

学位論文

Theoretical Study on Nonlocal Effects in
Resonant X-Ray Emission Spectra
of Strongly-Correlated Systems

強相関電子系の共鳴X線発光スペクトルに
おける非局所効果の理論的研究

西暦 2000 年 1 月 11 日

東京大学大学院理学系研究科

物理学専攻

井手 剛

Contents

1. General Introduction
2. A Model Study on Cluster Size Effects of Resonant X-Ray Emission Spectra
3. Interplay between Raman and Fluorescence-Like Components in Degenerate d^0 and d^1 systems
4. Local and Nonlocal Excitations in Cu $4p$ - $1s$ RXES of Nd_2CuO_4
5. Polarization and Momentum Dependence of Charge-Transfer Excitations in Nd_2CuO_4
6. Concluding Remarks

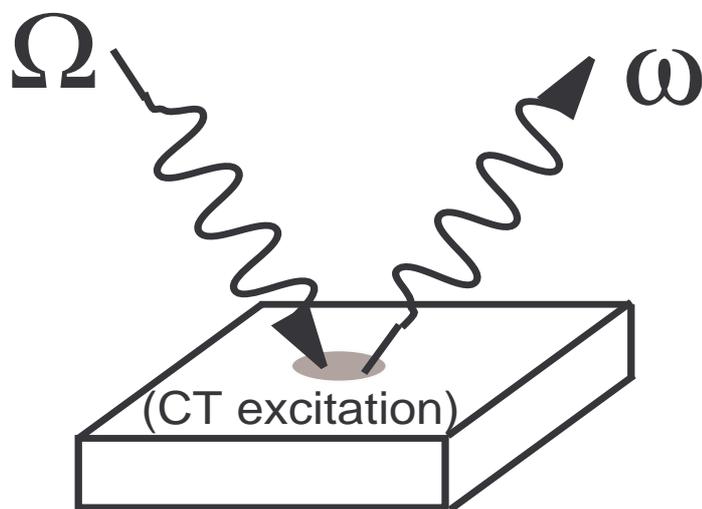
Chap.1

General Introduction

何を問題にするのか。

■ Historical Survey (§ 1.1)

背景1. 新実験技術としての共鳴 X 線散乱



Resonant X-ray Emission (Inelastic Scattering)

RXES: Resonant X-ray Emission Spectroscopy

(X 線ラマン散乱, X 線非弾性散乱と同じ)

NXES: Normal (resonant 以外の) XES

XAS: X-ray Absorption Spectroscopy

XPS: X-ray Photoemission Spectroscopy

RXES の実験的特色

○特定元素の特定の殻を選択励起

→ 高エネルギー分光法の一般的特徴

○表面に鈍感・帯電効果ない

→ 光電子分光法に対する利点

○共鳴現象の利用：励起状態を「手で」選べる

○波数選択則と双極子選択則の利用

→ 局所点群の対称性と並進対称性を同時に反映。

→ 波数分解：角度分解光電子分光法と相補的？

×欠点＝信号弱い

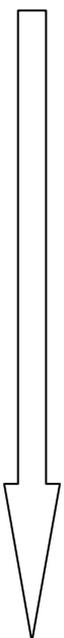
→ 高輝度放射光光源が解決

背景2. 内殻準位分光法と不純物模型

d 及び f 電子系 —— 強相関係の多彩な物理

不純物アンダーソン模型

不純物クラスター模型



★ XAS, XPS スペクトルに現れるサテライト機構の解明

(Kotani-Toyozawa, 1973, 1974)

価電子による内殻正孔の遮蔽

★ Gunnarson-Schönhammer による定式化 (1983)

周期アンダーソン模型 (= 並進群の登場)

★ Cu, Ni 酸化物の 2p-XPS における発見 (1993 年)

非局所遮蔽効果の劇的な寄与 (van Veenendaal)

→ 不純物描像の再点検を促す。

背景3. 新種の非局所効果の発見

d^0 化合物における Ti $3d \rightarrow 2p$ RXES (手塚ら, 1996)

ラマン成分

$$\omega \text{ (出)} \propto \Omega \text{ (入)}$$

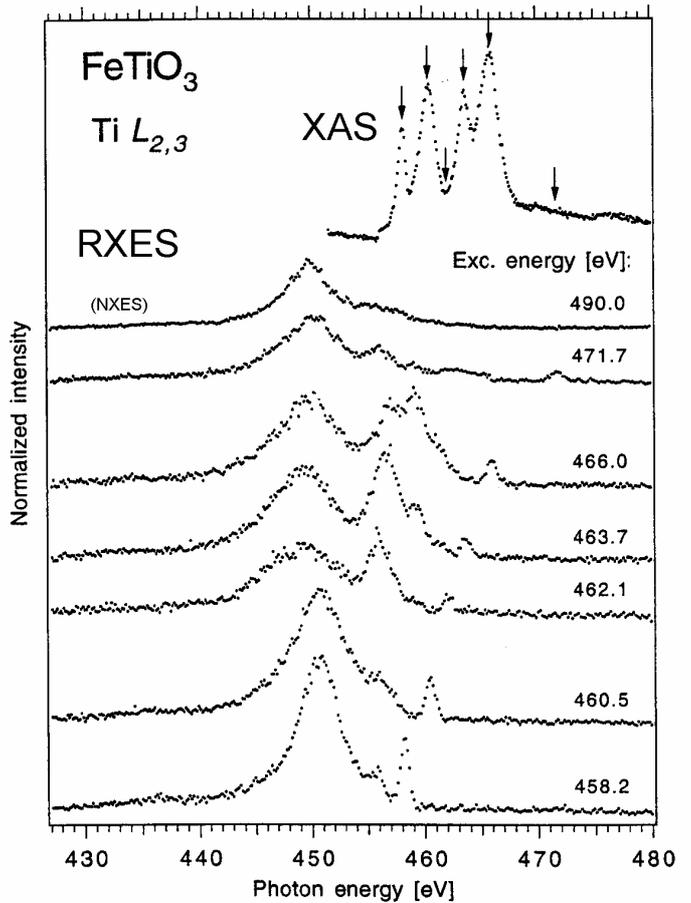
蛍光的成分

$$\omega \text{ (出)} \doteq \text{(一定)}$$

◇ RXES のエネルギー保存則

$$\omega = \Omega - (E_f - E_g)$$

射出 入射 $\underbrace{\hspace{2cm}}$
電荷励起

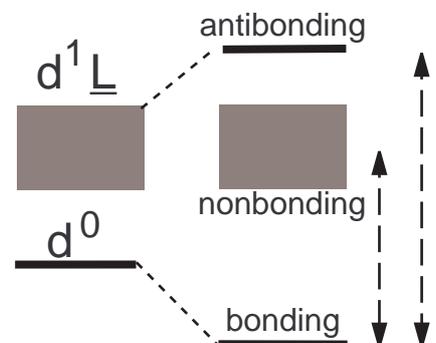


不純物模型:

XAS, XPS を完璧に再現。

しかし蛍光的成分を説明せず。

→ **新種の非局所効果?**



■ Scope (§ 1.6)

主題: RXES で見た非局所効果

1. 新種の非局所効果の解明

→ Chaps. 2 and 3

2. XPS で既知の非局所効果の RXES での再発見

→ Chaps. 4 and 5

3. 新手法としての偏光・運動量依存 RXES の解析

→ Chap. 5

Chap.2
A Model Study on Cluster Size
Effects on Resonant X-ray
Emission Spectra

それは新種の非局所効果である。

■ Introduction (§ 2.1)

◇ ラマン成分と蛍光的成分の共存

ラマン成分：入射エネルギー \propto 射出光エネルギー

蛍光的成分：射出光エネルギーはほぼ一定。

謎：蛍光成分と NXES スペクトルとの類似

価電子数は一つ減る

原理的に入射光によらない

RXES: 価電子数不変

$$\omega = \Omega - (E_f - E_g)$$

入射光の記憶が失われている？

→ 励起サイトからの散逸機構示唆

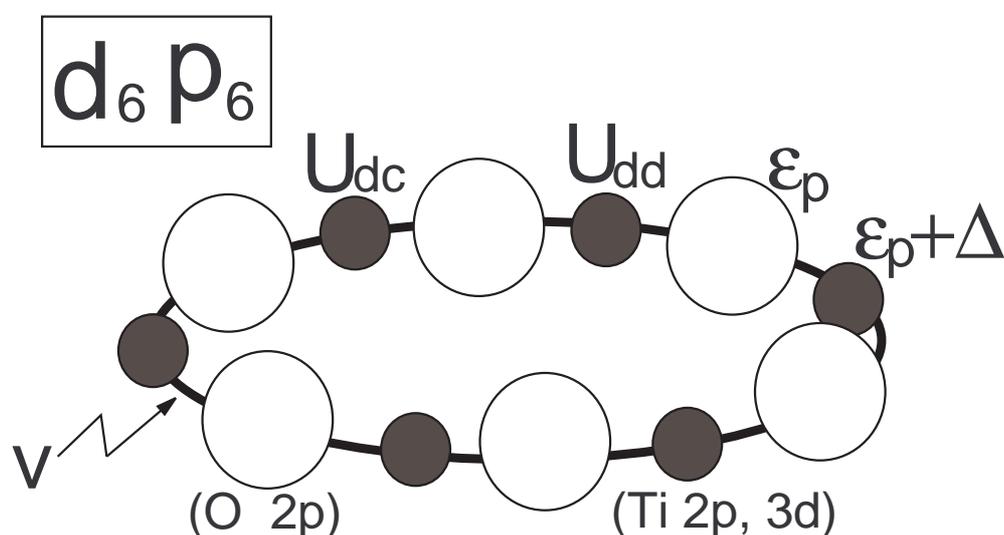
(cf. d^0 系の分子 TiCl_4)

3d 電子に内在的な遍歴的励起の効果

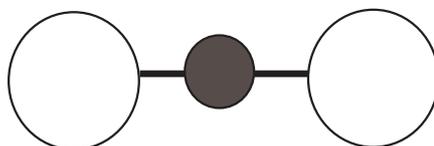
■ Formulation (§ 2.2)

並進対称性を持つ最小模型

= 非縮退 1 次元模型。



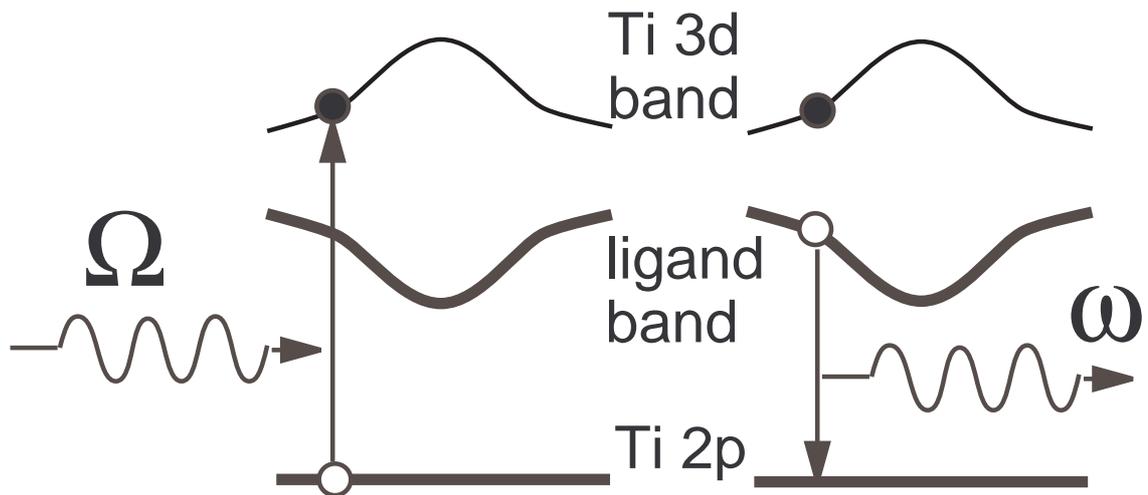
$d_1 p_2$



クラスター模型との対応 : $v = \frac{1}{2} \max \{ \langle d^1 \underline{L} | H | d^0 \rangle \}$

◇ RXES の遷移演算子

▪ Ti 2p → 3d → 2p 遷移



$$T_{\varepsilon}^a(\mathbf{R}) = \sum_{\mu\nu} (d_{\mu} | \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{p} | p_{\nu}) d_{\mu\mathbf{R}}^+ p_{\nu\mathbf{R}}$$

$$T_{\varepsilon'}^e(\mathbf{R}) = T_{\varepsilon'}^a(\mathbf{R})^+$$

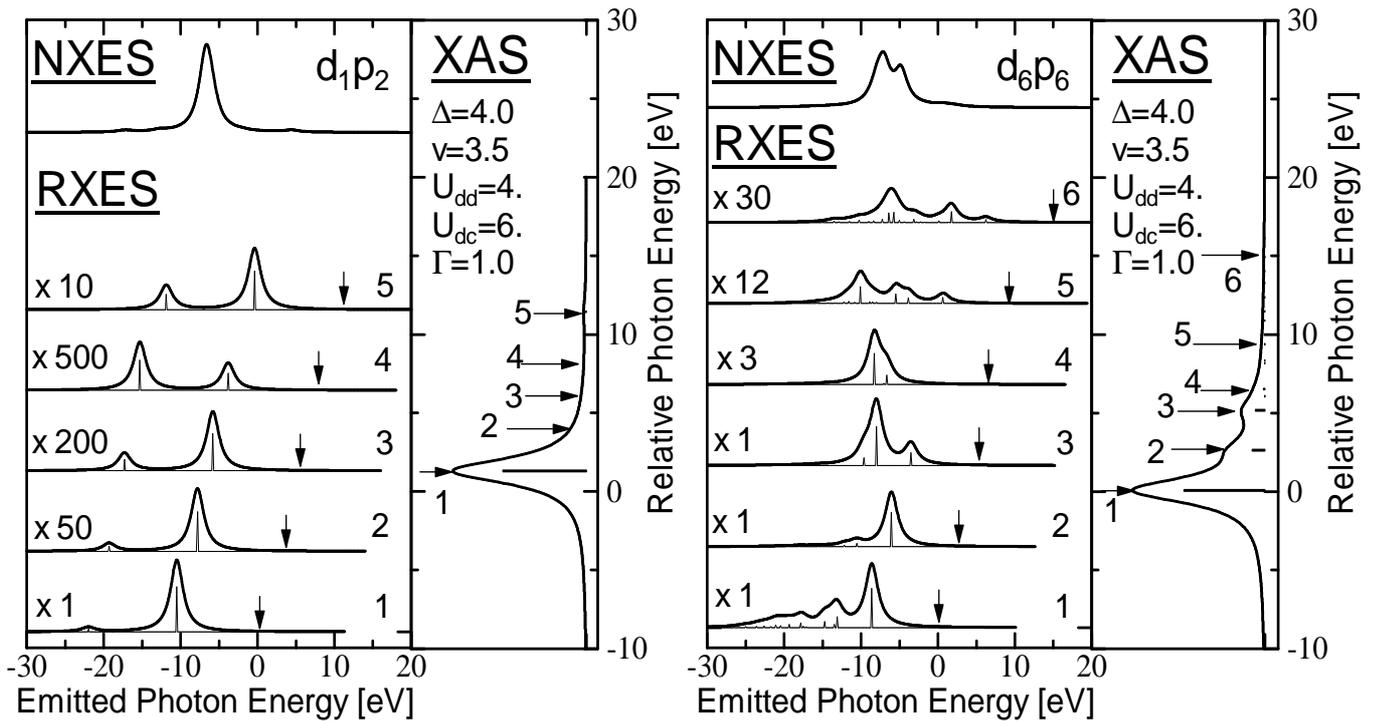
▪ 遷移演算子 ($q=k_{\text{発光}} - k_{\text{入射}}$)

$$T_{\varepsilon',\varepsilon}(\Omega; \mathbf{q}) = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}} T_{\varepsilon'}^e(\mathbf{R}) \frac{1}{E_g + \Omega - H + i\Gamma} T_{\varepsilon}^a(\mathbf{R})$$

主に Auger 項による寄与 —

■ Calculated Results(§ 2.3)

◇ RXES における顕著な非局所効果



RXES

不純物クラスター: ラマン成分のみ

大きなクラスター: 蛍光的成分が出現

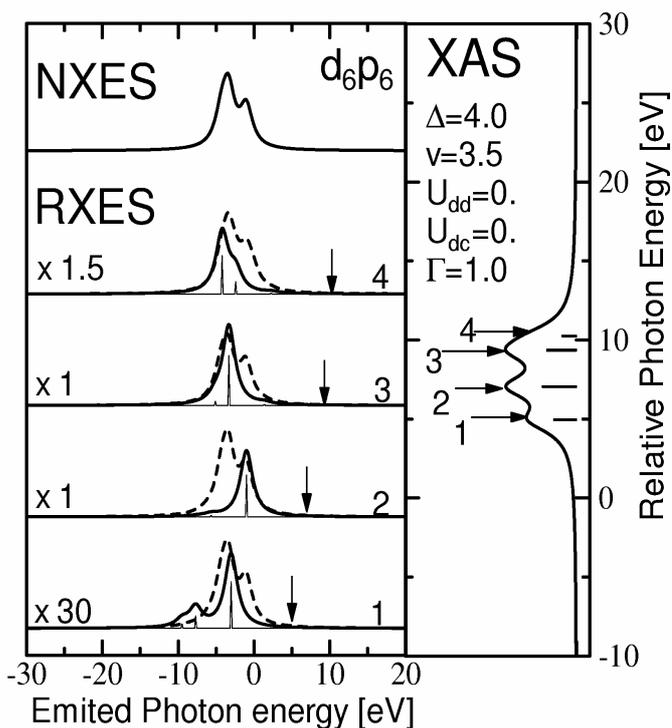
(XPS, XAS, f^0 系の RXES → 不純物近似妥当)

Discussion (§ 2.4)

◇ 相互作用のない系との比較

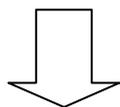
— coherent
 - - - core-fixed

相互作用なし
 (&内殻固定)
 → スペクトルが
 Ω によらない

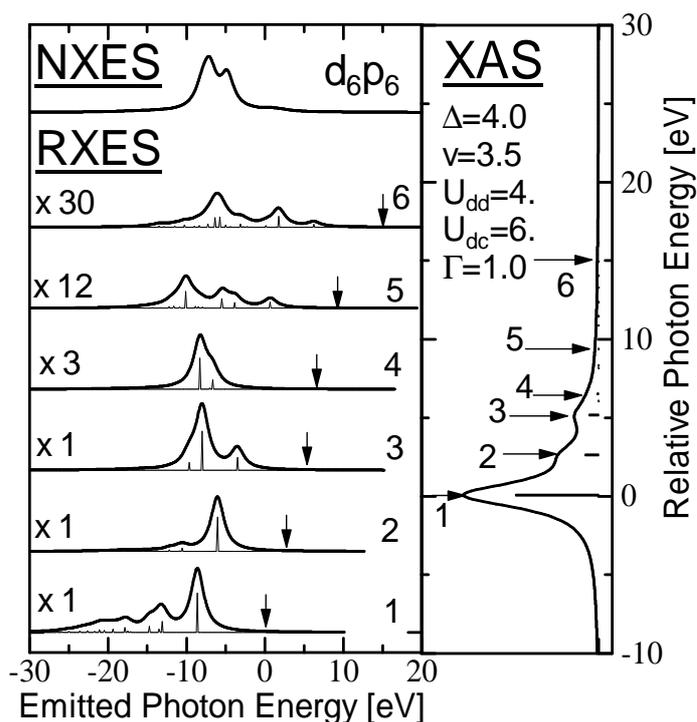


d^0 系

中間状態に1電子的な遍歴的励起



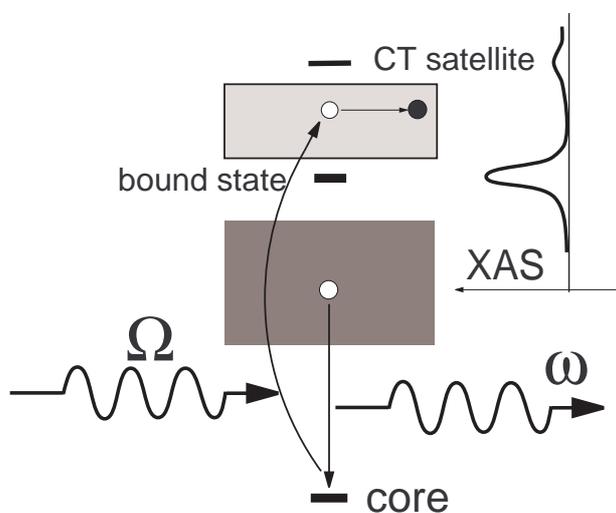
蛍光成分の元



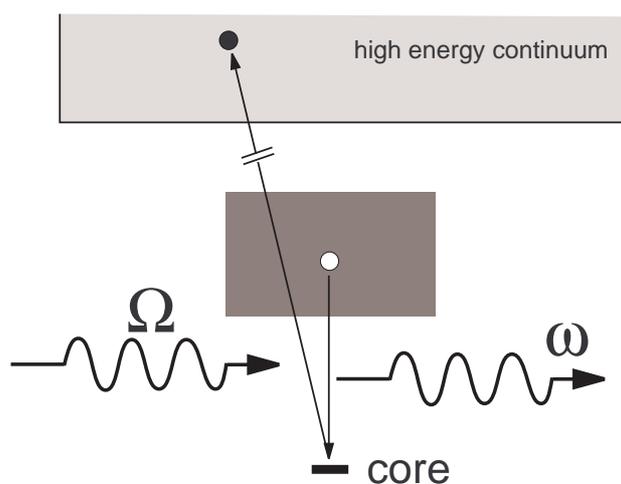
■ Conclusions (§ 2.5)

◇ RXES と NXES の関係

——励起電子の散逸機構——



(b) fluorescence-like resonant emission



(a) normal X-ray emission

Chap.3
**Interplay between Raman and
Fluorescence-Like Components
in Degenerate d^0 and d^1 systems**

局所対称性と並進対称性の競演。

■ Introduction (§ 3.1)

◇ 非縮退模型の限界

局所対称性の役割が不明

→ 非結合軌道存在せず

ラマン成分の強度が弱い

d^1 系 (MH 系) の計算

(実験: 明瞭な蛍光的成分とラマン成分)

→ 占有・非占有軌道の役割

※ d^1 系との中間状態の違い

◇ フォノン機構との関係

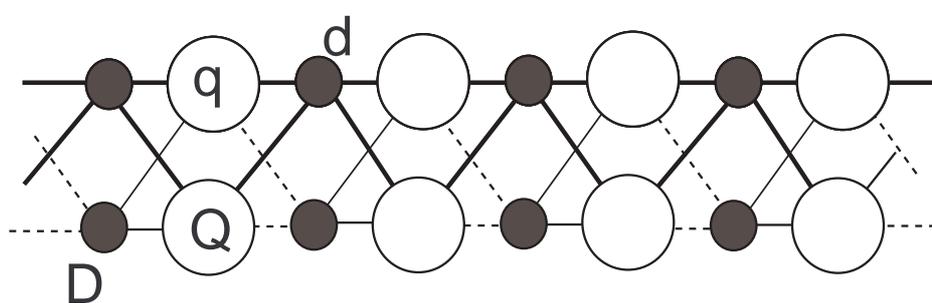
疑問: Ti から Ni 酸化物まで例外なく蛍光的成分が出現

電子機構だけで, ラマン成分・蛍光的成分
の共存は言えるのでは?

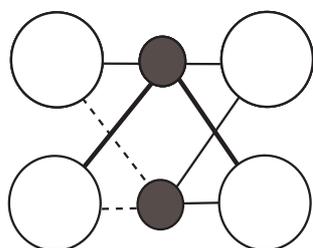
■ Formulation (§ 3.2)

◇ 2重縮退模型

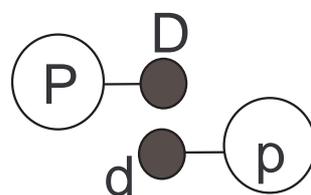
局所的に2つの点群対称性をもつ周期アンダーソン模型。



(a) 2-fold $d_4 p_4$ model



(b) single-cluster



(c) reduced single cluster

1. 不純物クラスターとの比較
2. 非縮退模型との比較
3. filling による比較 (d^0 か d^1 か)

Calculated Results I:

Band Insulators (§ 3.3)

◇ 2重縮退・ d^0 配置

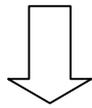
XAS の2つの主ピーク

→ TiO_2 の L_3 吸収の
 t_{2g} , e_g ピーク

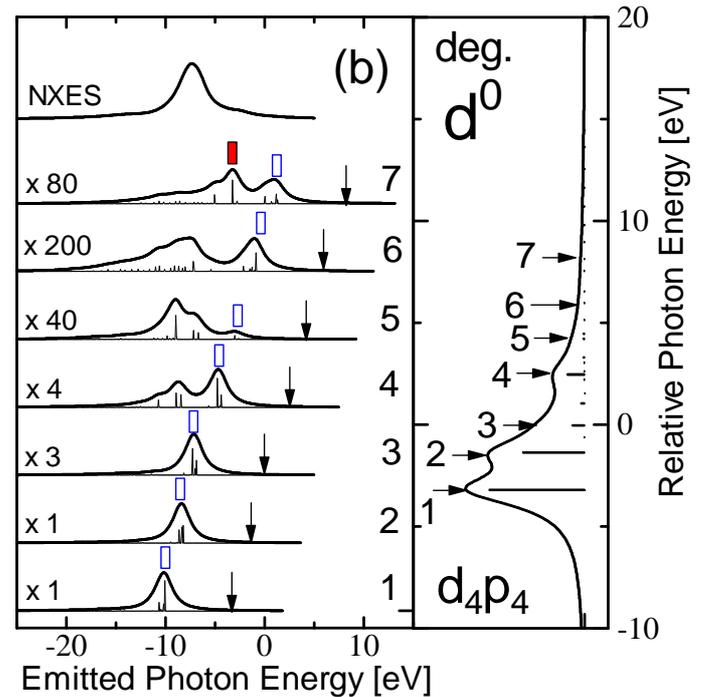
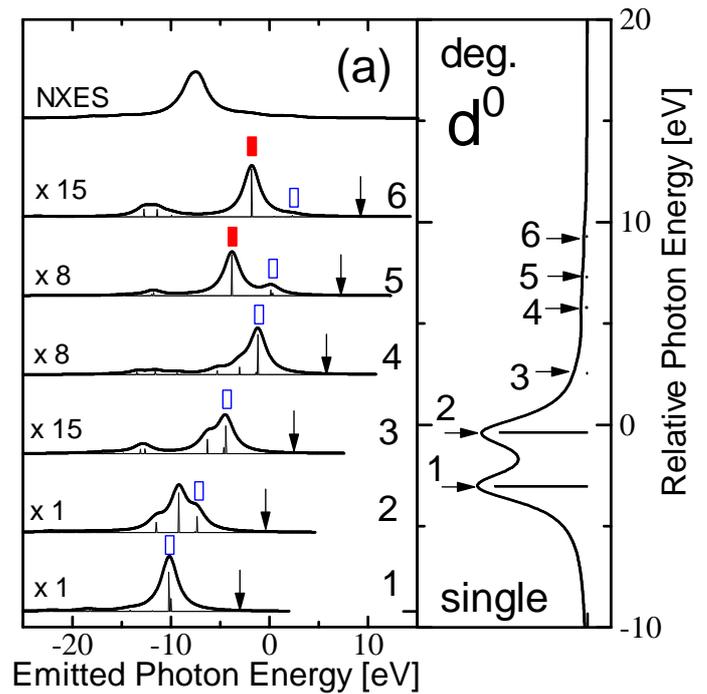
ラマン成分に2種類

- ・非結合性
- ・反結合性

大きなクラスター



蛍光成分とラマン成分の明瞭な共存



■ Calculated Results II:

MH Insulators (§ 3.4)

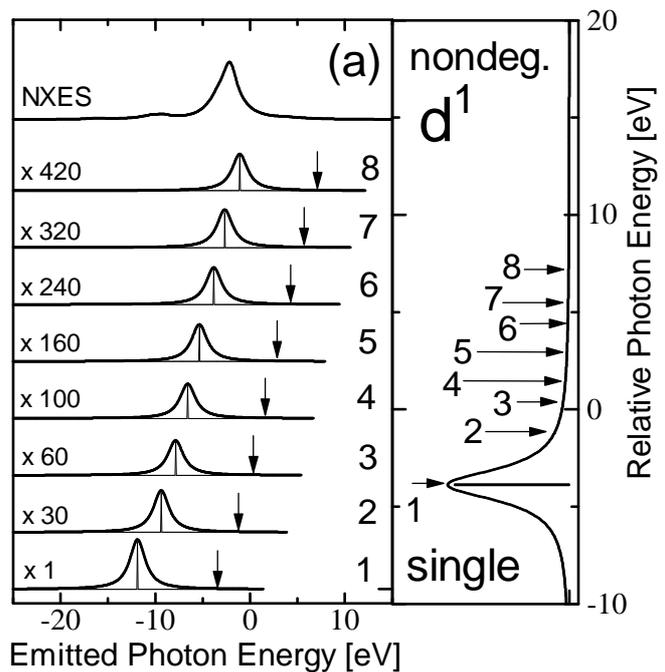
◇ 非縮退・ d^1 配置 (t_{2g} バンドを模擬)

不純物クラスター

・XAS は \underline{cd}^2 のみ

・ラマン成分のみ

(局所的 CT 励起)

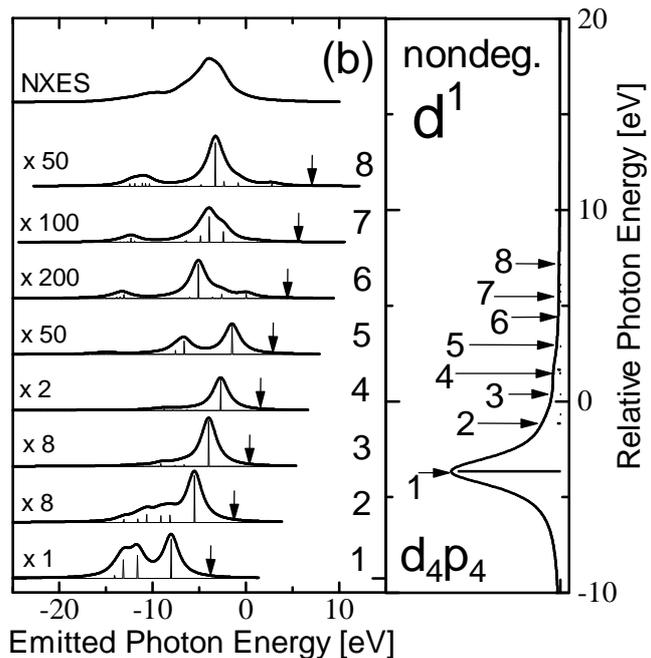


大きなクラスター

・XAS に副ピーク

・2 系統のラマン成分

[CT 励起
 サイト間 dd 励起



◇ 2重縮退・d¹配置

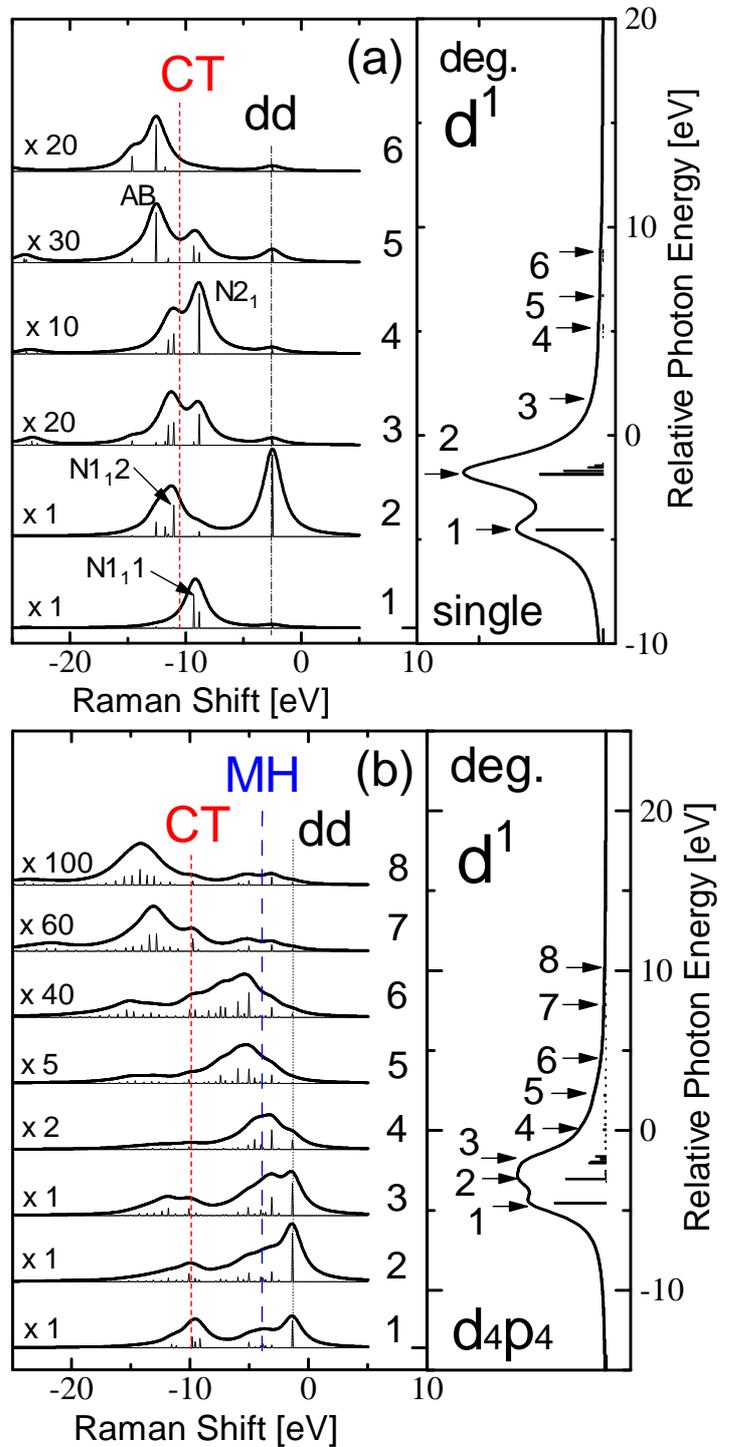
「ラマンシフト」

$$\omega(\text{出}) - \Omega(\text{入})$$

$$= E_g - E_f (\text{電荷励起})$$

- サイト内 dd 励起
- 局所的 CT 励起
- サイト間 dd 励起
- 非局所的 CT 励起

蛍光的成分が現れている。



■ Conlusions (§ 3.6)

d^0 系

非結合性 → 非摂動基底状態と対称性異なる

1. 局所点群

2. 縮退軌道同士の置換対称性

反結合性 → 非摂動基底状態と対称性同じ

蛍光的成分 → 並進対称性の現れ

d^1 系

非結合性

反結合性

サイト内 dd 励起

蛍光的成分 → 並進対称性の現れ

中間状態の遍歴的励起 = d^0 と異なる

Chap.4

Local and Nonlocal Excitations in Cu $4p-1s$ Resonant X-Ray Emission Spectra of Nd_2CuO_4

「ポテンシャル・ドーピング」による

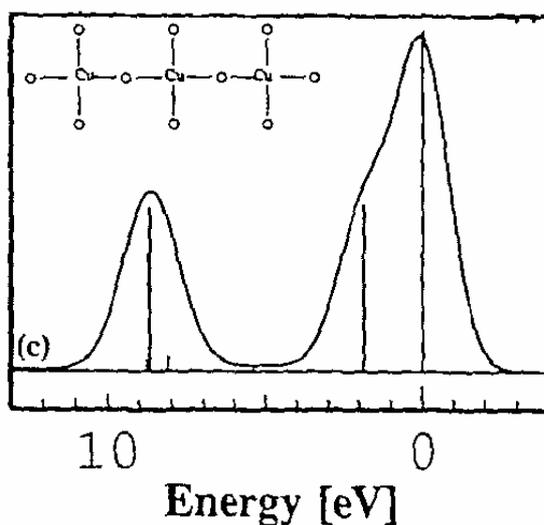
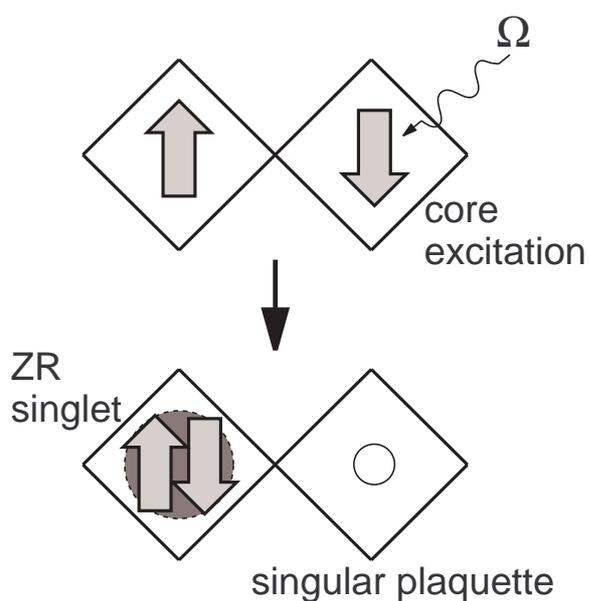
Zhang-Rice 1 重項形成。

その本質的寄与を RXES において確認した。

■ Introduction (§ 4.1)

◇ Cu 2p-XPS と「ポテンシャル・ドーピング」

非ドーブ系の母物質／価電子 (Cu 3d と O 2p) 数は不変



内殻正孔ポテンシャルによる ZR 1 重項状態

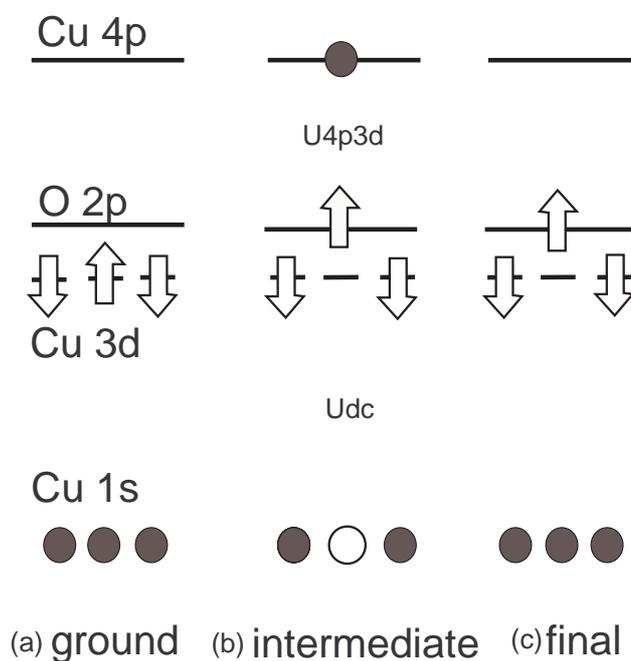
→ Cu 2p-XPS の主ピークを与える

「非局所遮蔽効果」

◇ Cu 4p-1s RXES の遷移過程

Nd₂CuO₄ : 電子ドーピングで高温超伝導

形式価数 : 3d⁹ → 強相関絶縁体



中間状態 = 2p-XPS の終状態に似る

→ Zhang-Rice 1 重項関与?

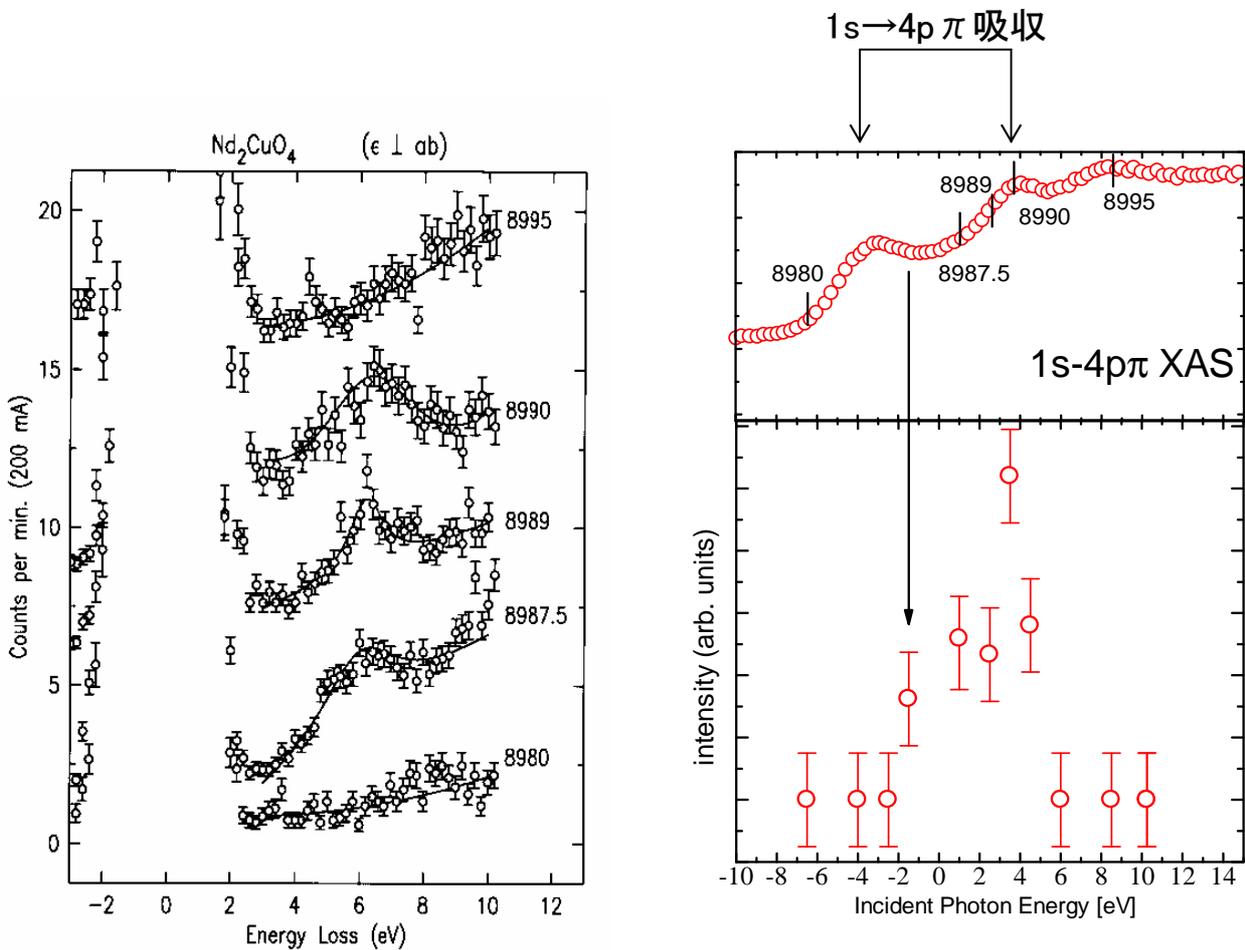
非局所遮蔽効果は RXES にどう効いているのか

◇ 問題の所在

吸収の主ピーク励起

→ 6eVピークが殆ど見えない

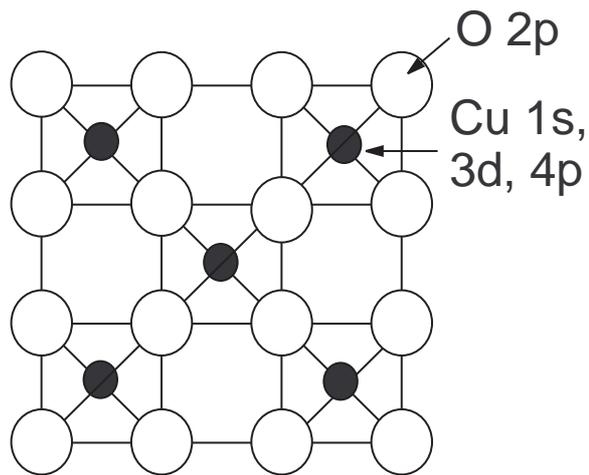
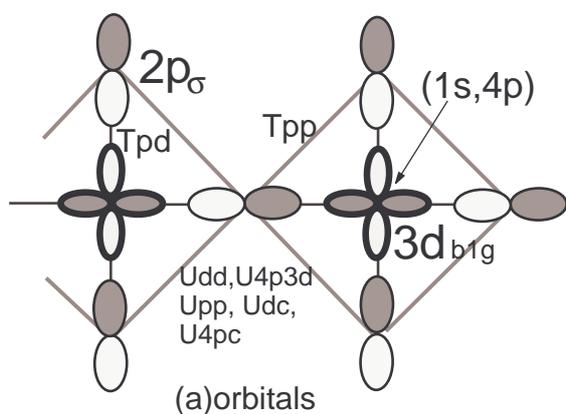
発光強度の抑制機構の由来は？



$$\text{Energy Loss} = (\text{入射}) - (\text{射出}) = E_f - E_g$$

■ Formulation (§ 4.2)

◇ Nd_2CuO_4 のモデル

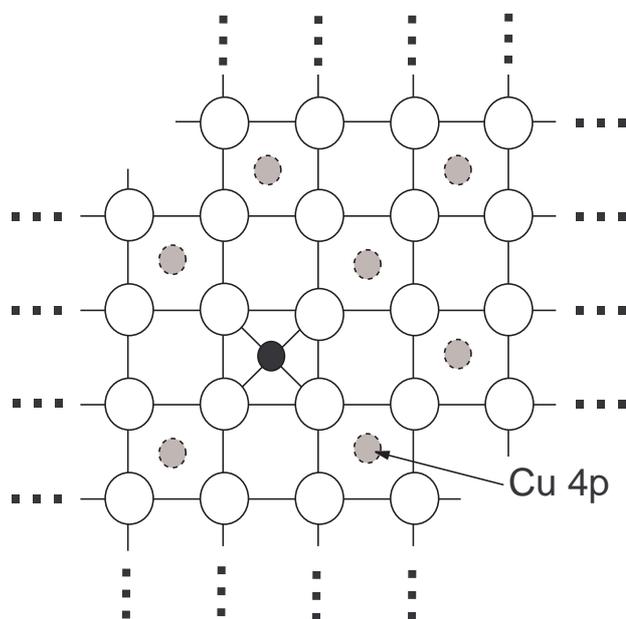


(a) Cu_5O_{16} cluster

結果の比較

不純物アンダーソン模型

Cu_5O_{16} クラスタ模型

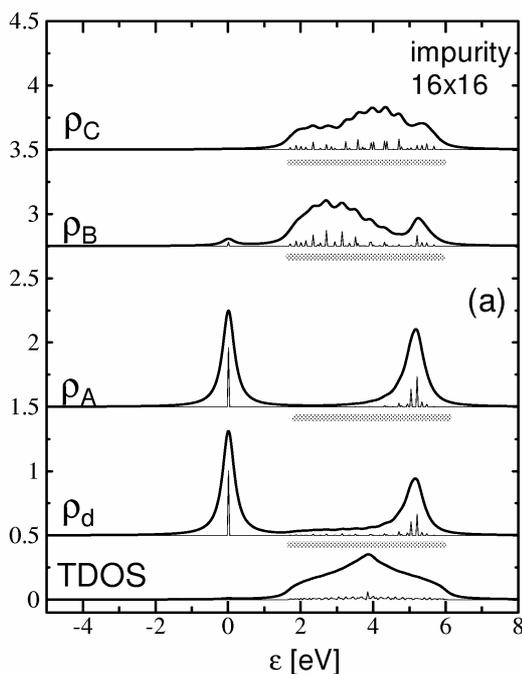
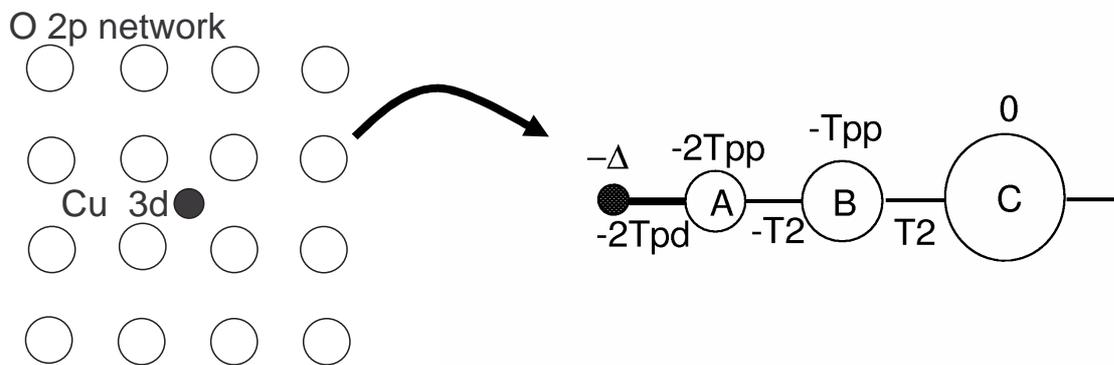


(b) $\text{Cu}_1\text{O}_{256}$ cluster

■ Analysis with Impurity Anderson Model (§ 4.3)

◇ 不純物模型で見た電子状態 (部分状態密度)

励起状態の分類: 3d 軌道と分子軌道 A, B, C の重み



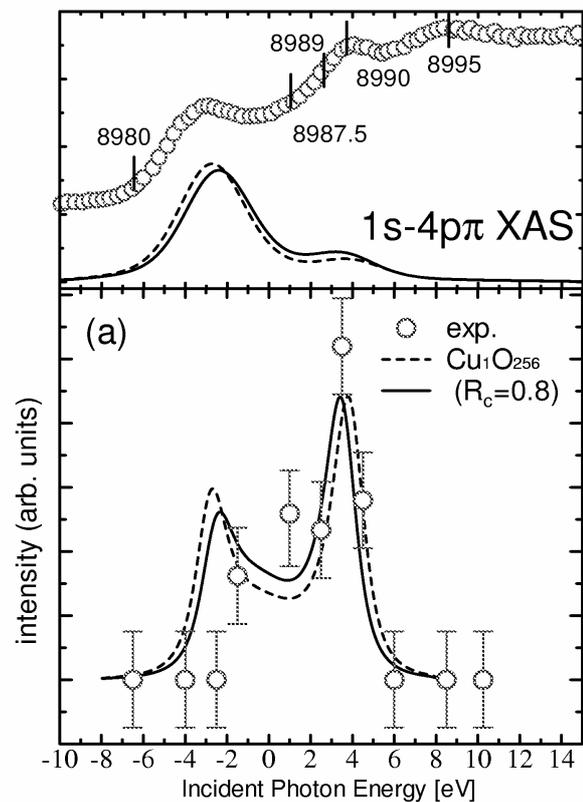
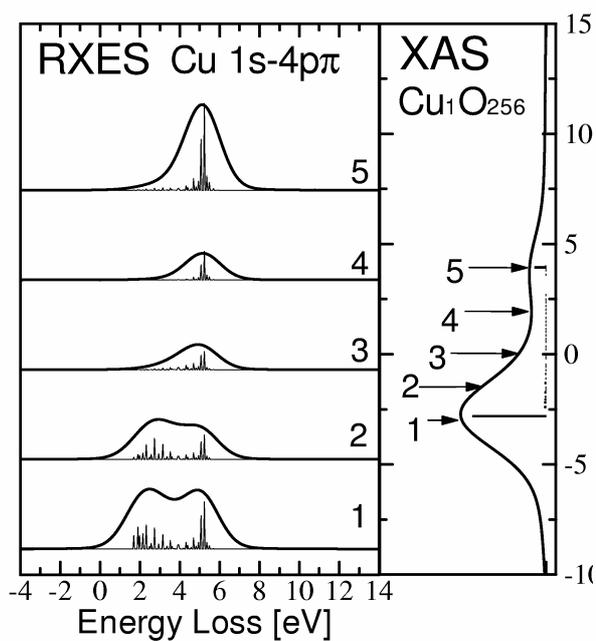
- 基底状態: 結合状態
(中心 3d 軌道と最近接
2p 軌道から成る)
- 2eV 励起: 非結合状態
(酸素 2p バンドの下端)
- 6eV 励起: 反結合状態

◇ 不純物モデルによる RXES の解析

XAS, RXES とも, 比較的よく実験を再現

6eV ピークの入射光依存性(右) = 実験と異なる

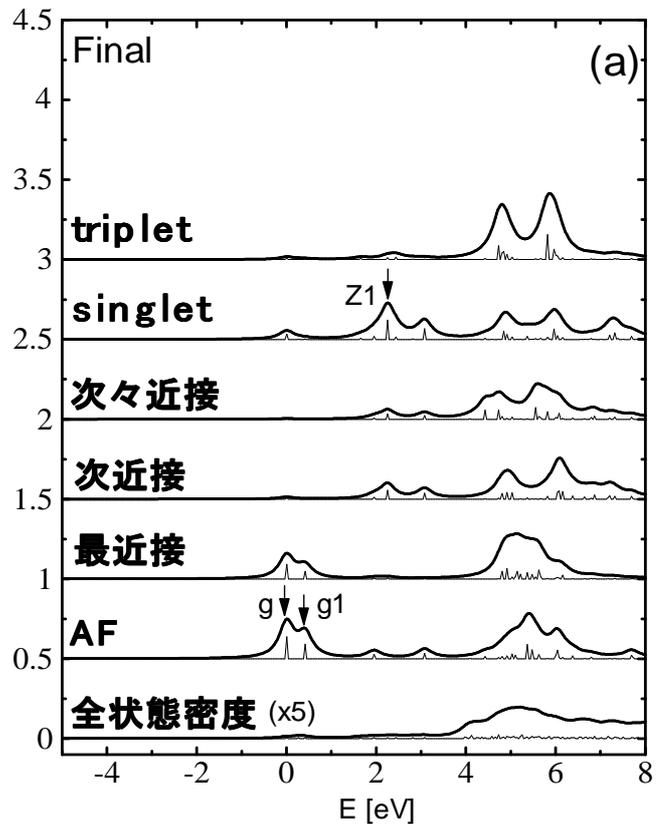
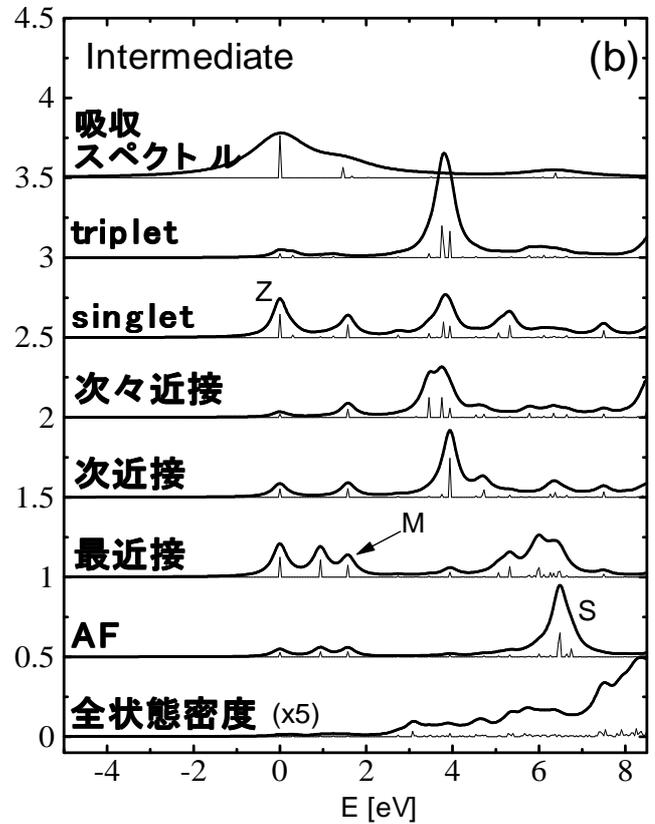
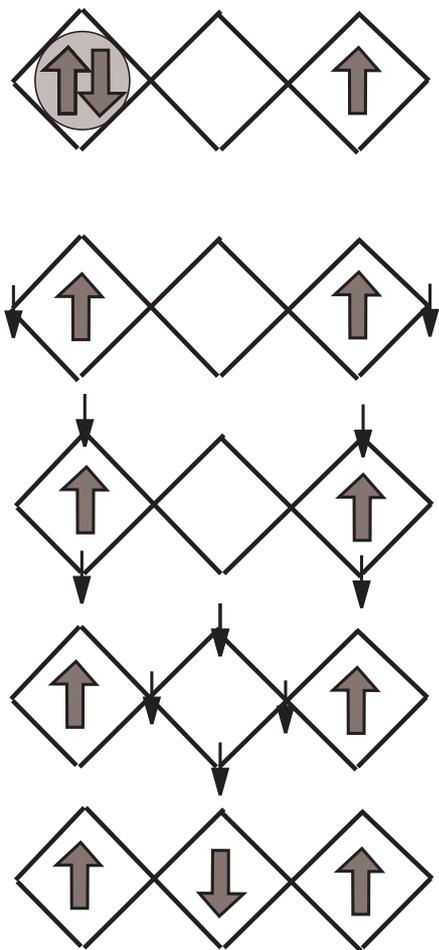
→ 不純物モデルでの記述の限界示唆



(単一区画の CuO₄ 模型なら完全な U 字型)

Analysis with Multi-Cu Model (§ 4.4)

◇ CuO₂ 平面の電子状態
(部分状態密度)



※ 中間状態(吸収の終状態)

主吸収ピーク: inter-plaquette CT

→ 周辺区画で局所 1 重項

主ピーク肩 : intra-plaquette CT

→ 最近接酸素軌道との反結合性軌道

副ピーク: Cu 3d 軌道に正孔局在

※ 終状態

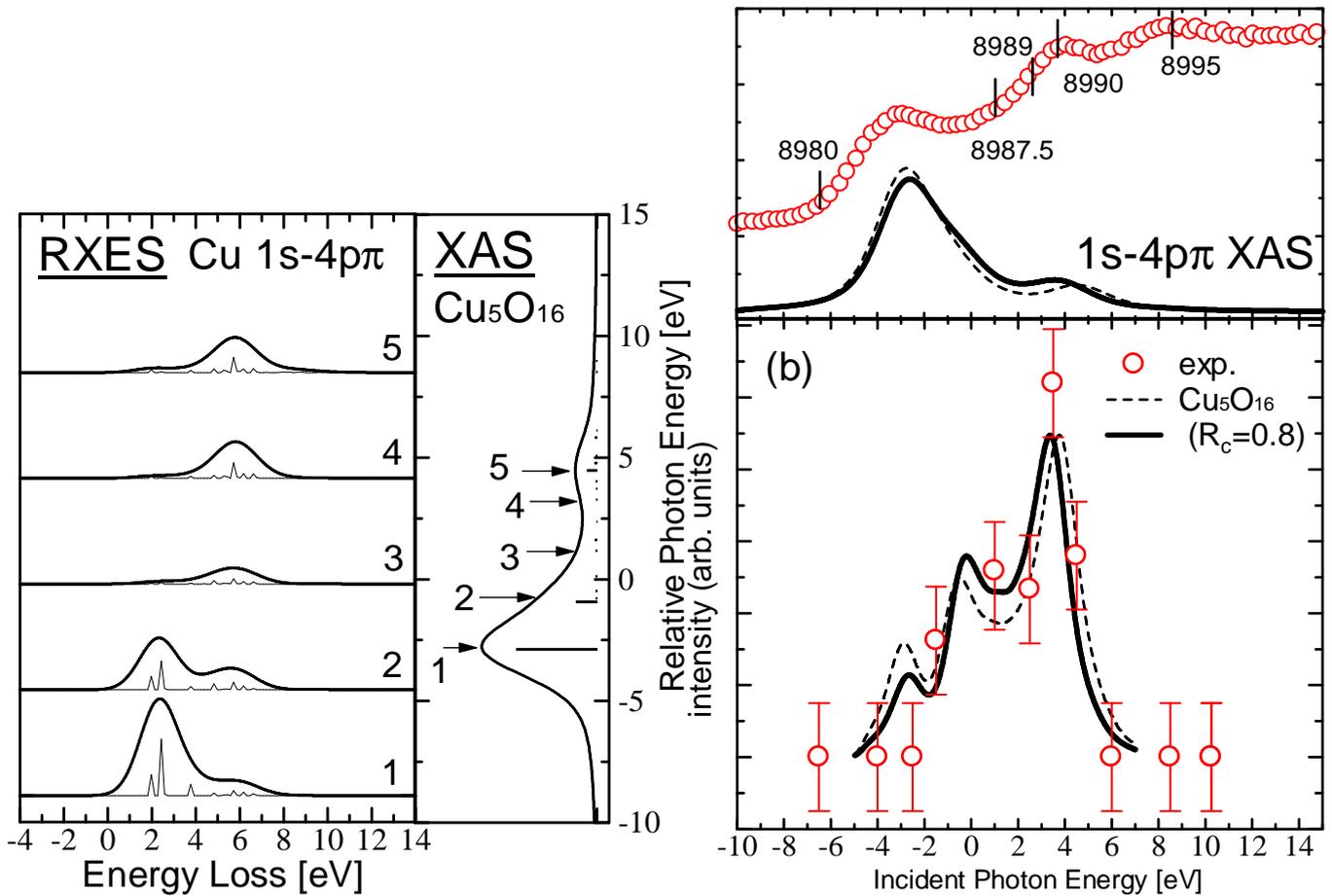
2eV 励起: inter-plaquette CT

→ 局所 1 重項形成

6eV 励起: intra-plaquette CT

→ いずれかの区画で反結合性軌道

◇実験結果との一致



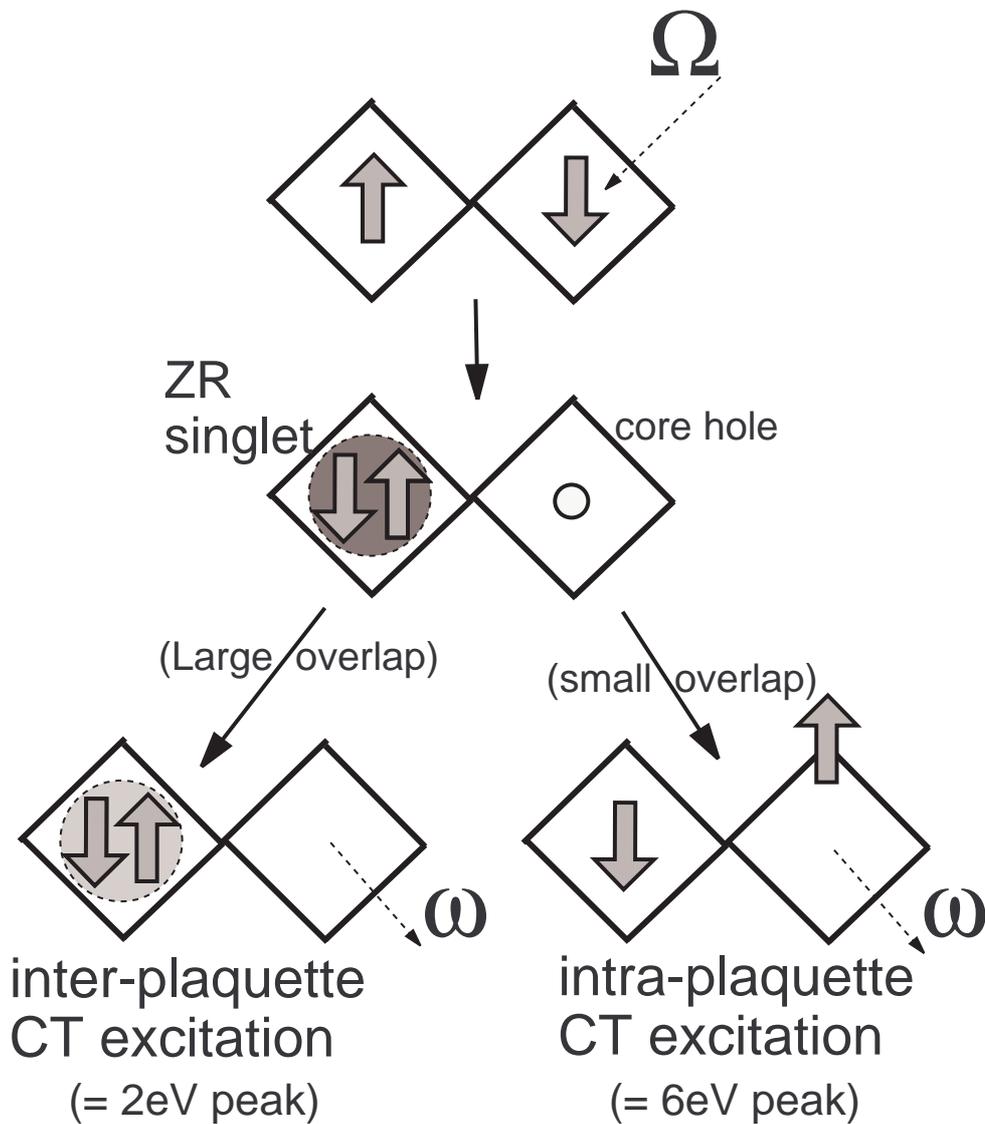
吸収の主ピークに共鳴した時

- ・6eV ピーク抑制
- ・2eV ピーク増大

→ 励起の空間的広がりの違いを反映

◇ RXES で動的に捉えたギャップ構造

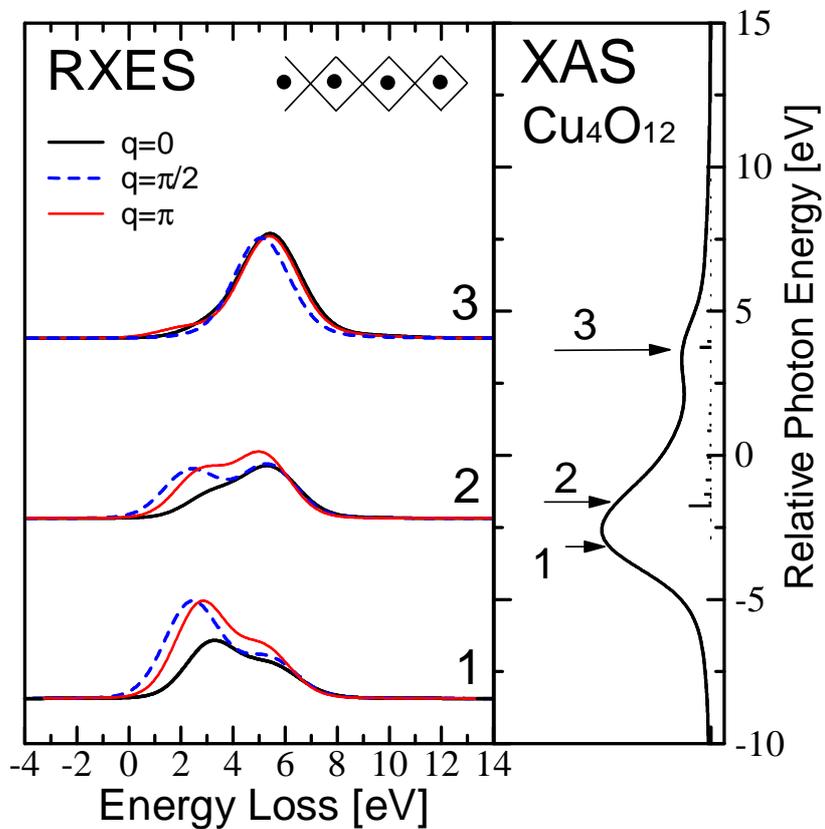
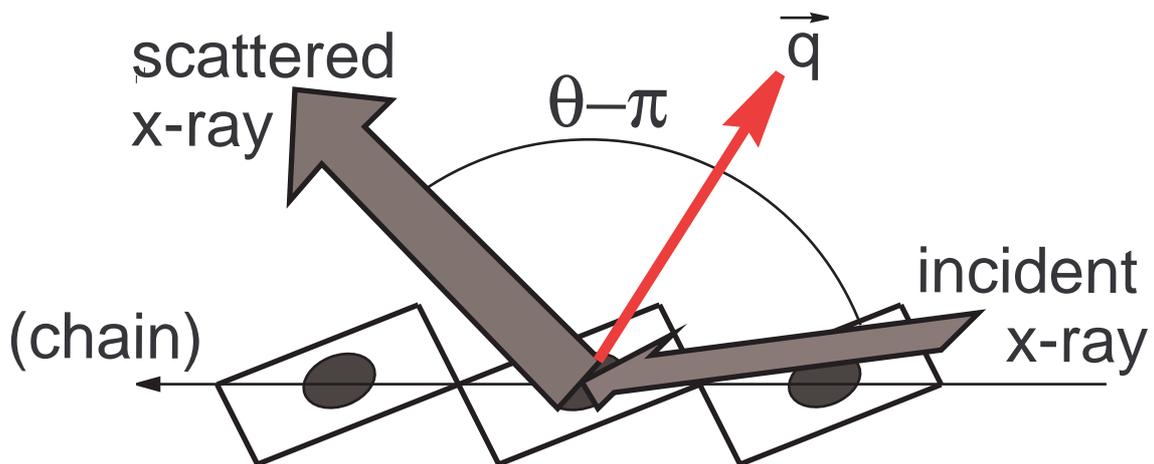
(6eV 励起の抑制機構)



電荷移動ギャップ

→ Zhang-Rice singlet band への正孔の励起

◇ 移行運動量 (q) 依存性 (Chap. 5)



■ Conclusions (§ 4.5)

不純物模型

- ・おおむね実験を再現。
- ・6 eV ピークの入射光依存性における不一致

大きなクラスター模型

- ・実験との満足しうる一致

RXES の入射光依存性

→ 電荷励起の空間的広がり的大小の直接の反映

(*inter- or intra-plaquette*)

ZR
singlet

┌ XAS の主ピーク
└ 電荷ギャップを担う 2 eV 励起

Chap.6

Concluding Remarks

新種の非局所効果の解明

Chap.2: 非縮退モデルにより, 蛍光成分の由来を
電子機構で説明

Chap.3: 軌道縮退のあるモデルで, 蛍光成分と
ラマン成分の共存を電子機構により説明

非局所遮蔽効果の RXES における役割の解明

Chap.4: Nd_2CuO_4 の Cu 4p $\pi-1s$ RXES において
非局所遮蔽効果の本質的寄与を実証

新技術としての RXES の適用例の説明

Chap.5: Nd_2CuO_4 Cu 4p-1s RXES の偏光・移行運動量依
存性を検討