

Title	Photoemission Electron Spectroscopy II: Satellites by Local Excitations
Author(s)	J. D. Lee; Nagatomi, T. (Translator); Mizutania, G. (Translator); Endo, K. (Translation Supervisor)
Citation	Journal of Surface Analysis, 16(2): 127-152
Issue Date	2009
Type	Journal Article
Text version	publisher
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10119/9082">http://hdl.handle.net/10119/9082</a>
Rights	Copyright (C) 2009 表面分析研究会. J. D. Lee, Journal of Surface Analysis, 16(2), 2009, 127- 152.
Description	

Serial Lecture

## Photoemission Electron Spectroscopy II: Satellites by Local Excitations

(Author) J. D. Lee<sup>a,\*</sup>

(Translator) T. Nagatomi<sup>b</sup> and G. Mizutani<sup>a</sup>

(Translation Supervisor) K. Endo<sup>c</sup>

<sup>a</sup>School of Materials Science, Japan Advanced Institute of Science and Technology, Ishikawa 923-1292, Japan

<sup>b</sup>Department of Material and Life Science, Graduate School of Engineering, Osaka University,  
Suita, Osaka 565-0871, Japan

<sup>c</sup>Center for Colloid and Interface Science, Tokyo University of Science, Noda, Chiba 278-8510, Japan

\*jdlee@jaist.ac.jp

(Received: September 1, 2009)

Photoemission process leaves the target system in various final states that are lacking one electron with respect to the initial state. Except for the trivial noninteracting case, the final-state effects result in separate features in the photoemission electron spectra (PES). They are distinguished as the main feature and its satellites. Knowledge about those features for a given material is fundamentally important in understanding the electronic property of the material. We discuss the main and satellite features signaled in PES especially when the final states are reached by the local excitations, usually corresponding to the atoms, molecules, or strongly correlated electron solids like transition metal or rare earth metal compounds or several organic compounds. In particular, we focus on a few famous and prototypical PES problems of transition metal compounds (i.e., 3d-valence insulators, or sometimes narrow band 3d metals) and their understanding.

## 光電子分光法 II 局所励起によるサテライト

(著者) J. D. Lee<sup>a,\*</sup>

(日本語訳者) 永富隆清,<sup>b,\*\*</sup> 水谷五郎<sup>a,\*\*\*</sup>

(監訳者) 遠藤一央<sup>c,\*\*\*\*</sup>

<sup>a</sup>北陸先端科学技術大学院大学 マテリアルサイエンス研究科 〒923-1292 石川県能美市旭台1-1

<sup>b</sup>大阪大学 大学院工学研究科 生命先端工学専攻 物質生命工学講座 〒565-0871 大阪府吹田市山田丘2-1

<sup>c</sup>東京理科大学 総合研究機構 界面科学研究センター 〒278-8510 千葉県野田市山崎2641

\*jdlee@jaist.ac.jp

\*\*nagatomi@mls.eng.osaka-u.ac.jp

\*\*\*mizutani@jaist.ac.jp

\*\*\*\*endo-kz@nifty.com

(2009年9月1日受理)

光電子を放出した後の試料内原子は、初期状態に比べて電子が一つ少ない終状態をとる。この終状態には様々な状態があるため、終状態に存在する正孔と電子が相互作用しない場合を除いて、光電子スペクトル (PES) にはサテライト構造が見られる。これらサテライトピークは主ピークと区別される。ある材料系におけるサテライト構造に対する知見は、材料の電子状態を理解するための基本として重要である。本稿では、特に局在化した励起過程を経て終状態に至る場合に PES において見られる主ピークとサテライトピーク構造について議論する。これらは、原子、分子、

あるいは遷移金属や希土類金属の化合物，いくつかの有機材料などの強相関電子系固体において見られる現象である．本稿では特に，遷移金属化合物（すなわち，3d 価電子絶縁体，あるいは狭バンド 3d 金属）に見られるいくつかの有名で基本的な PES 問題とその解釈について述べる．

### 1. Introduction

Photoemission electron spectroscopy (PES) produces final states which are lacking one electron with respect to the initial ground state and measures their energies [1]. The energies measured in PES are, of course, the hole-state energies and depend on the final-state configurations, and thus they are generally different from the single-electron orbital energies in the ground state of the material. The utmost origin of such nontrivial final-state effects is the electron correlation by the Coulomb interaction, which is met in the many-body systems. It should be noted that atoms, molecules, and solids are many-body systems.

Emission of one electron by the PES process must lead to nontrivial effects in the remaining system, i.e., the final-state effects. The most elementary example of the final-state effect in the PES would be found in an argument of the binding energy of the atomic orbital. In Fig. 1, the simple PES processes for Ne atom which has three atomic orbitals containing electrons are displayed. The

PES measures the energy difference between the initial ground state energy with  $N$  electrons  $E_i^N$  and the final state with  $N-1$  electrons  $E_f^{N-1}$  and gives the binding energy  $E_B$  as  $E_B = E_f^{N-1} - E_i^N$ . Neglecting the electronic rearrangement such as the orbital relaxation, the binding energy is stated to equal the negative energy of the orbital from which the photohole is created. From Fig.1, for the orbitals of Ne, one may have  $-\varepsilon_{1s} \approx E[(1s)^1] - E_1^N$ ,  $-\varepsilon_{2s} \approx E[(2s)^1] - E_1^N$ ,  $-\varepsilon_{2p_{1/2}} \approx E[(2p_{1/2})^1] - E_1^N$ , and  $-\varepsilon_{2p_{3/2}} \approx E[(2p_{3/2})^1] - E_1^N$ , where the splitting between  $2p_{1/2}$  and  $2p_{3/2}$  is due to the spin-orbit coupling between the unpaired spin and orbital angular momentum. This is known as the Koopmans' approximation [2], or a “bare” or “undressed” hole in solid state terminology. Another important example regarding the atomic binding energy is the chemical shift, the change in the binding energy between two different chemical environments surrounding the same atoms.

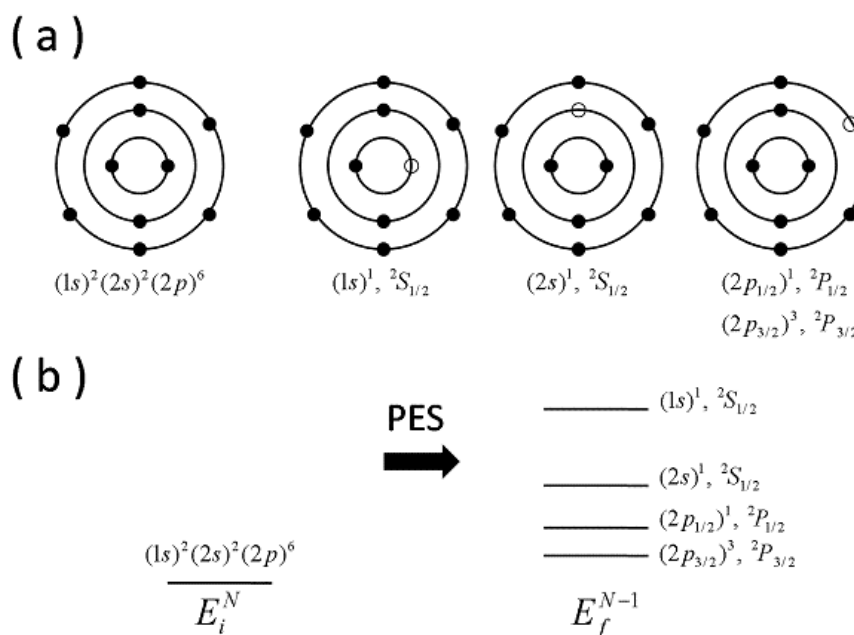


Fig. 1. (a) Schematic illustration of the initial state and final states (depending on the orbital where the electron is ejected) before and after the PES of Ne atom. (b) Energy levels corresponding to the initial state and final states. Due to the spin-orbit coupling,  $2p_{3/2}$  and  $2p_{1/2}$  would be split. Closed dots represent the electrons and the open dots the photoholes, respectively.

## 1. はじめに

光電子分光法 (PES) では、始状態である基底状態に比べて電子が一つ少ない終状態が形成され、それらの状態のエネルギーを測定する[1]. PES で測定されるエネルギーは正孔が存在する状態でのエネルギーであるため終状態の電子配置に依存し、物質の基底状態での 1 電子軌道エネルギーとは一般に異なる. そのような終状態に正孔が存在することによって引き起こされる効果の最大の起源はクーロン相互作用による電子相関であり、多体系において見られる効果である. ここで原子、分子や固体は多体系である.

PES 過程における 1 電子放出は、残った系、すなわち終状態に大きな影響を与える. PES における終状態効果の最も基本的な例は、原子軌道の結合エネルギーに関する議論である. 図 1 は 3 つの原子軌道を持つ Ne 原子に対する単純な PES 過程を示しており、軌道に存在する電子も示してある. PES では、 $N$  個の電子が存在している始状態である基底状態のエネルギー  $E_i^N$  と電子数が  $N-1$  個である終状態のエネルギー  $E_f^{N-1}$  の差を結合エネルギー  $E_B = E_f^{N-1} - E_i^N$  として測定する. 電子軌道の緩和などの電子の再配列を無視すると、光正孔が生成された軌道の負のエネルギーに結合エネルギーは等しくなる. 図 1 より、Ne の軌道に対して、 $-\epsilon_{1s} \approx E[(1s)^1] - E_i^N$ 、 $-\epsilon_{2s} \approx E[(2s)^1] - E_i^N$ 、 $-\epsilon_{2p_{1/2}} \approx E[(2p_{1/2})^1] - E_i^N$  及び  $-\epsilon_{2p_{3/2}} \approx E[(2p_{3/2})^1] - E_i^N$  が得られる. ここで  $2p_{1/2}$  と  $2p_{3/2}$  の分裂は、ペアーを作っていないスピンと軌道角運動量間のスピン-軌道相互作用によって生じる. これは Koopmans 近似[2]、あるいは、固体物理の用語では「裸の」正孔として知られている. 原子の結合エネルギーに関するもう一つの重要な例は、ある元素を考えた場合に、原子周辺の化学的環境が異なるとその元素の結合エネルギーも異なるという化学シフトである.

More explicit electron correlation could be discussed through the excited states of the remaining system led to by the photohole created in the PES process. Except for the particular cases like valence states of wide-band solids (e.g., the free-electron final state model is well applied for the valence states of Cu metal [3]), the photohole is generally not fully screened. The core-level PES creates final states with spin and orbital angular momentum. In particular, if the system has the open valence configuration, the spin of the photohole can couple parallel or antiparallel to the spin of the outer valence configuration. This gives the exchange splitting at given atomic levels, so called the core polarization. It is possible to specify the spectral lines into the final state with lower energy and higher energy by the exchange splitting.

Satellite (also called shake-up structure) in the core level PES has been a research area of intensive and extensive theoretical and experimental efforts [4,5]. The Coulomb interaction felt by the valence electrons when a core-level electron is ejected in the PES causes their screening collapse towards the positive photohole, leading to the excitations of the remaining system. These excitations require energy and give the photoelectron signals with smaller kinetic energies (larger binding energies) than the signal corresponding to the ground state. Therefore, in a general sense, the PES consists of a *main line* (corresponding to the ground state after the PES, i.e., *no-loss line*) and several features of *satellites* (corresponding to excited states, i.e., *loss lines*). Except for a noninteracting system (or simply a system where the photohole is completely screened), satellites could be observed as lines additional to the main line in any interacting system. Satellite structures observed in compounds of transition metals or rare earth metals, alkali metal halides, and several organic compounds are especially interesting and important because they deliver abundant physics of the electron correlation. Such electron correlation is believed to play a central role in the most attractive materials of the solid state physics or materials science, like high  $T_c$  superconductors. In these cases, the satellites are usually excited through the charge-transfer excitation between outer valences or the Mott excitation between d electrons, which will be discussed later. These charge-transfer or Mott excitations are distinguished from the core polarization and they

could occur together with the core polarization without interference.

A photohole left raises, in principle, various kinds of excitations in the remaining system, for instance, the charge excitations, the spin excitations, vibrational (nuclear) excitations, and so on. Some would be the local excitations, i.e., the atomic-like excitations of charges, spins, and vibrations, while others would be the extended excitations, i.e., the collective excitations of charges, spins, and vibrations (in other words, plasmons, magnons, and phonons). Physics of satellites would be very different depending on the local or extended excitations. In this issue, we mainly treat the satellites by the local excitations, which are usually relevant in the compounds including 3d transition metal elements or rare-earth elements and incorporating the strong electron correlation. The satellite by the extended excitations would be treated in the next issue of this serial lecture.

## 2. Elementary multiplet splitting

The multiplet splitting generally constructs the most essential interpretation of the PES by characterizing the binding energies of the excited states of the system. As an origin of the elementary line-splitting, we firstly introduce the spin-orbit coupling. For Ar atom, the final state after making a hole in the outer p orbital has  $(3p)^5$  configuration so that the unpaired spin and orbital angular momentum couple to each other. In Fig. 2, the PES of Ar gas gives the simplest structure of the split features of  $3p_{3/2}$  and  $3p_{1/2}$  with the statistical weight in the ratio 2:1 ( $2 \times 3/2 + 1$ :  $2 \times 1/2 + 1$ ) by the spin-orbit coupling because the gaseous phase does not contain other possible excitations to make several substructures in the spectra, e.g., vibrational excitation. The general features of the spin-orbit splitting of the core-level PES would be understood as follows; (i) the s orbital is not split, giving a singlet, (ii) the p, d, f, ... orbitals are split, giving a doublet, (iii) a state with lower j-value has higher binding energy (see Fig. 2; we find that  $3p_{1/2}$  has higher binding energy than  $3p_{3/2}$ ), and (iv) the splitting increases with the atomic number.

より明確な電子相関は、PES 過程によって生成された光正孔に起因して励起された終状態を考えることで議論できる。バンド幅の広い固体の価電子状態（例えば自由電子終状態モデルでよく記述できる金属 Cu の価電子状態[3]）のような特別な場合を除いて、光正孔は一般には完全に遮蔽されない。内殻 PES では、スピンと軌道角運動量を持つ終状態が生成される。特に、対象とする系が閉殻でない価電子配置を持つ場合、光正孔のスピンは外側の価電子配置のスピンと相互作用して、平行あるいは反平行スピンを持つことになる。これは、ある原子準位において交換分裂、いわゆる内殻分極を引き起こし、スペクトルに見られる分裂したピークは、この交換分裂によって生じたエネルギーが低い終状態と高い終状態のそれぞれに帰着することができる。

内殻 PES に見られるサテライト（シェークアップとも呼ばれる）は理論的、実験的研究が精力的に行われている研究分野である[4,5]。PES 過程で内殻電子が放出された後に価電子が感じるクーロン相互作用によって正の電荷を持つ光正孔に対する遮蔽が崩れ、その結果、励起された終状態が形成されることになる。これらの励起にはエネルギーが必要であり、基底状態の結合エネルギーから求めるよりも低い運動エネルギー（高結合エネルギー）を持つ光電子が生成されることになる。それゆえ、PES で観測されるピークは一般的に、主ピーク（PES 過程後の基底状態に相当する、すなわちノーロスピーク）といくつかのサテライトピーク（励起状態に相当する、ロスピーク）で形成されることになる。相互作用しない系（あるいは単に光正孔が完全に遮蔽された系）を除いて、相互作用が存在する系の全てにおいて、主ピークに加えてサテライトピークが観測される。遷移金属や希土類金属化合物、アルカリハライド、いくつかの有機化合物において見られるサテライト構造は、電子相関に関する多くの物理現象を含むことから、特に興味深く重要である。そのような電子相関は、例えば高温超電導体など、固体物理学や物質科学において最も重要で魅力的な物質において中心的な役割を果たしていると考えられている。これらの場合、サテライトは通常、外側の価電子の間の電荷移動励起や d 電子間の Mott 励起などの過程によって励起される。これらの過程については後述するが、これら電荷移動や Mott 励起は内殻分極と区別され、内殻分極と互いに干渉することなく同時に起きる可能性がある。

原理的には、残った光正孔は、例えば電荷の励起、

スピンの励起、(核) 振動励起などの様々な種類の励起を起こす。いくつかの励起過程は局所的な励起、すなわち電荷やスピン、振動などの原子に局在した励起を起こし、他の励起過程では空間的に広がった励起、すなわち電荷やスピン、振動の集団励起（いわゆる、プラズモン、マグノン、フォノン）を引き起こす。サテライトに関する物理は、局所的な励起か空間的に広がった励起かのいずれによって生じるかで全く異なる。本稿では、局所的な励起によって生じるサテライトを主に扱う。これらは通常、3d 遷移金属元素や希土類元素を含む化合物で見られる現象で、強電子相関と関連している。空間的に広がった励起によるサテライトは、本連載の次回に取り扱う予定である。

## 2. 基本的な多重項分裂

多重項分裂は一般に PES におけるサテライトの起源の最も基本的な解釈であり、その分裂エネルギーは励起状態にある系の結合エネルギーによって説明される。PES ピークの分裂の起源として、まずスピナー軌道相互作用を導入する。Ar 原子の場合、外側の p 軌道に正孔が生じた後の終状態は  $(3p)^5$  の電子配置をとるため、ペアーを作っていないスピンと軌道角運動量の相互作用が起きる。図 2 に Ar 気体に対して観測されるスピナー軌道相互作用によって  $3p_{3/2}$  と  $3p_{1/2}$  が分裂した最も単純なスペクトルを示す。ガス状物質の PES ではスピナー軌道相互作用以外にサテライトを形成する可能性のある過程、例えば振動励起などが存在しないため、これらのピークの統計的な重みは 2:1 ( $2 \times 3/2 + 1$ :  $2 \times 1/2 + 1$ ) である。内殻 PES に見られるスピナー軌道相互作用による分裂の一般的な特徴は次の通りである。(i) s 軌道は分裂せず一重項である、(ii) p, d, f, ... 軌道は分裂して二重項を与える、(iii) 低い j 値を持つ状態は高い結合エネルギーを持つ（図 2 参照、 $3p_{1/2}$  のほうが  $3p_{3/2}$  よりも高い結合エネルギーを持つことが分かる）、(iv) 原子番号の増加に伴って分裂のエネルギーが増大する。

Unlike the monoatomic gas (e.g., Ar gas), for the diatomic molecule, the vibrational or rotational excitations of the nuclei are inherent in the PES process. A part of the kinetic energy of the escaping electron can be absorbed in the excitation of vibration or rotation of the nuclei. Therefore, the kinetic energy  $E_k$  of the escaping electron satisfies  $\hbar\omega - E_k = E_B + E_{\text{vib}} + E_{\text{rot}}$ , where  $\hbar\omega$  is the

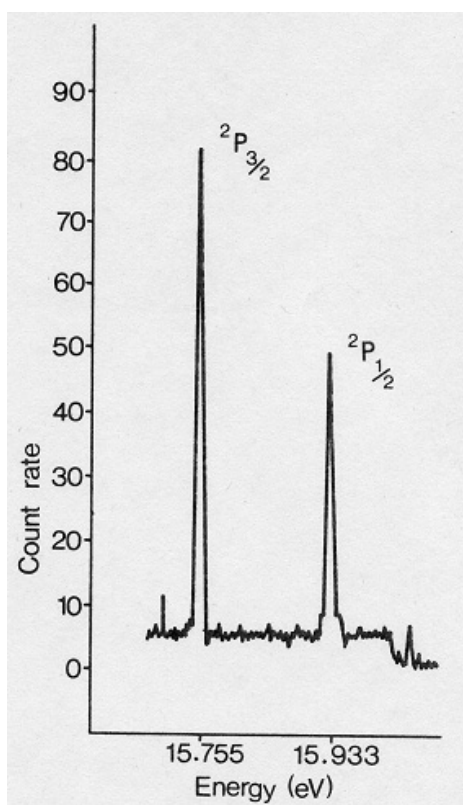


Fig. 2. PES of Ar gas with Ne I source (16.85 eV).  $3p_{3/2}$  and  $3p_{1/2}$  are split with the weight ratio 2:1 due to the spin-orbit coupling. The figure is taken from Ref. 7.

photon energy and  $E_{\text{vib}}$  and  $E_{\text{rot}}$  are vibrational and rotational excitation energies, respectively. The relation represents several high binding energy features beyond the fundamental binding energy  $E_B$  (or the ionization potential energy for a given orbital). The energy distribution and spectral weights of those high binding energy features are determined by the Franck-Condon problem [6].

Another kind of elementary multiplet splitting would be found in the chemical shift. As mentioned previously, the binding energy in the PES not only depends on the atomic level where the electron is ejected but also the local chemical environments. Therefore, the chemical shift would be useful to identify the chemical environment of an element. For this purpose, the electron spectroscopy for chemical analysis (ESCA) has been developed through the core-level PES [8]. Figure 3 shows that the PES line of an element (C 1s) is found to vary over a few electron volts according to the state of chemical combination of the atom and the nature of its immediate neighbors. The binding energies of a given atomic level under various chemical coordination are tabulated in the available databases [9].

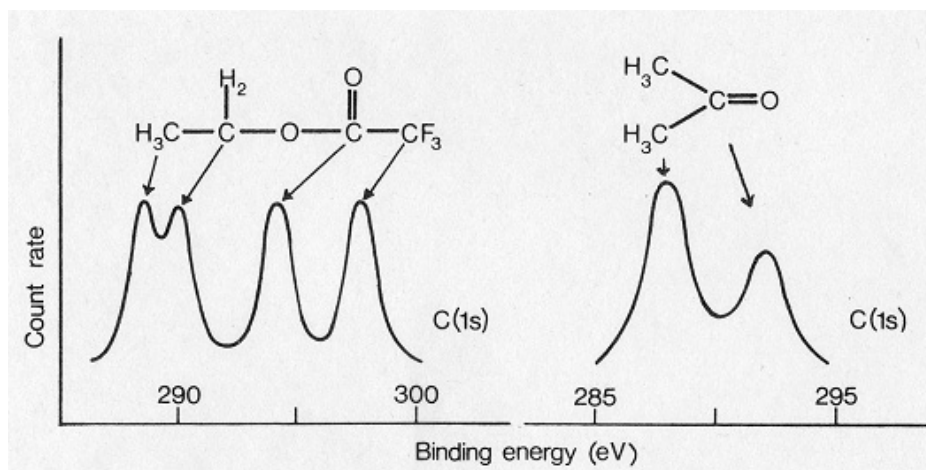


Fig. 3. C 1s core-level PES in ethyl trifluoroacetate (left panel;  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ ) and acetone (right panel;  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ ). The figure is taken from Ref. 7.

Ar などの 1 分子ガスと異なり, 2 原子分子では, PES において原子核の振動あるいは回転モードの励起が不可避となる. 放出された光電子の運動エネルギーの一部は, 核の振動, あるいは回転モードの励起によって吸収される. そのため放出される光電子の運動エネルギー  $E_k$  は  $\hbar\omega - E_k = E_B + E_{\text{vib}} + E_{\text{rot}}$  を満たすことになる. ここで  $\hbar\omega$  は光のエネルギー,  $E_{\text{vib}}$  及び  $E_{\text{rot}}$  は振動及び回転モードの励起のエネルギーである. この関係は, 基本的な結合エネルギー  $E_B$  (あるいはある軌道のイオン化エネルギー) よりも高い結合エネルギー側にサテライト構造が現れることを意味している. これら高結合エネルギー側に現れるスペクトル構造における光電子ピークのエネルギー分布と強度は Frank-Condon 問題として求めることができる[6].

他の基本的な多重項分裂として化学シフトが挙げられる. 前述した通り, PES における結合エネルギーは光電子が放出された原子準位だけでなく局所的な化学的環境にも依存する. そのため, 化学シフトは元素の化学的環境を調べるのに有効である. この目的のために, 内殻 PES を用いて electron spectroscopy for chemical analysis (ESCA) が開発された[8]. 図 3 は C 1s の PES を示しており, 隣接原子の種類と化学的結合状態によって数 eV 以上エネルギーが変化することが分かる. 異なる化学的結合状態にある原子準位に対する結合エネルギーはデータベースとしてまとめられている[9].



### 3. Core polarization

The core-level PES frequently makes the final state with definite values of the spin and orbital angular momentum. In the case, unless the atom has the completely closed valence configuration, there occurs an interesting exchange splitting in the core-level PES line due to the exchange coupling. This is the core polarization. In Fig. 4, we give the schematic descriptions of the 1s core-level PES in Li atom and Be atom. For Li atom, it is readily noted that, from the initial state  $\text{Li}(1s^2 2s; ^2S)$ , two final states could be reached as

$$\text{Li}(^2S) + \hbar\omega \rightarrow \begin{cases} \text{Li}^+(^1S) + e^- : \text{Fig. 4(a)} \\ \text{Li}^+(^3S) + e^- : \text{Fig. 4(b)} \end{cases}$$

Due to the exchange integral depending on the spin states, two final states are energetically different and give the splitting of the 1s line. On the other hand, for Be atom,

from the initial state  $\text{Be}(1s^2 2s^2; ^1S)$ , the only possible final state to be reached would be  $\text{Be}^+(^2S) + e^-$ , as shown in Fig. 4(c).

In Fig. 5, another example of the core polarization are provided. In Fig. 5(a), we give the O 1s lines from a mixture of gaseous  $\text{O}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$ . First, we note that the energy splitting of 3.5 eV between  $\text{O}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$  is due to the chemical shift, i.e., signifying the different chemical environment surrounding O atom between  $\text{O}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$ . Second, interestingly, the O 1s line from  $\text{O}_2$  is split by 1.1 eV, while the O 1s line from  $\text{H}_2\text{O}$  is not split. This should be understood from the core polarization. For  $\text{O}_2$ , from the initial state  $(1s)^2(2s)^2(2p)^4$  with a total spin  $S=1$ , two possible final states could be reached as



Fig. 4. Schematic illustration of Li 1s PES of Li atom and Be 1s PES of Be atom. Li atom has the open outer shell, while Be the closed outer shell. Due to the reason, Li has two possible final states [(a) and (b)], but Be has only one possible final state [(c)]. Closed dots represent the electrons and the open dots the photoholes, respectively. Arrows signify the electron spins.

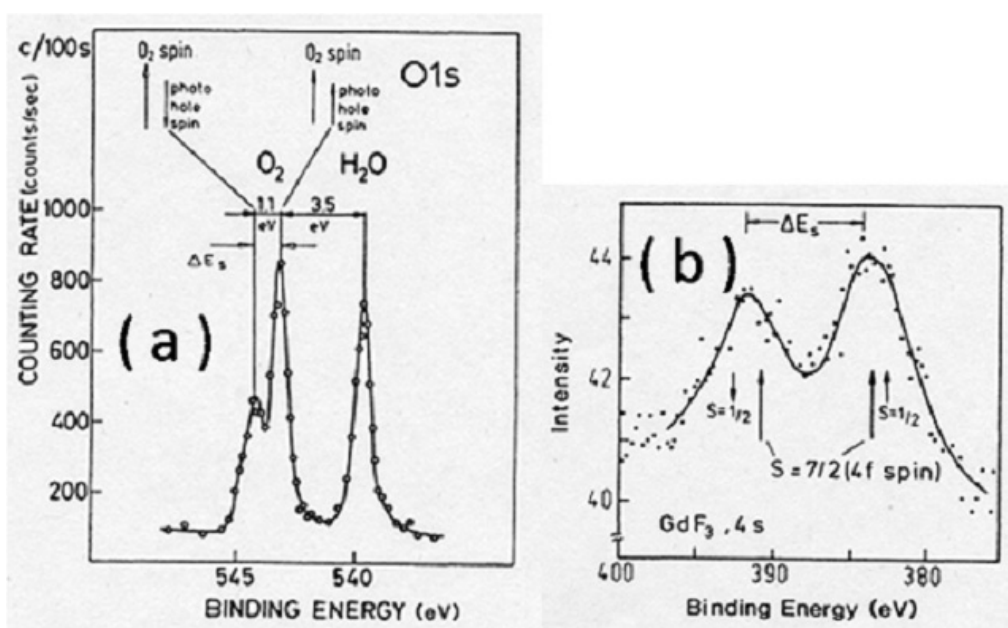
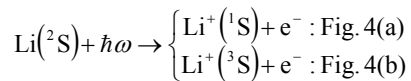


Fig. 5. (a) Oxygen 1s core-level XPS (i.e., x-ray PES) from a mixture of  $\text{O}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$ . The figure is taken from Ref.8. (b) Gd 4s core-level XPS in  $\text{GdF}_3$ . The figure is taken from Ref. 10.

### 3. 内殻分極

内殻 PES はしばしばスピンと軌道角運動量が決まった値をもつ終状態を形成する。原子が完全な閉殻の価電子配置を持たない限り、交換相互作用によって内殻 PES ピークは興味深い交換分裂を示す。これが内殻分極である。図 4 に Li 原子と Be 原子における 1s 内殻 PES を模式的に示す。Li 原子に対しては、 $\text{Li}(1s^2 2s; ^2S)$  の始状態から 2 つの終状態に至ることがすぐに分かる。



スピン状態に依存した交換積分のために、2 つの終状態はエネルギー的に異なる状態となり、結果として、1s ピークの分裂を引き起こす。一方、Be 原子の場合、始状態  $\text{Be}(1s^2 2s^2; ^1S)$  から生じる可能性がある終状態は図 4(c) に示す通り  $\text{Be}^+(^2S) + e^-$  のみである。

図 5 に内殻分極の他の例を示す。図 5(a) に  $\text{O}_2$  及び  $\text{H}_2\text{O}$  の混合気体からの O 1s ピークを示す。まず、化学シフト、すなわち  $\text{O}_2$  と  $\text{H}_2\text{O}$  では酸素が異なる化学的環境にあることに依存する 3.5 eV のピーク分裂が起きる。次に、興味深いことに、 $\text{O}_2$  からの O 1s ピークが 1.1 eV 分裂するのに対して、 $\text{H}_2\text{O}$  からの O 1s ピークは分裂しないことが分かる。これは内殻分極として理解できる。 $\text{O}_2$  の場合、全スピンの  $S=1$  である始状態  $(1s)^2(2s)^2(2p)^4$  から 1s 軌道に存在するスピン  $s=1/2$  の光正孔が価電子のスピンと相互作用する過程を経るため、次の 2 種類の終状態が可能となる。

$$(1s)^2(2s)^2(2p)^4 + \hbar\omega \rightarrow (1s)^1(2s)^2(2p)^4 \begin{cases} S=1/2 \\ S=3/2 \end{cases}$$

by way of the coupling of the spin  $s=1/2$  of a photohole in 1s to the valence spin. The splitting of 1.1 eV corresponds to the exchange integral due to the spin coupling. On the other hand, for H<sub>2</sub>O, the initial state of O<sup>2-</sup> is (1s)<sup>2</sup>(2s)<sup>2</sup>(2p)<sup>6</sup> with  $S=0$ , that is, the outer shell is closed, and the final state becomes (1s)<sup>1</sup>(2s)<sup>2</sup>(2p)<sup>6</sup>, i.e.,  $S=1/2$ . The spin of the 1s photohole have no spin state to couple so that there is no splitting in O 1s line for H<sub>2</sub>O. The splitting of Gd 4s lines of GdF<sub>3</sub> given in Fig. 5(b) can be also understood in the same way. The spin of the 4s photohole can couple to the spin of the final state 4f<sup>8</sup>(S<sub>7/2</sub>), i.e.,  $S=7/2$ , which gives the exchange splitting between  $S=3$  and  $S=4$ .

The peak splitting also varies depending on the environment of the atom concerned. Figure 6 shows the different doublet splittings observed in the Cr 3s lines for a series of Cr compounds. This could provide chemically useful information and have an advantage compared to the chemical shift in the previous section. Comparison of the energy splitting does not require the calibration of the absolute binding energy necessary for the discussion of the chemical shift.

#### 4. Satellites

Remembering the basic PES theory of the previous issue [1], the Fermi golden rule expression for the core-level PES includes the following transition matrix element

$$\langle N-1, k; s | \Delta_{\text{dipole}} | N \rangle = \langle N-1; s | \langle k | \Delta_{\text{dipole}} | b \rangle | N-1 \rangle \quad (1)$$

In Eq.(1),  $|k\rangle$  is the single-electron state describing the photoelectron and  $|N-1; s\rangle$  is the remaining  $N-1$  electrons in the state  $s$ , while  $|b\rangle$  is the core level under consideration and  $|b\rangle|N-1\rangle$  the initial ground state before the PES process.  $\Delta_{\text{dipole}}$  is the dipole operator. The photocurrent  $J(k, \omega)$  can then be expressed as

$$J(k, \omega) = \left| \langle k | \Delta_{\text{dipole}} | b \rangle \right|^2 \sum_s \left| \langle N-1; s | N-1 \rangle \right|^2 \delta(\omega + \varepsilon_s) \quad (2)$$

where  $\varepsilon_s$  is the binding energy of the excited state measured from the no-loss line. If  $|N-1; 0\rangle \approx |N-1\rangle$ , we have

only a peak from  $|\langle N-1; 0 | N-1 \rangle|^2 \approx 1$  for  $s=0$  and 0 for  $s \neq 0$ . That is, there is no satellite. This case occurs basically only in a noninteracting system, where it is said that the photohole is completely screened. On the other hand, generally,  $J(k, \omega)$  consists of the core line corresponding to  $|b\rangle$  and its accompanying satellites according to the number of excited states  $s$  in the PES process. It should be also noted that the present argument could be applied not only to the core line but also the valence spectra. In the following subsections, we provide some examples of rather famous satellite problems of the PES and their proper understanding.

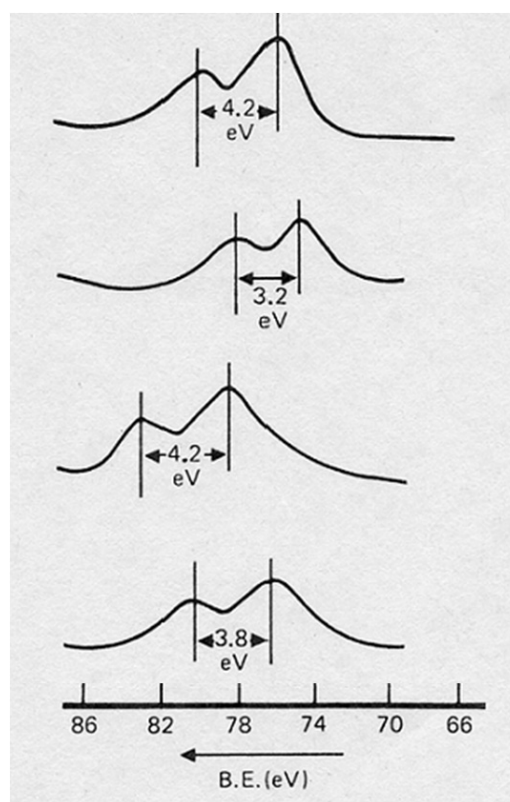


Fig. 6. Cr 3s core-level XPS from a series of Cr<sup>III</sup> compounds (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>3</sub>S<sub>2</sub>, CrF<sub>3</sub>, and CrCl<sub>3</sub> from top to bottom) showing the splitting of the 3s level. Cr<sup>III</sup> means that its oxidation state is +3. The figure is taken from Ref. 11.

$$(1s)^2(2s)^2(2p)^4 + \hbar\omega \rightarrow (1s)^1(2s)^2(2p)^4 \begin{cases} S=1/2 \\ S=3/2 \end{cases}$$

1.1 eV の分裂はスピン相互作用による交換積分に相当する。一方、H<sub>2</sub>O では O<sup>2-</sup> の始状態は S=0 の (1s)<sup>2</sup>(2s)<sup>2</sup>(2p)<sup>6</sup> であり外殻が閉殻構造を持つため、終状態は S=1/2 の (1s)<sup>1</sup>(2s)<sup>2</sup>(2p)<sup>6</sup> となる。1s 光正孔のスピンは相互作用できる相手のスピン状態がなく、その結果、H<sub>2</sub>O では O 1s の分裂が起きない。図 5(b) に示した GdF<sub>3</sub> における Gd 4s の分裂も同様の考え方で理解できる。4s 光正孔のスピンは S=7/2 の終状態 4f<sup>8</sup>(S<sub>7/2</sub>) と相互作用し、S=3 と S=4 の間の交換分裂を引き起こす。

このピーク分裂は結合している原子の環境にも依存して変化する。図 6 は様々な Cr 化合物からの Cr 3s ピークにおいて観測される異なった二重項分裂を示している。これらは化学的に有効な情報をもたらし、上述した化学シフトよりも利点が多い。エネルギー分裂を比較する場合、化学シフトの議論で必要となる結合エネルギーの絶対値の校正を必要としない。

#### 4. サテライト

前回の連載で述べた PES の基本的な理論では[1]、内殻 PES に対するフェルミの黄金則は次の遷移行列要素を含む。

$$\langle N-1, k; s | \Delta_{\text{dipole}} | N \rangle = \langle N-1; s | \langle k | \Delta_{\text{dipole}} | b \rangle | N-1 \rangle \quad (1)$$

式(1)において、 $|k\rangle$  は光電子を記述する 1 電子状態、 $|N-1; s\rangle$  は  $s$  状態にある残った  $N-1$  電子、 $|b\rangle$  は今考えている内殻準位、 $|b\rangle | N-1 \rangle$  は PES 過程が起きる前の初期状態である基底状態である。 $\Delta_{\text{dipole}}$  は双極子オペレータである。光電流  $J(k, \omega)$  は

$$J(k, \omega) = \left| \langle k | \Delta_{\text{dipole}} | b \rangle \right|^2 \sum_s \left| \langle N-1; s | N-1 \rangle \right|^2 \delta(\omega + \varepsilon_s) \quad (2)$$

と与えられる。ここで  $\varepsilon_s$  はノーロスピークから測った励起状態の結合エネルギーである。もし  $|N-1; 0\rangle \approx |N-1\rangle$  の場合は、 $s=0$  に対して

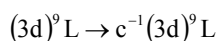
$$\left| \langle N-1; 0 | N-1 \rangle \right|^2 \approx 1, \quad s \neq 0 \text{ に対して } \left| \langle N-1; 0 | N-1 \rangle \right|^2 \approx 0$$

であるため、ピークは一つとなる。すなわち、サテライトは存在しない。このような場合は基本的に光正孔が完全に遮蔽される相互作用しない系でのみ起

きる。一方、一般に  $J(k, \omega)$  のスペクトルは  $|b\rangle$  に相当する内殻ピークと、これに伴って現れる励起状態  $s$  の状態数で決まるサテライトピークで構成される。これらの議論は内殻ピークだけでなく価電子スペクトルにも適用できることを述べておく。以下では、PES における有名なサテライト問題とそれらの適切な解釈についていくつかの例を示す。

#### 4.1. Copper dihalides

We introduce the problem of Cu 2p lines of copper dihalides like CuF<sub>2</sub>, CuCl<sub>2</sub>, and CuBr<sub>2</sub>. Firstly, the Cu 2p line is split to 2p<sub>3/2</sub> and 2p<sub>1/2</sub> lines due to the spin-orbit coupling. Incidentally, each of two lines (2p<sub>3/2</sub> and 2p<sub>1/2</sub>) is further split to the main line (lower binding energy feature) and satellite (higher binding energy feature) as shown in Fig. 7. In the ground states of copper dihalides, Cu<sup>2+</sup> has one hole in the 3d shell and the ligand shell is completely filled. This is usually written as (3d)<sup>9</sup>L, where (3d)<sup>9</sup> refers to Cu<sup>2+</sup> and L the outer filled shells of the halide ligands, i.e., (2p)<sup>6</sup> for F<sup>-</sup>, (3p)<sup>6</sup> for Cl<sup>-</sup>, and (4p)<sup>6</sup> for Br<sup>-</sup>. A final state one may consider most immediately, where no valence change occurs before and after the PES, might be



where c<sup>-1</sup> means the photohole in the core-level. Now one may ask “Does the final state of c<sup>-1</sup>(3d)<sup>9</sup>L give trivially the main line?” This question or an effort to answer this question would be a starting point to understand the electronic structure of the strongly correlated electron systems like transition metal compounds.

Simply speaking, the final state of c<sup>-1</sup>(3d)<sup>9</sup>L does not give the main line for copper dihalides. Another final state, where after the core-hole creation one electron is transferred from the ligand into the d shell, leading to c<sup>-1</sup>(3d)<sup>10</sup>L<sup>-1</sup> gives the main line, while c<sup>-1</sup>(3d)<sup>9</sup>L gives the satellite [12], as inscribed in Fig. 7. This can be understood by considering the additional Coulomb attraction U<sub>c</sub> between the core hole and the 3d shell electron. A photohole on the metal ion acts as a positive charge for electrons with orbital radius larger than that of the shell on which the photohole resides. This lowers the energy of the 3d valence shell by pulling it down below the top of the ligand valence band. This picture neglects the infinite nature of a solid, but could be applied to open d or f shell ions with the localized nature of the orbital by Kotani and Toyozawa [13]. For a rigorous understanding, the theoretical calculation of the band structure for one-hole final state may be necessary, but it would not be easy. Instead, owing to the local nature, much simpler model with a single metal ion and the ligand cluster surrounding the metal ion is available. This approach using the molecular-orbital model was first taken by Asada and Sugano [14]. Similar approaches have been resorted to

thereafter by many researchers [4,12,15]. The situation can be further simplified to the two-level problem by taking both a metal ion and the ligand as single levels.

In Fig. 8, valence configurations to interpret the Cu 2p lines are given in the two-level picture. The metal ion and ligand couples to each other and makes two hybridized levels. As mentioned previously, two valence configurations (3d)<sup>10</sup>L<sup>-1</sup> and (3d)<sup>9</sup>L (due to the hybridization between two, it would be actually more correct to say “mostly (3d)<sup>10</sup>L<sup>-1</sup>” and “mostly (3d)<sup>9</sup>L”) are possible in the initial states. Here we importantly note that which of two would be the lowest valence configuration depends on the relative competition between U<sub>c</sub> and ΔE. ΔE is the energy difference between two initial states of valence band, i.e., ΔE=E[(3d)<sup>10</sup>L<sup>-1</sup>]-E[(3d)<sup>9</sup>L]. It is found that the copper dihalides correspond to the cases of U<sub>c</sub>>ΔE. More consideration of this picture can lead to the analytic analysis of Cu 2p lines [16]. Let us think of the following Hamiltonian H

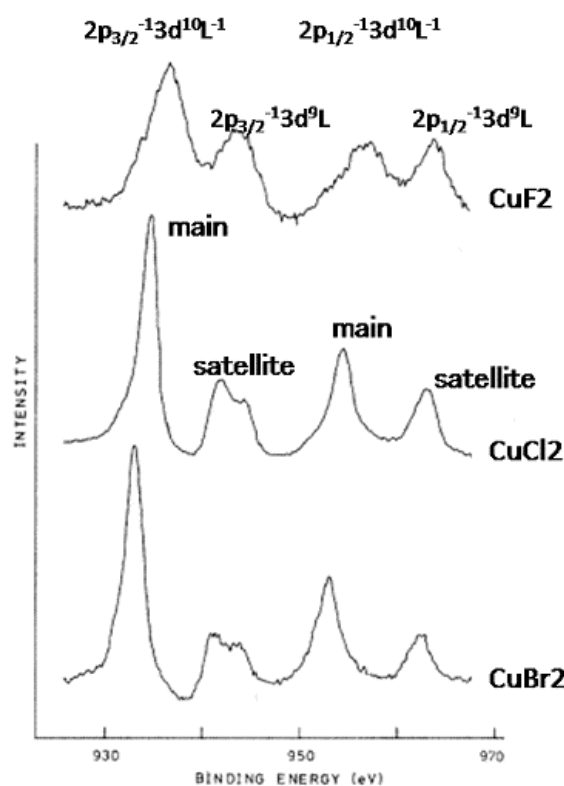
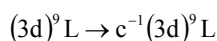


Fig. 7. Cu 2p core-level XPS of CuF<sub>2</sub>, CuCl<sub>2</sub>, and CuBr<sub>2</sub>. Two main lines split due to the spin-orbit coupling are (2p<sub>3/2</sub>)<sup>-1</sup>(3d)<sup>10</sup>L<sup>-1</sup> and (2p<sub>1/2</sub>)<sup>-1</sup>(3d)<sup>10</sup>L<sup>-1</sup> and their accompanying satellites are (2p<sub>3/2</sub>)<sup>-1</sup>(3d)<sup>9</sup>L and (2p<sub>1/2</sub>)<sup>-1</sup>(3d)<sup>9</sup>L, respectively. The figure is taken from Ref. 12.

#### 4.1. ハロゲン化銅

CuF<sub>2</sub>, CuCl<sub>2</sub>, CuBr<sub>2</sub>などのハロゲン化銅に見られる Cu 2p のサテライトについて紹介する. まず Cu 2p ピークはスピン軌道相互作用によって 2p<sub>3/2</sub> と 2p<sub>1/2</sub> に分裂する. 次に, 二重項 (2p<sub>3/2</sub> と 2p<sub>1/2</sub>) はそれぞれ, 図 7 に見られるように, 低結合エネルギー側の主ピークと高結合エネルギー側のサテライトにさらに分裂する. ハロゲン化銅の基底状態では, Cu<sup>2+</sup> は 3d 軌道に正孔を一つ持ち, 配位子の核は完全に閉殻となる. これは通常, (3d)<sup>9</sup>L と表される. ここで (3d)<sup>9</sup> は Cu<sup>2+</sup> を意味し, L はハロゲン配位子の満たされた外殻, すなわち, F<sup>-</sup> の (2p)<sup>6</sup>, Cl<sup>-</sup> の (3p)<sup>6</sup>, Br<sup>-</sup> の (4p)<sup>6</sup> を表している. PES の前後で価電子が変化しない終状態としてすぐに考えられるのが



である. ここで c<sup>-1</sup> は内殻の光正孔を意味する. ここで「終状態 c<sup>-1</sup>(3d)<sup>9</sup>L が主ピークを与えるのか?」という疑問が出てくる. この疑問に答えようとするのは, 遷移金属化合物などの電子相関の強い系の電子構造を理解するためのスタート地点である.

単純に言えば, 終状態 c<sup>-1</sup>(3d)<sup>9</sup>L はハロゲン化銅の主ピークを与えない. 図 7 に示す通り, 内殻に正孔が生成された後に 1 電子が配位子から d 軌道へ遷移した終状態 c<sup>-1</sup>(3d)<sup>10</sup>L<sup>-1</sup> が主ピークを与え, c<sup>-1</sup>(3d)<sup>9</sup>L がサテライトピークとなる[12]. これは内殻の正孔と 3d 殻の電子とのクーロン相互作用 U<sub>c</sub> を考えることで理解できる. 金属イオンに存在する光正孔は, 光正孔が存在する殻よりも外側の軌道に存在する電子に対して正電荷として働く. この相互作用によって, 3d 価電子のエネルギーが配位子の最も高エネルギーの価電子のエネルギーよりも低くなる. この説明では, 固体が無限に続くことを無視しているが, Kotani と Toyozawa によって提案された軌道が局所化しているという特性[13]を用いて, 閉殻ではない d 軌道や f 軌道イオンへ適用できる. より正確な解釈としては, 1 正孔を持つ終状態に対するバンド構造の理論的計算が必要であるが, これは容易ではない. その代わりに, 局所的な振る舞いを考慮し, 1 金属イオンとそれを取り巻く配位子のクラスターで構成されるより単純なモデルの適用が可能である. この分子軌道モデルを採用したアプローチは, Asada と Sugano によって最初に用いられた[14]. 同様のアプローチはその後多くの研究者によって用いられている[4,12,15]. 1 金属イオンと配位子の両方をそれぞれ 1 準位ずつとして扱うことで, 系をより単純化した 2

準位問題として取り扱うこともできる.

Cu 2p ピークのサテライトを説明するために図 8 に 2 準位描像での価電子構造を示す. 金属イオンと配位子は相互作用し, ハイブリダイゼーションによって 2 つの準位が形成される. 上述した通り, (3d)<sup>10</sup>L<sup>-1</sup> と (3d)<sup>9</sup>L の 2 つの価電子構造 (両者のハイブリダイゼーションにより, 実際には「ほぼ (3d)<sup>10</sup>L<sup>-1</sup> とほぼ (3d)<sup>9</sup>L」と言う方がより正確) が始状態として可能である. ここで, どちらの価電子構造のエネルギーが低いかは, U<sub>c</sub> と ΔE の競合で決まることが重要である. ΔE は 2 つの価電子帯の始状態のエネルギー差 ΔE = E[(3d)<sup>10</sup>L<sup>-1</sup>] - E[(3d)<sup>9</sup>L] である. ハロゲン化銅は U<sub>c</sub> > Δ の系であることが分かる. これらの描像の更なる考察により Cu 2p の解析が行える[16]. 次のハミルトニアン H を考える.

$$H = \varepsilon_c |c\rangle\langle c| + (\varepsilon_a + U_c n_c) |a\rangle\langle a| + \varepsilon_b |b\rangle\langle b| + t(|a\rangle\langle b| + |b\rangle\langle a|) \quad (3)$$

where  $\varepsilon_c$ ,  $\varepsilon_a$ , and  $\varepsilon_b$  signify the energies of Cu 2p level,  $(3d)^9L$ , and  $(3d)^{10}L^{-1}$ , respectively, and  $t$  is the hybridization between  $(3d)^9L$ , i.e.,  $|a\rangle$  and  $(3d)^{10}L^{-1}$ , i.e.,  $|b\rangle$ .

The initial ground state  $|\Psi_0\rangle$  with  $n_c=1$  is

$$|\Psi_0\rangle = -\sin\theta |c\rangle + \cos\theta |b\rangle,$$

where

$$\tan\theta = 2t/(\varepsilon_a + U_c - \varepsilon_b)$$

and

$$E_0 = \varepsilon_c + \frac{1}{2}(\varepsilon_a + U_c + \varepsilon_b) - \frac{1}{2}\sqrt{(\varepsilon_a + U_c - \varepsilon_b)^2 + 4t^2}$$

( $E_0$  is the initial ground state energy) are noted. In the same way, the final states with  $n_c=0$  are

$$|\Psi_1\rangle = \cos\phi |a\rangle - \sin\phi |b\rangle$$

and

$$|\Psi_2\rangle = \sin\phi |a\rangle + \cos\phi |b\rangle,$$

where we note

$$\tan 2\phi = 2t/(\varepsilon_b - \varepsilon_a)$$

and

$$E_2^1 = \frac{1}{2}(\varepsilon_a + \varepsilon_b) \mp \delta E/2$$

( $E_2^1$  are energies of two possible final states). Therefore, the binding energy separation  $\delta E$ , that is, the distance between the main line and satellite, is

$$\delta E = \sqrt{(\varepsilon_a - \varepsilon_b)^2 + 4t^2} = \sqrt{(\Delta E)^2 + 4t^2} \quad (4)$$

where  $\Delta E$  is given by  $\Delta E = \varepsilon_b - \varepsilon_a$ . Further, the peak ratio is obtained by

$$\frac{|\langle \Psi_2 | c | \Psi_0 \rangle|^2}{|\langle \Psi_1 | c | \Psi_0 \rangle|^2} = \cot^2(\phi + \theta).$$

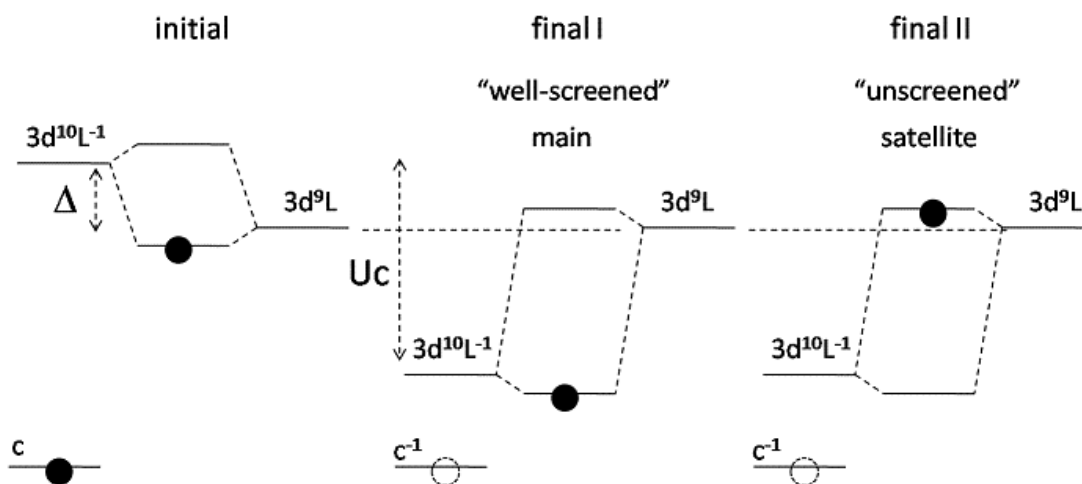


Fig. 8. Schematic representation of valence configurations before and after the Cu 2p core-level PES in copper dihalides.  $U_c > \Delta E$  is assumed in this case.

$$H = \varepsilon_c |c\rangle\langle c| + (\varepsilon_a + U_c n_c) |a\rangle\langle a| + \varepsilon_b |b\rangle\langle b| + t(|a\rangle\langle b| + |b\rangle\langle a|) \quad (3)$$

ここで  $\varepsilon_c$ ,  $\varepsilon_a$  及び  $\varepsilon_b$  は Cu 2p 準位,  $(3d)^9L$  及び  $(3d)^{10}L^{-1}$  のエネルギー,  $t$  は  $(3d)^9L$  すなわち  $|a\rangle$  と  $(3d)^{10}L^{-1}$  すなわち  $|b\rangle$  の間のハイブリダイゼーションである.  $n_c=1$  の初期状態である基底状態  $|\Psi_0\rangle$  は

$$|\Psi_0\rangle = -\sin\theta |c\rangle |a\rangle + \cos\theta |c\rangle |b\rangle,$$

である. ここで

$$\tan\theta = 2t/(\varepsilon_a + U_c - \varepsilon_b)$$

$$E_0 = \varepsilon_c + \frac{1}{2}(\varepsilon_a + U_c + \varepsilon_b) - \frac{1}{2}\sqrt{(\varepsilon_a + U_c - \varepsilon_b)^2 + 4t^2}$$

( $E_0$  は初期基底状態エネルギー) である. 同様に  $n_c=0$  の終状態は

$$|\Psi_1\rangle = \cos\phi |a\rangle - \sin\phi |b\rangle$$

と

$$|\Psi_2\rangle = \sin\phi |a\rangle + \cos\phi |b\rangle,$$

である. ここで

$$\tan 2\phi = 2t/(\varepsilon_b - \varepsilon_a)$$

$$E_2^1 = \frac{1}{2}(\varepsilon_a + \varepsilon_b) \mp \delta E/2$$

( $E_2^1$  は 2 つの可能な終状態のエネルギー) である. それゆえ, 結合エネルギーの差  $\delta E$ , すなわち主ピークとサテライトの距離は,

$$\delta E = \sqrt{(\varepsilon_a - \varepsilon_b)^2 + 4t^2} = \sqrt{(\Delta E)^2 + 4t^2} \quad (4)$$

で与えられる. ここで  $\Delta E$  は  $\Delta E = \varepsilon_b - \varepsilon_a$  である. さらにピークの比は

$$\frac{|\langle \Psi_2 | c | \Psi_0 \rangle|^2}{|\langle \Psi_1 | c | \Psi_0 \rangle|^2} = \cot^2(\phi + \theta).$$

で与えられる.



### 4.2. 6 eV satellites of Ni

In many cases, the d or f electrons are quite localized even in metallic solids so that the previous discussion employing the atomic or cluster picture could be still valid in those metals. Of course, in insulators and semi-conductors, this statement would be valid much more strongly. In this subsection, we introduce the problem of 6 eV satellite of Ni metal [17]. Figure 9 explains the 6 eV satellite problem of Ni metal. In the figure, several core-lines and valence band spectra (3d spectra) of Ni metal are shown. It is found that each main line accompanies a satellite at about 6 eV larger binding energy. For the understanding, the picture of Kotani and Toyozawa which was introduced in the previous subsection will be used in a similar way (see Fig.10). But, the simplified two-level model will not be employed because of the metallic bands.

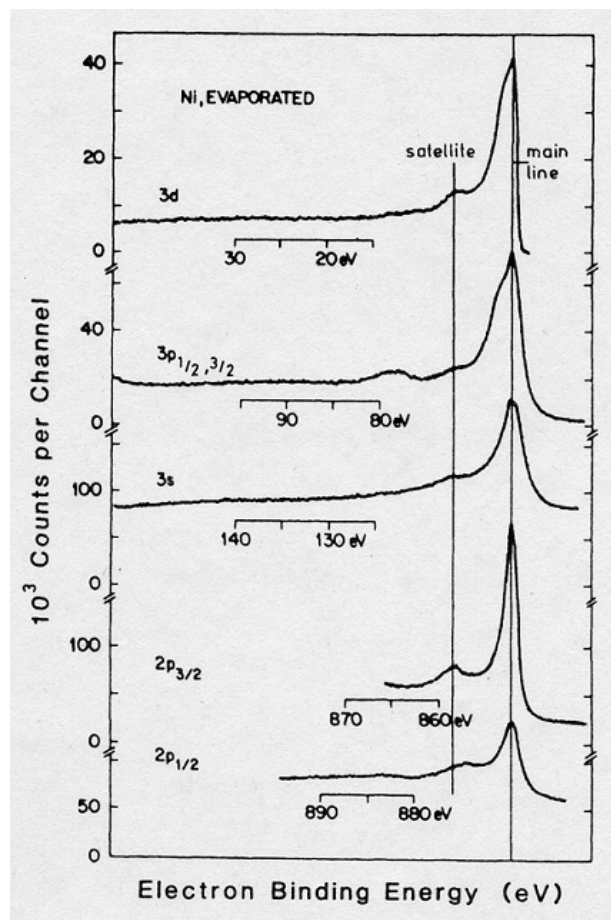


Fig. 9. XPS of the 3d, 3p, 3s, 2p<sub>3/2</sub>, and 2p<sub>1/2</sub> of Ni metal. The main lines have been lined up to demonstrate the mostly universal 6 eV satellite for each line. The figure is taken from Ref. 17.

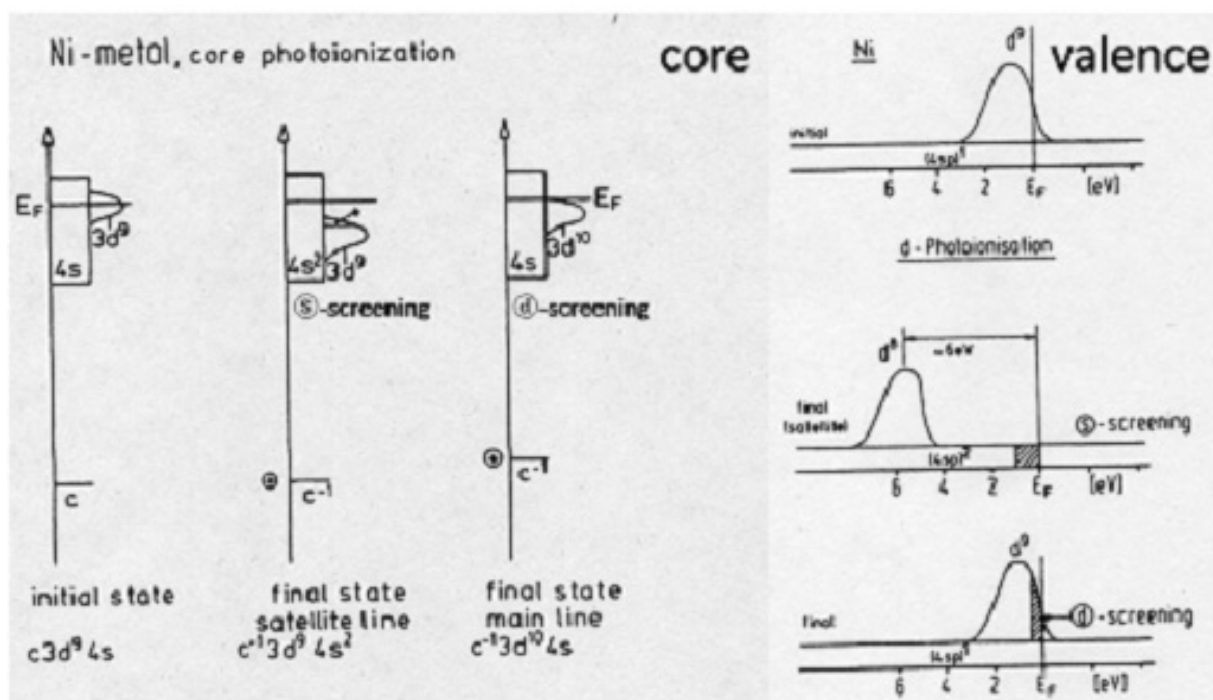


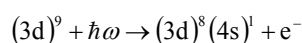
Fig. 10. Schematic density of states of Ni, indicating the origin of the main and satellite for the core-level (left panel) and the valence level (right panel) PES. The figure is taken from Ref. 5.

#### 4.2. Ni の 6 eV のサテライト

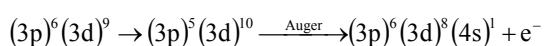
多くの場合、固体金属においても d 及び f 電子は局在化しているため、上述の議論で採用した原子あるいはクラスターによる描像は他の金属に対しても適用できる。当然、絶縁体や半導体では、この描像はより正確なものとなる。この節では、Ni 金属に見られる 6 eV のサテライト問題について紹介する[17]。図 9 は Ni 金属における 6 eV のサテライト問題を示している。この図は、Ni 金属のいくつかの内殻ピークと価電子帯スペクトル (3d スペクトル) を示している。各主ピークが、結合エネルギーが 6 eV 大きいサテライトピークを伴っていることが分かる。このサテライトを解釈するために、前節と同様に Kotani と Toyozawa の描像を適用する (図 10 参照)。しかしながらここでは、金属的バンドがあるために、単純化した 2 準位モデルは採用できない。

The initial state of Ni metal has  $(3d)^9(4s)^1$  and two final states are possible according to two different screening channels when the conduction band is pulled down below the Fermi energy ( $E_F$ ) by the Coulomb attraction caused by the core hole, as illustrated in the left panel of Fig. 10. First, the conduction band pulled down below  $E_F$  could be filled with an additional electron and make a  $c^{-1}(3d)^{10}(4s)^1$  configuration. This is found to be the ground state to give the main line and called “d-screening”. Second, the screening electron could not fill the 3d band even if a localized hole is left below  $E_F$ , but fill the wide 4s band, that is, “s-screening”. This makes a two-hole configuration  $c^{-1}(3d)^9(4s)^2$ , which leads to the satellite. The energy of the satellite measured from the main line is  $\delta E = E[(3d)^9(4s)^2] - E[(3d)^{10}(4s)^1] \approx 6$  eV, which is approximately same for all core lines. The 6 eV satellite is also observed in the valence-band spectra (top panel of Fig. 9). In the right panel of Fig. 10, the main line corresponds to the  $(3d)^9(4s)^1$  by the d-screening and the satellite to the  $(3d)^8(4s)^2$  by the s-screening of the Coulomb correlation between d electrons. The energy separation between the main line and the satellite in this case is  $\delta E = E[(3d)^8(4s)^2] - E[(3d)^9(4s)^1]$ , which is found close to the core-level case, i.e.,  $E[(3d)^9(4s)^2] - E[(3d)^{10}(4s)^1] \approx 6$  eV. This is the origin of the 6 eV satellite of Ni metal.

Resonant PES (RPES) makes it possible to convincingly observe the origin of the 6 eV satellite of Ni metal. In RPES, it is likely to intensify the PES signal of a particular final state using the interfering resonance between the directly photoemitted electron and the Auger electron, so called the Fano resonance [18]. For Ni metal, the  $3p \rightarrow 3d$  excitation can be used for a resonating channel by the photon energy corresponding to the 3p binding energy  $E_{3p}$  ( $\approx 67$  eV). In the case, the direct PES process leading to the valence satellite is



where the kinetic energy  $E_k$  of the photoelectron is  $E_k = E_{3p} - E_{\text{sat}}$  and  $(4s)^1$  is a screening electron. On the other hand, the  $M_{23}VV$  Auger process ( $M_{23}VV$  means that the core states of  $3p_{1/2}$  or  $3p_{3/2}$ , i.e.,  $M_{23}$ , and two valence states, i.e.,  $VV$ , are incorporated) gives



where the photoelectron kinetic energy is same as in the direct PES at the resonance. Two processes overlap coherently and can give rise to an enhancement of the signal of the valence satellite  $(3d)^8(4s)^1$  when the photon energy sweeps through the binding energy  $E_{3p}$ . Actual experimental results by Guillot *et al.* [19] are illustrated in Fig. 11.

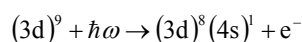
### 4.3. NiO problem

NiO is a prototype material for the transition metal compounds, where the d electrons derive many of intriguing electron correlation effects [20]. The transition metal compound is currently one of the most important research topics of the solid state physics [21]. For instance, the high  $T_c$  superconductors like  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ ,  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ , and  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , or the colossal magnetoresistance (CMR) manganese oxides like  $\text{LaMnO}_3$  still attract much active consideration.

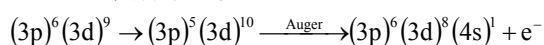
NiO is an insulator with a gap of about 4 eV. The insulating nature of NiO has been a matter of controversy for a long time. In this subsection, we treat a question whether NiO is a Mott insulator or not. The Mott insulator [22], which will be discussed in a more systematic way in the next subsection, is a type of insulator resulting from the correlation between the d electrons and leading to a  $d^{n-1} \rightarrow d^{n+1}$  transition as the lowest optical transition. A key to answer the question is the proper understanding of the valence-band PES of NiO. In Fig. 12, the XPS valence-band spectrum of NiO is provided. We need to elucidate the main line (at about 2 eV) and satellite (at about 9 eV). The initial state of NiO is  $(3d)^8$  ( $(3d)^8$  means  $(3d)^8L$ , i.e., the filled ligand L could be simply omitted). For some time, it was assumed the main d-emission (i.e., main line) near the Fermi level is essentially a structure produced by a  $(3d)^7$  final state and the satellite is due to the multi-electron excitation. Along the line, it was thought that the lowest optical transition occurs like  $(3d)^7 \rightarrow (3d)^9$ , which concluded that NiO is a Mott insulator. However, this is not correct for NiO. If one remembers the analyses of copper dihalides and Ni metal in the previous subsections, one could make a correct start by assigning the main line as  $(3d)^8L^{-1}$  and the satellite as  $(3d)^7$ . This has been checked by the RPES like the case of the 6 eV satellite of Ni metal. Oh *et al.* [24] have adopted the  $M_{23}VV$  Auger process ( $E_{3p} \approx 65$  eV for NiO) and made two following interfering processes

Ni 金属の始状態は $(3d)^9(4s)^1$ の電子構造を持ち、図 10 の左の図で示す通り、内殻にある正孔とのクーロン引力によって伝導帯のエネルギーが Fermi エネルギー ( $E_F$ ) より低くなると、2 種類の異なる遮蔽チャンネルに従って 2 つの終状態が可能となる。一つ目は、 $E_F$  より下がった伝導帯が他の電子によって満たされ、 $c^{-1}(3d)^{10}(4s)^1$ の電子配置をとるチャンネルである。これが主ピークを与える基底状態であり、「d 遮蔽」と呼ばれる。2 つ目のチャンネルは、局在化した正孔が  $E_F$  より低い準位に残っているものの、遮蔽電子は 3d バンドを満たさず広い 4s バンドを満たす場合で、「s 遮蔽」と呼ばれる。これは 2 正孔配置  $c^{-1}(3d)^9(4s)^2$  を形成し、サテライトが現れることになる。主ピークから測ったサテライトのエネルギーは  $\delta E = E[(3d)^9(4s)^2] - E[(3d)^{10}(4s)^1] \approx 6 \text{ eV}$  となる。これは近似的に全ての内殻ピークに対して同じとなる。6 eV のサテライトは価電子帯スペクトル(図 9 の上の図)においても観測される。図 10 の右の図では、主ピークは  $(3d)^9(4s)^1$  の電子配置を持つ d 遮蔽、サテライトは  $(3d)^8(4s)^2$  である s 遮蔽に相当する。この場合の主ピークとサテライトのエネルギー間隔は  $\delta E = E[(3d)^8(4s)^2] - E[(3d)^9(4s)^1]$  であり、これは内殻の場合の  $E[(3d)^9(4s)^2] - E[(3d)^{10}(4s)^1] \approx 6 \text{ eV}$  に近い。これが Ni 金属で見られる 6 eV のサテライトの起源である。

共鳴 PES (RPES) では Ni 金属に見られる 6 eV のサテライトの起源を観測することができる。RPES では、直接放出される光電子とオージェ電子の間の干渉共鳴、いわゆる Fano 共鳴[18]を利用することで、ある終状態に起因する PES 信号の強度を増強することができる。Ni 金属では、3p 結合エネルギー  $E_{3p}$  ( $\approx 67 \text{ eV}$ ) に相当するエネルギーを持つ光子を用いることで、 $3p \rightarrow 3d$  励起を共鳴チャンネルとして利用することができる。この場合、価電子のサテライトに至る直接の PES 過程は



である。ここで光電子の運動エネルギー  $E_k$  は  $E_k = E_{3p} - E_{\text{sat}}$  であり、 $(4s)^1$  は遮蔽電子である。一方、 $M_{23}VV$  オージェ過程 ( $M_{23}VV$  は  $3p_{1/2}$  あるいは  $3p_{3/2}$  の内殻準位すなわち  $M_{23}$  と、2 つの価電子準位すなわち  $VV$  が関係する) は



で与えられる。ここで光電子の運動エネルギーは共鳴する直接 PES と同じである。二つの過程は可干渉的に重なり、結合エネルギー  $E_{3p}$  をまたいで光子のエネルギーを掃引すると、価電子サテライト  $(3d)^8(4s)^1$

の信号が増強される。Guillot 等の実験結果[19]を図 11 に示す。

### 4.3. NiO 系

NiO は遷移金属化合物の基本となる材料であり、d 電子によって多くの興味深い電子相関効果が起こる[20]。遷移金属化合物は現在、固体物理に関する最も重要な研究テーマの一つである[21]。例えば、 $\text{La}_2\text{CuO}_4$ 、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  や  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  のような高温超電導体、あるいは  $\text{LaMnO}_3$  などの巨大磁気抵抗マンガン酸化物などが、現在でも注目を集めている。

NiO はバンドギャップが 4 eV の絶縁体である。NiO の絶縁性は長年にわたって議論の対象であった。本節では、NiO が Mott 絶縁体であるかどうかについての問題を取り扱う。Mott 絶縁体[22]については以下でより系統的に述べるが、最も低エネルギーの光学遷移である  $d^{n-1} \rightarrow d^{n+1}$  遷移を起こす d 電子間の相関に起因する絶縁体である。疑問に答えるための鍵は NiO の価電子帯 PES スペクトルの適切な理解である。図 12 に Ni の XPS 価電子帯スペクトルを示す。約 2 eV に存在する主ピークと約 9 eV に存在するサテライトを理解する必要がある。NiO の初期状態は  $(3d)^8$  である。ここで  $(3d)^8$  は  $(3d)^8L$  を意味し、満たされた配位子の L を簡単のために省略している。しばらくの間、フェルミ準位近傍のメインの d 電子放出 (主ピーク) は実質的に  $(3d)^7$  終状態によって形成され、サテライトが多電子励起によって形成されると仮定された。これに従い、最も低エネルギーの光学遷移は  $(3d)^7 \rightarrow (3d)^9$  のように起こり、NiO は Mott 絶縁体であると結論付けられた。しかしながら、NiO についてこの説明は正しくない。上で述べたハロゲン化銅と Ni 金属の結果を思い出せば、主ピークを  $(3d)^8L^{-1}$ 、サテライトを  $(3d)^7$  に関連付けることで正しい議論を始められる。これは、Ni 金属の 6 eV サテライトの場合のように、RPES によって確認されている。Oh 等[24]は  $M_{23}VV$  オージェ過程 ( $E_{3p} \approx 65 \text{ eV}$ ) を用いて次の 2 つの可干渉過程を調べた。

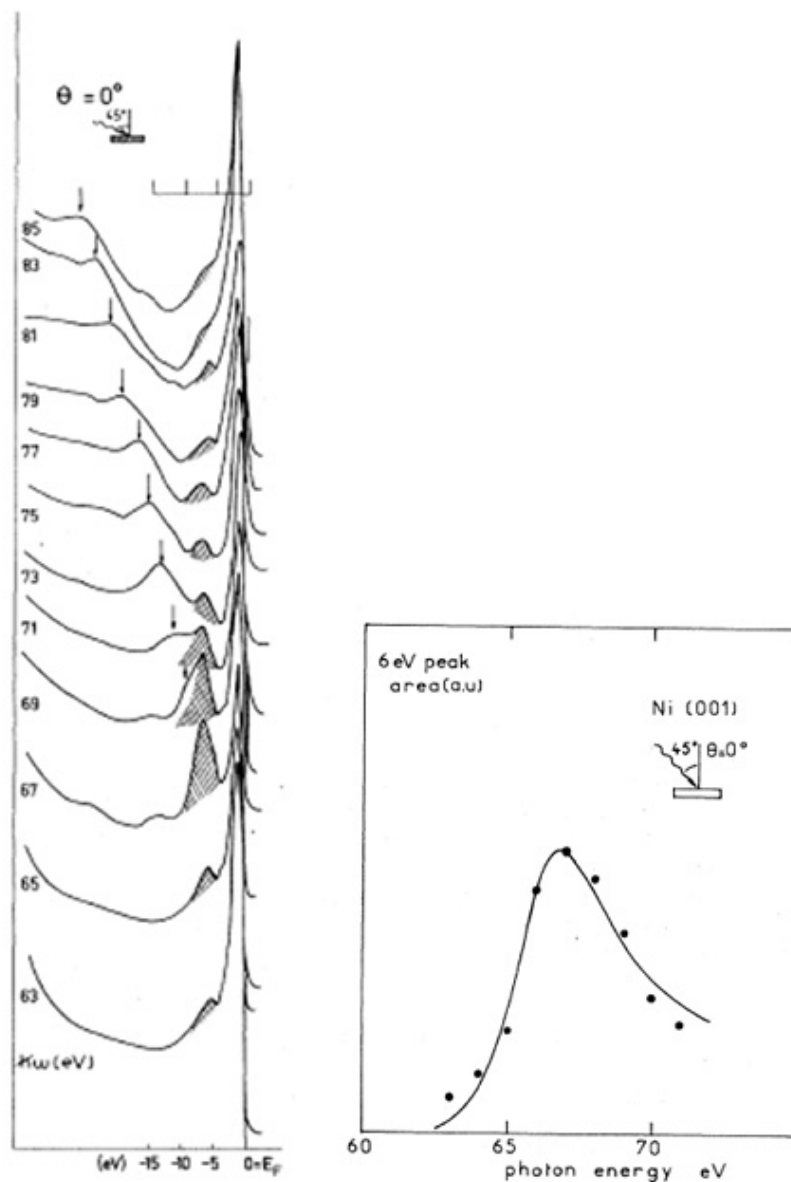


Fig. 11. Left panel: RPES of a clean Ni(100) surface for photon energy  $\hbar\omega$  between 63 and 85 eV. The shaded structure is the 6 eV satellite and the arrows indicate the Auger transitions. Right panel: Plot of the area of the shaded structure with respect to the photon energy. The figure is taken from Ref. 19.

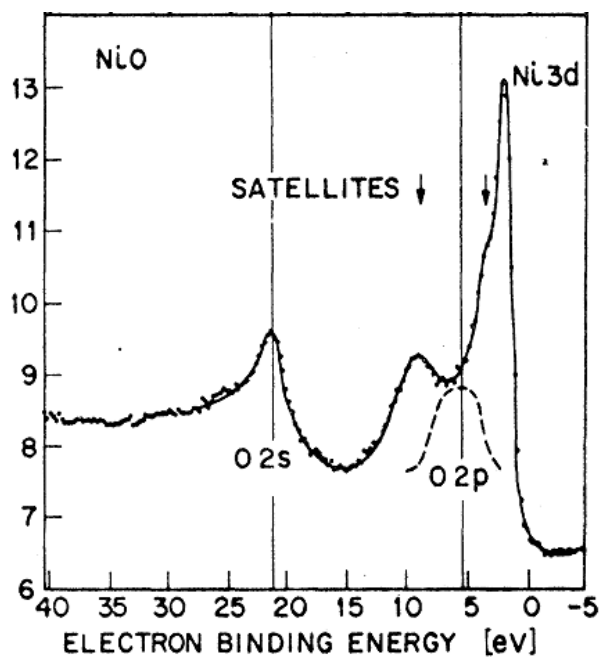


Fig. 12. XPS valence-band spectra of NiO. Besides the main line and oxygen bands, two structures are indicated by arrows. The figure is taken from Ref. 23.

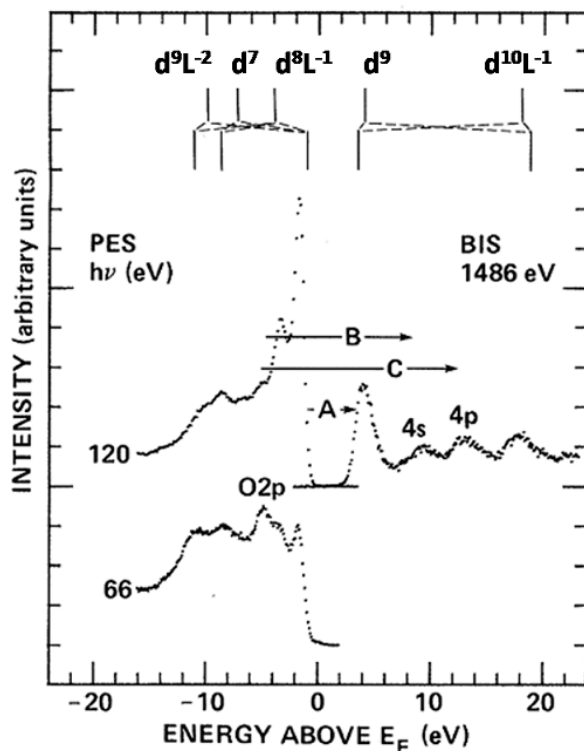
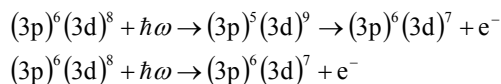


Fig. 13. Complete band structure of NiO, combined PES and BIS. The bar diagram is from the cluster calculation. The arrows indicate the possible nonexcitonic optical transitions. The figure is taken from Ref. 28.



and found the signal enhancement of the satellite corresponding to the final state  $(3d)^7$  in the RPES. Fujimori and Minami have analyzed the main and satellite structure of NiO and drawn the same conclusion from the cluster calculation of a Ni ion with its six O neighbors [25]. A small structure (the arrowed one at about 3.5 eV) beside the main line is also found to result mainly from  $(3d)^8L^{-1}$ , but mixed with other configurations. Such mixing of wave functions are directly observed in the  $L_3VV$  Auger spectra [26] and found to be consistent with the theoretical result. Recently, more refined reexamination of NiO is available [27]. The nonlocal screening beyond a single cluster is found to result in the Zhang-Rice (ZR) doublet bound state (i.e., roughly speaking, a new doublet eigenstate made from the mixing of *delocalized* d and p (ligand) hole states), from which the lowest energy final state near the Fermi level is proposed to be  $(3d)^8Z^{-1}$  rather than  $(3d)^8L^{-1}$ , where  $Z^{-1}$  means a hole in the bound state.

In order to discuss the optical transition across the optical gap, a combination of PES and the inverse PES (IPES) with the same reference point would be necessary. Combined PES and Bremsstrahlung isochromate spectroscopy (BIS; a particular mode of doing IPES) for NiO

is given in Fig. 13. According to the figure, the lowest optical transition indicated by “A” is a  $(3d)^8L^{-1} \rightarrow (3d)^9$  (i.e., a  $p \rightarrow d$  transition), corresponding to a ligand-to-metal charge transfer. This is clearly different from a  $(3d)^7 \rightarrow (3d)^9$  transition expected in the Mott insulator. Therefore, NiO is confirmed to be so called a charge-transfer insulator, not the Mott insulator. More systematic discussion of the charge-transfer insulator will be given in the next subsection.

#### 4.4. Systematics of transition metal compounds

The excitation of a d electron from a transition metal ion and its transfer to another distant transition metal ion is governed by the correlation energy  $U$  (i.e., the on-site Coulomb repulsion  $U$ ) between d electrons,  $U=E(d^{n+1})+E(d^{n-1})-2E(d^n)$  (see the upper left panel of Fig. 14). On the other hand, a ligand electron can also transfer to another distant transition metal ion. This is described by the charge-transfer energy  $\Delta$ ,  $\Delta=E(d^{n+1})+E(L^{-1})-E(d^n)-E(L)$  (see the lower left panel of Fig.14). The relative size of these two energy scales determines the insulating nature of the transition metal compounds, that is, whether a Mott insulator or a charge-transfer insulator, as illustrated in the right panel of Fig. 14. Further, we note that the optical gap transition is  $d \rightarrow d$  transition ( $d^{n-1} \rightarrow d^{n+1}$ ) for the Mott insulator, while  $p \rightarrow d$  transition ( $d^nL^{-1} \rightarrow d^{n+1}$ ) for the charge-transfer insulator.

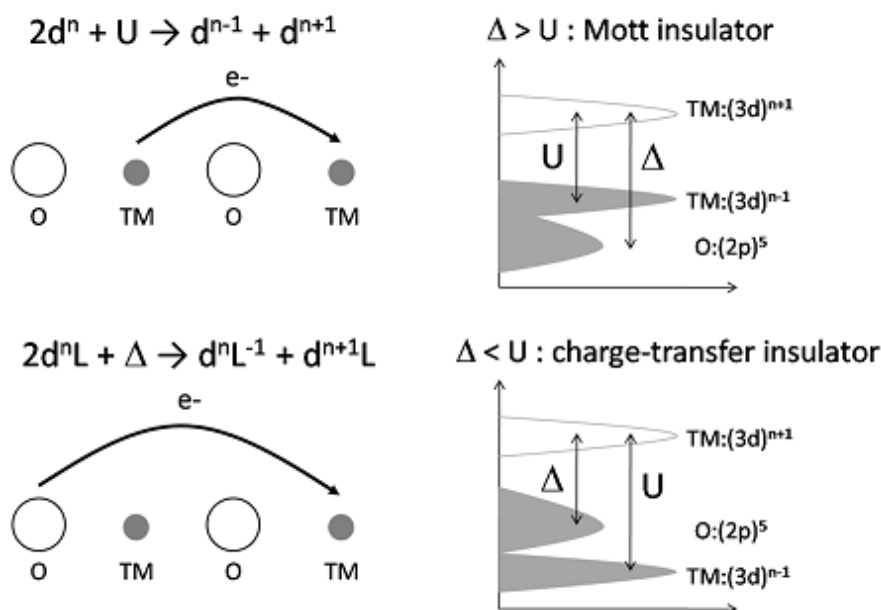


Fig. 14. Left panel: Sketch of charge transition in a transition metal compounds (TM means the transition metal and O (i.e., oxygen) could be replaced by other ligands). Two important parameters are defined as the electron correlation  $U=E(d^{n+1})+E(d^{n-1})-2E(d^n)$  and the charge-transfer energy  $\Delta=E(d^{n+1})+E(L^{-1})-E(d^n)-E(L)$ . Right panel: Depending on the relative size of  $U$  and  $\Delta$ , the insulating nature is determined and classified to the Mott insulator or charge-transfer insulator.  $(2p)^5$  corresponds to  $L^{-1}$ .

$$(3p)^6(3d)^8 + \hbar\omega \rightarrow (3p)^5(3d)^9 \rightarrow (3p)^6(3d)^7 + e^-$$

$$(3p)^6(3d)^8 + \hbar\omega \rightarrow (3p)^6(3d)^7 + e^-$$

その結果, RPES における  $(3d)^7$  終状態に相当するサテライトの信号の増幅を確認した. Fujimori と Minami は NiO の主ピークとサテライト構造を解析し, Ni イオンと 6 個の近接酸素原子からなるクラスターに対する計算を行い, 同じ結果を導いた[25]. 図中矢印で示した約 3.5 eV にある主ピークの脇の小さな構造は, 主に  $(3d)^8L^{-1}$  に起因する構造であるが, 他の電子配置との混合による. このような波動関数の混合は  $L_3VV$  オージェスペクトルにおいても直接観測され[26], 理論的結果と矛盾しないことが報告されている. 最近では, NiO についてより厳密な再検証が報告されている[27]. 1 クラスターのサイズを超える非局在化した遮蔽によって Zhang-Rice (ZR) 二重項結合状態 (すなわち, おおまかに言うと, 非局在化した d 及び p (配位子) 正孔状態に起因する新しい二重項固有状態) が形成される. このことから, フェルミ準位近傍の最もエネルギーが低い終状態が  $(3d)^8L^{-1}$  よりもむしろ  $(3d)^8Z^{-1}$  であることが提案されている. ここで  $Z^{-1}$  は結合状態にある正孔を意味している.

光学的ギャップ間の光学遷移を議論するために, 同じ参照準位を用いた PES と逆光電子分光 (IPES) が必要である. PES と Bremsstrahlung isochromate 分光 (BIS, IPES を行うときの特別なモード) を組み合わせて NiO に対して測定された結果を図 13 に示す. 図から, "A" で示された最低の光学遷移が  $(3d)^8L^{-1} \rightarrow (3d)^9$ , すなわち  $p \rightarrow d$  遷移であり, 配位子から金属への電荷移動に相当する. これは Mott 絶縁体で予想される  $(3d)^7 \rightarrow (3d)^9$  遷移とは明らかに異なる. それゆえ, NiO はいわゆる電荷移動絶縁体であり, Mott 絶縁体ではないことが確認されている. 電荷移動絶縁体に関するより系統的な議論は以下で述べる.

#### 4.4. 遷移金属化合物の系統性

遷移金属イオンからの d 電子の励起と他の離れた位置に存在する遷移金属イオンへの移動は, d 電子間の相関エネルギー  $U = E(d^{n+1}) + E(d^{n-1}) - 2E(d^n)$ , すなわちその場クーロン反発エネルギー  $U$  によって支配されている (図 14 の上左図参照). 一方, 配位子の電子も他の離れた位置に存在する遷移金属イオンへ移動することが可能である. これは電荷移動エネルギー  $\Delta = E(d^{n+1}) + E(L^{-1}) - E(d^n) - E(L)$  (図 14 の下左の図を参照) によって記述される. 図 14 の右に示すようにこれら 2 つのエネルギーの相対的な大きさが, 遷移

金属化合物の絶縁性, すなわち Mott 絶縁体か電荷移動絶縁体であるかを定める. さらに, 光学的ギャップにおける遷移が Mott 絶縁体では  $d \rightarrow d$  遷移 ( $d^{n-1} \rightarrow d^{n+1}$ ) であるのに対して, 電荷移動絶縁体では  $p \rightarrow d$  遷移 ( $d^nL^{-1} \rightarrow d^{n+1}$ ) であることを述べておく.



Zaanen, Sawatzky, and Allen have proposed a classification scheme of the transition metal compounds (i.e., the 3d-valence insulator) based on the relative size of  $U$  and  $\Delta$  [29]. In Fig. 15, the simple diagram of the Zaan-Sawatzky-Allen scheme is represented, where various insulating (also metallic) natures found among transition metal compounds could be understood. For  $U < \Delta$ , the transition metal compound is the Mott insulator whose gap is scaled by  $U$ . On the other hand, for  $U > \Delta$ , the insulator is the charge-transfer type with its gap scaled by  $\Delta$ . The on-site repulsion  $U$  depends strongly on the kind of transition metal, while the charge-transfer energy  $\Delta$  depends on the kind of ligand, i.e., the electronegativity of the ligand (electronegativity is the tendency to attract electrons towards itself in a covalent bond). The difference in Madelung potential between the transition metal and ligand also influences  $\Delta$  (Madelung potential is the electrostatic potential of a single ion in a crystal). More detailed works would be necessary to reveal the competition between two. However, it is known that the on-site repulsion  $U$  decreases in going from  $\text{Cu}^{2+}((3d)^9)$  to  $\text{Ti}^{3+}((3d)^1)$ . This means that the transition metal oxides with the element at the beginning of the 3d series like Ti, V, and Cr would tend to be the Mott insulators. In those systems, the final state to which the feature near the Fermi level is attributed in the valence-band PES spectra would correspond to  $(3d)^n \rightarrow (3d)^{n-1}$  without any participation of the ligand, differently from NiO in the previous subsection. As a matter of fact, according to the extended

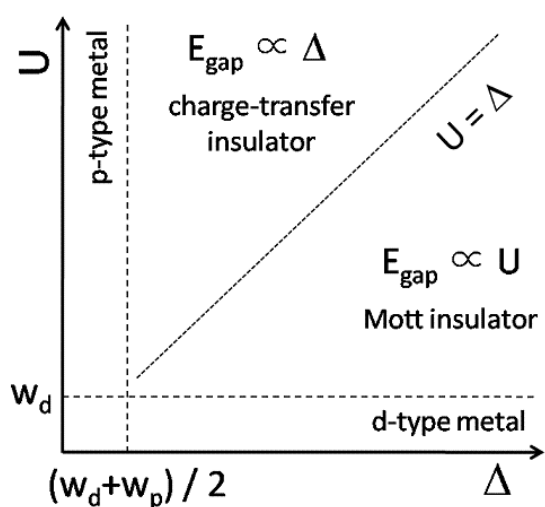


Fig. 15. Diagram of Zaanen-Sawatzky-Allen scheme for classification of transition metal compounds based on the relative size of  $U$  and  $\Delta$ .  $w_d$  and  $w_p$  are the bandwidths of d- and p-bands, respectively.

PES studies, TiO and  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  are found to be the Mott insulator and  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  and  $\text{V}_2\text{O}_3$  the Mott compound (not actually insulators, but metals; signifying the generalized Mott-type electronic structure near the Fermi level). On the other hand, NiO, CuO, and high Tc superconducting materials are found to be typical charge-transfer insulators. The boundary between two types of insulators is not always sharp. In  $\text{FeF}_2$ , the two final states  $((3d)^5$  and  $(3d)^6L^{-1})$  are strongly mixed and thus the above classification could not be applied [30].

## 5. Summary

We have overviewed the final states of the material after the PES process and the satellites of PES as the final-state-effects, especially when such final states are made from the local (atomic-like or cluster-like) excitations. This topic frequently includes the transition metal compounds because the fundamental excitation in those systems is basically local due to the strong electron correlation. The transition metal compound might be actually one of the most important issues in the materials science. We have briefly introduced a few famous and prototypical problems related to the satellites of PES of such transition metal compounds.

## 6. Acknowledgment

We acknowledge Prof. Goro Mizutani for encouraging this review work on the photoemission electron spectroscopy. We also acknowledge Dr. SangWook Han and Dr. Yukiko Yamada-Takamura for reading the manuscript. This work was supported by Special Coordination Funds for Promoting Science and Technology from MEXT, Japan.

## 7. References

- [1] J. D. Lee, *J. Surf. Anal.* **16**, 42 (2009).
- [2] T. Koopmans, *Physica* **1**, 104 (1933).
- [3] P. Thiry, D. Chandesris, J. Lecante, G. Guillot, P. Pinchaux, and Y. Petroff, *Phys. Rev. Lett.* **43**, 82 (1979).
- [4] *Core-level spectroscopy in condensed systems*, ed. by J. Kanamori and A. Kotani (Springer-Verlag, 1988).
- [5] S. Hüfner, *Photoelectron spectroscopy* (Springer-Verlag, 2003).
- [6] G. D. Mahan, *Many-particle physics* (Kluwer Academic/ Plenum Publishers, 2000).

Zaanen, Sawatzky と Allen は  $U$  と  $\Delta$  の相対的大きさに基づいた遷移金属絶縁体 (すなわち 3d 価電子絶縁体) を分類する枠組みを提案した[29]. 図 15 は Zaanen-Sawatzky-Allen の枠組みの単純な模式図を示しており, 遷移金属化合物の多くの絶縁性 (及び金属性) が理解できる.  $U < \Delta$  では, 遷移金属化合物は Mott 絶縁体であり, そのギャップは  $U$  によって決まる. 一方,  $U > \Delta$  では絶縁体は電荷移動型で, ギャップは  $\Delta$  によって決まる. その場反発エネルギー  $U$  は遷移金属の種類に強く依存し, 電荷移動エネルギー  $\Delta$  は配位子の種類, すなわち配位子の電気陰性度 (電気陰性度は共有結合において電子を引き付ける傾向のこと) に依存する. 遷移金属と配位子の間のエネルギーマードルングポテンシャルの差も  $\Delta$  に影響を与える (マードルングポテンシャルとは結晶中の一つのイオンの感じる静電ポテンシャルのこと). これら両者の競合を解明するにはより詳細な研究が必要である. しかしながら, その場反発エネルギー  $U$  は  $\text{Cu}^{2+}((3d)^9)$  から  $\text{Ti}^{3+}((3d)^1)$  へ向かって減少することが知られている. これは, Ti, V, Cr のような 3d 族の最初の方の遷移金属元素の酸化物が Mott 絶縁体である傾向があることを示している. これらの系では, 価電子帯 PES に見られるフェルミ準位近傍のスペクトル形状を決める終状態が, 配位子が関連しない  $(3d)^n \rightarrow (3d)^{n-1}$  に相当すると考えられ, これは前述の NiO の場合と異なる. 事実として, 拡張された PES を用いた研究により, TiO と  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  が Mott 絶縁体であり,  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  と  $\text{V}_2\text{O}_3$  が Mott 化合物 (実際には絶縁体ではなく金属, フェルミ準位近傍の一般化された Mott 型電子構造で特徴付けられる) であることが報告されている. 一方, NiO, CuO や高温超伝導体材料は, 典型的な電荷移動型の絶縁物である. 2 種類の絶縁体の境界は常に明確とは限らない.  $\text{FeF}_2$  においては 2 つの終状態  $(3d)^5$  と  $(3d)^6L^{-1}$  が強く混成さするため, 上述の枠組みは応用できない[30].

## 5. まとめ

本稿では, PES 過程の後に生成される物質の終状態と終状態効果としての PES のサテライトに関して, 特にそのような終状態が局所的な (原子的な, あるいはクラスター的な) 励起によって形成される場合について概説した. このような現象の議論においてはしばしば遷移金属化合物が話題となる. これは, 遷移金属系における基礎的な励起過程が, 強い電子相関により基本的には局所的に起きるためである. 遷移金属化合物は物質科学において最も重要な課題

である. また, 遷移金属化合物の PES に見られるサテライトに関連したいくつかの有名で基本的な問題についても紹介した.

## 6. 謝辞

光電子放出に関する本原稿の執筆を提案していただいた Prof. Goro Mizutani に感謝いたします. また, 本稿をチェックしていただいた Dr. SangWook Han 並びに Dr. Yukiko Yamada-Takamura にも感謝いたします. 本稿は文部科学省からの補助をもとに執筆いたしました.

- [7] W. C. Price, in *Electron spectroscopy: theory, techniques, and applications*, vol.1, ed. by C. R. Brundle and A. D. Barker (Academic Press, 1977).
- [8] K. Siegbahn, C. Nordling, G. Johansson, J. Hedman, P. F. Heden, K. Hamrin, U. Gelius, T. Bergmark, L.O. Werme, R. Manne, and Y. Baer, *ESCA: applied to free molecules* (North-Holland, 1969).
- [9] For example, see *NIST X-ray photoemission spectroscopy database*, ver. 3.5 (National Institute of Standards and Technology, 2003); <http://srdata.nist.gov/xps/>.
- [10] R. L. Cohen, G. K. Wertheim, A. Rosencwaig, and H. J. Guggenheim, *Phys. Rev. B* **5**, 1037 (1972).
- [11] J. C. Carver, T. A. Carlson, L. C. Cain, and G. K. Schweitzer, in *Electron spectroscopy*, ed. by D. Shirley (North-Holland, 1972).
- [12] G. van der Laan, C. Westra, C. Haas, and G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. B* **23**, 4369 (1981); M. A. van Veenendaal and G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. B* **49**, 3473 (1994).
- [13] A. Kotani and Y. Toyozawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **35**, 1073 (1973); *ibid.* **35**, 1082 (1973); *ibid.* **37**, 912 (1974).
- [14] S. Asada and S. Sugano, *J. Phys. Soc. Jpn.* **41**, 1291 (1976).
- [15] A. Fujimori, *Phys. Rev. B* **27**, 3992 (1983); *ibid.* **28**, 2281 (1983); *ibid.* **28**, 4489 (1983).
- [16] J. D. Lee, O. Gunnarsson, and L. Hedin, *Phys. Rev. B* **60**, 8034 (1999).
- [17] S. Hüfner and G. K. Wertheim, *Phys. Lett.* **51A**, 299 (1975).
- [18] U. Fano, *Phys. Rev.* **124**, 1866 (1961).
- [19] C. Guillot, Y. Ballu, J. Paigne, J. Lecante, K. P. Jain, P. Thiry, R. Pinchaux, Y. Petroff, and L. M. Falicov, *Phys. Rev. Lett.* **39**, 1632 (1977).
- [20] J. A. Wilson, *Adv. Phys.* **26**, 143 (1972).
- [21] M. Imada, A. Fujimori, and Y. Tokura, *Rev. Mod. Phys.* **70**, 1039 (1998).
- [22] N. F. Mott, *Proc. Phys. Soc. London A* **62**, 416 (1949).
- [23] G. K. Wertheim and S. Hüfner, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1028 (1972).
- [24] S. J. Oh, J. W. Allen, I. Lindau, and J. C. Mikkelsen, *Phys. Rev. B* **26**, 4845 (1982).
- [25] A. Fujimori and F. Minami, *Phys. Rev. B* **30**, 957 (1984).
- [26] S. Hüfner, F. Hulliger, J. Osterwalder, and T. Rieger, *Solid State Commun.* **50**, 83 (1984).
- [27] J. Kunes, V. I. Anisimov, S. L. Skornyakov, A. V. Lukoyanov, and D. Vollhardt, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 156404 (2007); M. Taguchi, M. Matsunami, Y. Ishida, R. Eguchi, A. Chainiani, Y. Takata, M. Yabashi, K. Tamasaku, Y. Nishino, T. Ishikawa, Y. Senba, H. Ohashi, and S. Shin, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 206401 (2008).
- [28] G. A. Sawatzky and J. W. Allen, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 2339 (1984).
- [29] J. Zaanen, G. A. Sawatzky, and J. W. Allen, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 418 (1985).
- [30] G. K. Wertheim, H. J. Guggenheim, and S. Hüfner, *Phys. Rev. Lett.* **30**, 1050 (1973).