

## 解説

## X線発光分光の理論

小谷章雄<sup>1,2</sup><sup>1</sup>理化学研究所播磨研究所\*<sup>2</sup>高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所放射光研究施設  
〒679-5148 兵庫県佐用郡三日月町光都 1-1-1

## Theory of X-Ray Emission Spectroscopy

Akio KOTANI<sup>1,2</sup><sup>1</sup>RIKEN/Spring-8<sup>2</sup>High Energy Accelerator Research Organization, Institute of Materials Structure Science, Photon Factory  
1-1-1 Kouto, Mikazuki-cho, Sayo, Hyogo 679-5148, JAPAN

## Abstract

A review is given of recent progress in theory of X-ray emission spectroscopy. After a general introduction, I present four topics on resonant X-ray emission spectroscopy (RXES): (1) RXES in high  $T_c$  related materials, (2) that in  $f^0$  and  $d^0$  systems, (3) that by electric quadrupole excitation, and (4) magnetic circular dichroism of RXES in ferromagnetic materials. Finally, I give some discussions on the terminology of RXES and resonant inelastic X-ray scattering (RIXS), as well as on the coherence in the second order optical process.

## 1. はじめに

X線発光分光 (X-ray emission spectroscopy, XES) というのは、物質に X 線が入射して内殻電子を外殻状態に励起し、その励起状態が X 線を放出して緩和する際の X 線を分光するものである<sup>1-3)</sup>。入射光のエネルギーが内殻電子の吸収端付近への励起に共鳴するとき、これを「共鳴 X 線発光分光」(resonant X-ray emission spectroscopy, RXES) と呼び、一方、入射光のエネルギーが吸収端より遙かに大きく、内殻電子が高エネルギー連続帯へ励起される場合を「通常の X 線発光分光」(normal X-ray emission spectroscopy, NXES) と呼ぶ。いずれの場合も、内殻電子の X 線励起から輻射緩和による X 線発光までの過程がコヒーレントな 2 次光学過程として記述される。NXES の場合、X 線励起と X 線発光の間のコヒーレンスが破れているとする説があるが、正しいとはいえない。また、共鳴 X 線発光のことを共鳴 X 線非弾性散乱 (resonant inelastic X-ray scattering, RIXS) と呼ぶことがあるが、完全に同義語とは言えない。これらに関しては、後ほど改めて触れる。

RXES のスペクトル形状は入射光エネルギーの値に強く依存して変化する。また、そのスペクトル強度は入射光エネルギーと発光エネルギーの差 (これをラマンシフトと呼ぶ) が一定のところによく現れることが多く、ラマンシフトは物質内に生成された素励起のエネルギーに相当する。入射光エネルギーが高くなるにつれて、ラマンシフトが一定のスペクトル強度は減少し、これにかわって発光エネルギーが一定のところによく大きなスペクトル強度をもつようになる。そのスペクトル形状の入射光エネルギー依存性は、入射光エネルギーの増加とともに次第に小さくなり、つい

に消失する。これが NXES である。

さて、2 次光学過程である X 線発光分光 (XES) を、1 次光学過程である X 線吸収分光 (X-ray absorption spectroscopy, XAS) や X 線光電子分光 (X-ray photoemission spectroscopy, XPS) と比較すれば、XAS は RXES の中間状態に対応し、XPS は NXES の中間状態に対応することがわかる。つまり、XES はその過程の一部として既に XAS や XPS を含み、さらにそれらの励起状態に対する輻射緩和の情報を付け加えたものである。したがって、XES は XAS や XPS よりも遙かに多くの情報を提供することができるが、一方、X 線領域 (特に軟 X 線領域) では輻射効率が小さいため、十分正確に XES を実験で観測するためには輝度の高い光源が必要である。XAS や XPS の研究は第 1 世代放射光、第 2 世代放射光の時代から徐々に発展してきたが、XES 特に RXES の研究はこれらに比べて大きな立ち遅れがあり、第 3 世代放射光が利用できるようになって初めて研究が軌道に乗ったといえることができる。

RXES の研究の発展状況を知るひとつの資料として、Fig. 1 に筆者らが Rev. Mod. Phys. に書いた解説<sup>3)</sup>に引用した RXES の論文を実験と理論に分けて、その数を年次別にプロットしたものを示す。高輝度光源が利用できるようになった 1990 年あたりから実験が立ち上がり、その後急速に研究が進展している様子がよくみえる。理論研究も実験とともに盛んになっているが、立ち上がりの部分に関しては、一時期理論が実験に先行している。これは、筆者らの理論グループが、実験の発展を予測して、一足先に理論研究をスタートさせたためである。対象としては、電子相関の強い  $f$  および  $d$  電子系を考え、1 次の光学過程の理

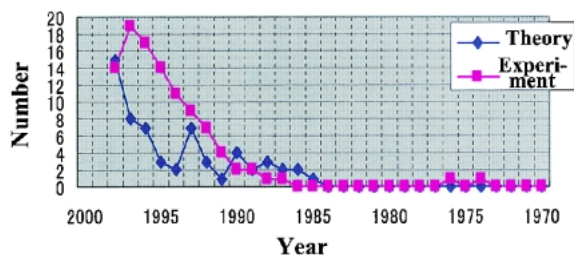


Figure 1. Number of theoretical and experimental papers on RXES which were referred in the review article by Kotani and Shin (*Rev. Mod. Phys.* **73**, 203 (2001)).

論で成功した不純物アンダーソン模型やクラスター模型を用いて計算を進めた。そして、将来 XES (特に RXES) の実験が可能になれば、どのような物質系に対してどのようなスペクトルが期待されるか、また、それからどのような物性の知見が得られるかを理論的に予測した。La 化合物, Ce 化合物, さらに高温超伝導銅酸化物に対する XES の具体的な計算が実験に先立って行われた。この頃の初期の理論にはここでは詳しく触れないが、これらはその後の実験で検証されたり、実験の詳しい解析のための基礎として重要な役割を果たした。以下では、RXES を中心にして、最近のトピックスを 4 つの主題に分けて紹介する。

## 2. 高温超伝導関連物質の RXES

$\text{La}_2\text{CuO}_4$  の Cu の 2p-3d 励起に対する 3d-2p 発光 (Cu 2p-3d-2p RXES と記す) の理論は、田中ら<sup>4)</sup>が実験に先立って1993年に発表した。そこでは、RXES は結晶場単位間の電子励起や電荷移動励起の観測に適していること、それらの励起の対称性が RXES の偏光依存性としてスペクトルに強く反映されることが、RXES の具体的な計算を通して予言された。この理論から数年を経て、Duda ら<sup>5)</sup>はその実測に成功した。残念ながら、実験の分解能はよくなかったが、測定されたスペクトルは田中らの計算結果を実験の分解能で畳み込んだものとかなりよく一致し、もし将来、このような RXES の偏光依存性が高分解能で観測されれば、それは物質の電子励起とその対称性を知るための有力な手段になりうることを強く示唆した。

Duda らの実験の後、Hill ら<sup>6)</sup>が  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  の Cu 1s-4p-1s RXES の実験を行い、約 6 eV のラマンシフトのところに非弾性散乱のピークを観測した。松原や井手が不純物アンダーソン模型による Cu 1s-4p-1s RXES の計算をおこない、この非弾性散乱は Cu 3d と O 2p の結合状態 (基底状態) から反結合状態への電荷移動励起によることが判明したが、このピーク強度の入射光エネルギーに対する依存性が吸収端の付近でどうしても実験と一致しなかった<sup>6)</sup>。結局、その強度を説明するためには不純物アンダーソン模型では不十分で、これを複数個の Cu 原子を含むクラスター模型に拡張し、1s-4p 励起の中間状態で Zhang-Rice 一重項状態が形成されることを考慮する必要があることが

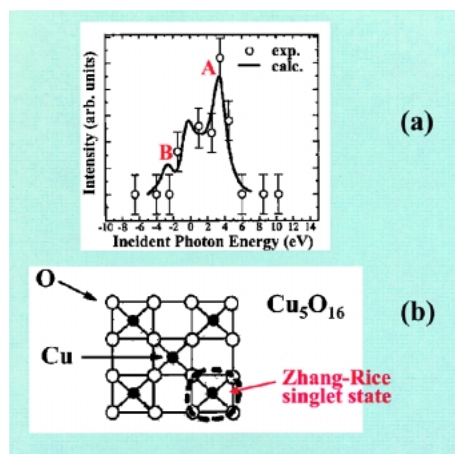


Figure 2. (a) Comparison of calculated (solid curve) and experimental (open circles with error bars) results for the 6 eV inelastic peak intensity of RXES in  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  as a function of the incident photon energy. The calculation was made with the  $\text{Cu}_5\text{O}_{16}$  cluster model shown in (b).

明らかになった。Fig. 2(a)に井手ら<sup>7)</sup>による計算結果 (Fig. 2(b)の  $\text{Cu}_5\text{O}_{16}$  クラスター模型による) を実線で示す。これは RXES の 6 eV ピークの強度を入射光エネルギー (原点は適当にずらしてある) の関数としてプロットしたものであり、○は Hill らによる実験結果である。Fig. 2(b)の中心サイトの Cu 1s 電子が 4p バンドに励起されたとしよう。「B」の付近は吸収端に対応し、そこでは 1s 内殻正孔のポテンシャルが隣接する  $\text{CuO}_4$  単位胞からの電荷移動によって遮蔽を受ける。基底状態では各  $\text{CuO}_4$  単位胞の一つ一つ価電子正孔が存在するので、吸収端 B では内殻正孔サイトに隣接する  $\text{CuO}_4$  単位胞に 2 個の正孔が作られることになり、これが一重項束縛状態を形成したものが Zhang-Rice 一重項である。Zhang-Rice 一重項の形成は 6 eV ピークの強度を抑えるはたらきがあり、これによって計算結果は実験とよく一致するようになる。一方、吸収帯の上端の「A」では単位胞間の電荷移動がほとんどなく、6 eV ピーク強度の大きな共鳴増大が見られる。

その後、理論は Cu サイトの内殻励起 RXES から O サイトのものに展開し、最近岡田ら<sup>8-10)</sup>は O 1s 励起の RXES にも Zhang-Rice 一重項状態や 6 eV 電荷移動励起などの多体効果が反映されることをモデル計算で示した。Fig. 3(a)は計算結果の一例で、 $\text{Cu}_4\text{O}_{13}$  クラスター模型を用いて O 1s-2p-1s RXES を 2 つの偏光配置で計算したものである<sup>9)</sup>。「polarized 配置」と「depolarized 配置」はそれぞれ、入射 X 線の偏光が散乱面に平行、垂直な配置で、入射光と発光の間の角度は 90 度に固定されている。またこの計算では、入射光は  $\text{CuO}_2$  面に垂直に入射するようにとられている。この図から明らかなように、6 eV 近傍に電荷移動励起が、2 eV 近傍に Zhang-Rice 一重項励起があり、また結晶場励起 (dd 励起) やスピンフリップ励

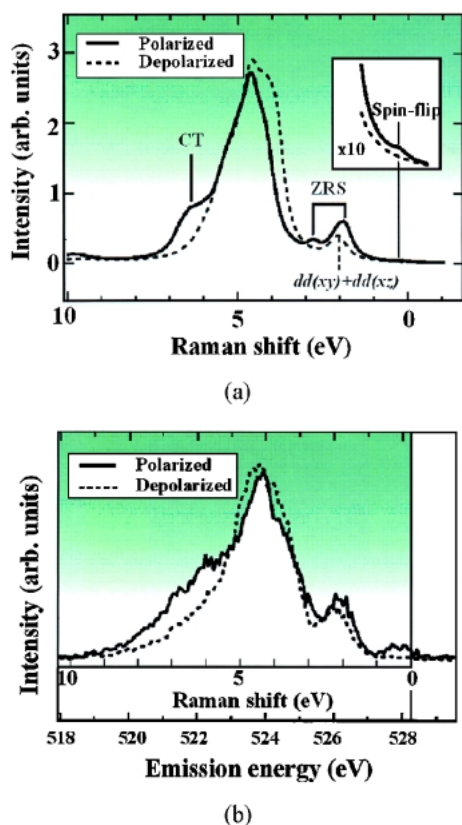


Figure 3. (a) Calculated and (b) experimental results of the O 1s-2p-1s RXES for cuprates. (a) and (b) are obtained with a  $\text{Cu}_4\text{O}_{13}$  cluster model and for  $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ , respectively. The solid and dashed curves represent the results for polarized and depolarized configurations (two different polarization geometries).

起などもみられる。さらに、これらの励起は強い偏光配置依存性をもつことがわかる。従来は、OサイトのRXESの実験結果は、バンド計算によるO 2p部分状態密度と比較して論じられていたが、銅酸化物ではCu 3d-O 2p状態間に強い混成があるため、Cuサイトを中心として生じる多体励起がOサイトのRXESでも顕著に反映されることが明確になった。OサイトのRXESとCuサイトのRXESは選択則が異なるため、たがいに相補的な情報を提供することが期待される。

この計算とほぼ同じ幾何学的配置を用いた実験が、原田ら<sup>9)</sup>によって $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ に対しておこなわれた。結果をFig. 3(b)に示す。理論計算との間にかなり良い対応関係が認められ、今後、遷移金属酸化物のOサイトのRXESが新しい研究発展をもたらすことが期待される。

### 3. $f^0$ 系および $d^0$ 系

La化合物や混合原子価Ce化合物は、通称 $f^0$ 系とされている。ただし、 $\text{CeO}_2$ などの混合原子価Ce化合物はCe 4fと価電子帯(O 2p)の間に大きな混成相互作用があるため、 $4f^0$ 配置と $4f^1L^{-1}$ 配置の間の結合状態から反結合状態への電荷移動励起がRXESにおいて顕著にみられる

(ただし、 $L^{-1}$ は価電子帯の正孔をさす)。1996年頃にButorinら<sup>11)</sup>が $\text{CeO}_2$ のCe 3d-4f-3d RXESのきれいな実験データを出し、中沢ら<sup>11)</sup>が不純物アンダーソン模型による解析をおこなった。この解析から、 $\text{CeO}_2$ の結合・反結合状態間のエネルギー差が初期状態と内殻励起の中間状態では異なっており、それは初期状態と中間状態でCe 4f-O 2p間の混成相互作用強度が異なるためであることが明らかにされた。

その後、研究は $d^0$ 系である $\text{TiO}_2$ や $\text{ScF}_3$ のRXESに発展した。ここでの研究のハイライトは、RXESに著しい偏光依存性が見出されたことである。これらの物質の2p-3d-2p RXESには $3d^0$ 配置と $3d^1L^{-1}$ 配置の間の結合・反結合状態と非結合状態を終状態とするスペクトルが観測されるが、その偏光依存性がpolarized配置とdepolarized配置で著しく異なることが明らかになった。松原ら<sup>12)</sup>による $\text{TiO}_2$ の計算結果( $\text{TiO}_6$ クラスターモデルを用いて計算している)をFig. 4(a)に示す。上の図はTi 2p-3d励起によるX線吸収スペクトル(XAS)であるが、4本の強い主ピークと極めて弱いサテライト(g, hなど)からなっている。 $\text{TiO}_2$ の基底状態は $3d^0$ 配置と $3d^1L^{-1}$ 配置の間の結合状態であり、XASの終状態(RXESの中間状態)では $2p^{-1}3d^1$ 配置・ $2p^{-1}3d^2L^{-1}$ 配置間の結合状態と反結合状態がそれぞれ、主ピークとサテライトを構成する。それらが4本に分離するのは、2p内殻のスピン・軌道分裂と3d状態の結晶場分裂のためである。入射光エネルギーをaからhまでにとったときのRXESスペクトルが、polarized配置とdepolarized配置に対して下の図に示されている。ラマンシフトが0 eVの弾性散乱線と約14 eVの非弾性散乱線は、その終状態がそれぞれ、 $3d^0$ 配置・ $3d^1L^{-1}$ 配置間の結合状態と反結合状態に対応し、両者の中間にある非弾性散乱成分は非結合状態に対応する。

注目すべきことは、弾性散乱線と約14 eVの非弾性散乱線はpolarized配置でのみあらわれ、depolarized配置では禁止遷移であること、一方、両者の中間にある非弾性散乱成分はどちらの偏光配置でも許容である、という著しい偏光依存性である。松原らは、群論的考察から、結合・反結合終状態は共にpolarized配置でのみ許容でありdepolarized配置では禁止遷移であるのに対して、非結合終状態に対するRXESはどちらの配置でも許容遷移であるという偏光選択則を導いたが、これは基底状態とそれぞれの電子励起状態の対称性を直接反映したものであり、RXESの偏光依存性は電子状態の対称性に関する重要な情報を与えることを示すものである。

これに対応した実験は原田ら<sup>12,13)</sup>によっておこなわれ、この選択則が見事に検証された。Fig. 4(b)は実験結果である。また、選択則とは別に、この計算と実験で明らかにされた顕著な事実、入射光エネルギーがXASのサテライトに共鳴したとき、RXESの14 eV非弾性散乱ピーク強度が著しい共鳴増大を受けることである。これは、RXES

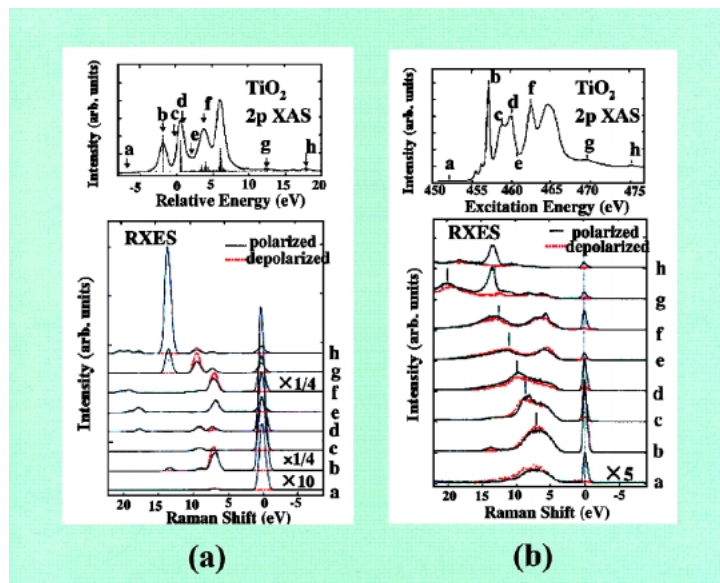


Figure 4. (a) Calculated and (b) experimental results of the Ti 2p XAS (upper panel) and the Ti 2p-3d-2p RXES (lower panel) for  $\text{TiO}_2$ . The results for polarized and depolarized configurations (two different polarization geometries) are shown.

の中間状態と終状態が共に反結合状態のため、両者の間に大きな光学遷移強度があらわれるためであるが、XASのサテライトのように強度が小さくてその機構の同定が困難な場合に、RXESが重要な情報を提供することも注目すべき点である。なお、実験と計算の間に認められる不一致のうちで、XASの形状に対する多少の不一致はTiの周りの原子配置が立方対称性から少しずれていることを計算で無視しているためである。また、実験のRXES中に縦線で示した構造が計算に見られないことの原因については、第6章でふれる。

その後、この方面の研究は $d^n$ 系 ( $n=1, 2, 3$ ) である $\text{TiF}_3$ ,  $\text{VF}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ などに拡張されているが、詳細は参考文献<sup>14)</sup>をご覧ください。

#### 4. 電気四重極子励起によるRXES

電気四重極子励起によるRXESに関しては、1991年にHämäläinenら<sup>15)</sup>が先駆的な実験をおこなった。彼らは、Dy化合物に対して2p-4f電気四重極子励起に対する3d-2p発光のRXESの励起スペクトル(発光のエネルギーを3d-2p遷移によるNXESのピーク位置に固定)を高分解能で観測することに成功した。2p-4f電気四重極子遷移によるX線吸収は2p-5d電気双極子遷移による強い吸収の低エネルギー側に存在することが予想されていたが、その強度が小さいことと内殻正孔の短い寿命のためにスペクトル幅が広がるため、強い電気双極子遷移ピークの低エネルギー側の裾に隠れて、通常XAS測定では殆どこれを見ることはできなかった。RXESの励起スペクトルの終状態では2pではなく3dに正孔があるため、寿命によるスペクトルの広がりが小さく、電気四重極子励起を観測す

ることが可能であることは、田中ら<sup>16)</sup>の詳しい理論解析によって明らかになった。

希土類の2p-4f電気四重極子励起の研究はその後も進展し、Bartoloméら<sup>17)</sup>は軽い希土類元素(La-Eu)ではスペクトルは2つのピークに分裂していること、その分裂幅は原子番号に比例して増加することを、RXESの実験とXASの円偏光磁気二色性(MCD)の実験から見出した。Fig. 5(a)とFig. 5(b)の○は、それぞれXASとRXESから決めた分裂幅であるが、両者は実験精度の範囲で一致し、その大きさは補助的に引いた点線からわかるように、原子番号にはほぼ比例している。

ところが、ごく最近、これに対する新しい実験と計算がおこなわれ、Bartoloméらの結論はかなりの修正を受けることとなった。Journalら<sup>18)</sup>がLaとCeに対してXASとRXESの実験から2p-4f電気四重極子励起の分裂幅を観測した結果をFig. 5(a)とFig. 5(b)に□で示す。また、中沢ら<sup>19)</sup>がこの分裂幅を原子多項模型で数値計算した結果を●で示す。□と●はよく一致しているが、これらはBartoloméらの結果(○と点線)からかなりずれている。新たに明らかになったことは次の2点である。(1)XASから決めた分裂幅とRXESから決めた分裂幅は一致しない。(2)どちらで決めた分裂幅も単純に原子番号に比例することはない。(1)の理由は、XASの分裂幅は単に4f電子間の相互作用のみで決まる(2p正孔の影響は無視できる)のに対して、RXESの分裂幅は4f電子間相互作用だけではなくRXES終状態における3d-4f間相互作用の影響を受けるからである。この状況は、特別な場合としてLaに着目すると極めて明白である。Laの基底状態には4f電子は存在しないので、XASの終状態では4f電子が1つしか存在

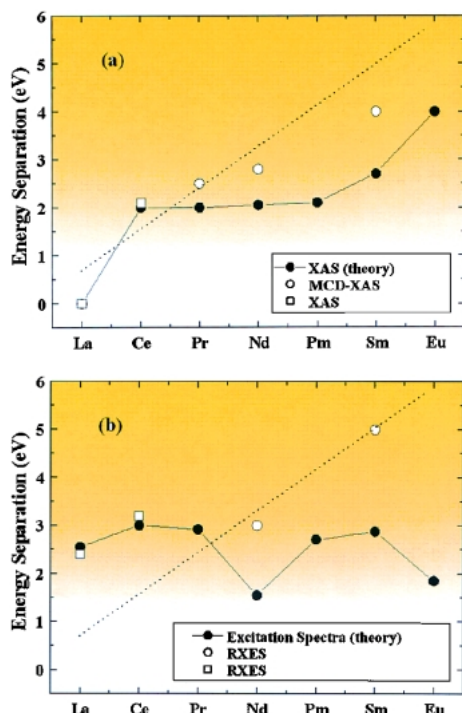


Figure 5. Calculated energy separation (solid circles) for (a)  $2p_{3/2}$ - $4f$  XAS and (b) the excitation spectrum of  $3d_{5/2}$ - $2p_{3/2}$  RXES under the  $2p_{3/2}$ - $4f$  excitation. The experimental results of the energy separation are shown with the open circles (from ref. 17) and the open squares (from ref. 18). The dotted lines are guides for the eye.

せず、したがって  $4f$  電子間相互作用は 0 で分裂がない。一方、RXES の終状態では  $4f$  電子と  $3d$  正孔が 1 つずつ存在するので有限の  $3d$ - $4f$  間相互作用があり分裂幅は有限である。(2)に関しては、もし XAS において  $4f$  電子のスピンの交換相互作用だけを考慮することにすれば、分裂幅は原子番号に比例する筈であるが、実際には軌道成分を含めた多重項相互作用のため比例関係は崩れることになる。

RXES から分裂幅を決めるプロセスについても注意が必要である。RXES は入射光エネルギーと発光エネルギーの 2 変数関数である。Fig. 6 (a) に Nd に対して、 $2p_{3/2}$ - $4f$  電気四重極励起に続く  $3d_{5/2}$ - $2p_{3/2}$  電気双極子遷移によって生じる RXES 強度の計算結果を入射光エネルギーと発光エネルギーの 2 次元面上で等高線図として示す。通常の RXES は、入射光エネルギーを固定したときの等高線図の断面に相当し、Fig. 6 (b) は、Fig. 6 (a) において入射光のエネルギーを赤線の位置に固定したときのものである。一方、Hämäläinen らによる励起スペクトルの方法 (中沢らの計算もこの方法によっている) は、発光のエネルギーを NXES のピーク位置 (Nd では Fig. 6 (a) の  $-169$  eV) に固定したときの等高線図の断面を求めることに相当し、赤線とは垂直な断面である。このように、2 変数関数の RXES から分裂幅を求めるプロセスには多少の曖昧さが伴うことになるが、田中ら<sup>16)</sup>が示したように、Hämäläinen らの方法が最も合理的と考えられる。なお、

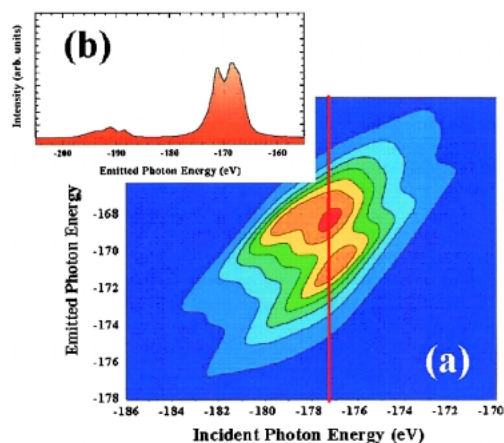


Figure 6. (a) is the calculated result of resonant X-ray emission intensity due to the Nd  $2p_{3/2}$ - $4f$  electric quadrupole excitation and  $3d$ - $2p_{3/2}$  electric dipole transition in  $Nd^{3+}$  system, displayed as a contour map in the two-dimension plane spanned by incident and emitted photon energies. In the calculation, the full-multiplet coupling effect is taken into account. (b) is the RXES spectrum where the incident photon energy is fixed at the red line in (a), so that it corresponds to the cross section of the contour map.

上記の結論(1)と(2)は、分裂幅を求めるプロセスの多少の曖昧さによらず成立するものである。

## 5. RXES に対する円偏光磁気二色性

RXES の円偏光磁気二色性 (MCD-RXES) は、強磁性体に負と正のヘリシティの円偏光 X 線を入射した際の RXES の差で定義する。ただし、発光の偏光は検知しない。Fig. 7 に示すように、磁化が表面に平行な強磁性薄膜を考え、入射 X 線と発光 X 線の進行方向を磁化の方向を基準にして角度  $\theta_1$  と  $\theta_2$  で表すことにする。MCD-RXES の角度  $\theta_1$  と  $\theta_2$  に対する依存性は、原子模型の範囲内で解析的に求めることができ、励起過程も発光過程もともに電気双極子遷移である場合について福井ら<sup>20,21)</sup>によって計算がなされている。その計算は、RXES の 2 次光学過程に特有のコヒーレンスと MCD-RXES の間に密接な関係があることを初めて明らかにした。RXES の表式は特定の中間状態を経由して吸収と発光が逐次的に生じる実遷移 (対角項と呼ぶ) と、始状態から異なった中間状態を経由して終状態に至る 2 つの経路の間の干渉によって生じる仮想遷移 (干渉項と呼ぶ) に分離することができる。干渉項は RXES がコヒーレントな 2 次過程であることの直接の帰結であるが、これまで RXES における干渉項の役割はあまり明確にはされていなかった。福井らは、MCD-RXES に対する対角項の寄与は  $\cos \theta_1$  に比例し、干渉項の寄与は  $\sin \theta_1$  に比例することを示した。つまり、入射光が磁化に平行に近い場合 (平行配置と呼ぶ) は対角項が主要な役割を演ずるが、入射光が磁化に垂直な場合 (垂直配置と呼ぶ) は干渉項が 100% の寄与をし、対角項の寄与は消失することになる。さらに、この垂直配置の場

合の MCD-RXES の  $\theta_2$  に対する依存性が  $\sin^2 \theta_2$  に比例する筈であることも解析的な計算によって導かれた。

岩住ら<sup>20,21)</sup>は Gd と Co の非晶質合金の Gd  $2p_{2/3}$ -5d 電気双極子励起に対する  $3d-2p_{2/3}$  電気双極子発光の MCD の角度依存性を測定し、そのスペクトル形状は福井らの理論計算によくあうこと、垂直配置における MCD-RXES の振幅は  $\sin^2 \theta_2$  にほぼ比例することを確認した。Fig. 8 (a)はその MCD-RXES の実験データで、入射光エネルギーは Gd  $2p_{2/3}$ -5d XAS のプリエッジ (7240 eV), メインピーク (7247 eV), および高エネルギー連続帯励起 (7277 eV) の 3 つの値に設定され、それぞれに対して、垂直配置と平行配置での MCD-RXES (7277 eV 励起の場合は MCD-NXES) が実線と破線で示されている。ここでは、 $\theta_2$  の値は45度に固定されている。また、垂直配置と平行配置では縦軸のスケールが異なっていて、垂直配置での MCD の振幅は平行配置の場合の約1/5であることがわかる。この実験と同じ条件の下で計算された理論の結果

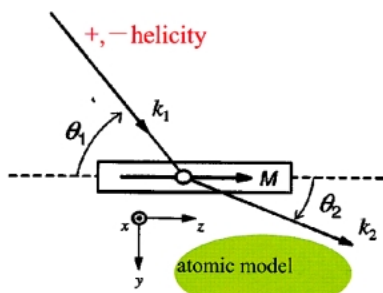


Figure 7. Geometrical alignment of MCD in RXES is shown in the scattering plane. The  $\theta_1$  ( $\theta_2$ ) denotes the angle between the direction of incident (emitted) X-ray and that of the magnetization M. The MCD in RXES is the difference of RXES spectra for incident photons with + and - helicities, where the helicity of the emitted photon is not detected.

が Fig. 8(b)に示されているが、実験と理論は、スペクトルの形状においても、垂直配置と平行配置の相対強度においてもよく一致している。このことは、垂直配置での実験は確かに2次光学過程の干渉効果を観測していることを示唆している。このことを、より明確にするために、MCD-RXES の  $\theta_2$  依存性が測定された。Fig. 9 は垂直配置において入射光エネルギーを XAS のメインピークの位置に固定し、 $3d-2p_{2/3}$  MCD-RXES の 3 つの異なる発光エネルギー (A: 6027 eV, B: 6055 eV, C: 6058 eV) における振幅を  $\theta_2$  の関数として示したものである。また、理論計算の結果 ( $\sin^2 \theta_2$  に比例している) が実線で示されているが、実験とかなりよく一致している。このことから、垂直配置 MCD-RXES の実験は、ほとんど純粹の干渉項を観測することに成功したものと結論できる。

その後、RXES の MCD の研究は電気四重極子励起の場合にも発展しつつあり、最近中村ら<sup>22)</sup>は、Sm と Co の非晶質合金の Sm  $2p-4f$  電気四重極子励起に対する  $3d-2p$  電気双極子発光の MCD の観測に成功し、その結果は福井

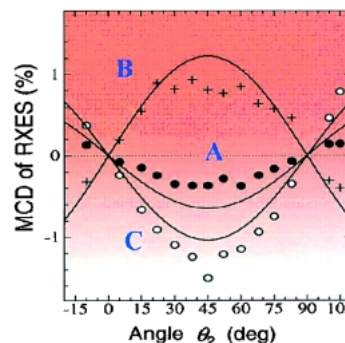


Figure 9. Experimental result of  $\theta_2$  dependence of MCD-RXES in the transverse geometry for three different emitted photon energies A (closed circle), B (cross) and C (open circle). The solid curves are the calculated ones.

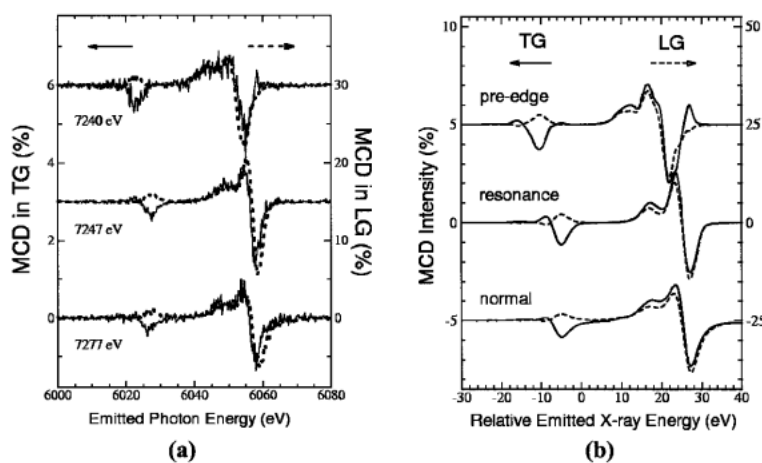


Figure 8. (a) Experimental and (b) theoretical results of the Gd  $3d-2p_{3/2}$  MCD-RXES for incident X-ray energies at the pre-edge (7240 eV), resonance (7247 eV) and normal (7277 eV) excitations. The results in the transverse and longitudinal geometries are shown with the solid and dashed curves, respectively.

ら<sup>22)</sup>の理論計算によってかなり良く再現された。この実験では、 $\theta_1$  と  $\theta_2$  は固定されていて、干渉項に比べて対角項が圧倒的に大きな場合に相当しているが、垂直配置の場合を含めて、詳細な角度依存性が観測できればさらに興味ある展開が期待される。現在、福井ら<sup>23)</sup>は詳しい角度依存性の計算を進めている。また、2次光学過程の干渉効果によって生じるMCDは、共鳴2光子吸収の理論<sup>24)</sup>にも発展している。

## 6. おわりに

本稿では、X線発光分光の理論について、RXESの最近の研究を中心にし、実験との比較にも留意して述べた。おわりにあたって、(1)RXESとRIXSについて、(2)NXESにおける2次光学過程のコヒーレンスについて、の2点を中心にして、筆者が日頃感じていることを述べておきたい。

XESはよく確立された概念であり、これをRXESとNXESの2種類に分割することは自然な分類である。既に見たように、入射光エネルギーが内殻電子の吸収端付近にあるときは、XESはラマンシフトが一定のところに見られることが多く、そのスペクトル形状は入射光エネルギーの値に強く依存する。これがRXESの特徴である。入射光エネルギーが高くなるにつれて、発光エネルギーが一定のところではスペクトル強度が移り、十分高い入射光エネルギーでスペクトル形状の入射光エネルギー依存性が消失したものがNXESである。つまり、XESは入射光エネルギーの増加とともにRXESからNXESにクロスオーバーを起こす。

実は、内殻電子の励起状態(XESの中間状態)の緩和過程には輻射緩和の他にオージェ緩和があり、一般に両者は同時に起こっている。オージェ緩和によって放出される電子を観測する分光をオージェ電子分光(Auger electron spectroscopy, AES)と呼ぶが、XESとAESは共通の中間状態が異なった緩和をすることに起因する2種類の分光である。ここで、強調したいことは、XESをRXESとNXESに分類することは必ずしもすべての人達に受け入れられているとは言えないが、AESを「共鳴AES」(resonant AES, RAES)と「通常のAES」(normal AES, NAES)に分類することは既に十分に確立した概念となっていることである。すなわち、入射光エネルギーが内殻電子の吸収端付近にあるときは、AESのスペクトル形状が入射光エネルギーに強く依存していて、RAESと呼ばれるが、一方、十分高い入射光エネルギーに対してはこの依存性が消失してNAESと呼ばれる。オージェ電子のエネルギーは、RAESでは入射X線のエネルギーと連動して変化し、一方、NAESでは入射X線のエネルギーに依らず一定となる。軟X線領域ではオージェ緩和の強度は輻射緩和に比べて格段に強く、AESは高輝度放射光源の出現前から盛んに研究されていたため、RAES, NAESの分

類も早くから確立していたものと考えられる。XESでも全く同様なRXESとNXESの分類をすることは、中間状態が共通であることから全く自然であると言える。

RXESはX線が物質に入射し、さらにX線が放出されるのであるから、これをX線の共鳴散乱と捉えることができる。この共鳴X線散乱を弾性散乱と非弾性散乱に分けて、それぞれ、共鳴弾性X線散乱(resonant elastic X-ray scattering, REXS)、共鳴非弾性X線散乱(RIXS)と呼ぶ。RXESとRIXSは完全な同義語ではなく、RXESはREXSとRIXSの両方を含む。たとえば、本稿で述べたTiO<sub>2</sub>やScF<sub>3</sub>の偏光選択則はREXSとRIXSの両方にまたがっているからRXESとして記述するのがふさわしい。また、RXESとNXESは、入射光エネルギーによってクロスオーバーを起こすという意味で、よい対比をなすが、RIXSとNXESの対比はあまり必然性がない。Fig. 4(b)のTiO<sub>2</sub>のRXESの実験データには縦線で示したエネルギー位置にピークが見られる。実はこの縦線的位置は発光エネルギーが一定であることを示していて、これらのRXESの性格は、むしろNXESに近い(但し、スペクトル形状は入射光エネルギーに依存している)。このような状況では、スペクトル全体をRIXSと見るよりも、RXESと記述するのがふさわしい。

RXESとRIXSの用語は、しばしば混同して用いられている。筆者自身は、上記の状況などを考慮して、RXESの方がふさわしい場合が多いと思っている。実際、筆者らの論文では殆どRXESの用語で統一している。しかし、用語よりも物理的内容のほうが遥かに重要であるので、矛盾(例えば「Fig. 4(b)のRIXSの弾性散乱線の偏光選択則は」というような表現)や誤解を生じない限りは用語に固執する必要はないであろう。筆者は、共同研究者が共著論文のタイトルをRIXSにしたいと言えばそれを受け入れているし、国際会議の招待講演でRIXSについて話してくれと頼まれれば、講演のタイトルを主催者のつけたRIXSのままにしておくこともある。また、Rev. Mod. Phys.にレビューを書いたときは、編集者の強い要望によりタイトルをRXESとはせず、不本意ながらRIXSの方にした<sup>3)</sup>。しかし、レビューの中身では、RXESとRIXSの用語を併用している。筆者の友人の外国人は、筆者の意見に賛成しながら、「ただ、アールエックスイーエスというのは発音しにくい、リックスの方は簡単だ」と言って笑っていた。ちなみに、RXESまたはRIXSのことを、「共鳴X線ラマン散乱」とか「共鳴蛍光」と呼ぶこともある。筆者は「共鳴蛍光」の用語にはかなり抵抗を感じるが、用語を統一することはなかなか難しいことだと思う。

さて、NXESの形状や発光エネルギーが入射光エネルギーに依存しない理由について述べる。入射X線によって内殻電子が十分エネルギーの高い連続帯に励起された場合、励起された電子は大きな運動エネルギーを持つため、ほとんど残りの電子系と相互作用することなく内殻正孔サ

イトを瞬時に離れる。発光はその後で生じる。したがって、入射 X 線の情報はすべてこの励起電子によって持ち去られてしまい、発光スペクトルに影響を与えることがない。

NXES の中間状態は XPS の終状態と同じであるから、一般に多電子相互作用（光電子は別として）による複数の固有状態を取りうる。さらにそれらの状態は、NXES の個々の終状態との間に光学遷移の行列要素を持ちうるから、異なった中間状態を経由した NXES の干渉項が一般には存在することになる。これは、NXES が RXES と同じようにコヒーレントな 2 次光学過程であることを意味する。この事情は、可視光領域の 2 次光学過程で見られるルミネッセンスとは全く異なっている。ルミネッセンスも、NXES と同じように、その発光エネルギーやスペクトル形状は入射光の影響を受けない。そのため、NXES は時々ルミネッセンスと混同されることがある。しかし、ルミネッセンスでは、中間状態において電子・フォノン相互作用による位相緩和が生じ、光励起過程と発光過程間のコヒーレンスが破れている（そのために入射光の影響が消失する！）。しかし NXES では、多くの場合、内殻正孔の寿命が短いので、電子・フォノン相互作用による位相緩和は進行しない。

実際に、NXES においてもコヒーレンスは保たれていて、RXES と同程度に干渉項が存在することを示す貴重な実験データがある。それは、岩住ら<sup>20,21)</sup>による Fig. 8 (a) の 7277 eV のデータである。7277 eV は吸収端よりも十分に高エネルギーであるから、このデータは NXES の MCD に相当する。このとき、垂直配置で有限の MCD が観測されたことは、NXES においても干渉項が存在することを意味している。しかも、垂直配置と平行配置での MCD の比が、NXES でも RXES (7247 eV および 7240 eV) でも同程度であることは、2 次光学過程のコヒーレンスの度合いが、NXES でも RXES でも同程度であることを示している。

さて、一つ言い残したことがあるので、それに触れてから稿を閉じたい。Fig. 4 (b) の TiO<sub>2</sub> の RXES で縦線で示したスペクトルは、NXES に近いが完全な NXES ではない。また、入射光エネルギーも吸収端近傍にあり、高エネルギー連続帯を励起しているわけではない。さらに、TiO<sub>6</sub> クラスターモデルによる計算 (Fig. 4 (a)) では再現することができない。では、このスペクトルの成因は何であろうか？ 井手ら<sup>25)</sup>は、TiO<sub>6</sub> クラスターモデルを超えて、複数の Ti 原子間で 3d 電子がホッピングする効果が重要と考え、1 次元 d-p モデルによる計算をおこなった。その結果、クラスターサイズがある程度大きくなると、吸収端近傍の励起でも NXES に近いスペクトルが現れることが見出された。1 個の Ti だけを含むクラスターでは、入射光によって内殻から励起された 3d 電子は、内殻正孔サイトから離れてしまうことができないので、発光過程に

直接関与することになり、発光スペクトルは入射光エネルギーに強く依存することになる。しかし、クラスターサイズが大きくなると、光励起された 3d 電子が Ti 原子間をホッピングして、内殻正孔サイトから十分に離れた後に発光が起こることが可能になる。吸収端の近傍では、ホッピングの大きさはそれほど大きくないので、完全な NXES とはならず、NXES に近いスペクトルが現れる。これは、RXES から NXES へのクロスオーバーの過渡的な状況と考えることができる。

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

### 参考文献

- 1) 田中 智, 小谷章雄: 固体物理 **30**, 1 (1995).
- 2) J. Nordgren and E. Z. Kurmaev, ed.: "Soft X-Ray Emission Spectroscopy", *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. (special issue)* **110-111**, (2000).
- 3) A. Kotani and S. Shin: *Rev. Mod. Phys.* **73**, 203 (2001).
- 4) S. Tanaka and A. Kotani: *J. Phys. Soc. Jpn.* **62**, 464 (1993).
- 5) L. C. Duda: Ph.D. thesis (Uppsala University) 1966.
- 6) J. P. Hill, C.-C. Kao, W. A. T. Caliebe, M. Matsubara, A. Kotani, J. L. Peng and R. L. Greene: *Phys. Rev. Lett.* **80**, 4967 (1998).
- 7) T. Idé and A. Kotani: *J. Phys. Soc. Jpn.* **68**, 3100 (1999).
- 8) K. Okada and A. Kotani: *Phys. Rev. B* **65**, 144530 (2002).
- 9) Y. Harada, K. Okada, R. Eguchi, A. Kotani, H. Takagi, T. Takeuchi and S. Shin: *Phys. Rev. B* **66**, 165104 (2002).
- 10) K. Okada and A. Kotani: *J. Phys. Soc. Jpn.* **72**, 797 (2003).
- 11) S. M. Butorin, D. C. Mancini, J.-H. Guo, N. Wassdahl, J. Nordgren, M. Nakazawa, S. Tanaka, T. Uozumi, A. Kotani, Y. Ma, K. E. Myano, B. A. Karlin and D. K. Shuh: *Phys. Rev. Lett.* **77**, 574 (1996).
- 12) M. Matsubara, T. Uozumi, A. Kotani, Y. Harada and S. Shin: *J. Phys. Soc. Jpn.* **69**, 1558 (2000).
- 13) Y. Harada, T. Kinugasa, R. Eguchi, M. Matsubara, A. Kotani, M. Watanabe, A. Yagishita and S. Shin: *Phys. Rev. B* **61**, 12854 (2000).
- 14) M. Matsubara, T. Uozumi, A. Kotani, Y. Harada and S. Shin: *J. Phys. Soc. Jpn.* **71**, 347 (2002).
- 15) K. Hämäläinen, D. P. Siddons, J. B. Hastings and L. E. Berman: *Phys. Rev. Lett.* **67**, 2850 (1991).
- 16) S. Tanaka, K. Okada and A. Kotani: *J. Phys. Soc. Jpn.* **63**, 2780 (1994).
- 17) F. Bartolomé, J. M. Tonnerre, L. Seve, D. Raoux, J. Chaboy, L. M. Garcia, M. Krisch and C. C. Kao: *Phys. Rev. Lett.* **79**, 3775 (1997).
- 18) L. Journel, J.-M. Mariot, J.-P. Rueff, C. F. Hague, G. Krill, M. Nakazawa, A. Kotani, A. Rogalev, F. Wilhelm, J.-P. Kappler and G. Schmerber: *Phys. Rev. B* **66**, 45106 (2002).
- 19) M. Nakazawa, K. Fukui, H. Ogasawara, A. Kotani and C. F. Hague: *Phys. Rev. B* **66**, 113104 (2002).
- 20) K. Fukui, H. Ogasawara, A. Kotani, T. Iwazumi, H. Shoji and T. Nakamura: *J. Phys. Soc. Jpn.* **70**, 1230 (2001).
- 21) K. Fukui, H. Ogasawara, A. Kotani, T. Iwazumi, H. Shoji and T. Nakamura: *J. Phys. Soc. Jpn.* **70**, 3457 (2001).
- 22) T. Nakamura, H. Shoji, H. Hirai, S. Nanao, K. Fukui, H. Ogasawara and A. Kotani: *Phys. Rev. B* **67**, 94439 (2003).
- 23) K. Fukui and A. Kotani: in preparation.
- 24) K. Fukui and A. Kotani: *J. Phys. Soc. Jpn.* **71**, 2121 (2002).



25) T. Idé and A. Kotani: *J. Phys. Soc. Jpn.* **67**, 3621 (1998).



**小谷章雄**

理化学研究所播磨研究所

E-mail: kotani@spring8.or.jp

専門：物性理論

略歴：

- 1941年 大阪府堺市生まれ
- 1969年 3月 大阪大学大学院基礎工学研究科博士課程修了
- 1969年 4月 大阪大学基礎工学部助手
- 1972年 4月 東京大学物性研究所助手
- 1977年 4月 東北大学金属材料研究所助教授
- 1981年 1月 大阪大学理学部助教授
- 1987年 4月 東北大学理学部教授
- 1990年 11月 東京大学物性研究所教授
- 2003年 3月 東京大学物性研究所退官  
東京大学名誉教授
- 2003年 4月 理化学研究所播磨研究所 量子電子材料研究  
チーム連携研究員および高エネルギー加速器  
研究機構 物質構造科学研究所協力研究員