamma\sigma} + a_{\Gamma\sigma}^\dagger d_{\Gamma\sigma}) \quad (3.2)$$

$$+ U_{dd} \sum_{(\Gamma, \sigma) \neq (\Gamma', \sigma')} d_{\Gamma\sigma}^\dagger d_{\Gamma\sigma} d_{\Gamma'\sigma'}^\dagger d_{\Gamma'\sigma'} \quad (3.3)$$

$$- U_{dc}(P) \sum_{\Gamma, m, \sigma, \sigma'} d_{\Gamma\sigma}^\dagger d_{\Gamma\sigma} (1 - p_{m\sigma'}^\dagger p_{m\sigma'}) \quad (3.4)$$

$$+ H_{multiplet} + H_{CF} \quad (3.5)$$

ここで $\varepsilon_{3d}(\Gamma)$, ε_p 及び $\varepsilon_p(\Gamma)$ は、遷移金属イオンの3d, 2pあるいは3p状態、及び配位子pのエネルギーをあらわしている。 Γ は、対称性O_hの規約表現 e_g, t_{2g} を表す。光電子放出スペクトルは、第二章でのべた一次光学過程の式

$$I_{XPS}(E_B) = \sum_f |(f|T|g)|^2 \frac{\Gamma/\pi}{(E_B - E_f + E_g)^2 + \Gamma^2} \quad (3.6)$$

で与えられる。ここで E_B は結合エネルギーである。また吸収スペクトルの場合には E_B を入射光のエネルギー ω で置き換えれば良い。

Kβ NXESを計算する場合には、ハミルトニアンは

$$H_{XES} = H + \sum_{\sigma} \varepsilon_{1s} s_{\sigma}^\dagger s_{\sigma} \quad (3.7)$$

$$- U_{dc}(1s) \sum_{\Gamma, \sigma, \sigma'} d_{\Gamma\sigma}^\dagger d_{\Gamma\sigma} (1 - s_{\sigma'}^\dagger s_{\sigma'}) \quad (3.8)$$

ここで ε_{1s} と $-U_{dc}(1s)$ は遷移金属イオンの1s状態と3d状態に働く1s内殻正孔のポテンシャルである。またスペクトル関数は

$$S(\omega) = \int d\epsilon \sum_j \left| \sum_i \frac{\langle j|T_2|i\rangle \langle i|T_1|g\rangle}{E_g + \Omega - \epsilon - E_i - i\Gamma_K} \right|^2 \quad (3.9)$$

$$\times \frac{\Gamma_M/\pi}{(E_g + \Omega - \epsilon - E_j - \omega)^2 + \Gamma_M^2} \quad (3.10)$$

ここで $|g\rangle, |i\rangle, |j\rangle$ は、それぞれ始状態、中間状態、終状態の波動関数であり、エネルギー E_g, E_i, E_j を持っている。入射光と発光のエネルギーはそれぞれ Ω, ω で表す。 s_{σ} は1s単位の電子の消滅演算子である。 ϵ に関する積分は高いエネルギーを持つ連続帯にわたって行われる。

3.1.2 2p-XPS

遷移金属化合物の金属 2p-XPS に見られるサテライト構造はよく知られている [40]。これらのサテライトは、配位子の種類を変化させると、強度や位置が系統的に変化する。この系統的な変化は、これらの物質の電子状態を理解するのに非常に重要な手がかりを与えている。このサテライトを説明するために、今まで様々なモデルが提唱されてきたが、サテライトの起源を定量的に説明することはできなかった [41]~[42]。その後、van der Laan 等は配置間相互作用を用いた電荷移動モデルによって定量的な解釈を Cu^{2+} ハライド化合物の 2p-XPS に対して与えた。その後、このモデルを拡張し、様々な遷移金属化合物の解析が色々な人によって行なわれている [43, 44, 45]。MnO に限ると、Okada 等 [45] による二配置でのクラスター計算や Bocquet 等 [43] の計算などが上げられる。

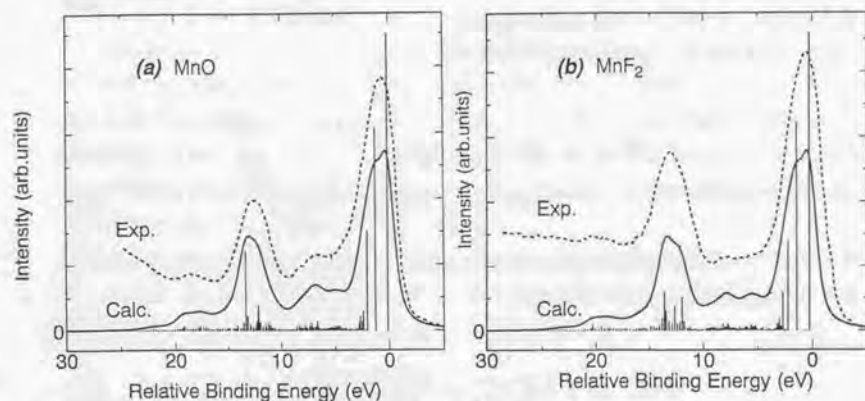


図 3.1: MnO, MnF₂ に対する 2p-XPS の実験結果と計算結果。点線が実験で、実線が計算である。(a) が MnO に対するもので、(b) が MnF₂ に対するものである。

図 3.1 に MnO と MnF₂ に対する 2p-XPS の実験を示す。点線が実験である。この実験は、MnO については Bocquet 等 [43] によって、MnF₂ については Rosencwaig 等 [46] によって測定されたものである。Mn の 2p 軌道は、スピン軌道相互作用が強いため 2p_{1/2} と 2p_{3/2} に大きく分裂した二つのメインピークが見られる。これらのメインピークの各々にサテライトが付随している。このサテライト構造は、MnO と MnF₂ で異なっている。

つまり Mn 金属イオンの周りにある配位に依存している。

計算結果

前述したハミルトニアンを対角化するために、基底として $3d^5$, $3d^5\bar{L}$ と $3d^5\bar{L}^2$ の三配置を用いた。ここで \bar{L} は配位に 1 個のホールがある事を表す。スレーター積分の値は、Cowan [47] プログラムによるハートリー・フォック計算で得られた生の値の 85% の値を用いた。スペクトルの畳み込みの幅は、2p 正孔の寿命の効果として幅 0.45 eV のローレンツ関数と実験の分解能として幅 0.5 eV のガウス関数で畳み込みを行なっている。計算結果を図 3.1(a), 3.1(b) に示す。実線が、計算結果である。MnO, MnF₂ どちらに対しても、2p-XPS は 2p_{1/2} と 2p_{3/2} に対応する二つのメインピークからなり、その分裂幅は約 13 eV である。またサテライトは、二つのメインピークからそれぞれ 6 eV 高エネルギー側に位置している。サテライトの起源は電荷移動 (CT) によるものである。メインピークとサテライトの強度比は、パラメーターの値に非常に敏感であり、特に Δ に敏感である。始状態での基底状態は、 Δ が正で大きい値をとるために主に $3d^5$ である。終状態では、内殻正孔ポテンシャル $U_{dd}(2p)$ のために $2p3d^5\bar{L}$ 配置が引き下げられて、電荷移動エネルギー Δ が小さくなり $2p3d^5$ 配置とほぼ同じエネルギー位置にくる。そのため、メインピークのスペクトル構造は、 $2p3d^5$ と $2p3d^5\bar{L}$ の両方の多重項構造によっている。また、2p_{1/2} と 2p_{3/2} のスペクトル形状が異なっているのがみられる。これは、2p_{1/2} よりも 2p_{3/2} の方が多重項分裂が顕著に現われるためである。

ここで用いたパラメーターの値を Table.1 に示す。

Table.1

物質名	Δ	U_{dd}	$V(\epsilon_g)$	$10Dq$	$U_{dc}(2p)$	(単位は eV)
MnO	8.0	6.8	1.8	0.5	8.0	
MnF ₂	9.5	7.2	2.0	0.5	8.5	

実験と計算との一致は非常に良い。この解析によって得られたパラメーターの値は、Okada 等のパラメーターとは若干異なるが、これは Okada 等の計算は二配置での解析であるのに対し本章での解析は三配置での計算であるために生じたものである。また Bocquet 等のパラメーターとは Δ 以外は大体一致しているが、Bocquet 等は $\Delta = 6.5$ eV であるのに対し本解析では $\Delta = 8.0$ eV と少し大き目になっている。

3.1.3 3p-XPS

ここでは3p-XPSについての解析結果を示す。図3.2にはMnF₂に対する、図3.4にはMnOに対する3p-XPSの実験結果を示す。点線が実験結果であり、MnO、MnF₂どちらもHermesmeier等[48]によって測定されたものである。これらのスペクトルにはどちらも三本に分裂したピークが見られる。つまり、メインピークのほかにはっきりと分かるサテライト（メインピークから17 eV離れた位置）とメインピーク付近（メインピークから3 eV離れた位置）に見られる小さいピーク（MnOではショルダーになっている）である。2p-XPSの場合に見られたスピン軌道相互作用による内殻準位の分裂はみられない。また2p-XPSでは配位子によってサテライトの強度変化が見られたが、3p-XPSではその変化はあまりみられていない。これらのスペクトル形状を決めているものは、主に3p電子と3d電子間のクーロン相互作用によるものであり、特にメインピークから17 eV離れたサテライト構造は3p内殻正孔と3d電子間の交換相互作用によるものであり、メインピークはスピン7重項を、サテライトはスピン5重項を与えている。

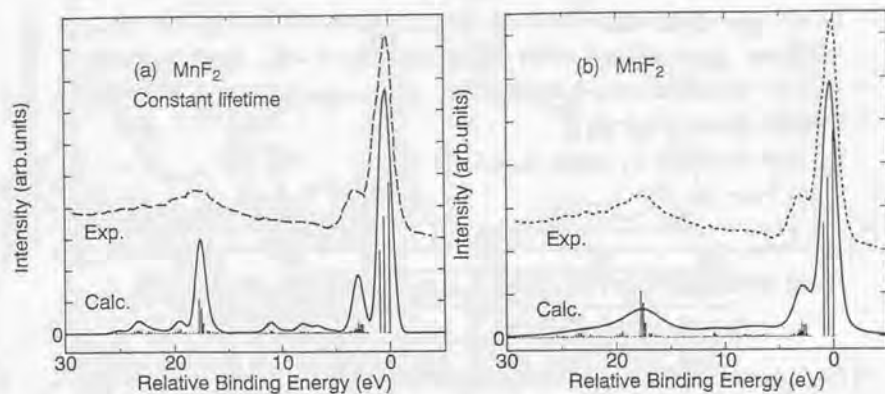


図3.2: MnF₂に対する3p-XPSの実験と計算結果。点線が実験で、実線が計算である。(a)が終状態の寿命を一定にとったスペクトル、(b)が寿命の多重項依存性を考慮したスペクトル。

計算結果

計算は、2p-XPSの時と同様3d⁵、3d⁵L、3d⁵L²の三配置で行なっている。また2p-XPSの解析で、スレーター積分の値はハートリー・フォック法による値の85%の値を用いたが、この値をそのまま用いると実験スペクトルとの対応があまり良くない。このため3p-XPSの解析では、ハートリー・フォック法による値の75%の値を用いた。用いたパラメータの値は、内殻正孔ポテンシャルを除いて、2p-XPSの解析の値を用い、内殻正孔ポテンシャルU_{dc}(3p)については、Table.2の値を用いた。

Table.2

物質名	U _{dc} (3p)	(単位はeV)
MnO	6.9	
MnF ₂	7.3	

内殻正孔3pの寿命幅については、二種類の計算を行なった。それは、寿命幅に終状態での多重項依存性がないとした場合と多重項依存性がある場合である。MnF₂に対するMn3p-XPSの計算結果を図3.2(a)と3.2(b)に示す。実線が計算結果である。図3.2(a)は、寿命の多重項依存性がない場合の計算であり、寿命幅はΓ_M = 0.05 eVである。これは実験におけるメインピークのスペクトル幅を再現するようになっている。これに0.5 eVの幅のガウス関数による畳み込みを行なっている。図3.2(b)は終状態での寿命の多重項依存性の効果を取り入れたものである。図3.2(a)においてみられるようにMn3p-XPSのスペクトルは主に約17 eV離れた二つのピークからなっている。低エネルギー側のメインピークは終状態⁷P、高エネルギー側のサテライトは⁵Pに対応している。ここで⁷Pは全3pスピンと全3dスピンの平行になっており、⁵Pの方は反平行になっている。計算では5~12 eVと18~25 eV付近になだらかな構造が見られるが、これは電荷移動効果によるCTサテライトである。このスペクトルを実験と比較すると、高エネルギー側のサテライトが実験とあまり良くあっていない。この実験と計算の不一致は、終状態での寿命の多重項依存性を考慮に入れることにより改善することができる。一般に遷移金属化合物の3p-XPSにおいては、スーパー・コスター・クロニッヒ崩壊による、終状態での寿命の多重項依存性が重要である。この寿命の多重項依存性は、Ogasawara等[49]によって希土類4d-XPSの解析で初めて指摘され、その後、Okada等[50]によって遷移金属化合物のNiCl₂に対する3p-XPSの解析でもスペクトル形状が大きく変化することが示されている。一般に内殻正孔は、輻射遷移かオージェ崩壊によってつぶれる。両者の割合は、内殻正孔のエネルギー

準位や元素の種類によって大きく異なっている。輻射遷移による内殻正孔が満たれる確率は雑に言って発光の光子のエネルギーの3乗に比例している。一方オージェ崩壊は、一般に浅い内殻準位であるほど起きやすい。これは、浅い準位の波動関数ほど広がり大きくオージェ崩壊に関係している電子間の波動関数の重なりが大きくなるためである。これらに関しては様々な研究者によって研究が行われている [51]~ [59]。遷移金属のK殻の場合、Walters の計算 [53] によると輻射遷移とオージェ崩壊による割合はほぼ同程度である。しかし内殻が1s準位であるため殆ど多重項構造が現われず、寿命のエネルギー依存性は見られない。一方、内殻正孔が3pの場合は、McGuire の計算 [57] によるとオージェ崩壊による割合が大きくなっている。さらに3p-3d間の多重項相互作用が大きいため、それに伴って寿命のエネルギー依存性が強く現われる。よって本研究ではK殻の寿命（これは後に述べるK β XESの中間状態）は一定の値を用い、3p準位の寿命はオージェ崩壊による多重項依存性を考慮に入れている。

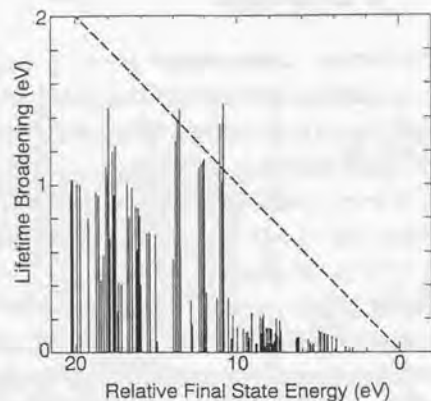


図 3.3: 自由イオン Mn^{2+} に対する、終状態での寿命の多重項依存性の計算結果。破線は単純化のため仮定した寿命依存性を示している。縦線が計算結果である。

図 3.3 に、自由イオン Mn^{2+} の 3p-XPS の終状態での寿命多重項依存性の計算結果を縦線で示す。これから、高エネルギー側にいくにつれて寿命幅が急激に増加していることが見られる。Mn 化合物である MnO や MnF_2 の寿命依存性は、 Mn^{2+} イオンの寿命の振る舞いとは少し異なるが、本研究では近似的に Γ_M と E_B との間に $\Gamma_M = 0.1 E_B$ という依存性を仮定した。ここで E_B の原点は 3p-XPS の最も低エネルギー側の終状態にとっている。図 3.2(b) にはこの効果を取り入れた計算結果が示されている。この寿命の多重項依存性

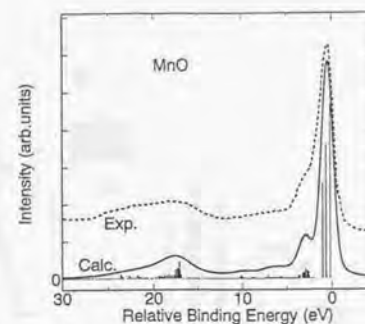


図 3.4: MnO に対する 3p-XPS の実験結果と計算結果。点線が実験で、実線が計算である。

の結果として、実験との一致が非常に良くなった。図 3.4 に MnO に対する計算結果を MnF_2 の場合と同じ寿命依存性を入れて示してある。

3.1.4 2p-XAS

遷移金属化合物に対する 2p-XAS は、ほとんど結晶場中での自由イオンの $2p^5 3d^{N+1}$ の多重項で説明できる。これは、遷移金属化合物では d-d 間のクーロン相互作用 U_{dd} と内殻正孔ポテンシャルが同程度の値を持つため終状態においてこれらの効果がキャンセルしてしまうためである。これまで、この 2p-XAS の解析は de Groot 等 [60] [61] [62] によって精力的に行われてきた。彼らは、結晶場中での自由イオンモデルによって 2p-XAS スペクトル構造が説明できることを示し、特に 2p-XAS は $10Dq$ の値に非常に敏感であることを示している。

ここでは、MnO, MnF_2 に対する 2p-XAS の計算結果を示す。図 3.5(a) と 3.5(b) に実験結果を示す。点線が実験結果である。これらの実験は、 MnF_2 については de Groot 等 [60] によって、MnO については Butorin 等 [23] によって測定されている。パラメータは、2p-XPS の解析で使用した Table. 1 の値である。

計算結果も図 3.5(a) と 3.5(b) の実線で示してある。これらの計算結果は実験との一致が非常に良いことが分かる。このことから 2p-XPS や 3p-XPS で用いたパラメータはこのモデルの範囲内で、かなり妥当なものであるといえるであろう。

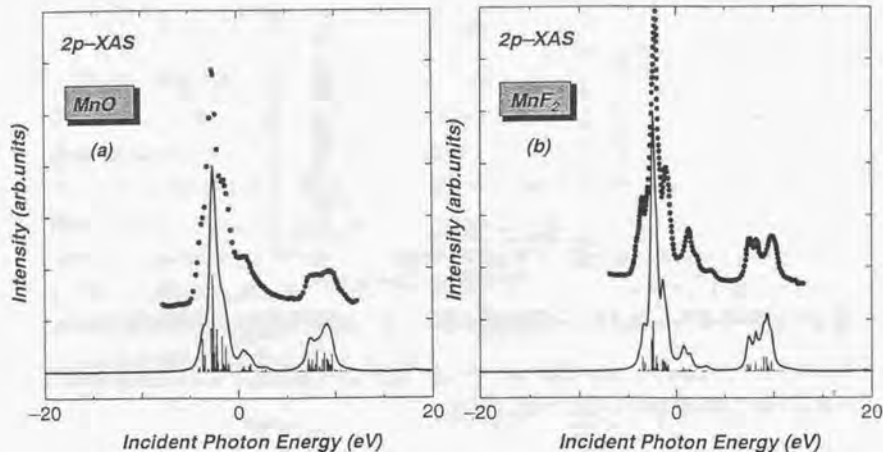


図 3.5: MnO, MnF₂ に対する 2p-XAS の実験結果と計算結果。点線が実験で、実線が計算である。(a) が MnO に対するスペクトル、(b) が MnF₂ に対するスペクトル。

3.1.5 Kβ NXES

ここでは二次の光学過程である Kβ NXES の解析結果を示す。図 3.6(a) と図 3.6(c) に実験結果を示す。点線が実験である。これらの実験は MnF₂ については Hämäläinen 等 [29] によって、MnO については Tsutsumi 等 [63] によって測定されたものである。どちらのスペクトルも明らかに 3p-XPS と同じようなスペクトル構造を持っている。メインピークから 17 eV 離れたところにサテライト構造が見え、さらに 3 eV 離れたところにショルダー構造がある。Kβ NXES とは、入射光によって内殻 1s 電子が高いエネルギーの非占有連続帯に励起され、その後 3p 電子が 1s 内殻状態に落ちることによって生じる発光過程である。よって Kβ NXES での終状態は 3p-XPS での終状態と全く同じであり、3p 内殻正孔と 3d 電子との間の交換相互作用によってサテライト構造が現われる。

計算結果

図 3.6(a)、3.6(b)、3.6(c) に計算結果を示す。実線が計算結果である。Kβ NXES は偏光依存性を持たないので、無偏光型の表式による計算を行なっている。図 3.6(a) は、3p-XPS

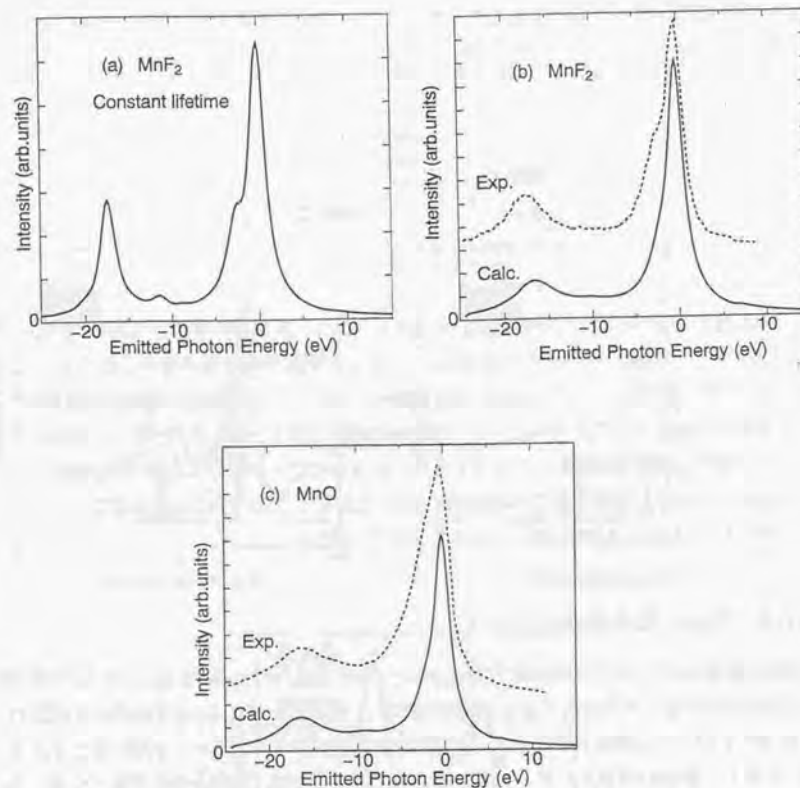


図 3.6: MnF₂, MnO に対する Kβ NXES の実験結果と計算結果。点線が実験で、実線が計算である。(a),(b) は MnF₂ に対するスペクトルで (c) は MnO に対するものである。また、(a) は終状態の寿命を一定にとったスペクトル、(b)(c) が寿命の多重項依存性を考慮したスペクトルである。

の場合と同様終状態での寿命の多重項依存性を無視し、一定の値 ($\Gamma_M = 0.05$ eV) としたもので、図 3.6(b), 3.6(c) は寿命の多重項依存性を考慮したものである。パラメーターは、3p-XPS の解析で用いた値と同じものであり、さらに 1s の内殻正孔ポテンシャル $U_{dc}(1s)$ については Table. 3 に示したものをを用いた。

Table.3

物質名	$U_{dc}(1s)$	(単位は eV)
MnO	7.8	
MnF ₂	8.3	

中間状態の 1s 内殻正孔の寿命は $\Gamma_K = 0.6$ eV とし、多重項依存性は近似的に $\Gamma_M = |-0.1\omega|$ としている。スペクトルは 0.5 eV のガウス関数で畳み込みをおこなっている。3p-XPS の時と同様メインピークから 17 eV 離れたサテライトの強度が寿命の多重項依存性の効果を入れることによって、かなり弱められ実験と良く一致したスペクトルが得られている。また 3p-XPS の場合にくらべて、スペクトルのピーク幅が太くなっているが、これは $K\beta$ NXES には中間状態での寿命幅 0.5 eV も加わるためである。また CT サテライトにあたるものは 3p-XPS と同じくあまり見えていない。

3.1.6 M_2O_3 化合物系について

M_2O_3 化合物系についての計算は Uozumi 等によって系統的に 2p-XPS, 3p-XPS, 3s-XPS, BIS, RXPS などに対して行われてきた。本研究において第 6 章で M_2O_3 化合物系の RXES の計算を示すが、この時のパラメーターは基本的に彼らのパラメーターを用いることにする。しかし、彼らのパラメーターを用いると 2p-XAS などは、実験と少しずれてくる。これは、彼らの計算では、結晶場の値を $10Dq = 0.5$ eV と小さい値に固定しているためである。そこで $10Dq$ の値を物質ごとに変え、2p-XAS も実験と一致するように取り直すことをおこなった。この一例として Cr_2O_3 の場合の 2p-XPS, 3p-XPS, 2p-XAS の計算結果を図 3.7(a), 3.7(b), 3.7(c) に実験とともに示す。用いた $10Dq$ の値は、Table.4 に示す。

Table.4

物質名	$10Dq$	(単位は eV)
Ti ₂ O ₃	1.5	
V ₂ O ₃	1.4	
Cr ₂ O ₃	1.3	
Mn ₂ O ₃	1.0	
Fe ₂ O ₃	0.94	

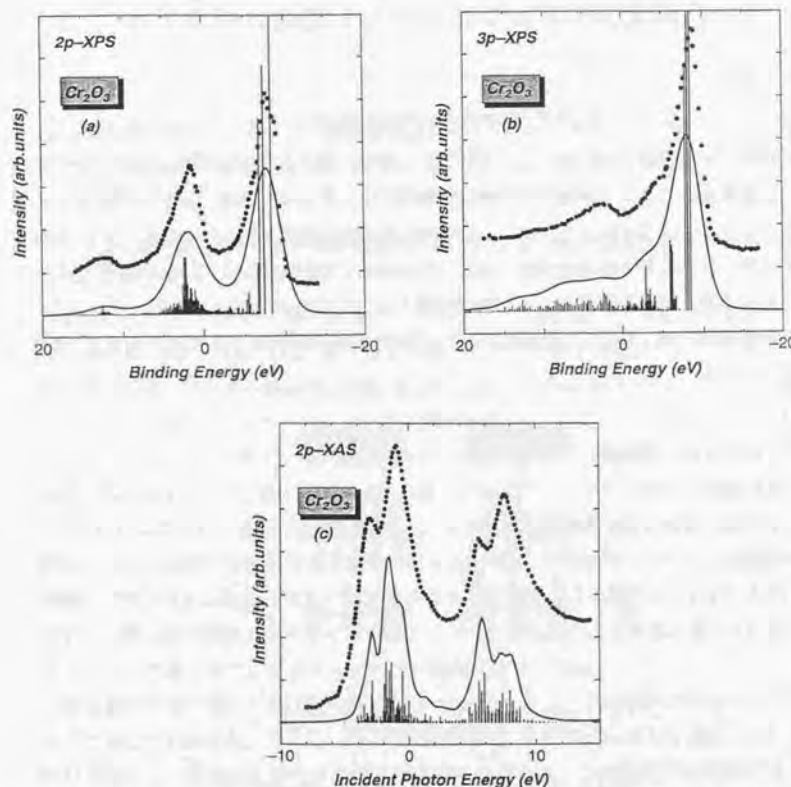


図 3.7: Cr_2O_3 に対する 2p-XPS, 3p-XPS, 2p-XAS の実験と計算結果。点線が実験で、実線が計算である。(a) が 2p-XPS, (b) が 3p-XPS, (c) が 2p-XAS である。

第4章 MnO, MnF₂のK β 、K α 共鳴発光の励起スペクトル

4.1 K β 共鳴発光のスピンの依存した励起スペクトル

4.1.1 序

最近、スピンに依存した励起スペクトルの高分解能測定という新しい技術がHämäläinen等 [29] によって開発された。彼らは、Mn K β NXESにおける終状態が励起される電子のスピンに依存性を利用し、反強磁性体MnOとMnF₂に対しスピンに依存した励起スペクトルの測定を行っている。K β NXESでの励起過程を図4.1に示す。まず1s内殻電子が高いエネルギーの連続準位へ励起されその後崩壊過程として3p内殻電子が1s正孔へ落ち込み、光を放射する。この過程を我々はK β NXES過程と呼んでいる。一方、1s電子が吸収端の4pバンドに共鳴励起される場合の同様の発光をK β 共鳴X線発光(K β RXES)と呼ぶ。

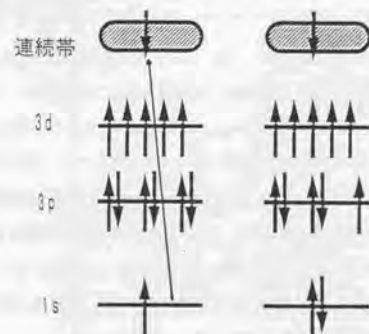


図 4.1: K β NXES に対するエネルギー図。

Mn化合物に対するこれらのスペクトル(K β NXES及びK β RXES)は、メインピークとそこから低エネルギー側に17 eV離れた位置にサテライトを持つ。これは、終状態に

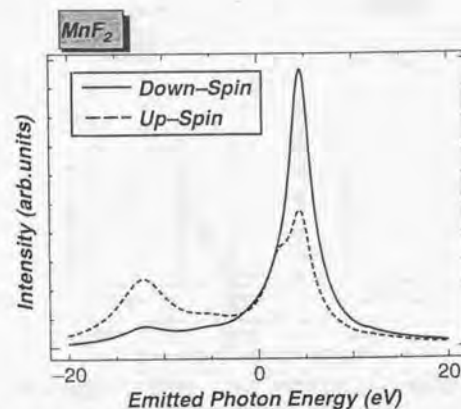


図 4.2: MnF₂ に対する K β NXES。実線が 1s のダウンスピン電子が励起された場合で、点線が 1s のアップスピン電子が励起された場合である。

おける 3p 正孔と 3d 電子との間の交換相互作用による分裂であり、それぞれが多重項の ${}^7P, {}^5P$ に対応している。

基底状態では、Mn の 5 つの 3d 電子はすべてフント則に従って結晶の容易軸の方向を向いている。K β NXES では、まず吸収過程が起こり内殻 1s 準位のアップ (ダウン) スピン電子が高エネルギー連続帯に励起される。但しこの Mn 原子上の 3d スピンの向きをアップスピン方向にとっている。この後に発光過程としてアップスピン (ダウンスピン) の正孔へ 3p のアップスピン (スピンドウン) が落ちる。この時に交換相互作用のために交換分裂を起こす。今、図 4.2 に MnF₂ に対して 1s のアップスピン電子が励起された場合 (これをアップスピン励起と呼ぶ) とダウンスピン電子が励起された場合 (ダウンスピン励起) の K β NXES を各成分ごとに分けたものを示す。点線がアップスピン励起の場合、実線はダウンスピン励起の K β NXES スペクトルである。明らかにメインピークはダウンスピン励起の成分が多くサテライトではアップスピン励起の成分が多くなっている。特にサテライトでは、ほとんどがアップスピン励起の成分である。

発光の終状態において 3p 電子の全スピンは、発光スペクトルのメインピークとサテライトに対してそれぞれ、全 3d スピンの向きに平行、反平行におおよそ対応している。これは先ほど述べた 3p-3d 間の交換相互作用のためである。これを上手に利用することによって 4p バンドへ共鳴励起する電子のスピンを選択できるのである。Hämäläinen 等はこの点に注目して、K β RXES の発光のエネルギーをそれぞれスピン 7 重項 (メインピーク) とスピン 5 重項 (サテライト) の位置に固定し入射光のエネルギーを吸収端近傍で変化さ

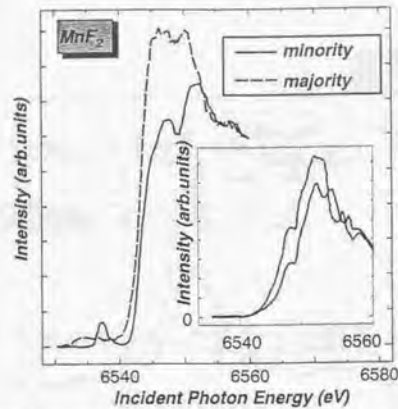


図 4.3: MnF_2 に対する Hämäläinen 等によるスピンの依存した励起スペクトル。実線が minority スペクトルで、破線が majority スペクトルである。挿入図は Dufek 等によるバンド計算の結果。

せ、発光の強度変化を測定した。それぞれの励起スペクトルを minority スペクトル (メインピーク) majority スペクトル (サテライト) と呼ぶ。これによって得られた実験の励起スペクトルが図 4.3, 図 4.4, 図 4.5 に示してある。図 4.3, 図 4.4 は、それぞれ MnF_2, MnO に対するスピンの依存した励起スペクトルである。また図 4.5 には、 MnO に対して通常の XAS スペクトル (点線) と励起スペクトル (実線) を比較のために示してある。このスペクトルから、majority (主に $1s$ のアップスピン電子が励起される) と minority (主に $1s$ のダウンスピン電子が励起される) とではスペクトル形状が明らかに異なっている事と、 MnO についての通常の吸収スペクトルと励起スペクトルとの比較 (図 4.5) より励起スペクトルには吸収スペクトルでは見えなかった細かい構造がはっきりと見えている事などが分かる。

このように、Hämäläinen 等による実験は普通の吸収スペクトルでは見ることのできない微細構造の観測を可能にし、さらにスピンの依存した吸収スペクトルの情報をも我々に与えてくれている。また、図 4.3 と図 4.4 にはバンド計算の結果と多重散乱計算の結果 [64, 65, 66] を挿入図として載せている。ここでいう多重散乱計算とは、以下に述べるようなものである。光を吸収した原子から飛び出した内殻電子は四方八方に伝播し、近接する原子によって散乱される。近接電子によって散乱された電子は、同様に四方八方に伝播したり後方散乱されて吸収原子に再び戻ってくる。多重散乱計算は、この様子を実空間での散乱過程として取り扱い、さらに $1s$ から伝導帯への双極子遷移行列のエネルギー依存性を考慮した計算となっている。これらのバンド計算と多重散乱計算の結果はどちらも

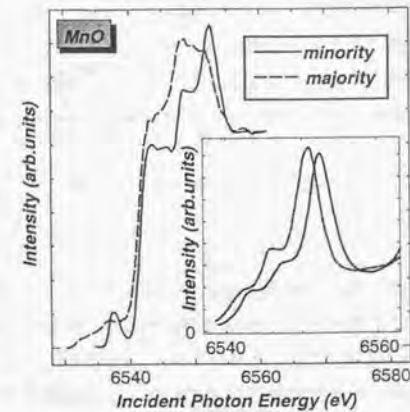


図 4.4: MnO に対する Hämäläinen 等によるスピンの依存した励起スペクトル。実線が minority スペクトルで、破線が majority スペクトルである。挿入図は Soldatov 等による多重散乱計算の結果である。

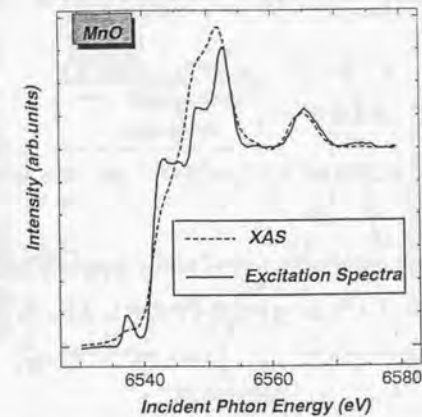


図 4.5: Hämäläinen 等による、 MnO に対する吸収スペクトルと励起スペクトル。点線が吸収スペクトルで、実線が minority の励起スペクトルである。

実験スペクトルを上手く再現しているとは言い難い。この章では、これらのバンド計算や多重散乱の計算結果を踏まえながらこの励起スペクトルの解析を行い、何がスペクトル形状を決めるのに重要であり、どうしてこのようなスペクトルが得られるのかを示す。なお本章の計算では、偏光依存性は重要でないので、無偏光型のスペクトル計算を行なっている [67, 68]。

4.1.2 計算方法

これらの解析には第二章で述べた対称性 (O_h) の MO_6 クラスタモデルを用いた。MnO において、Mn 原子の周りの局所的な対称性は O_h である。MnF₂ においては Mn 原子のまわりの局所的な対称性は近似的に O_h となっている。内殻正孔サイトのまわりの p 対称性のスピンの依存した伝導バンドの状態密度を用いた。この状態密度は、バンド計算や多重項散乱計算 [64, 65, 66] の結果を再現するようにしている。ハミルトニアンは第二章で述べたものに 4p 伝導バンドの項

$$\sum_{k,\sigma} \epsilon_{k,\sigma} a_{k,\sigma}^\dagger a_{k,\sigma} \quad (4.1)$$

が加わる。始状態は、 $|3d^5\rangle, |3d^5L\rangle, |3d^7L^2\rangle$ の三つの電子配置の線形結合

$$|g\rangle = \alpha_1|3d^5\rangle + \alpha_2|3d^5L\rangle + \alpha_3|3d^7L^2\rangle \quad (4.2)$$

によって表す。中間状態、終状態は

$$|m\rangle = \beta_1|1s3d^54p\rangle + \beta_2|1s3d^6L4p\rangle + \beta_3|1s3d^7L^24p\rangle, \quad (4.3)$$

$$|f\rangle = \gamma_1|3p3d^54p\rangle + \gamma_2|3p3d^6L4p\rangle + \gamma_3|3p3d^7L^24p\rangle \quad (4.4)$$

によって記述する。ここにおいて $1s, 3p$ はそれぞれ内殻 1s 正孔、3p 正孔を表す。

4.1.3 計算結果

MnO, MnF₂ に対して、スピンの依存した p 対称性の伝導バンド $\epsilon_{k,\sigma}$ の状態密度をそれぞれ図 4.6, 図 4.7 のように仮定した。

この状態密度は、MnF₂ に対してはバンド計算 [66] によって求められた部分状態密度を参考にし、MnO については、多重散乱計算の結果 [64, 65] を参考にしている。

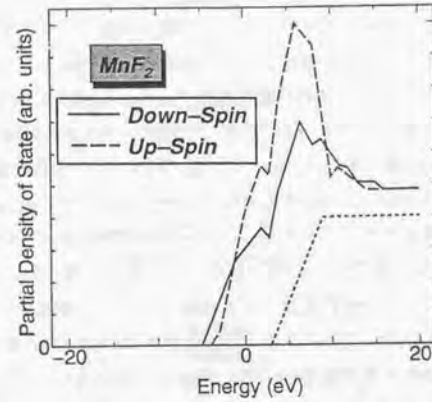


図 4.6: MnF₂ に対して仮定したスピンに依存する p 対称性の部分状態密度。点線より下の状態は空間的に広がった自由電子的な状態とする。

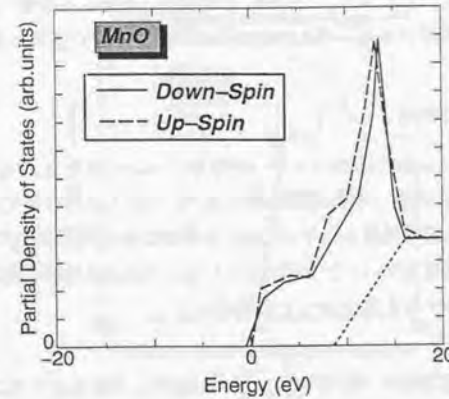


図 4.7: MnO に対して仮定したスピンに依存する p 対称性の部分状態密度。点線より下の状態は空間的に広がった自由電子的な状態とする。

ここで仮定した状態密度へ、内殻1s電子が励起され、その後発光が起こるとした。ここで、 $K\beta$ RXESのメインピークおよびサテライトの位置に発光のエネルギーを固定することによってMn1sの励起スペクトル計算を行った。計算はコヒーレントな二次光学過程形式のスペクトル関数を用い、パラメータの値は前章で示した2p-XAS, 2p-XPS, 3p-XPS, $K\beta$ NXESの解析で得られたものを用いている。計算した励起スペクトルを図4.8(a), 図4.9(a)に示す。ここで終状態の寿命幅である Γ_M は一定の値(0.05 eV)、中間状態の寿命幅 Γ_K は0.6 eV, ガウス関数の幅は0.5 eVをそれぞれHWHMでとっている。minorityとmajorityに対するスペクトルは、発光スペクトルのメインピーク及びサテライトの位置に発光のエネルギー ω を固定したときに得られるものである。この計算で得られた励起スペクトルはおおむね仮定した伝導バンドの状態密度の形を反映していて、実験スペクトルとはかなりかけ離れたものとなっている。これはクラスターモデルでの原子内の配置間相互作用の効果(スピンフリップの効果や電荷移動の効果)があまり大きくないことを示している。

4.1.4 改良点

ここでは、これまでの解析に改良を加え、実験結果を説明するには二つの効果が重要であることを示す。一つは伝導バンドに作用する内殻正孔ポテンシャルの効果であり、もう一つは、3p-3d3d スーパー・コスター・クロニヒ崩壊(オージェ崩壊)に伴う終状態の寿命の多重項依存性の効果である。特に内殻正孔ポテンシャルの効果は重要である。

内殻正孔ポテンシャルの効果

まず内殻正孔ポテンシャルの伝導バンドへの寄与について考える。MnF₂とMnOは、配位子FやOからMn3d状態への電荷移動が小さい。このことは内殻正孔ポテンシャルが電荷移動によってはあまり遮蔽されないため、伝導帯に働く内殻正孔ポテンシャルの効果を考慮に入れなければならないことを意味している。それゆえ中間状態と終状態に次のような内殻正孔ポテンシャルを加えることを考える。

$$U = -\frac{u}{N} \sum_{k, k', \sigma} a_{k\sigma}^\dagger a_{k'\sigma} \quad (4.5)$$

ここで N は結晶の単位格子の数である。ポテンシャルは短距離であるとし、内殻正孔が1sであるのか3pであるのかという違いを無視している。さらに図4.6と図4.7中のp対称性の伝導バンドを二つに分割し、点線より上側をMnの狭い4p状態、点線より下側をより広がった自由電子に近い状態と考え、内殻正孔ポテンシャル U は点線より上の狭い

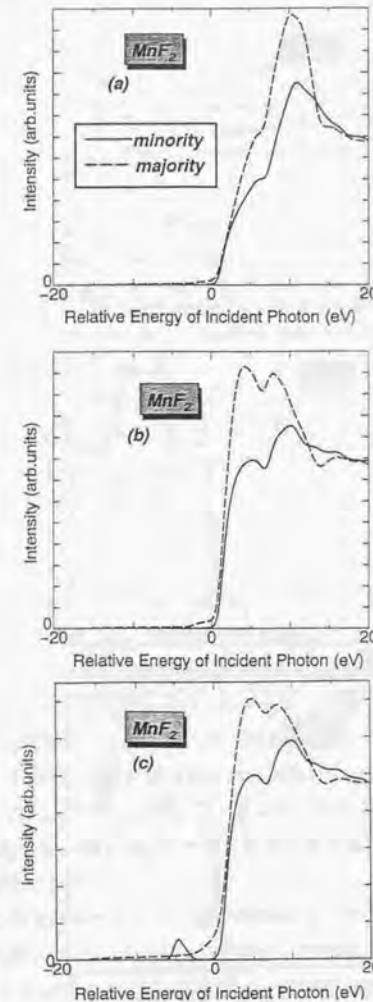


図4.8: MnF₂に対するスピンに依存した励起スペクトルの計算結果。破線がmajorityスペクトルで、実線がminorityスペクトルである。(a)は $u=0$ で Γ_M は一定、(b)は $u=1.9\text{eV}$ で Γ_M は一定、(c)は $u=1.9\text{eV}$ で多重項に依存した寿命の効果を取り入れている。

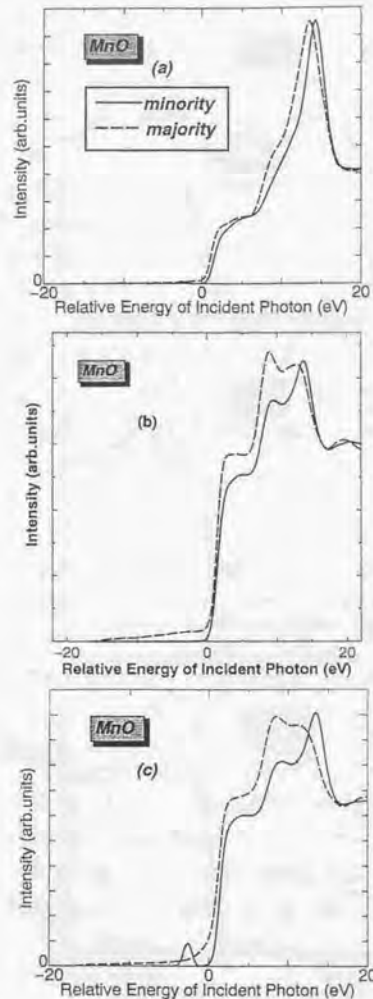


図 4.9: MnO に対するスピンの依存した励起スペクトルの計算結果。破線が majority スペクトルで、実線が minority スペクトルである。(a) は $u = 0$ で Γ_M は一定、(b) は $u = 1.5\text{eV}$ で Γ_M は一定、(c) は $u = 1.5\text{eV}$ で多重項に依存した寿命の効果を取り入れている。

4p 状態のみに作用し、点線より下の状態には内殻正孔ポテンシャルは作用しないと仮定している。この U の効果によって、励起スペクトルの形状は大きく変化を受ける。特に K 吸収端近傍の励起スペクトルの強度が増大する。この相互作用は 1s 内殻準位と 4p バンドとの相互作用であるから、いわゆる内殻励起子効果をあらわす。ただしこの相互作用の大きさ u があまり大きくないので束縛状態はできていない。このような内殻正孔の効果は、Nakano と Kotani [69] によって共鳴光電子分光の解析のなかでも議論されている。 u の値を適当に選ぶことによって励起スペクトルは、 MnF_2 に対しては 2 ピーク構造 (図 4.8(b))、 MnO に対しては 3 ピーク構造 (図 4.9(b)) をとる。図 4.8、図 4.9 の (a) と (b) のスペクトルを比較すると明らかであるが、 $u = 0$ の場合 (図 4.8(a)、図 4.9(a)) に見られなかった構造が K 吸収端近傍に内殻正孔ポテンシャルの効果により現れてくる。この計算において u の値は 1 eV の程度の値であり、実験の minority スペクトルを再現するようになっている。この効果によって、 MnF_2 、 MnO どちらに対しても実験の励起スペクトルのかなりの部分を再現できるようになった。

寿命の多重項依存性

この励起スペクトルでの終状態は 3p 内殻準位に正孔がある状態である。この状態は第 3 章で議論した 3p-XPS、K β NXES の終状態と同じである。一方、この終状態では 3p-3d3d スーパー・コスター・クロニッヒ崩壊過程のため強い多重項依存性があることも第 3 章で見てきた。実際 3p-XPS や K β NXES ではかなり重要な役割を果たしている。では励起スペクトルでは、この効果はどのようなところに現われてくるのだろうか?そこで、簡単のため終状態の寿命の多重項依存性を第 3 章で用いたのと同じように $\Gamma_M = |-0.1\omega|$ としてこの効果を取り入れた。ここで ω は発光のエネルギーである。図 4.10 中のラインスペクトルは図 3.3 に示したものと同一 Mn^{+2} の自由原子に対するオージェ崩壊による寿命の多重項依存性の計算結果である。

この効果によって発光の高エネルギー側で寿命幅は小さく低エネルギー側では大きくなっていく。これは図 4.11 のようにすれば定性的に簡単に理解できる。メインピーク側では、全 3d 電子スピンの向きと全 3p 電子スピンの向きが平行であり、この状態は崩壊できない。ところが、サテライトのほうはオージェ遷移によって崩壊が起こりやすくなり寿命幅が大きくなる。それによって、メインピークに対する計算 (minority) での終状態の寿命は $\Gamma_M = 0.05\text{ eV}$ となり、サテライトに対する計算 (majority) の終状態の寿命は $\Gamma_M = 1.7\text{ eV}$ になる。一方、中間状態の寿命は多重項には依存せず、一定の値 $\Gamma_K = 0.6\text{ eV}$ をとる。一般に、励起スペクトルのライン幅は、およそ終状態の寿命幅 Γ_M と中間状態の

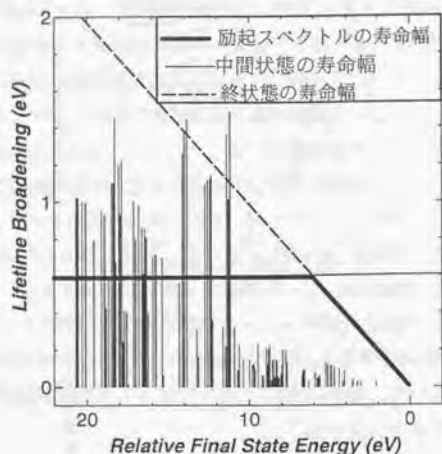


図 4.10: Mn^{2+} 自由原子に対するオージェ崩壊による寿命の多重項依存性の計算結果。破線が仮定した終状態の寿命依存性。太い実線は励起スペクトルの寿命幅で、細かい実線が中間状態の寿命幅を表す。縦線が計算結果である。

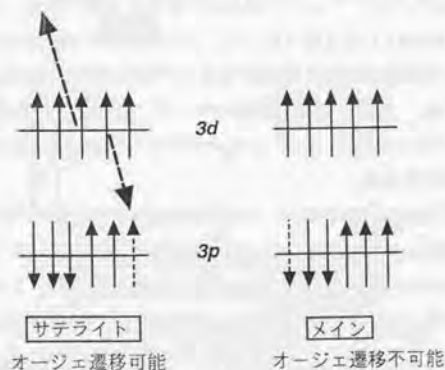


図 4.11: $K\beta$ XES の終状態でのオージェ遷移の様子。

寿命幅 Γ_K の小さいほうの値によって決定されている。つまり励起スペクトルの寿命幅のエネルギー依存性は図 4.10 の太い実線のような振る舞いを示す。このため majority スペクトルのライン幅は 0.6 eV であり、minority スペクトルの幅は 0.05 eV となる。言い換えれば、majority スペクトルの寿命幅は中間状態の寿命幅 Γ_K で、minority スペクトルの幅は終状態の寿命幅 Γ_M で決定されている。 Γ_K は Γ_M より一般に大きいので、majority スペクトルは minority スペクトルに比べてブロードなスペクトルとなっている。この効果を取り入れた計算結果を図 4.8(c)、図 4.9(c) に示す。これらの効果によって、我々の計算結果は、 MnO 、 MnF_2 のどちらに対しても実験とさらによく一致させることができた。

4.1.5 K 吸収端プリエッジ

Hämäläinen 等 [29] による実験には、K-XAS の吸収端近傍に強度の弱いピークも観測されている。(図 4.3、図 4.4) このピークは通常の K-XAS では $1s$ の内殻正孔の寿命のためわずかしか見えないが、励起スペクトルを測ることによって初めて観測可能となったものである。majority 励起のスペクトルにはこの小さなピークは見られず、minority 励起の場合のみ観測されている。そこでこのピークは、 $1s$ 内殻電子の $3d$ 準位への四重極遷移が起こり続いて $3p$ 電子が $1s$ 内殻正孔へ双極子遷移した時に発光するために起こるとし計算を行った。四重極遷移と双極子遷移との強度比やエネルギー位置は適当なパラメータとして扱い、実験を再現するようにとった。計算結果を(図 4.8(c)、図 4.9(c)) に示す。計算結果は実験をよく再現し、majority スペクトルにはピークはないが、minority スペクトルには見えている。これは $3d$ 電子がフント則に従って配列していることから理解できる。基底状態で Mn の 5 つのスピンの $3d$ 状態はすべて電子によって占有され、一方残りのスピンドアウン状態は全て空の状態にある。このためアスピンの $1s$ 内殻電子は $3d$ 準位へ励起することができないが、ダウンスピンの $1s$ 内殻電子は励起することができる。発光の終状態では $3p$ - $3d$ 間の交換相互作用が強く働くが、今の場合 $3p$ 電子のスピンの向きは全 $3d$ 電子のスピンの向きに平行であるため交換分裂が起こらず発光においてサテライトピークが見られない。このためサテライトに入射光を固定した時の励起スペクトルにはピークが見られないのである。

また、計算ではこのピークは単一構造ではなく二つのピーク成分からなっていて、この分裂は結晶場分裂によるものである事が分かっている。よって、もし実験の分解能がさらに向上すれば、このピークが二つに分裂している事が観測されるものと考えている。

4.2 K α 共鳴発光のスピンの依存した励起スペクトル

4.2.1 序

今までの解析は、K β RXESに伴う励起スペクトルの話であった。この節では、K α RXESに伴う励起スペクトルについて述べる。これは、まず1s電子が入射光によって4pバンドに励起され、その後2p電子が1s準位に落ちてくる過程である。K α とK β とで大きく異なる点は、XESにおいてサテライトの起源が異なっていることである。K β RXESでは、サテライトは3p-3d間の交換相互作用によるもので、励起される電子のスピンの強く依存していたが、K α RXESのサテライトは2p軌道のスピン軌道相互作用によるものであるため励起された電子のスピンのあまり依存していない。

4.2.2 計算結果

計算は、前述したK β RXESの場合と同じ3配置で行なった。中間状態の寿命幅は0.6 eVにとり終状態での寿命幅は0.2 eVを用いた。さらにスペクトルを0.5 eV幅のガウス関数で畳み込みを行なっている。図4.12にMnF₂に対し励起される1s電子のスピンの依存性をとったK α NXESの計算結果を示す。点線がダウンスピン励起、実線がアップスピン励起の発光スペクトルである。K β NXESで見られたほどのスピンの依存性は見られないがやはり発光スペクトルのメインピークとサテライトではスピン偏極がわずかにおきていることが分かる。

このことはWang等[34]によってもすでに指摘されている。彼女らは自由原子に結晶場を取り入れたモデルの範囲内で3d遷移金属系列のK α RXESにも励起される電子のスピンの対する依存性があることを示している。このことなどからも励起スペクトルをとれば何らかのスピンの依存したスペクトルが得られると期待される。そこでK β の場合と同様の計算を試みた。ただし終状態における寿命の多重項依存性は小さいとして無視している。計算結果を図4.13と図4.14に示す。

MnO、MnF₂どちらにおいてもmajorityスペクトルとminorityスペクトルはほとんど同じものになっている。これをK β の場合と比較してみる。まずMnF₂の場合に対して考える。K β RXESでは、メインピークには約67%のダウンスピン励起成分と33%のアップスピン励起の成分をもち、サテライトでは27%のダウンスピン励起成分と73%のアップスピン励起の成分を持つ。一方、K α では、メインピークでダウンスピン励起が59%でアップスピン励起が41%、サテライトでは41%のダウンスピン励起と59%のアップスピン励起となっている。つまり、K α RXESにもともとスピンの依存性があまりないため、励

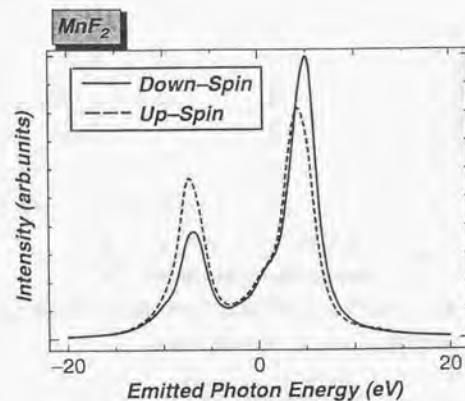


図4.12: K α NXESの計算結果。実線は1sのダウンスピン電子が励起された場合で、破線は1sのアップ電子が励起された場合のスペクトルである。

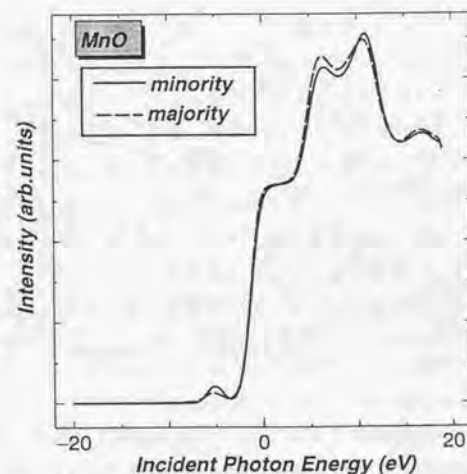


図4.13: MnOに対するK α RXESのスピンの依存した励起スペクトル。破線がmajorityスペクトルで、実線がminorityスペクトルである。

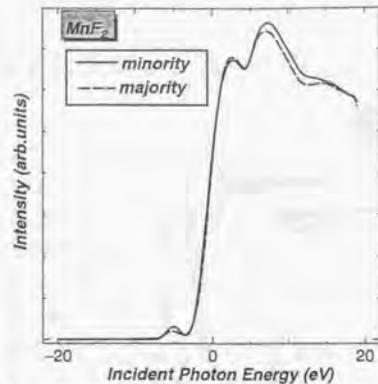


図 4.14: MnF_2 に対する $\text{K}\alpha$ RXES のスピんに依存した励起スペクトル。破線が majority スペクトルで、実線が minority スペクトルである。

起スペクトルの minority と majority の差も非常に小さいのである。

4.2.3 K 吸収端プリエッジ

図 4.13 と図 4.14 にはプリエッジの計算も行っている。これは $1s$ 内殻電子が $3d$ 準位に励起され $2p$ 電子が空いている正孔へ落ちる過程であるとした。 $\text{K}\beta$ の場合と異なり majority スペクトルと minority スペクトルのどちらにも小さいピークが見られる。これは発光スペクトルでのメインピークとサテライトにはダウンスピン励起の成分がどちらにもある程度の割合で含まれているためである。($\text{K}\beta$ ではサテライトにはあまりこの成分は含まれていない) まず $\text{K}\alpha$ ではメインピークとサテライトはスピン軌道相互作用による分裂であることと $1s$ 電子が $3d$ 準位へ励起される際にダウンスピンのみが励起されることに注意する。このことから、 $\text{K}\alpha$ の発光ではメインピークとサテライトどちらにも発光することができるが、一方 $\text{K}\beta$ 発光の場合ではメインピークとサテライトは $3p$ - $3d$ 間の交換相互作用による分裂であるためサテライトへの発光は起こらず majority スペクトルのみピークが見られるのである。

4.3 まとめと考察

スピんに依存した励起スペクトルについては、二つの効果がスペクトル形状を決める際に重要であることを示した。具体的には、伝導バンドに作用する内殻正孔ポテンシャルと終状態における寿命の多重項依存性の効果である。我々の計算では、 $1s$ から伝導帯への双

極子遷移行列のエネルギー依存性は簡単のため無視してある。一方 Soldatov 等 [64], [65] は、遷移行列要素のエネルギー依存性が重要であると指摘し、この効果を取り込むことにより MnF_2 に対して Dufek [66] 等によるバンド計算の結果よりもよい結果を得ている。しかし、Soldatov 等は内殻正孔ポテンシャルの効果を全く無視している。内殻正孔ポテンシャルの効果は幾分遷移行列要素のエネルギー依存性と同じような効果をスペクトルにもたらす。なぜなら、内殻正孔ポテンシャルのために振動子強度が高エネルギー側の状態から低エネルギー側の状態へ移動するためである。それゆえ、我々の計算での内殻正孔ポテンシャルの効果の中に、双極子遷移行列要素のエネルギー依存性の効果が部分的に含まれていると見ることができる。しかしながら、内殻正孔ポテンシャルの効果は遷移行列要素のエネルギー依存性の効果よりずっと重要であると考えている。なぜなら、Soldatov 等の MnO に対する計算結果にはすでに遷移行列要素のエネルギー依存性の効果は含まれているが、我々の計算では、さらに内殻正孔ポテンシャルの効果によってスペクトルが改善されているためである。また、 MnO や MnF_2 は絶縁体であるため内殻正孔ポテンシャルの効果が重要である。これが MnP のような金属系では、すぐに他の電子による遮蔽が起こり、内殻正孔ポテンシャルの効果はあまり効かないであろう。

一方、終状態における寿命の多重項依存性の効果によって、majority スペクトルと minority スペクトルでスペクトル幅が異なってくるのが明らかになった。Tanaka 等 [70] や Carra 等 [71] も指摘しているように、励起スペクトルの寿命幅は中間状態の寿命幅と終状態の寿命幅の中で小さい方の寿命幅で決定される。なぜなら励起スペクトルのスペクトル幅は、中間状態の寿命幅を持ったローレンツ関数と終状態の寿命幅を持ったローレンツ関数の積の形で書かれ、全体の励起スペクトルの幅は近似的に二つの内、小さい方の寿命幅で決定されるためである(図 4.10)。今の場合、中間状態の寿命幅は一定で 0.6 eV であるが、終状態の寿命幅は多重項に依存し、 $\text{K}\beta$ RXES のメインピークで 0.05 eV、サテライトで 1.7 eV になる。そのため励起スペクトルの寿命幅は、minority スペクトルでは中間状態の寿命幅である 0.6 eV、majority スペクトルでは終状態の寿命幅の 0.05 eV となる。実験で得られるスペクトルは、実験の分解能分のガウス関数がさらにかかけられている。よって、将来、第三世代の放射光を用いた実験によって実験上の分解能がもし向上すれば、minority スペクトルで非常に幅の狭いスペクトルが得られるものと考えている。参考として図 4.15 にはガウス関数の幅を 0.1 eV にした時の励起スペクトルを示しておく。

我々は、伝導帯のスピんに依存した状態密度を直接は計算を行わず、バンド計算や多重散乱計算の結果を参考にしてつくった状態密度を仮定した。現在までのところ、実験的に観測されているスピんに依存した状態密度の起源は、分かっていない。つまり、反強磁性的長距離秩序の効果によるものなのか、あるいは反強磁性的短距離秩序によるものか、

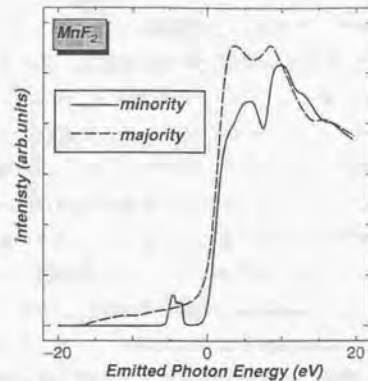


図 4.15: MnF_2 に対する $K\beta$ RXES のスピンの依存した励起スペクトル。破線が majority スペクトルで、実線が minority スペクトルである。0.1 eV の幅のガウス関数で畳み込みを行なっている。

または 3d と 4p との間のオンサイトの交換相互作用によるものなのであろうか？ Dufek 等 [66] のバンド計算は反強磁性的長距離秩序を仮定している、一方 Soldatov 等 [64] による多重散乱計算は、長距離秩序を仮定していなかった。また注意すべき事は、Hämäläinen 等 [29] の実験は Néel 温度より高い室温で行われていることである。それゆえ長距離相互作用は、観測されているようなスピン偏極性を出すには必要ないことになる。それよりむしろ、3d 状態と 4p 状態との間の瞬間的なオンサイトの交換相互作用が最も重要であると考えている。なぜなら、Mn の 3d スピンの揺らぎの特徴的な時間に比べて、 $K\beta$ RXES 過程は非常に早く起こり、オンサイトの効果がスピン偏極をもたらすのではないかと考えられるためである。 $K\beta$ RXES の励起スペクトルに関する長距離秩序、短距離秩序の効果を実験的、理論的に研究することは、今後に残された興味ある問題である。さらに Dufek 等の多重散乱計算は MnO , MnF_2 のどちらに対しても行われており、 MnO に対しては図 4.4 のように実験との不一致が見られるが、 MnF_2 に対する計算結果は実験と比較的良く一致している。この原因はまだ不明である。ただ、彼らの計算は、スピンに依存した吸収スペクトルの計算であり、励起スペクトルの計算ではないことに注意しておく必要がある。

また $K\alpha$ RXES における励起スペクトルの計算も行なった。 $K\beta$ の場合と異なるところは XES におけるスピン偏極度が $K\beta$ よりも小さいということである。このため励起スペクトルをとると $K\beta$ RXES の励起スペクトルで見られたようなスピンに依存したスペクトルは得られず、majority スペクトルも minority スペクトルもほとんど同じスペクトルになってしまう。 $K\alpha$ での majority スペクトルは $K\beta$ での majority スペクトルに minority ス

ペクトルが少し大目に加わったようなスペクトル構造をしめす。 $K\alpha$ での minority スペクトルはその逆で minority に majority を加えたようなものになっている。またプリエッジ領域に注目すると $K\beta$ では minority スペクトルのみにピークが見られたのに対して、 $K\alpha$ では両方のスペクトルにピークが見られた。これは発光スペクトルの終状態での主な相互作用が 2p のスピン軌道相互作用であるか 3p-3d 間の交換相互作用によるかの違いに原因がある。相互作用が 2p のスピン軌道相互作用であれば発光はメインピークとサテライトどちらにもおこるので majority スペクトルと minority スペクトルどちらにもピークが見られるのである。

第5章 MnO, MnF₂の共鳴X線発光スペクトル

5.1 序

式(2.39)に見られるように二次の光学過程のスペクトル関数は入射光のエネルギー Ω と発光のエネルギー ω の二変数である。いままで述べてきた励起スペクトルは発光のエネルギーを固定したものであるが、同じ過程を入射光のエネルギーを固定し発光のエネルギーの関数として見ることもできる。これを共鳴X線発光スペクトル(RXES)と呼ぶ。この場合は、入射光のエネルギーを様々な位置に固定することで共鳴状態が移り変わっていく様子を見ることができる。

この章では、まず $K\beta, K\alpha$ RXES スペクトルについての解析を行なう。この過程は、内殻1s電子が4pバンドへ励起された後、別の準位(2pや3p)の電子が1s準位に落ち込む過程である。特に吸収端のプリエッジ領域に入射光を合わせた時の $K\beta$ RXESの実験が、Kao等によってMnF₂に対して測定されている。そこで、この解析をおこなう。また、MnF₂, MnOに対する $K\alpha$ RXESの計算もおこなう。

次に、最近Butorin等が行なった、MnOの $2p \rightarrow 3d \rightarrow 2p$ RXESの実験の説明を行ない、それに対する解析を行なう。彼らはこの実験によっていわゆる“d-d遷移”に対応するスペクトルを観測している。d-d遷移は双極子禁制遷移なので通常の一次のスペクトロスコピーでは観測不可能なものである。しかし、 $2p \rightarrow 3d \rightarrow 2p$ RXESのような二次の光学過程では双極子遷移を二つ含んでいるためd-d遷移は禁制ではない。次にMnF₂に対して同様の計算を行なう。また、この $2p \rightarrow 3d$ 励起過程とは異なる励起過程である、 $1s \rightarrow 3d \rightarrow 1s$ RXES, $1s \rightarrow 4p \rightarrow 1s$ RXESのような $1s \rightarrow 3d$ 及び $1s \rightarrow 4p$ の励起過程も取り扱い計算を行なった。注目すべき事は、この三つの共鳴X線発光はどれも始状態と終状態は全く同じだということである。中間状態だけが、この三つの過程で異なっている。そのため励起過程に選択則の違いが生じスペクトル構造に大きな違いをもたらす。さらに角度依存性をも考慮に入れると、双極子遷移と四重極遷移の違いも現れてくる。また、これ以降に出てくるRXESにおける発光の強度は全て、その最大値が一致するように規格化されている。

5.2 $K\beta, K\alpha$ 共鳴X線発光スペクトル

5.2.1 $K\beta$ 共鳴X線発光スペクトル

最近、プリエッジ領域に入射光を合わせた時の実験が、Kao等によってMnF₂に対して行われている。その実験結果を図5.1に示す。この過程は、入射光によって1s電子が3d準位及び4pバンドへ励起されその後3p電子が1s準位へ落ち込む過程である。挿入図中の吸収スペクトルのプリエッジ領域でAとBの位置に入射光を共鳴させたときの発光スペクトルが、それぞれRXESのA,Bである。発光スペクトルのCはかなりエネルギーの高い位置に入射光を固定したものでNXESに対応する。

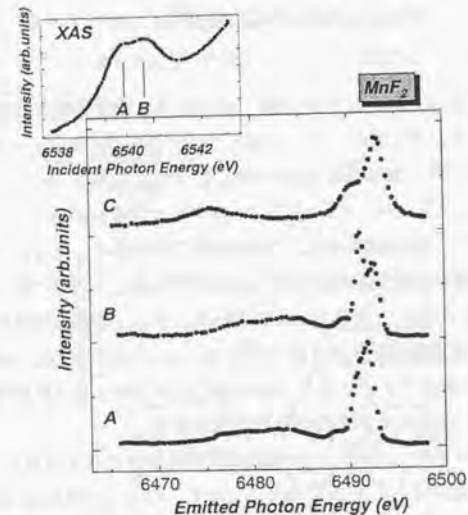


図5.1: Kao等によって行われた、MnF₂に対する $K\beta$ RXES。挿入図は吸収端プリエッジでの吸収スペクトルである。吸収でのA,Bにそれぞれ入射光のエネルギーを固定した時のスペクトルが下のA,Bである。Cは入射光をこのA,Bより約60 eV高いエネルギー位置に固定したNXESである。

A,Bはどちらもメインピークとなだらかな構造からなっていて、それぞれのメインピークは、Bでは二つに分裂していて、Aは一本のピークのように見えている。そこで、今まで述べてきたモデルのもとでこのスペクトルに対する解析を行った。

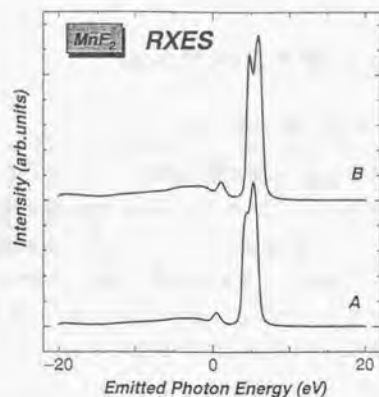


図 5.2: MnF_2 に対する $K\beta$ RXES の無偏光型の計算結果。A,B はそれぞれ実験での A,B に対応している。

またこのプリエッジ領域に対しても終状態の寿命の多重項依存性を考慮している。まず、無偏光型の計算結果を図 5.2 に示す。実験と比較すると比較的よく一致しており、A と B で見られる低エネルギー側のなだらかな構造は、双極子遷移 ($1s \rightarrow 4p$ 遷移) によるものであることが判明した。メインピークの二つのピーク構造は再現できているが、強度比に B のスペクトルで不一致が見られる。これは第二章で述べた角度依存性を調べることにより解決する。実際の実験条件は次のようなものである。入射光は試料表面すれすれに入射し散乱角が 90° の方向に分光器がおかれている。更に、散乱面は試料表面の法線を含んでおり、入射光の偏光面は散乱面と平行である。よって計算では、 z 軸を MnF_2 の c 軸にとり、 c 面が試料の表面であるとして、 $\theta_i = 90^\circ, \phi_i = 60^\circ$ とし θ 依存性について計算を行った。図 5.3 に MnF_2 の散乱角依存性の計算結果を示す。

以上によりメインピークの二つのピークの強度比は散乱角に強く依存し、 $\theta = 90^\circ$ において実験結果とよく一致させることができた。しかし、ちょうど 0.0 eV 近傍に計算では多重項によるピークが見られるが、実験にはまったく見えていない。この不一致の原因はまだ分かっておらず、今後の課題として残されている。ここでは示さないが、 MnO の場合についても同様の計算結果を得ることができる。また、固定する入射光の位置を吸収端の方へ移していく計算も行ってみた。その結果を図 5.4 と図 5.5 に示す。これらの計算からプリエッジ領域 ($a \sim d$) では四重極遷移によるピークが高エネルギー側によく見えるがエッジにかかると双極子の成分が強くなり、その発光スペクトルがだんだん NXES のスペクトルに近づいていく様子を見ることができる。

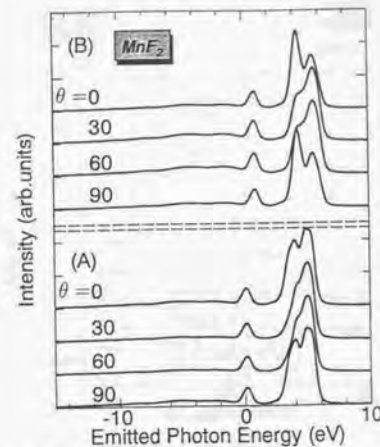


図 5.3: MnF_2 に対する $K\beta$ RXES の散乱角依存性の計算結果。A,B はそれぞれ実験での A,B に対応している。

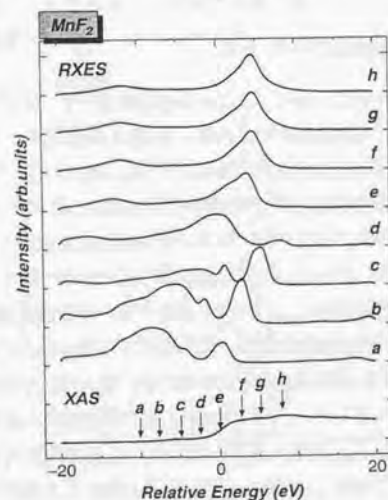


図 5.4: MnF_2 に対する $K\beta$ RXES の無偏光型の計算結果。一番下のスペクトルは吸収スペクトルである。吸収での矢印の位置に共鳴させた時のスペクトルがその上に示してある。

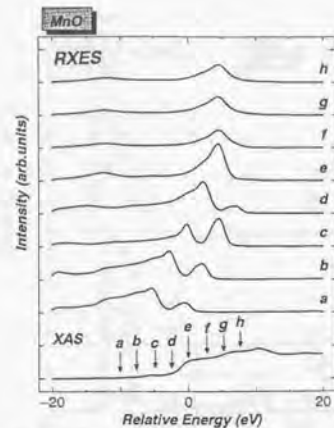


図 5.5: MnO に対する $K\beta$ RXES の無偏光型の計算結果。一番下のスペクトルは吸収スペクトルである。吸収での矢印の位置に共鳴させた時のスペクトルがその上に示してある。

5.2.2 $K\alpha$ 共鳴 X 線発光スペクトル

ここでは $K\alpha$ RXES のスペクトルについての計算を行なう。これは、入射光によって $1s$ 電子が $3d$ 準位及び $4p$ バンドへ励起されその後、 $2p$ 電子が $1s$ 電子へ落ち込む過程である。図 5.6 と図 5.7 に MnF_2 , MnO に対する計算結果を示す。点線は双極子遷移のみによるスペクトルであり、実線は双極子遷移と四重極遷移の両方を含めたスペクトルである。

一番上のスペクトルが吸収スペクトルであり、それぞれの位置に入射光を固定した時のスペクトルが以下の図に示してある。 $K\beta$ RXES の時と本質的に異なっている点は、 $2p$ 内殻準位のスピン軌道相互作用が強く、これが主なスペクトル構造を支配していることである。プリエッジ領域 $a \sim c$ では四重極遷移による高エネルギー側のピークと双極子遷移による低エネルギー側のなだらかな構造からなっている。この領域では双極子遷移と四重極遷移はどちらも入射光のエネルギーに依存している。吸収端のエネルギー位置に入射光エネルギーがかかるとほとんど双極子遷移からのピークのみが見える。このとき、メインピークとサテライトは、内殻 $2p$ 準位のスピン軌道分裂によるものである。しかもそのピークは入射光のエネルギーに依存しなくなる。これは励起された電子が完全に $4p$ バンドへ上がったため別のサイトへ電子が逃げてしまうためである。

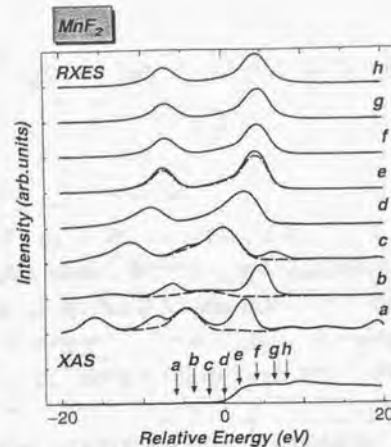


図 5.6: MnF_2 に対する $K\alpha$ RXES の無偏光型の計算結果。一番下のスペクトルは吸収スペクトルである。吸収での矢印の位置に共鳴させた時のスペクトルがその上に示してある。実際は、四重極遷移と双極子遷移の両方を含んでいるスペクトルで、破線は双極子遷移のみのスペクトルである。

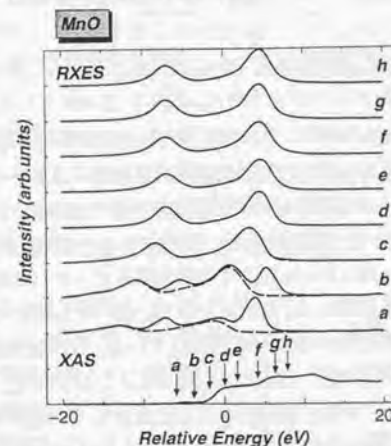


図 5.7: MnO に対する $K\alpha$ RXES の無偏光型の計算結果。一番下のスペクトルは吸収スペクトルである。吸収での矢印の位置に共鳴させた時のスペクトルがその上に示してある。実線は、四重極遷移と双極子遷移の両方を含んでいるスペクトルで、破線は双極子遷移のみのスペクトルである。

5.3 MnO, MnF₂ に対する 2p → 3d → 2p 共鳴 X 線発光スペクトル

5.3.1 実験

最近 Butorin 等 [23] によって、MnO に対する 2p → 3d → 2p RXES が行われた。彼らの実験結果および計算結果を図 5.8 に示す。図の上段は Mn2p → 3d-XAS である。約 10 eV の分裂は Mn2p 内殻準位のスピン軌道分裂によるものである。また、スペクトル形状はほとんど多重項構造で決まっているように見える。この Mn2p-XAS の a ~ h の位置に入射光のエネルギーを共鳴させた時の 3d → 2p RXES を測定したものが下段に示すスペクトルである。

点線が実験結果であり、実線が彼らによる計算結果である。横軸は発光のエネルギーで、原点が弾性散乱ピーク（入射光のエネルギーと発光のエネルギーが等しいピーク）になるようにとってある。入射光は、試料表面から 20° のところから入射し分光器は入射光に対して 90° で、垂直面内の位置に設定している。この過程は、まず入射光によって内殻 2p 電子が 3d 準位に励起され、生じた 2p 内殻正孔を埋めるために 3d 準位の電子が、2p 準位へまた落ちるものである。まず、2p-XAS から見ていく。2p-XAS は、結晶場中での自由イオンの 3d⁵ → 2p⁵3d⁶ 遷移の計算で良く理解されている。終状態の 2p 正孔の大きなスピン軌道相互作用のためスペクトルは L₃ と L₂ に分かれており、各々は、2p 内殻正孔と 3d 電子間のクーロン相互作用と交換相互作用による多重項構造によって強く支配されている。RXES のスペクトルは、大体三つの領域に分けることができる。すなわち、弾性散乱ピークの領域、主に d-d 遷移と電荷移動型サテライトによる非弾性散乱ピークの領域、さらに NXES 的なピークの領域である。弾性散乱ピークは励起エネルギーと同じエネルギーの位置に現れる。図 5.8 の RXES での弾性散乱ピークの励起エネルギー依存性に注目してみると、吸収の L₃ 領域、L₂ 領域のどちらにおいても励起エネルギーが増加するにつれて弾性散乱ピークの相対的な強度は減少している。これは中間状態の 2p⁵3d⁶ 多重項状態から理解することができる。始状態の配置は 3d⁵ であるので、フント則により基底状態はスピン 6 重項である。今は、弾性散乱のみに注目しているので、終状態もスピン 6 重項である。中間状態の 2p⁵3d⁶ 多重項のうちで最もエネルギーの低い状態はスピンが最も高い状態でスピン 6 重項であるのでこの状態に共鳴させた時は、弾性散乱ピークが強くなる。一方、L₃ 領域の最も高いエネルギー位置での多重項は 4 重項や 2 重項が見られる。そのため、終状態の 6 重項状態と結びつきにくくピークは弱くなる。このことは、L₂ 領域でも同じであり、RXES の f と h では f の方が h より弾性散乱ピークは大きくなっている。

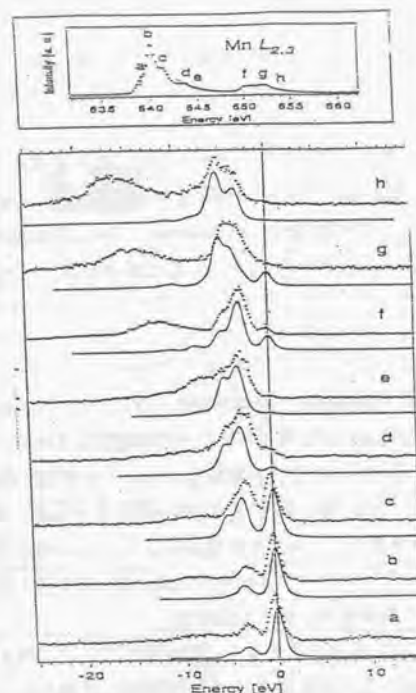


図 5.8: Butorin 等による、MnO に対する 2p → 3d → 2p RXES の実験結果。挿入図は吸収スペクトルである。吸収での矢印の位置に共鳴させた時のスペクトルがその下に示してある。実線は、彼らの自由イオンによる計算で、点線が実験である。発光エネルギーの原点は弾性散乱ピークの位置にとられている。

次に非弾性散乱ピークの領域について考えてみる。彼らの計算は、Mn を 2 個の自由イオンとして扱いさらに中間状態での干渉を全く無視した計算になっている。しかしながら実験結果と彼らの計算結果との一致はかなり良く、弾性散乱ピークから 3 ~ 5 eV 低エネルギー側に見える構造は 3d 電子間の多重項構造によるものであることが分かった。これは通常 d-d 遷移と呼ばれているもので、一次過程である光学吸収では禁止遷移になっている。RXES での始状態と終状態は同じ配置であるので、スペクトルに現れる構造は始状態でのエネルギー準位を直接反映している。RXES のような二次の光学過程ではいったん別の中間状態へ励起が起るため選択則に反することなく d-d 遷移を観測することができる。これは、このスペクトロスコピーの特筆すべき特徴の一つである。また、a や b では

弾性散乱ピークの強度が大きく、eでは非弾性散乱ピークが逆に強くd,e,g,hでは弾性散乱ピークはほとんど見えていない。このように入射光のエネルギーを変えることにより、スペクトルが大きく変化していることが良く見えている。

次にNXES的な領域を見てみよう。e~hのRXESでは低エネルギー側になだらかな構造が見られ、そのピークは、彼らの計算では再現できていない。しかも入射光のエネルギーを高くしていくに連れて弾性散乱ピークから離れていくように見える。これは入射光のエネルギーに依存しないスペクトルになっているためである。

5.3.2 計算結果

本研究ではこの実験に対する解析を、固体の効果を含めたモデルであるクラスターモデルを用いて行なった。さらにButorin等が無視した干渉効果をきちんと取り入れコヒーレントな二次の光学過程の式(2.39)に従い計算を行なった。始状態の基底は第4章の励起スペクトルの解析で用いたものと同じ物で、三配置での計算である。寿命幅は中間状態で $\Gamma_m = 0.4$ eVを用い、実験装置による分解能の効果として0.5 eV幅のガウス関数でスペクトルの畳み込みをおこなっている。パラメーターの値は第3章と第4章で用いたものと同じである。まず無偏光型の計算結果を図5.9に示す。

Butorin等の計算結果と図5.9を比較すると、弾性散乱ピークの強度がButorin等の計算に比べ強くすぎている。この弾性散乱ピークの強度は、実験ともくい違っている。また、弾性散乱ピークから2~3 eV低エネルギー側に見えるd-d遷移に相当する多重項構造は、図5.9の計算結果は実験を良く再現できている。しかし、より低エネルギー側のなだらかな構造は再現できていない。さらにButorin等の計算では見られなかった構造が-10~-13 eV付近に見られるが、これは電荷移動型サテライト(CTサテライト)である。しかしaの実験スペクトルでは、CTサテライトが押さえられており殆ど見えていない。f,gのスペクトルのCTサテライトは、丁度先ほど述べたNXES的な領域と重なったエネルギー位置にあることが分かる。このNXES的ななだらかな構造は、再現できていない。入射光のエネルギーに依存しないスペクトルが生じるためには、入射光によって電子がある程度広がったバンドへ励起され、その電子が速やかに別のサイトへ移ることが必要である。ところが、今の場合、2p-XASを見てもバンドと思われるような状態は見当たらない。つまりこのまま考えると、励起された電子が別のサイトへ移ることができないはずである。ではなぜ実験にははっきりとNXES的な発光スペクトルが見えているのであろうか？ひとつの可能性は、3d準位は元々完全に局在しているわけではなく、あるバンド幅で広がっていることによって、3d準位に励起された電子がとなりのサイトの3d準位

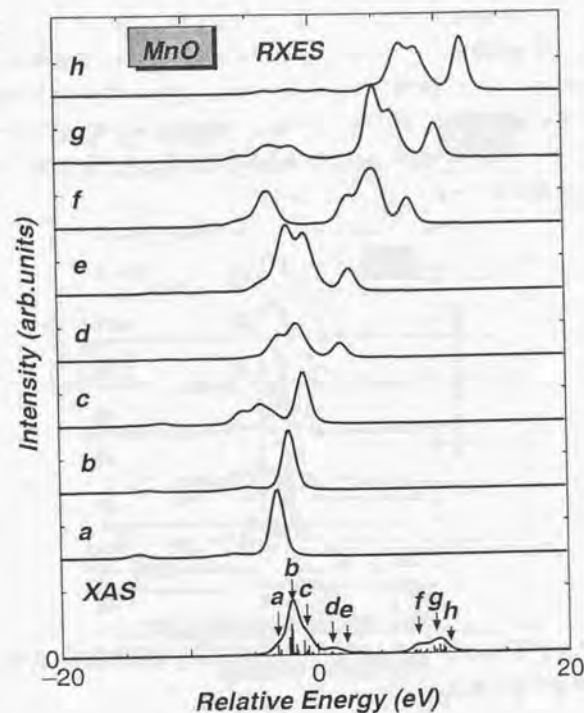


図5.9: MnOに対する $2p \rightarrow 3d \rightarrow 2p$ RXESの無偏光型の計算結果。一番下のスペクトルは吸収スペクトルである。吸収での矢印の位置に共鳴させた時のスペクトルがその上に示してある。

へ移動するためであることが考えられる。実際このような、3d 電子の広がりを持ち込むことは遷移金属化合物に対してシングルサイトのクラスターをもっと大きなクラスターにすることによって取り入れる試みが行われてきている [72]~ [74]。

弾性散乱ピークの相対的強度の変化は、計算でも再現することができているが、非弾性散乱ピークに比べて弾性散乱ピークの強度が計算で大きすぎる点は、散乱角依存性を考慮に入れて解析を行なうとある程度解決することができる。第2章で述べたように入射光は散乱面に平行な直線偏光の光が c 軸に垂直に入射し、散乱角 θ の方向に出てきた光を見るような配置とする。まず、スペクトルの散乱角依存性を見るために図 5.10 に d に共鳴させた時に対する計算結果を示す。

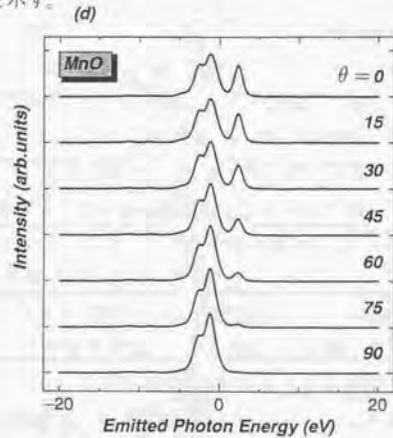


図 5.10: MnO に対する $2p \rightarrow 3d \rightarrow 2p$ RXES の散乱角依存性の計算結果。入射光は吸収の d に共鳴させてある。

これから、特に弾性散乱ピークが強く散乱角 θ に依存することが分かる。また $\theta = 90^\circ$ の時に弾性散乱ピークが非常に小さくなっている。この種の実験の配置はたいていこの配置で、(表面すれすれから光を入射し $\theta = 90^\circ$ の方向に出てくる) 光を検出している。図 5.11 に $\theta = 90^\circ$ の RXES の計算結果と Butorin 等の実験結果を示す。明らかに実験との一致が良くなった。しかし g と h の実験では弾性散乱ピークがほとんど見られないのに対し計算では弱いが見えづかに見えている。低エネルギー側の入射光のエネルギーに依存しないなだらかな構造は、NXES 的な部分であり、3d 単位に励起された電子が別のサイトへ抜けていってしまうためではないかと考えられる。

また、 MnF_2 に対する計算結果も図 5.12 に示す。この計算は散乱角を 90 度にした場合の計算である。スペクトル形状などは MnO の場合とほとんど変わらず、f や g におけ

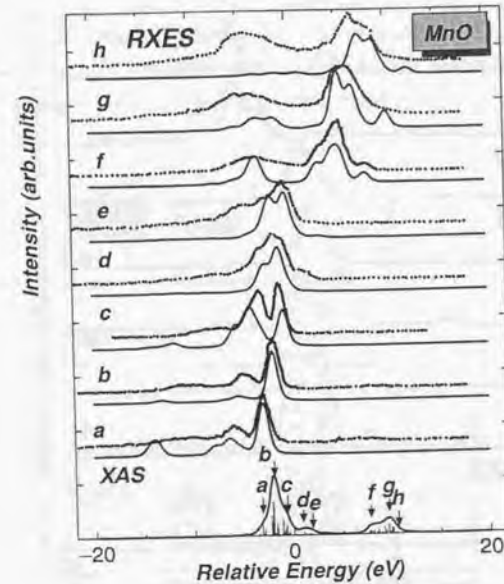


図 5.11: MnO に対する $2p \rightarrow 3d \rightarrow 2p$ RXES の散乱角 90° の計算結果。一番下のスペクトルは吸収スペクトルである。吸収での矢印の位置に共鳴させた時のスペクトルがその上に示してある。点線は実験結果であり、実線は計算結果である。

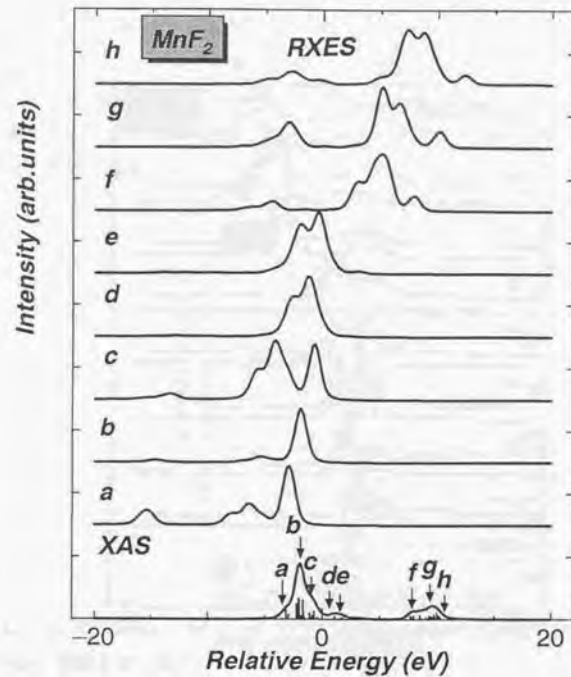


図 5.12: MnF_2 に対する $2p \rightarrow 3d \rightarrow 2p$ RXES の散乱角 90° の計算結果。一番下のスペクトルは吸収スペクトルである。吸収での矢印の位置に共鳴させた時のスペクトルがその上に示してある。実線は計算結果である。

る $-10 \sim -15$ eV の付近にあるサテライト構造がすこし異なっている程度である。これは MnO や MnF_2 は電荷移動エネルギー Δ が大きく、混成の効果があまり効かないため $U_{dd}, U_{dc}, V(e_g), V(t_{2g})$ などの違いがあまり顕著に表れてこないためである。

5.4 $1s \rightarrow 3d \rightarrow 1s$ RXES の計算結果

ここでは、 $1s \rightarrow 3d$ 共鳴励起過程における $3d \rightarrow 1s$ RXES についての計算を行なう。この過程は、 $2p \rightarrow 3d$ RXES が双極子遷移であったのに対し四重極遷移である。このため遷移過程での選択則や、角度依存性が双極子遷移の場合と大きく異なってくる。無偏光型の計算結果を図 5.13 に示す。

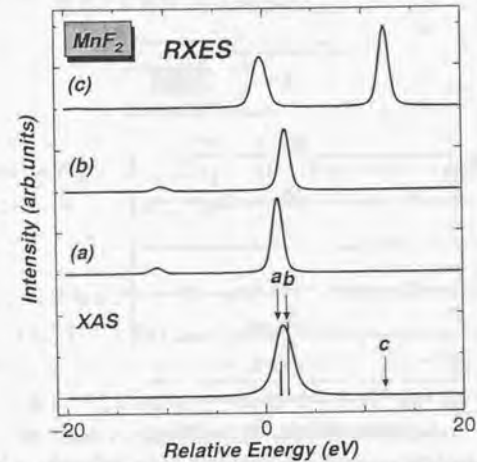


図 5.13: MnF_2 に対する $1s \rightarrow 3d \rightarrow 1s$ RXES の無偏光型の計算結果。一番下のスペクトルは吸収スペクトルである。吸収での矢印の位置に共鳴させた時のスペクトルがその上に示してある。

MnO についての計算結果は、 MnF_2 の場合の結果とほとんど変わらないため、 MnF_2 の結果のみをのせておく。この計算も 3 配置で行なっており、中間状態の寿命幅は 0.6 eV で 0.5 eV 幅のガウス関数で畳み込みを行なっている。 $2p \rightarrow 3d \rightarrow 2p$ RXES と比較すれば、始状態と終状態が同じであるにもかかわらず明らかにそのスペクトルは大きく異なっている。 $1s \rightarrow 3d \rightarrow 1s$ RXES に見られるサテライトピークは電荷移動型サテライトであり、このスペクトルには $2p \rightarrow 3d \rightarrow 2p$ RXES で支配的であった多重項構造はほとんど見え

ていない。これは以下のようにして理解することができる。まず始状態から中間状態への吸収が起こる時、Mnの5つのアップスピンの軌道は電子で埋められているため、1sのダウンスピン電子のみが3d準位に励起される。この時の正孔はダウンスピンであるが、1sと3dとの間の多重項相互作用が小さいため、1s正孔はダウンスピンのままである。よって中間状態から終状態への遷移を考えると、1s準位へ遷移できる3d電子は吸収過程で3d準位に励起されたダウンスピン電子のみである。つまり吸収であがった電子がそのまま落ちてくる過程のみが可能となる。このために多重項構造はほとんど見えないのである。cのスペクトルにおいて、CTサテライトが大きく共鳴しているが、これは吸収スペクトルのcの位置がCTサテライトになっているため、そこに入射光を共鳴させると発光でもCTサテライトが大きく増大するからである。

次にaに共鳴させた時のMnF₂に対する角度依存性の計算結果を図5.14に示す。

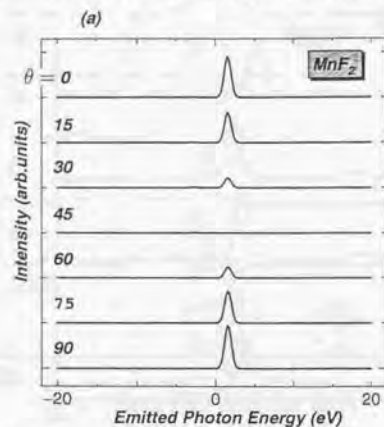


図5.14: MnF₂に対する1s→3d→1s RXESの散乱角依存性の計算結果。入射光は吸収のaの位置に共鳴させてある。

どのスペクトルも大きな角度依存性をしめし、さらに散乱角が45°で対称なスペクトルを示している。これは遷移行列の形から理解することができる。すなわち、発光過程が四重極遷移であるため遷移行列が $(\mathbf{e}_k \cdot \mathbf{r})(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$ という形をしている。第二章でも述べたが、 \mathbf{e}_k と \mathbf{k} はどちらも散乱角 θ に依存する。そのため全体では 2θ の依存性を示し、これによって45°を中心にして対称な散乱角依存性を示すのである。

5.5 1s → 4p → 1s RXESの計算結果

ここではMnO, MnF₂に対する1s→4p共鳴励起による4p→1s RXESの計算結果を示す。この過程は2p→3d→2p RXESと同じく吸収過程も発光過程も双極子遷移である。

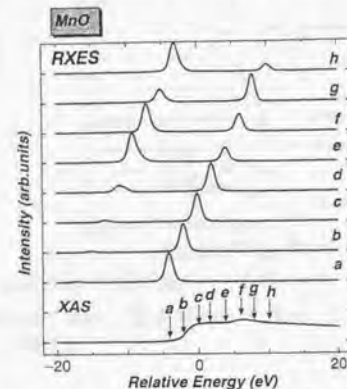


図5.15: MnOに対する1s→4p→1s RXESの無偏光型の計算結果。一番下のスペクトルは吸収スペクトルである。吸収での矢印の位置に共鳴させた時のスペクトルがその上に示してある。

無偏光型の計算結果を図5.15, 図5.16に示し、角度依存性の計算結果を図5.17, 図5.18に示す。どちらも入射光を吸収のdに共鳴させている。

図5.15, 図5.16の一番下のスペクトルが吸収スペクトルであり、図のa~gの位置に共鳴させたときの発光スペクトルがその上に示してある。これらのスペクトルは、2p→3d→2p RXESと同じ双極子の選択則を満たしているにもかかわらず、スペクトル構造が全く異なっている。弾性散乱ピークのほかに、低エネルギー側にサテライト構造が見えるが、これは電荷移動型サテライトである。このCTサテライトは、MnOではe,fでMnF₂ではd,eの位置に入射光を共鳴させると増大していることが見える。これは丁度、吸収スペクトルでのCTサテライトの位置が、MnOではe,fの付近にMnF₂ではd,eの付近にあるため、そこに共鳴させると、発光でもCTサテライトが共鳴増大するのである。また、本研究で用いたクラスターモデルでは、配位子の分子軌道をシングルレベルにしている。そのためCTサテライトは一本のラインスペクトルであり、強度も大きく出ている。もし不純物アンダーソン模型のように配位子の状態がある幅を持ったバンドにするならば、このCTサテライトは分裂し幅を持った構造になり、強度も低くなると思われる。

また、2p→3d→2p RXESの時は、多重項構造がかなり支配的であったのに対し、こ

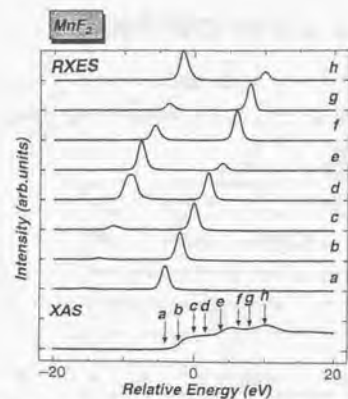


図 5.16: MnF_2 に対する $1s \rightarrow 4p \rightarrow 1s$ RXES の無偏光型の計算結果。一番下のスペクトルは吸収スペクトルである。吸収での矢印の位置に共鳴させた時のスペクトルがその上に示してある。

の $1s \rightarrow 4p \rightarrow 1s$ RXES では、全く多重項構造が見えていない。これは $3d$ 電子と $1s$ 正孔との多重項相互作用が小さいことと、 $4p$ 電子はバンド準位にいるため、内殻正孔ポテンシャルの効果を除けば他の電子とは殆ど相互作用しないため、始状態での基底状態と同じ多重項のみが選択されるためである。また、 $K\beta, K\alpha$ RXES と、 $1s \rightarrow 4p \rightarrow 1s$ RXES はどちらも $1s$ 電子が $4p$ バンドに励起されるのであるが、発光過程が異なるため、 $K\beta, K\alpha$ RXES では、NXES 的なスペクトルが得られ、 $1s \rightarrow 4p \rightarrow 1s$ RXES では、吸収端より上に共鳴させても入射光に依存したスペクトルのみが得られている。

始状態において $4p$ バンドには全く電子がないため、 $1s \rightarrow 4p$ 励起に続いて発光過程 $4p \rightarrow 1s$ が起こると $4p$ に励起された電子そのものが $1s$ 正孔に落ちていくことになる。そのため、 $K\beta, K\alpha$ の場合とは異なり、入射光のエネルギーを吸収端より高いエネルギーに共鳴させても発光スペクトルは入射光のエネルギーに依存して移動していく。

また、図 5.17、図 5.18 の角度依存性をみると散乱角が 90° に向かうにつれスペクトル強度が減少していくのがみられる。この傾向は $2p \rightarrow 3d \rightarrow 2p$ RXES での弾性散乱ピークの角度依存性と同じ傾向になっている。これはどちらも発光過程が双極子遷移であることによっている。

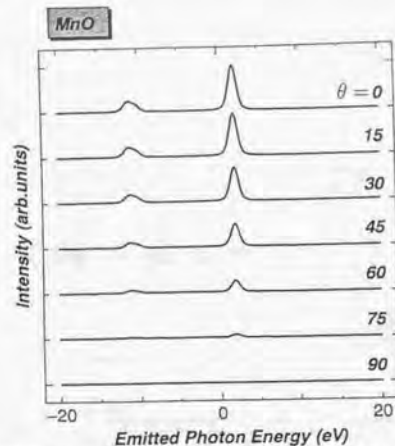


図 5.17: MnO に対する $1s \rightarrow 4p \rightarrow 1s$ RXES の散乱角依存性の計算結果。入射光は吸収の d に共鳴させている。

5.6 まとめと考察

この章では MnO, MnF_2 に対する様々な励起過程の共鳴 X 線発光スペクトルの解析を行った。これによって、同じ始状態と終状態であるにもかかわらず遷移過程の選択則の違いから様々な違いがスペクトルに現われることを見てきた。さらに同じ双極子遷移でありながら $2p \rightarrow 3d \rightarrow 2p$ RXES では多重項励起が支配的あり、 $1s \rightarrow 4p \rightarrow 1s$ RXES では電荷移動型励起 (CT 励起) がメインであった。逆に言えば、 $1s \rightarrow 4p \rightarrow 1s$ RXES は CT サテライトを調べるには、有効な実験手段であると言える。

また、同じ CT サテライトが支配的であった $1s \rightarrow 4p \rightarrow 1s$ RXES と $1s \rightarrow 3d \rightarrow 1s$ RXES とでは、双極子遷移と四重極遷移の違いから、散乱角依存性をとることによって違いが現われてきた。

さらに、入射光に対するエネルギー依存性では、 $K\beta, K\alpha$ RXES では吸収端より上に入射光を共鳴させると NXES 的な発光へ移るのに対し、 $1s \rightarrow 4p \rightarrow 1s$ RXES では吸収端より高いエネルギーに共鳴させても依然として入射光に対するエネルギー依存性を持っていた。

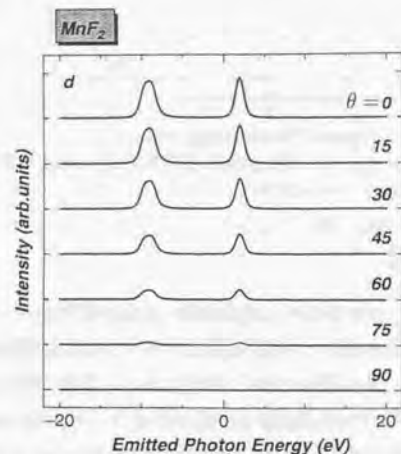


図 5.18: MnF_2 に対する $1s \rightarrow 4p \rightarrow 1s$ RXES の散乱角依存性の計算結果。入射光は吸収の d に共鳴させている。

第6章 その他の遷移金属酸化物に対する 共鳴 X 線発光スペクトル

6.1 序

この章では、 MnO , MnF_2 以外の MO ($M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) 化合物と M_2O_3 ($M = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}$) 化合物に対する $K\beta, K\alpha$ RXES 及び $2p \rightarrow 3d \rightarrow 2p, 1s \rightarrow 3d \rightarrow 1s$ RXES の計算を行なう。特に、 NiO に対する $2p \rightarrow 3d \rightarrow 2p$ RXES の実験が Butorin 等によって行われており、また Fe_2O_3 に対する吸収端ブリエッジでの $K\alpha$ RXES が Kao 等によって測定されているので、それらを中心に解析をおこなう。

6.2 $2p \rightarrow 3d \rightarrow 2p$ RXES

6.2.1 NiO に対する $2p \rightarrow 3d \rightarrow 2p$ RXES

ここでは、まず Butorin 等によって行われた NiO に対する $2p \rightarrow 3d \rightarrow 2p$ RXES の実験の解析を行なう。図 6.1 に実験結果をしめす。一番下のスペクトルが、吸収スペクトルであり、それぞれの位置に入射光のエネルギーを共鳴させた時の発光スペクトルがその上に示してある。これを第 5 章での MnO に対する $2p \rightarrow 3d \rightarrow 2p$ RXES と比較すると、入射光のエネルギーに依存しない NXES 的な発光を示すピークは NiO の方に強く出ている。次にこの実験に対する解析結果を図 6.2 に示す。計算は三配置で行った。散乱角は 90° の場合とし、パラメーターの値は $U_{dc}(2p) = 7.5 \text{ eV}, V(e_g) = 2.0 \text{ eV}, U_{dd} = 7.3 \text{ eV}, \Delta = 2.0 \text{ eV}, 10Dq = 0.5 \text{ eV}$ を用いた。この値は Kotani と Okada [76] の論文よりとってきている。またこの計算では、 $2p$ 電子が $3d$ 準位へ励起される場合と連続準位へ励起される場合の両方を取り入れており、これらの強度比や相対位置は吸収スペクトルから決めている。ここでいう連続準位とは、図 6.1 の吸収スペクトルにおいて 865 eV からはじまるなだらかなステップ状の構造 (斜線で示した部分) のことである。

計算では、この連続準位を矩形状の状態密度で近似し、 $2p$ 電子がこの連続準位に励起されその後 $3d$ 電子が $2p$ 準位へ落ちるとした。図 6.1 の破線がその寄与である。実点線は

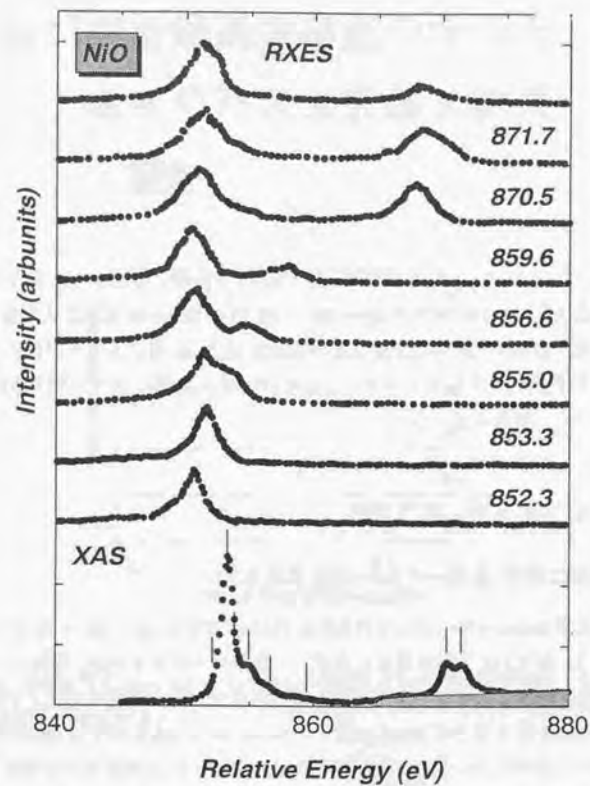


図 6.1: Butorin 等による NiO に対する $2p \rightarrow 3d \rightarrow 2p$ RXES の実験結果。一番下のスペクトルが、吸収スペクトルであり、それぞれの位置に入射光のエネルギーを共鳴させた時の発光スペクトルがその上に示してある。吸収スペクトルでの斜線部分は連続準位を表す。

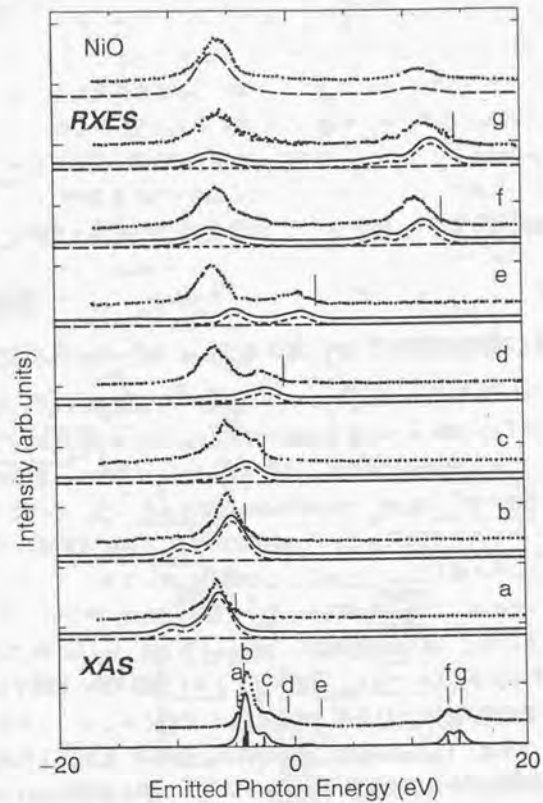


図 6.2: NiO に対する $2p \rightarrow 3d \rightarrow 2p$ RXES の $\theta = 90^\circ$ の計算結果。一番下のスペクトルが、吸収スペクトルであり、それぞれの位置に入射光のエネルギーを共鳴させた時の発光スペクトルがその上に示してある。点線が実験結果である。破線は連続準位へ励起された場合の RXES、実点線が $3d$ 準位へ励起された場合の RXES、実線が両方を合わせた RXES である。縦棒は、弾性散乱ピーク的位置を示している。

2p 電子が 3d 準位へ励起されその後、3d 電子がまた 2p 準位へ落ちる過程を考慮した。実験は両方を合わせたものである。e, f, g など、計算にみられる弾性散乱から約 5 eV 低エネルギー側に見えるサテライトは CT サテライトである事が分かった。MnO の場合と同じように弾性散乱ピークより約 3 eV 低エネルギー側に d-d 遷移も見えている。MnO の場合とは異なり、ステップ状の連続準位を加えた計算を行なったが、これによって NXES 的な発光を出すことができた。しかし c~g で見られる NXES 的な発光は計算に比べて非常に大きく、依然として説明できていない。よってこのモデルの範囲内では、このピークを出すことは不可能になっている。しかし、そこを除けば、比較的良く実験と一致させることができている。

6.2.2 その他の遷移金属酸化物に対する 2p → 3d → 2p RXES

続いて、 M_2O_3 (M=Ti, V, Cr, Mn, Fe) 化合物と NiO 以外の MO (M=Fe, Co) 化合物に対する 2p → 3d → 2p RXES の無偏光型の計算結果を図 6.3 (a) から (e) と図 6.4 の (a) と (b) にそれぞれ示す。2p 正孔の寿命幅はすべて、半値半幅 0.2 eV に固定し、実験の分解能の効果として 0.5 eV の幅のガウス関数による畳み込みを行なっている。どの図においても一番下の図が吸収スペクトルであり、それぞれ矢印の位置に入射光を共鳴させた時の X 線共鳴発光スペクトルがその上に示してある。この計算において用いたパラメーターの値は、Table.5 に示してある。これらのパラメーターの値は、 M_2O_3 系については Uozumi 等 [37, 38, 39]、MO 系に対しては Okada 等 [75]、Bocquet 等 [43]、Kotani 等 [76] の値を基本に、 $10Dq$ の値を変化させたものである。どのスペクトルも無偏光型の計算であるため、弾性散乱ピークが比較的強めに出ているが、NiO や MnO の時と同じように多重項構造によるピークがメインである。Ti₂O₃ の場合、形式価数が 3 価で 3d¹ 配置が主な成分であるため、d-d 間の多重項構造がないので電荷移動型サテライト (例えば図 6.4(a) の a のスペクトルで 12 eV 付近の小さいピーク) と結晶場による分裂 (弾性散乱ピークより約 2 eV 低エネルギー側に見られる小さいピーク) のみが見えている。これが V から Co へいくにつれ d-d 間の多重項分裂による d-d 遷移が良く見えるようになってきている。MO (M=Fe, Co) 化合物に対する計算では $10Dq$ が小さいため、それによる分裂はほとんど見られていない。さらに、FeO での c と e や CoO での c に共鳴させた時のスペクトルは、これらの位置が丁度吸収での CT サテライトに対応しているため共鳴 X 線発光スペクトルにおいても CT サテライトが共鳴増大していることが見て取れる。

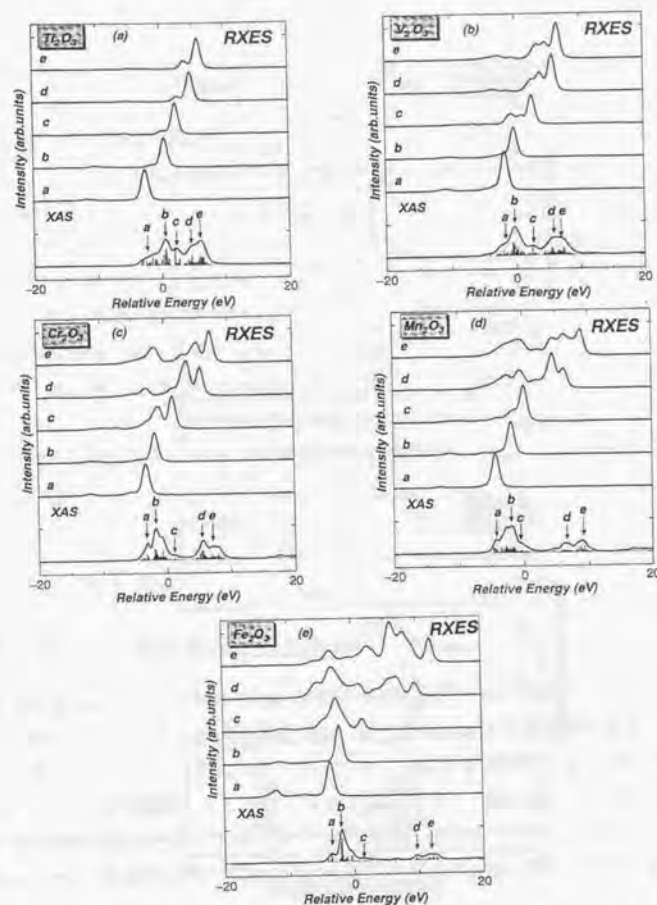


図 6.3: M_2O_3 (M=Ti, V, Cr, Mn, Fe) 化合物に対する 2p → 3d → 2p RXES の無偏光型の計算結果。それぞれ一番下のスペクトルが吸収スペクトルである。吸収での矢印の位置に共鳴させた時の RXES がその上に示してある。

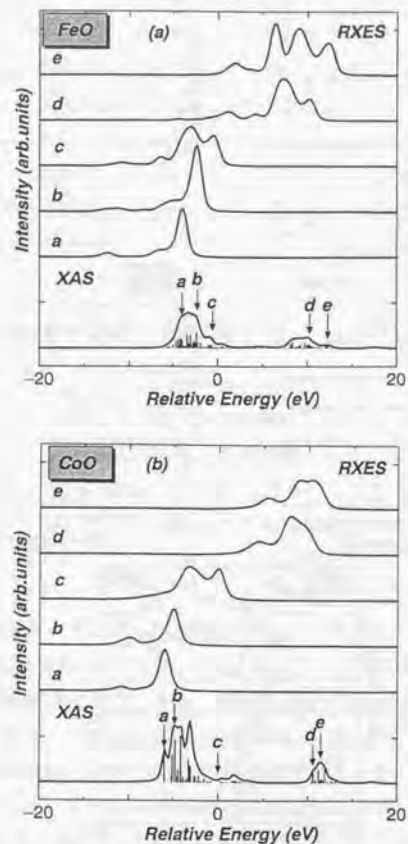


図 6.4: MO(M=Fe,Co) 化合物に対する $2p \rightarrow 3d \rightarrow 2p$ RXES の無偏光型の計算結果。それ
 ぞれ一番下のスペクトルが吸収スペクトルである。吸収での矢印の位置に共鳴さ
 せた時の RXES がその上に示してある。

6.3 $1s \rightarrow 3d \rightarrow 1s$ RXES

図 6.5(a) から (e) と図 6.6(a) から (c) に、 M_2O_3 (M=Ti, V, Cr, Mn, Fe) 化合物と MO (M=Fe, Co, Ni) 化合物に対する $1s \rightarrow 3d \rightarrow 1s$ RXES の無偏光型の計算結果を示す。この過程は第 5 章でも述べたが、四重極遷移である。1s 内殻正孔の寿命幅は 0.5 eV とし、実験の分解能の効果として 0.5 eV の幅のガウス関数で畳み込みを行なっている。2p → 3d → 2p RXES の場合と同じように、 Ti_2O_3 では、結晶場分裂によるピークと CT サテライトのみが見えている。これは 2p → 3d → 2p RXES の場合と同様、 $3d^1$ 系であるため d-d 間の多重項相互作用がないためである。吸収スペクトルの a の位置は丁度内殻 1s 電子が結晶場分裂した $3d$ 準位の t_{2g} 準位へ励起された場合に相当している。このため、そこに共鳴させた時の RXES も結晶場分裂によるピークの内 t_{2g} 成分のピークが共鳴増大している。またやはり、3d 電子数が増えるに連れて d-d 間の多重項による d-d 遷移のスペクトルが見えるようになってきている。しかし、d 電子数が増えても Fe_2O_3 の場合は、MnO, MnF₂ の時と同じ $3d^5$ 系であるため、励起された内殻 1s 電子がそのまま 1s 準位へ落ち、多重項構造はほとんど見られていない。

6.4 $K\alpha$ RXES

6.4.1 Fe_2O_3 に対する $K\alpha$ RXES

まず Kao 等によって行われた Fe_2O_3 に対する吸収端プリエッジでの $K\alpha$ RXES の実験についての説明を行い、次に解析結果を示す。図 6.7 に Kao 等による実験結果を示す。挿入図が吸収端プリエッジでの吸収スペクトルである。第 4 章でも見たように吸収端プリエッジは $1s \rightarrow 3d$ の四重極遷移によるものである。吸収の a, b, c の位置に入射光のエネルギーを共鳴させた時の発光スペクトルが下に示してある。吸収端プリエッジでの $K\alpha$ RXES は、入射光によって 1s 電子が 3d 準位に励起され、その後 2p 電子が 1s 準位に落ちる過程である。

実験での吸収のスペクトルは、三つの構造からなっている。7113~7115 eV 付近にある二つの比較的大きなピークと 7118 eV 付近の小さななだらかな構造である。発光スペクトルは、どのスペクトルも大きく二つに分かれている。この分裂は、内殻 2p 準位の大きなスピン軌道相互作用分裂による。a と b のスペクトルは形状は、若干異なっているものの、良く似たスペクトルになっている。しかし、c のスペクトルは、a, b のスペクトルとは若干異なる。すなわち、スペクトル自身が高エネルギー側にシフトしている。さらに c のスペクトルは、a, b に比べ全体的にブロードである。

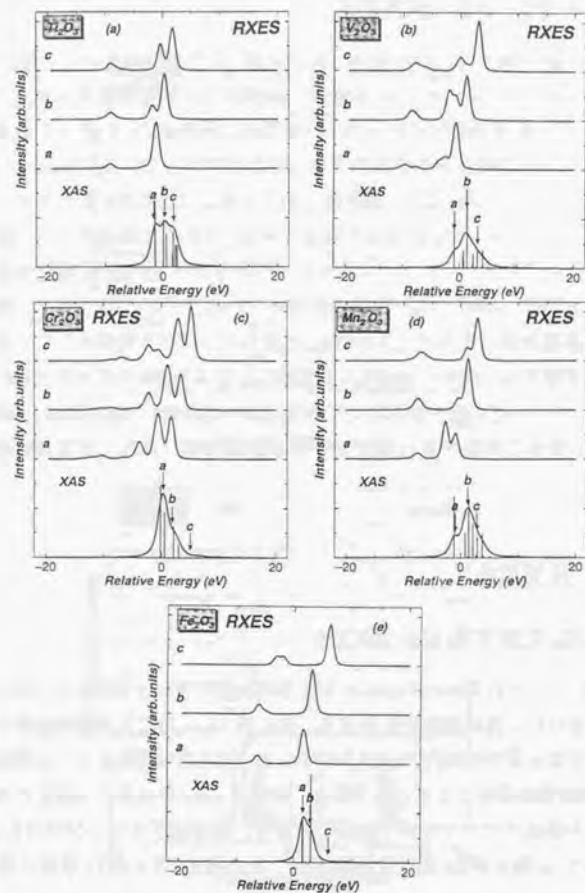


図 6.5: M_2O_3 ($M=Ti, V, Cr, Mn, Fe$) 化合物に対する $1s \rightarrow 3d \rightarrow 1s$ RXES の無偏光型の計算結果。それぞれ一番下のスペクトルが吸収スペクトルである。吸収での矢印の位置に共鳴させた時の RXES がその上に示してある。

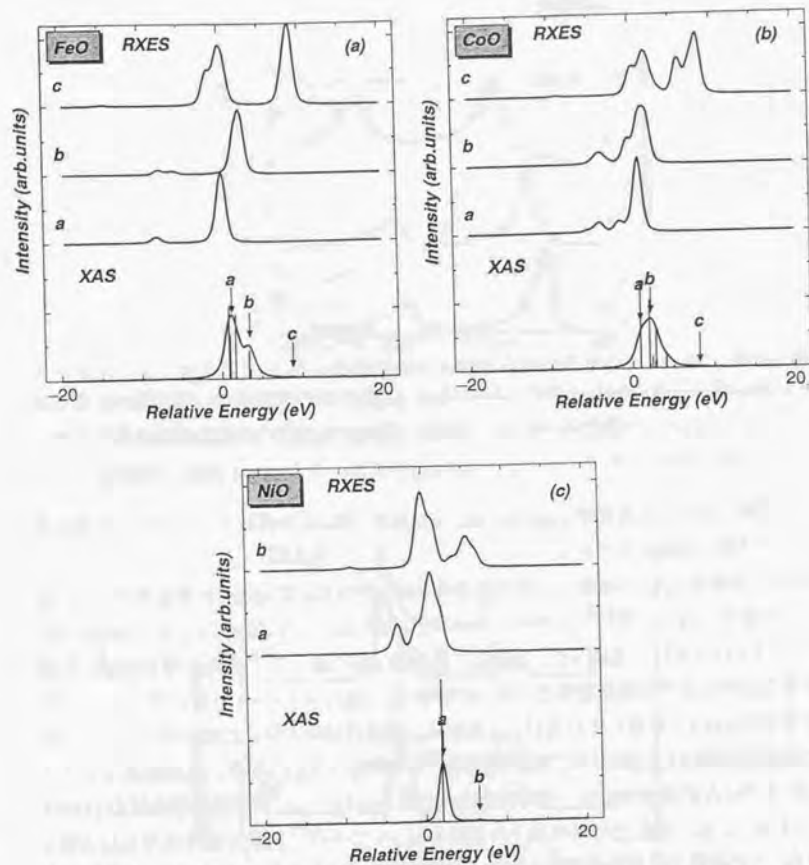


図 6.6: MO (Fe, Co, Ni) 化合物に対する $1s \rightarrow 3d \rightarrow 1s$ RXES の無偏光型の計算結果。それぞれ一番下のスペクトルが吸収スペクトルである。吸収での矢印の位置に共鳴させた時の RXES がその上に示してある。

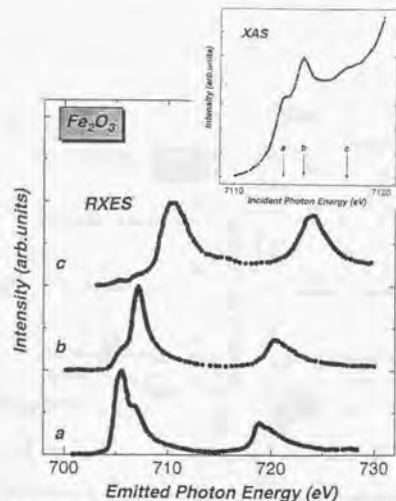


図 6.7: Kao 等による Fe_2O_3 に対する K-XAS と K β RXES の実験結果。挿入図が K 吸収端プリエッジでの吸収スペクトルである。吸収での矢印の位置に共鳴させた時の RXES が示してある。

この実験に対する計算結果を図 6.8、図 6.9 に示す。図 6.8 は吸収スペクトルの計算結果である。点線は実験結果である。

図 6.9 は吸収の a, b, c の位置に入射光を共鳴させた時の K α RXES の計算結果である。計算は三配置で行ない、用いたパラメーターは $U_{dc}(1s) = 7.3 \text{ eV}$, $V(e_g) = 2.3 \text{ eV}$, $U_{dd} = 6.0 \text{ eV}$, $\Delta = 4.7 \text{ eV}$, $10Dq = 0.94 \text{ eV}$ 、である。結晶場分裂に関して、Kuiper 等 [79] は、X 線磁気線二色性に対する結晶場中のイオンの解析で、 $10Dq = 1.4 \text{ eV}$ を用いている。一方、本研究では 0.94 eV を用いているが、この値は、混成の効果を除いた値と考えている。実際の結晶場分裂は 1.4 eV あり、本研究で用いた $10Dq = 0.94 \text{ eV}$ が、混成効果によって 1.4 eV までひろがるのである。中間状態の寿命幅 Γ_K は 0.5 eV 、終状態の寿命幅 Γ_M は 0.6 eV にとっている。またこのスペクトルを幅 0.25 eV のガウス関数で畳み込みもおこなっている。この計算では四重極遷移と双極子遷移の両方の計算を別々に行ない、実験に合うように強度比や相対位置をきめている。双極子遷移の方は、 $1s$ 電子が $4p$ バンドへ励起され、その後 $2p$ 電子が $1s$ 準位に落ちる過程である。ここで $4p$ バンドの状態密度を図 6.10 のように仮定した。

まず、吸収スペクトルの方から見ていくと、プリエッジの四重極遷移による二つのピーク (a), (b) は、計算でも出ている。これは結晶場分裂によるもので、それぞれ t_{2g}, e_g ピークに対応している。但し、ピーク (b) は実験ではかなり強く出ているが、計算では少し弱めである。また、ピーク (c) では、実験には、弱いもののはっきりと構造がみえている

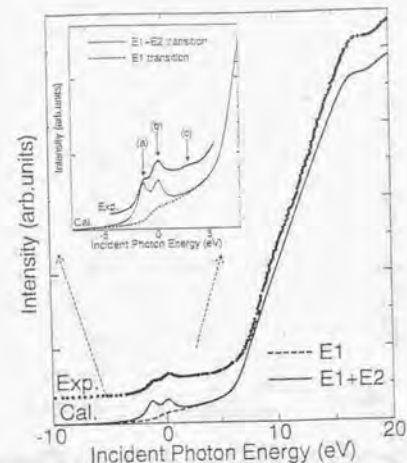


図 6.8: Fe_2O_3 に対する K-XAS の計算結果。点線が実験結果であり、破線は双極子遷移による吸収スペクトルで、実線は双極子遷移と四重極遷移の両方を合わせたスペクトルである。挿入図は、吸収端プリエッジを拡大したものである。図の矢印の位置に、入射光エネルギーを共鳴させる。

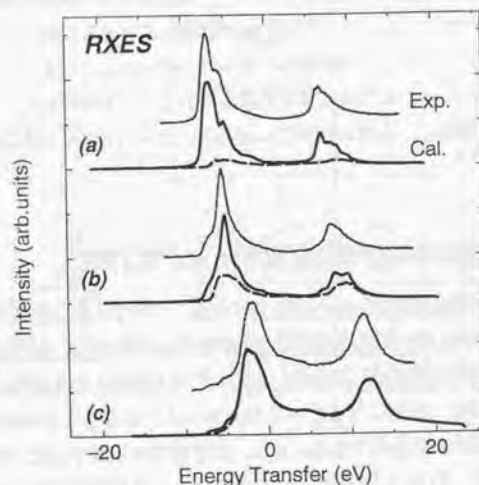


図 6.9: Fe_2O_3 に対する K α RXES の計算結果。図 6.8 の矢印の位置に共鳴させた時のスペクトルを示している。点線が実験結果、破線は双極子遷移による RXES、実線が双極子遷移と四重極遷移の両方を合わせた RXES である。

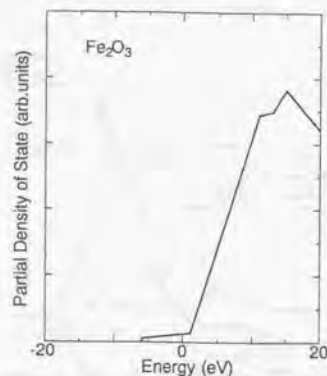


図 6.10: Fe₂O₃ に対する仮定した 4p バンドの状態密度。

が計算では殆ど見えていない。計算では、(c) 付近にわずかに CT サテライトが現われているので、実験のこのピークもおそらく CT サテライトであると考えられる。

次に発光スペクトルについて考察してみる。計算結果は、実験とかなり良く一致している。図 6.9 の破線は双極子遷移による寄与であり、実線は双極子遷移と四重極遷移の両方を含めたスペクトルである。(a)、(b) では双極子遷移による寄与はほとんどなく、四重極遷移による寄与が大きい。さらに入射光のエネルギーを t_{2g}, e_g ピークに共鳴させると、発光においてもそれぞれ t_{2g}, e_g 成分が大きく増大していることが分かる。

一方、(c) は四重極遷移による寄与はほとんどなく、-5 eV 付近の小さな構造がそれに相当している。

6.4.2 その他の遷移金属酸化物に対する K α RXES

図 6.11(a) から (e) と図 6.12(a) から (c) に、M₂O₃ (M=Ti, V, Cr, Mn, Fe) 化合物と MO (M=Fe, Co, Ni) 化合物に対する K α RXES の無偏光型の計算結果を示す。2p 内殻正孔の寿命幅は 0.2 eV とし、実験の分解能による幅は 0.5 eV のガウス関数による畳み込みによって行なっている。どのスペクトルも二つのピークからなっているが、これは内殻 2p 準位のスピン軌道相互作用分裂によるものである。また、原子番号が増加するにつれスピン軌道相互作用が強くなるため、Ti から Ni へ行くにしたがい、この分裂も大きくなっていくのがみられる。

さらに、1s \rightarrow 3d \rightarrow 1s RXES や 2p \rightarrow 3d \rightarrow 2p RXES の時と同様に吸収の CT サテライトの位置に入射光を共鳴させると K α RXES でも CT サテライトが共鳴増大していること

が分かる。

6.5 K β RXES

図 6.13(a) から (e) と図 6.14(a) から (c) に、M₂O₃ (M=Ti, V, Cr, Mn, Fe) 化合物と MO (M=Fe, Co, Ni) 化合物に対する K β RXES の無偏光型の計算結果を示す。3p 内殻正孔の寿命幅は 0.2 eV とし、実験の分解能による幅は 0.5 eV のガウス関数による畳み込みによって行なっている。K α RXES とは異なり、RXES のスペクトルは、だいぶ複雑な構造をしている。これは終状態での主な相互作用が、K α RXES のようなスピン軌道相互作用ではなく 3p-3d 間の多重項相互作用であるためである。さらにこれに C.T. サテライトが加わり、複雑なスペクトルを作り出している。Mn₂O₃ において入射光を a に共鳴させると、RXES での -13 eV 付近の CT サテライトが共鳴増大しているのが見られる。これは K α RXES においても見られていたことである。また、FeO や CoO にたいする a の RXES でみられる 3 ピークや NiO に対する a の RXES での 2 ピークはいずれも、3p-3d 間の多重項相互作用によるものである。

Table.5

物質名	Δ	U_{dd}	$V(t_{2g})$	$10Dq$	$U_{dc}(2p)$	$U_{dc}(1s)$	$U_{dc}(3p)$
Ti ₂ O ₃	6.5	4.5	3.0	1.5	5.3	5.3	5.0
V ₂ O ₃	6.0	4.5	2.9	1.4	5.3	5.3	5.0
Cr ₂ O ₃	5.5	5.5	2.8	1.3	6.5	6.5	6.1
Mn ₂ O ₃	5.0	5.5	2.6	1.0	6.5	6.5	6.1
Fe ₂ O ₃	4.7	6.0	2.3	0.94	7.3	7.3	7.0
FeO	6.0	7.0	2.0	0.5	8.0	8.0	7.6
CoO	2.5	7.0	2.0	0.6	7.0	7.0	6.7
NiO	2.0	7.3	2.0	0.5	7.5	7.5	7.1

(単位は eV)

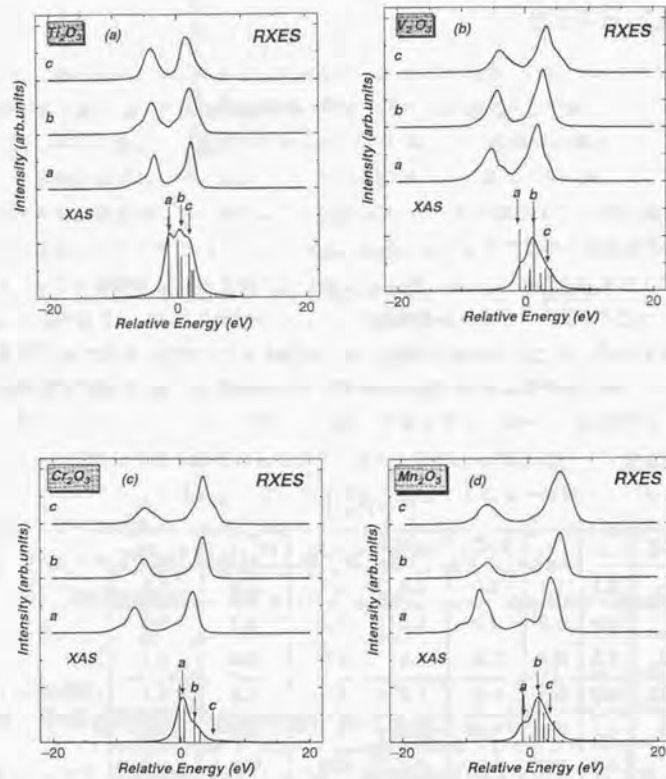


図 6.11: M_2O_3 ($M=Ti, V, Cr, Mn$) 化合物に対する $K\alpha$ RXES の無偏光型の計算結果。それぞれ一番下のスペクトルが吸収スペクトルである。吸収での矢印の位置に共鳴させた時の RXES がその上に示してある。

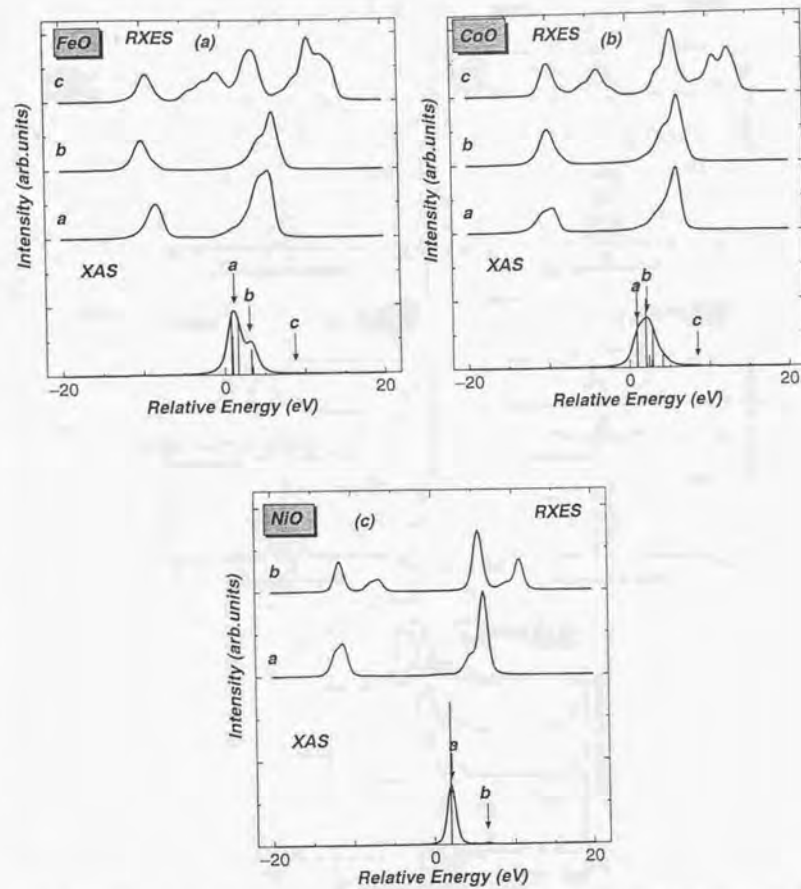


図 6.12: MO ($M=Fe, Co, Ni$) 化合物に対する $K\alpha$ RXES の無偏光型の計算結果。それぞれ一番下のスペクトルが吸収スペクトルである。吸収での矢印の位置に共鳴させた時の RXES がその上に示してある。

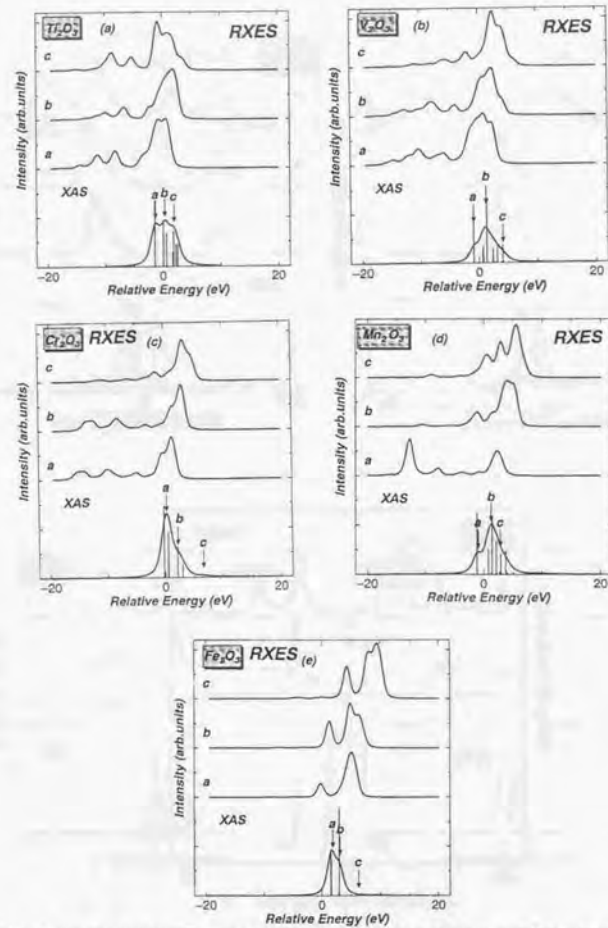


図 6.13: M_2O_3 ($M=Ti, V, Cr, Mn, Fe$) 化合物に対する $K\beta$ RXES の無偏光型の計算結果。それぞれ一番下のスペクトルが吸収スペクトルである。吸収での矢印の位置に共鳴させた時の RXES がその上に示してある。

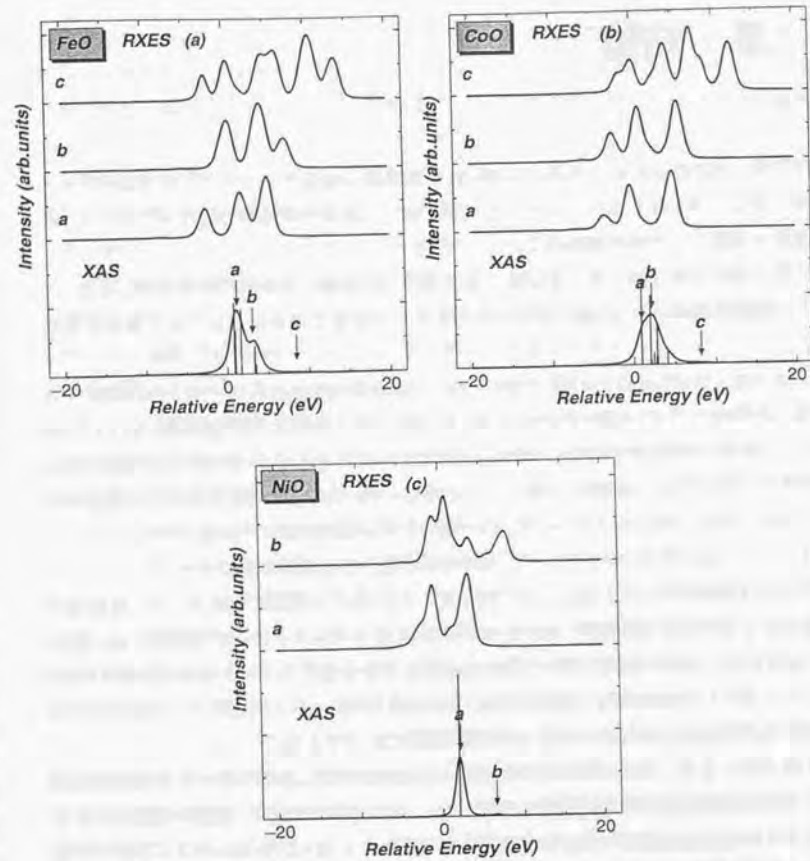


図 6.14: MO ($M=Fe, Co, Ni$) 化合物に対する $K\beta$ RXES の無偏光型の計算結果。それぞれ一番下のスペクトルが吸収スペクトルである。吸収での矢印の位置に共鳴させた時の RXES がその上に示してある。

第7章 結論

本論文では、Mnを中心とした遷移金属化合物のX線共鳴発光スペクトルの理論解析をK殻励起の場合を中心に行なった。この章では、これまでの各章で行なってきたことのまとめと、問題点や今後の課題などについて述べる。

まず第2章においては、第3章以降の解析で用いた模型(多重項やクラスター模型)についての説明を行ない、さらに共鳴発光スペクトルの散乱角依存性について定式化を行なった。

第3章では、MnO, MnF₂に対して第4章から第6章で共鳴発光スペクトルの解析を行なう際に必要なパラメーターを求めることを行なった。すなわち、2p-XAS, 2p-XPS, 3p-XPS, Kβ NXESの解析を行ない、実験との比較からこれらのどのスペクトルも統一的に説明できるパラメーターを見つけ出すことを行なった。2p-XPSではサテライト構造が強く出ており、配位子の変化に依存してこのサテライトも相対強度や位置が変化している。このサテライトはCTサテライトとして説明できる。特に電荷移動エネルギーΔにこのサテライトは敏感であった。2p-XASでは、CTサテライトは殆ど見えず、また結晶場の値に敏感であるため、結晶場中での2p³3d⁶の多重項で説明することができた。3p-XPS, Kβ NXESでは、おもに3p-3d間の交換相互作用による分裂がスペクトルを支配している。また、サテライトの相対強度を説明するには終状態でのオージェ崩壊による寿命の多重項依存性を取り入れることによって上手く説明することができた。

第4章では、まず、Hämäläinen等が行なったMnO, MnF₂に対するKβ RXESの励起スペクトルの実験に対する理論解析を行なった。この実験の特徴は、通常の吸収スペクトルでは見られなかった微細な構造を見ることを可能にし、さらにそれらのスペクトルが励起された内殻1s電子のスピンの依存したものになっていることである。この励起スペクトルに対するバンド計算や多重散乱計算では、majorityスペクトルとminorityスペクトルに違いがみられているが実験との比較ではあまり良い一致は得られていなかった。そこでこれらのスピンの依存したバンド計算や多重散乱計算の結果を参考にし、4p電子のスピンの依存した状態密度を仮定し、解析を行なった。これによって、実験でみられるようなスペクトル形状を出すには、4p電子に働く1sの内殻正孔ポテンシャルの効果が、非常に重要であることが判明した。また、励起スペクトルの幅については、終状態での寿命の

多重項依存性の効果を取り入れることによって、majorityスペクトルの幅は中間状態の寿命幅で決まり、minorityスペクトルの幅は終状態での寿命幅で決定されていることが明らかとなった。本研究では、4p準位の状態密度にスピン依存性があることを仮定して解析を行なってきたが、4p準位がスピン依存性を持つ理由はまだ解明されていない。これは、今後の重要な課題である。また、Kα RXESによる励起スペクトルについての計算もおこなったが、これにはスピンによる依存性はほとんど見られなかった。これはKα RXESのメインピークとサテライトがスピン軌道相互作用による分裂であり、これらのピークに励起された1s電子のスピンのあまり依存しないことから明らかである。

第5章では、まずKβ, Kα共鳴X線発光スペクトルの解析を行なった。特に吸収端ブリエッジのKβ RXESでは角度依存性を考慮することによって、Kao等のMnF₂に対する実験を説明することができた。しかし、計算では0 eV付近に小さな多重項によるピークがあるが、実験では現われていない。また共鳴させる入射光のエネルギーを高くしていくと共鳴発光のスペクトルからNXES的な発光へ移り変わっていく様子を見ることができた。これは連続準位に励起された1s電子が隣のサイトへ逃げていくためである。次に1s → 3d → 1s, 1s → 4p → 1s, 2p → 3d → 2p RXESの解析を散乱角依存性を考慮して行なった。これらの過程はどれも始状態と終状態が同じである。異なっているのは、中間状態のみである。それにもかかわらず遷移過程の選択則の違いなどから、異なったスペクトルが得られた。2p → 3d → 2p RXESでは多重項構造がメインであったが、1s → 3d → 1s, 1s → 4p → 1s RXESでは多重項構造はほとんどみられず、CTサテライトが良く見えていた。また、1s → 3d → 1s RXESと1s → 4p → 1s RXESの違いは散乱角依存性をとると顕著に現われる。1s → 4p → 1s RXESでは散乱角90°でスペクトル強度が最小になるのに対し、1s → 3d → 1s RXESでは45°で強度が最小になっている。またKβ, Kα RXESと1s → 4p → 1s RXESの入射光のエネルギー依存性をみると、どちらも内殻1s電子が4pの連続準位へ励起されているにもかかわらずKβ, Kα RXESは吸収端より高いエネルギーで励起するとNXES的な発光スペクトルになり、1s → 4p → 1s RXESでは吸収端より高いエネルギーへ励起しても入射光のエネルギーに依存したスペクトルが得られた。これは、励起された電子が終状態でも4p準位に残っているかあるいは1s準位に落ちてしまうかの違いによるものである。実験との比較では2p → 3d → 2p RXESで弾性散乱、非弾性散乱ピークは比較的良く再現できたが、実験で見られるNXES的な発光の部分については計算で見ることではできなかった。2pの吸収スペクトルを見ても、連続準位に相当するようなピークはみられずこのモデルの範囲内ではNXES的な発光が現われる要素はない。

第6章では、MnO, MnF₂以外のMO(M=Fe, Co, Ni)化合物とM₂O₃(Ti, V, Cr, Mn, Fe)化合物についてKβ, Kα, 1s → 3d → 1s RXES, 2p → 3d → 2p RXESの解析を行なった。NiO

に対する $2p \rightarrow 3d \rightarrow 2p$ RXES の実験との比較では、比較的良く一致しているが、 MnO の時と同じように RXES に見られる NXES 的な発光が説明できていない。 Fe_2O_3 に対する $K\alpha$ RXES は、実験スペクトルを非常に良く一致させることができ、吸収の c の位置に共鳴させた時の RXES は $1s \rightarrow 4p$ への双極子遷移が主であることを述べた。

問題点と今後の課題を次に述べる。第4章のスピンに依存する励起スペクトルの解析では、スピンに依存する $4p$ バンドの部分状態密度として、バンド計算や多重散乱計算の結果を参考にしたモデルを仮定した。その微視的成因、特に、 $3d$ スピンの長距離秩序と短距離秩序、およびオンサイトの $3d-4f$ 間の交換相互作用の影響を明らかにすることは今後の課題である。

第5章の MnF_2 の $K\beta$ RXES の解析では、実験と理論の間で、構造の不一致が見られた。また $2p \rightarrow 3d \rightarrow 2p$ RXES では、実験において観測されている NXES 的な発光を計算で再現することができなかった。この発光の起源の可能性として考えられるものは、 $3d$ 準位の広がり効果である。 $3d$ 準位の広がりを考慮すれば内殻 $2p$ 電子が $3d$ 準位へ励起された際にある割合で隣のサイトの $3d$ 準位へ電子が移ることによって NXES 的な発光が現われることが予想される。そのためにはクラスターサイズを大きくすることが必要であるが、これについては今後の課題としておく。

計算に用いたクラスターモデルのパラメーターの値は、XPS, XAS 等の内殻電子の分光実験の解析を基にしているが、それらの値の一意性に関してはまだ問題が残されている。特に第6章で取り扱った NiO に関しては、これまでに複数の研究グループから異なったパラメーターの推定がされており、本研究で用いた値は必ずしもベストの値であるとは言えない。どのようなパラメーター値が共鳴 X 線発光データの解析に最適かを検討することは、残された課題である。これに関連して、本研究では、混成相互作用強度の電子配置依存性効果が、簡単のため無視されていることも一つの問題点である。この効果も取り入れて、RXES を含む種々の高エネルギー分光データを統一的に説明するパラメーター値を求めることが、今後の課題である。

最近、ペロブスカイト型の Mn 酸化物に注目が集まっている [80, 81] が、これらの物質に対する共鳴 X 線発光スペクトルがどのような振る舞いを示すか（つまり電荷の揺らぎ、スピンの揺らぎや軌道の揺らぎなどがどのようにスペクトルに反映されるか）は非常に興味のあるところである。これについても今後の課題としておく。

参考文献

- [1] 例えば Handbook on Synchrotron Radiation, ed. G. V. Marr (Elsevier Science Publishers, 1987)
- [2] Photoelectron Spectroscopy 著者 S. Hüfner (Springer-Verlag, 1995)
- [3] 小林 俊一 編 物性測定の進歩 II, 丸善, 1996, 第2章, 第3章
- [4] P. W. Anderson : Phys. Rev. Lett. **18** (1967) 1049.
- [5] G. D. Mahan : Phys. Rev. **163** (1967) 612.
- [6] Y. Mizuno and K. Ishikawa : J. Phys. Soc. Jpn. **25** (1968) 627.
- [7] P. Nozières and C. de Dominicis: Phys. Rev. **178** (1969) 1097.
- [8] 斯波 弘行: 固体の電子論, 丸善, 1996, 第4章.
- [9] A. Kotani and Toyozawa : J. Phys. Soc. Jpn. **35** (1973) 1073.
- [10] A. Kotani and Toyozawa : J. Phys. Soc. Jpn. **35** (1973) 1082.
- [11] A. Kotani and Toyozawa : J. Phys. Soc. Jpn. **37** (1974) 912.
- [12] O. Gunnarsson and K. Schönhammer: Phys. Rev. B **28** (1983) 4315.
- [13] A. Fujimori and F. Minami : Phys. Rev. B **30** (1984) 957.
- [14] J. Zaanen, G. A. Sawatzky and J. W. Allen: Phys. Rev. Lett. **55** (1985) 418.
- [15] C. J. Sparks : Phys. Rev. Lett. **33** (1974) 262.
- [16] P. Eisenberger, P. M. Platzman and H. Winick: Phys. Rev. **36** (1976) 262.
- [17] Resonant Anomalous X-Ray Scattering eds. G. Materlik, C. J. Sparks and K. Fischer (Elsevier, Amsterdam, 1994)

- [18] Raman Emission by X-Ray Scattering ed. D.L. Ederer and J. H. McGuire (World Scientific Publishing, 1996)
- [19] A. Agui, S. Shin, M. Fujikawa, Y. Tezuka, T. Ishii, Y. Muramatsu, O. Mishima and K. Era : Technical Report of ISSP, Ser. A, No.3102 (1996).
- [20] Y. Ma, K. E. Miyano, P. L. Cowan, Y. Aglitzkiy and B. A. Karlin: Phys. Rev. Lett. **74** (1995) 478
- [21] J. A. Carlisle, E. L. Shirley, E. A. Hudson, L. J. Terminello, T. A. Callcott, J. J. Jia, D. L. Ederer and R. C. C. Perera: Phys. Rev. Lett. **76** (1995) 1234.
- [22] J. J. Jia, T. A. Callcott, E. L. Shirley, J. A. Carlisle, L. J. Terminello, A. Asfaw, D. L. Ederer, F. J. Himpsel and R. C. C. Perera: Phys. Rev. Lett. **76** (1996) 4054.
- [23] S. M. Butorin, J. -H. Guo, M. Magnuson, P. Kuiper and J. Nordgren: Phys. Rev. B **54** (1996) 4405.
- [24] S. M. Butorin, D. C. Mancini, J. -H. Guo, N. Wassdahl and J. Nordgren: J. Alloys and Compounds **225** (1995) 230.
- [25] M. Nakazawa, S. Tanaka, T. Uozumi and A. Kotani : J. Phys. Soc. Jpn. **65** (1996) 2303.
- [26] A. Kotani, T. Jo and J. C. Parlebas: Adv. Phys. **37** (1988) 37.
- [27] K. Hämäläinen, D. P. Siddons, J. B. Hastings and L. E. Berman: Phys. Rev. Lett. **67** (1991) 2850.
- [28] S. Tanaka, K. Okada and A. Kotani: J. Phys. Soc. Jpn. **63** (1994) 2784.
- [29] K. Hämäläinen, C. -C. Kao, J. B. Hasting, D. P. Siddons, L. E. Berman, V. Stojanoff and S. P. Cramer: Phys. Rev. B **46** (1992) 14274.
- [30] G. Peng, X. Wang, C. Randall, J. Moore and S. P. Cramer: Appl. Phys. Lett. **65** (1994) 2527.
- [31] X. Wang, C. Randall, G. Peng and S. P. Cramer: Chem. Phys. Lett. **243** (1995) 469.
- [32] F. M. F. de Groot, A. Fontaine, C. C. Kao and M. Krisch: J. Phys. Condens. Matter. **6** (1994) 6875.

- [33] C. R. Randall, A. G. Froeschner, S. P. Cramer, F. M. J. M. Verhagen and M. W. W. Adams (unpublished).
- [34] X. Wang, F. M. F. de Groot and S. P. Cramer: Phys. Rev. B **56** (1997) 4553.
- [35] J. C. Slater and G. F. Koster: Phys. Rev. B **6** (1954) 1498.
- [36] W. A. Harrison : Electronic Structure and the Properties of Solid: The Physics of the Chemical Bond (W. H. Freeman and Company, 1980).
- [37] T. Uozumi, K. Okada and A. Kotani: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom (Netherlands) **78** (1996) 103.
- [38] T. Uozumi, K. Okada, A. Kotani, Y. Tezuka and S. Shin: J. Phys. Soc. Jpn. **65** (1996) 1150.
- [39] T. Uozumi, K. Okada, A. Kotani, R. Steiner, S. Hüfner, Y. Tezuka and S. Shin : J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom (Netherlands) **83** (1997) 9.
- [40] G. Wendin : Struct. Bonding (Berlin) **45** (1981) 1.
- [41] R. P. Gupta and S. K. Sen : Phys. Rev. B **12** (1975) 15.
- [42] B. W. Veal and A. P. Paulikas : Phys. Rev. **31** (1985) 5399 .
- [43] A. E. Bocquet, T. Mizokawa, T. Saitoh, H. Namatame and A. Fujimori: Phys. Rev. B **46** (1992) 3771.
- [44] J. Zaanen, C. Westra, C. Haas and G. A. Sawatzky: Phys. Rev. B **33** (1986) 4253.
- [45] K. Okada and A. Kotani: J. Phys. Soc. Jpn. **61** (1992) 4619.
- [46] A. Rosenzweig, G. K. Wertheim and H. J. Guggenheim : Phys. Rev. Lett. **27** (1971) 479.
- [47] R. D. Cowan: The Theory of Atomic Structure and Spectra (University of California Press, Berkeley, 1981)
- [48] B. D. Hermsmeier, C. S. Fadley, B. Sinkovic, M. O. Krause, J. Jimenez-Mier, P. Gerard, T. Carlson, S. T. Manson and S. K. Bhattacharya : Phys. Rev. B **48** (1993) 12425.

- [49] H. Ogasawara, A. Kotani and B. T. Thole: Phys. Rev. B **50** (1994) 12332.
- [50] K. Okada, A. Kotani, H. Ogasawara, Y. Seino and B. T. Thole: Phys. Rev. B **47** (1993) 6203.
- [51] E. J. McGuire: Phys. Rev. A **2** (1970) 273.
- [52] V. O. Kostroun, M. H. Chen and B. Crasemann : Phys. Rev. A **3** (1971) 533.
- [53] D. L. Walters, C. P. Bhalla: Phys. Rev. A **3** (1971) 1919.
- [54] E. J. McGuire: Phys. Rev. A **3** (1971) 587.
- [55] B. Crasemann, M. H. Chen and V. O. Kostroun : Phys. Rev. A **4** (1971) 1; Phys. Rev. A **4** (1971) 2161.
- [56] D. L. Walters and C. P. Bhalla: Phys. Rev. A **4** (1971) 2164.
- [57] E. J. McGuire: Phys. Rev. A **5** (1972) 1043.
- [58] C. P. Bhalla: Phys. Rev. A **6** (1972) 1409.
- [59] E. J. McGuire: Phys. Rev. A **9** (1974) 1840.
- [60] F. M. F. de Groot, J. C. Fuggle, B. T. Thole and G. A. Sawatzky: Phys. Rev. B **42** (1990) 5459.
- [61] F. M. F. de Groot : Thesis, University of Nijmegen, (1991)
- [62] F. M. F. de Groot : J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **67** (1994) 529.
- [63] K. Tsutsumi, H. Nakamori and K. Ichikama : Phys. Rev. B **13** (1976) 929.
- [64] A. V. Soldatov, I. E. Stekhin, A. P. Kovtun and A. Bianconi: J. Phys. Condence. Matter **6** (1994) 9817.
- [65] A. V. Soldatov, T. S. Ivachenko, A. P. Kovtun, S. Della Longa and A. Bianconi: Phys. Rev. B **52** (1995) 11757.
- [66] P. Dufek, K. Schwarz and P. Blaha: Phys. Rev. B **48** (1993) 12672.
- [67] M. Taguchi and A. Kotani: J. Phys. Soc. Jpn. **65** (1996) 706.

- [68] M. Taguchi, T. Uozumi and A. Kotani: J. Phys. Soc. Jpn. **66** (1997) 247.
- [69] T. Nakano and A. Kotani: J. Phys. Soc. Jpn. **55** (1986) 2867.
- [70] S. Tanaka, K. Okada and A. Kotani: J. Phys. Soc. Jpn. **63** (1994) 2780.
- [71] P. Carra, M. Fabrizio and B. T. Thole: Phys. Rev. Lett. **74** (1995) 3700.
- [72] M. A. van Veenendaal and G. A. Sawatzky : Phys. Rev. B **47** (1993) 11462.
- [73] M. A. van Veenendaal and G. A. Sawatzky : Phys. Rev. B **49** (1994) 3473.
- [74] K. Okada, A. Kotani, K. Maiti and D. D. Sarma: J. Phys. Soc. Jpn. **65** (1996) 1844.
- [75] K. Okada and A. Kotani: J. Phys. Soc. Jpn. **61** (1992) 449.
- [76] A. Kotani and K. Okada, Core-level spectroscopy in transition metal compounds, in Recent Advances in Magnetism of Transition Metal Copounds, World Scientific, Singapore, 1992.
- [77] K. S. Kim : J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **3** (1974) 217.
- [78] G. van der Laan, C. Westra, C. Haas and G. A. Sawatzky: Phys. Rev. B **23** (1981) 4369.
- [79] P. Kuiper, B. G. Searle, P. Rudolf, L. H. Tejeng and C. T. Chen : Phys. Rev. B **70** (1993) 1549.
- [80] 例えば、固体物理 **32** No.4 (1997) 203-350.
- [81] 前川 禎道 固体物理 **1** No.1 (1997) 21-26.

謝辞

本研究を行なうにあたり、小谷教授には、研究課題の選択に始まり、研究を進めていく上での討論を通して熱心な御指導御助言を頂き、何をやるにも時間のかかる私を辛抱強く見守り暖かい励ましを頂きました。心から感謝いたします。

岡山大学の岡田助教授には、高エネルギー分光全般にわたる御指導や助言を頂き心から感謝いたします。

大阪府立大学の田中助教授には、発光理論、特に励起スペクトルの研究に際し様々な御指導御助言を頂きました。深く感謝いたします。

物性研の小笠原博士には、プログラムのことから日頃の小さな疑問まで熱心にお答えいただき、理解を深めることができました。心から感謝いたします。

大阪府立大学の魚住博士には、研究の初期の段階から熱心な御指導、御助言を頂き心から感謝いたします。

de Groot 博士には物性研滞在中に Fe_2O_3 の $\text{K}\beta$ RXES について有益な議論をしていただきました。深く感謝いたします。

本研究を行なうに当たっては、実験データの入手が不可欠でした。第5章で述べた MnO の $\text{K}\beta$ RXES のデータと第6章で述べた Fe_2O_3 の $\text{K}\alpha$ RXES のデータを頂いた Kao 氏、第6章で述べた NiO の $2p \rightarrow 3d \rightarrow 2p$ RXES のデータを頂いた Butorin 氏に深く感謝いたします。

物性研の丸山さんや上原さんには、研究以外のところで助言や励ましを頂き、様々な支援をして頂きました。心から感謝いたします。

