

Title	Photoemission Electron Spectroscopy V: Novel Topics
Author(s)	Lee, J. D.; Nagatomi, T. (Translator); Mizutani, G. (Translator); Endo, K. (Translation Supervisor)
Citation	Journal of Surface Analysis, 18(1): 36-57
Issue Date	2011
Type	Journal Article
Text version	publisher
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10119/9837">http://hdl.handle.net/10119/9837</a>
Rights	Copyright (C) 2011 Surface Analysis Society of Japan. J. D. Lee, Journal of Surface Analysis, 18(1), 2011, 36-57.
Description	

Serial Lecture

## Photoemission Electron Spectroscopy V: Novel Topics

(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: January 25, 2011)

Novel potentials of photoemission electron spectroscopy have been recently enabled to be explored by an advent of upgraded relevant technology. The enhanced signal-to-noise ratio by an advancement of measurement technology has revived attention to the extrinsic loss beyond the sudden approximation of photoemission spectroscopy. The ultrashort laser pulses and their control by the state-of-the-art laser technology have given birth to the time-resolved photoemission spectroscopy. In this issue, we introduce some studies of the extrinsic loss and the time-resolved mode of the photoemission spectroscopy.

## 光電子分光法 V 最近のトピックス

(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

(2011年1月25日受理)

光電子分光法のもつポテンシャルは、関連技術の発展によってさらに高まっている。測定技術の進歩によって信号雑音 (SN) 比が向上したことで、従来の突然近似では取り扱えない、光電子分光のエキストリンシックなエネルギー損失に再び注目が集まるようになっている。また、超短レーザーパルスと最新のレーザー技術によって時間分解光電子分光法が実現された。本稿では、エキストリンシックなエネルギー損失と時間分解光電子分光に関するいくつかの研究について紹介する。

## **1. Introduction**

Photoemission electron spectroscopy (PES) makes it possible to directly probe the electronic structure of an atom, a molecule, or a solid by measuring the kinetic energies (i.e., binding energies) of electrons emitted from the electronic states of the corresponding matter [1-4]. That is, the kinetic energy distribution of photoelectrons will determine the peak positions of quasiparticles, i.e., their binding energies, and then give the density of states (DOS) and the band structure mapping in the angle-integrated mode or the angle-resolved mode of PES, respectively. In addition to that, however, the information which PES can in principle deliver should be more abundant. For instance, the width of features or the structureless background in PES could also deliver the information of underlying correlation of a given electronic system. An advancement of measurement technology has in fact enabled the quantitative estimation of such correlation effects, which made PES play an essential role in the study of the strongly correlated electron system like high  $T_c$  superconductors, transition metal oxides, rare earth compounds, and so on [5].

Now the sub-meV energy resolution and the sophisticated sample control have realized a high level of reliability in the experiment of PES. However, the theory within the sudden approximation has great weakness in interpreting these high quality experimental results. In the sudden approximation, only the spectral function is compared to experiment [1]. As the experimental resolution improves and the lineshapes are better resolved, this level of approximation becomes increasingly doubtful. This is in particular true for strongly correlated systems which have important features that cannot be described by quasiparticle peaks, which gives an evident motivation that one should go beyond the sudden approximation to account for both extrinsic losses and interference effects (between extrinsic and intrinsic losses) [6]. Extrinsic loss is the energy loss of photoelectron due to an interaction between photoelectron and the remaining solid, which is neglected in the sudden approximation depicting only the photoexcitation. In the ‘three-step model’ of PES [1,7] consisting of photoexcitation, transport to surface, and passage through surface, extrinsic losses occur in the last two steps.

Theoretical attempts to take account for extrinsic losses must provide a new chance that PES can be a sub-

stantial tool to elucidate the full quantification of electronic correlation as well as to describe the electronic band structure. Nevertheless, because of several experimental, technical, or conceptual difficulties, meaningful studies of extrinsic losses of PES have started just recently in both experimental and theoretical sides. In the first part of this issue, we introduce and discuss recent theoretical and experimental studies regarding the extrinsic losses of PES. We also discuss the transition from adiabatic to sudden limit of PES in correlated electron systems, which is found to be governed by the spatial extendedness of excitations.

Another topic belonging to the novel type of PES study, which is covered in this issue, is the time-resolved photoemission electron spectroscopy (TRPES). TRPES is the state-of-the-art electron spectroscopy leading to the time-dependent spectra successively taken with respect to time, which directly describes the temporal change of electronic structures of the system undergoing some dynamical phase transitions [8,9]. One good example is a case of the photoinduced insulator-metal transition (PIIMT) [10]. Technically, TRPES for a matter showing PIIMT is a sort of the pump-probe spectroscopy, i.e., the most typical spectroscopic tool with two ultrashort laser (or light) pulses in the study of ultrafast dynamics. The pumping light pulse is the driving force of PIIMT of the matter, while the probing pulse should correspond to the light source used in the ordinary photoemission. As a matter of fact, PIIMT is usually explored by the electro-optic measurement of the time-dependent reflectivity using the pump-probe method. In this case, an appearance of the metallic nature (i.e., enhanced reflectivity signal in the infrared region) is clearly probed but its deeper nature could not be reached. However, TRPES would directly record how the insulating gap closes (i.e., the metallic nature appears) by an optical pumping and how the closed gap reopens after its termination. By keeping track of dynamical changes of spectral weights near the Fermi level, we could understand which degrees of freedom are relevant and eventually what actually happens in the corresponding PIIMT.

## 1. はじめに

光電子分光法 (PES) は原子や分子, あるいは固体などから放出される光電子の運動エネルギー (すなわち結合エネルギー) を測定することで, それら物質の電子構造を直接調べることができる手法である [1-4]. すなわち, 光電子の運動エネルギー分布から準粒子のピーク位置, すなわち準粒子の結合エネルギーを決定でき, 角度分解ではない一般の PES の場合は状態密度 (DOS), 角度分解 PES の場合はバンド構造を知ることができる. しかしながら PES では, それらに加えてさらに多くの情報が得られる. 例えば, PES スペクトルにおけるあるスペクトル構造の幅, あるいは構造のないバックグラウンドは, 関連する電子系の相関に関する隠れた情報を含んでいる. 測定技術の進歩は, 実際, これら相関効果の定量的な見積もりを可能にし, 高温超伝導体, 遷移金属酸化物, 希土類化合物などの強相関電子系に関する研究において, PES は不可欠な役割を果たすようになってきている [5].

現在の PES 測定においては, サブミリ eV のエネルギー分解能と高度な試料制御によって高い信頼性が実現されている. しかしながら, これらの質の高い実験事実を説明するには, 突然近似の範疇での理論的取り扱いには大きな弱点がある. 突然近似では, スペクトル関数のみが実験と比較される [1]. 実験における分解能が改善されてピーク形状がより高い分解能で計測されるようになり, このレベルの近似ではますます近似の精度が悪くなっている. この突然近似の弱点は, 特に準粒子ピークでは記述できないスペクトル構造を示す強相関系において顕著である. このことは, エキストリンシックエネルギー損失と (エキストリンシック励起とイントリンシック励起の間の) 干渉効果を共に説明するための突然近似を超える新しい理論的取り扱いを見出そうとするモチベーションへとつながっている [6]. エキストリンシックエネルギー損失とは, 光電子と光電子発生後の固体との相互作用によって起こる光電子のエネルギー損失過程のことで, 光電効果による光電子励起過程のみを記述する突然近似では無視されている過程である. 光電子の励起過程と表面への輸送, 表面からの脱出を記述する PES の 3 段階モデル [1,7] では, 後ろの 2 つの過程でエキストリンシック励起が考慮されている.

エキストリンシック励起を説明するための理論的試みによって, PES は, 電子バンド構造だけでなく, 電子相関を完全に定量的に解明するための強力な手

法となり得る. それにも関わらず, いくつかの実験的, 技術的, あるいは概念的困難さのために, PES におけるエキストリンシック励起に関する意味のある研究は, 実験的にも理論的にも最近始まったところである. 本稿ではまず初めに, PES におけるエキストリンシック励起に関する最近の理論的及び実験的研究について紹介して議論する. また, 励起が空間的に広がっていることに起因する, 相関電子系における断熱近似の極限から突然近似の極限への移行についても議論する.

本稿で紹介する PES 研究におけるもう一つのトピックは時間分解 PES (TRPES) である. TRPES は最新鋭の電子分光法であり, 時間に依存したスペクトルを連続して測定することで, ダイナミカルな相転移を起こしている系における電子構造の時間変化を直接捉えることができる [8,9]. その一つの好例が光誘起の絶縁体-金属転移 (PIIMT) である [10]. 技術的に言うと, PIIMT を示す物質に対する TRPES はポンプ-プローブ分光法, すなわち超高速ダイナミクスの研究において採用されている 2 つの超短パルスレーザー (あるいは光) を用いた最も典型的な分光学的手法の一つである. ポンプ光パルスによって物質の PIIMT が誘起され, プローブ光は通常的光電子分光における光源に相当する. 実際の PIIMT の研究では一般に, ポンプ-プローブ法を用いて反射率の時間変化を電気-光学効果により測定することで検出されてきた. この場合, 金属的特性の出現 (すなわち赤外領域の反射率の増加) は明瞭に検出できるものの, より深い現象の理解は難しい. しかしながら TRPES では, 絶縁体のバンドギャップがポンプ照射によってどのように消失する (すなわち, 金属的特性が現われる) か, さらに消失後にバンドギャップがどのように変化するかを直接記録できる. フェルミ準位近傍のスペクトルのダイナミカルな変化を追跡することで, どの自由度が PIIMT を引き起こしているか知ることができ, PIIMT において結局何が起きているかということの理解へつながると考えられる.

TRPES has great potential enough to be regarded as a future key for the materials research. However, actual experimental studies are still in the very early stage due to several technical difficulties and successful data are quite limited. Incidentally, even in the theoretical respect, the proper theoretical formulation to treat TRPES is also still lacking. A trivial extension of equilibrium single-particle Green's function is not properly successful. Recently, one rigorous formulation available for the theoretical description of TRPES has been suggested by the author [11,12]. In the second part of this issue, we introduce and discuss available experimental studies of TRPES for the systems showing PIIMT. We also introduce rigorous theoretical modeling of TRPES for insulators showing similar PIIMTs, but with different physical origins and finally briefly mention some phenomenological theories of TRPES, which might be useful in that rigorous studies require too expensive computation.

## 2. Extrinsic loss of PES

In order to arrive at the true measured PES, one has to add a part of the secondary spectrum which is created during the traveling of the photoelectron from the site of its creation to the vacuum [13]. This is the extrinsic loss spectrum.

### 2.1. Three-step model

In the three-step model of PES, a main part of the extrinsic loss occurs in the last two steps, i.e., transport to the surface and passage through the surface. This can be described by a transport equation, as given by Wolff [14],

$$P(\omega) = \lambda(\omega)A(\omega) + \int_{\omega' > \omega} d\omega' g(\omega', \omega)P(\omega') \quad (1)$$

$\lambda(\omega)$  is the total mean free path and  $g(\omega', \omega)$  the loss function determined by the dielectric response of the material, i.e.,  $g(\omega', \omega) = -\text{Im}[1/\epsilon(\omega' - \omega)]$ .  $\epsilon(\omega)$  is the dielectric function. Equation (1) gives a separation of the measured spectrum  $P(\omega)$  into primary spectrum [the first term representing the spectral function  $A(\omega)$ ] and the secondary spectrum (the second term representing the inelastic scattering after the photoelectron has left the site of photoexcitation, i.e., extrinsic loss spectrum). The secondary spectrum is also called the background. However, according to a more general approach developed by

Hedin and coworkers [15], both intrinsic and extrinsic losses are certainly important, but the interference effects between two also persist to quite high kinetic energy. For instance, an anomalously large inelastic background of angle-resolved photoemission spectra of  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{BaCu}_2\text{O}_8$  (Bi2212) is not properly understood with the second term of Eq.(1) [16]. This may imply that a more proper approach is required.

### 2.2. Adiabatic-sudden transition

The adiabatic turn-on of the satellite for a localized electron system was recently studied in detail for an exactly solvable model [17]. The model has a charge transfer excitation in a given three electron levels, one core level and two outer levels. When the core hole is created, the more localized outer ligand level (d) is pulled below the less localized level (L). The spectrum has a leading peak corresponding to a final state with charge transfer (i.e., “shake down”) and a satellite to another final state without charge transfer, which has been already treated in detail in an early issue of this serial lecture [2]. In the present discussion, the crucial feature of the model is the dynamical coulomb scattering between the photoelectron and the d and L levels, i.e., the interaction that causes extrinsic losses. The calculations were done for three copper dihalide compounds ( $\text{CuBr}_2$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{CuF}_2$ ) and showed a rapid approach to the sudden limit within 5-10 eV as illustrated in Fig. 1. It is found that the adiabatic-sudden transition takes place at such low energy in the system with localized excitations. Thus the variation of dipole matrix element gives effects comparable to that of dynamical photoelectron scattering. The energy scale governing such transition is also found to be determined by  $1/R^2$ , where  $R$  is a length scale of scattering potential between photoelectron and localized excitation (i.e., charge transfer excitation).

TRPES は、物質研究における将来の鍵となる計測法として十分なポテンシャルを持つ。しかしながらいくつかの技術的な困難さのために、実際の実験的研究はまだごく初期段階にあり、成功と呼べる報告はまだ非常に限られている。ところで、理論面においても、TRPES を取り扱うのに適切な理論的定式化は未だなされていない。平衡状態における一粒子グリーン関数を少し拡張するだけでは適切に TRPES を記述できない。最近、TRPES を理論的に記述するための正確な定式化が著者によって提案された [11,12]。そこで本稿では2つ目のトピックとして、PIIMT を示す系に対して行われた TRPES の実験的研究について紹介して議論する。また、この系と類似してはいるが物理的起源が異なる PIIMT を示す絶縁体に対する正確な理論的モデルについても紹介する。最後に、TRPES の現象論的な理論的取り扱いについても紹介する。この現象論的な扱いは、非常に高価な計算環境を必要とする正確な研究においても役立つと考えられる。

## 2. PES におけるエキストリンシックエネルギー損失

光電子は、固体中の生成地点から真空中へ放出されるまでの輸送過程においてエネルギー損失を受ける。そのため、測定された現実の PES を理論的に再現するためには、エネルギー損失過程によって形成される二次的なスペクトルを加えなければならない [13]。これがエキストリンシックエネルギー損失スペクトルである。

### 2.1. 三段階モデル

PES の三段階モデルでは、エキストリンシックなエネルギー損失は最後の2つの段階、すなわち生成されてから表面に到達するまでの輸送過程と表面からの脱出過程で起きる。これは輸送方程式を用いて記述でき、Wolff によって次式のように与えられている [14]。

$$P(\omega) = \lambda(\omega)A(\omega) + \int_{\omega' > \omega} d\omega' g(\omega', \omega)P(\omega') \quad (1)$$

ここで  $\lambda(\omega)$  は全平均自由行程、 $g(\omega', \omega)$  は物質の誘電応答によって決まるエネルギー損失関数、すなわち  $g(\omega', \omega) = -\text{Im}[1/\epsilon(\omega' - \omega)]$  である。 $\epsilon(\omega)$  は誘電関数である。(1)式は、測定されるスペクトル  $P(\omega)$  が、一次スペクトル (スペクトル関数  $A(\omega)$ ) を表す第一項) と二次スペクトル (光電子が光励起された後に

表面から放出されるまでの間に受ける非弾性散乱によるエネルギー損失を表す第二項、すなわちエキストリンシックエネルギー損失スペクトル) に分けられることを意味している。二次スペクトルはバックグラウンドとも呼ばれる。しかしながら、Hedin と共同研究者によって開発されたより一般的なアプローチによって [15]、イントリンシック励起及びエキストリンシックエネルギー損失が非常に重要であることに加えて、非常に高い運動エネルギー領域までこれらエネルギー損失過程の干渉効果があることが報告されている。例えば、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{BaCu}_2\text{O}_8$  (Bi2212) の角度分解光電子スペクトルに見られる異常に大きな非弾性バックグラウンドは、(1)式の第二項では適切に理解できない [16]。これは、エキストリンシック励起過程を記述するためのより適切なアプローチが必要であることを意味している。

### 2.2 断熱近似から突然近似への遷移

局在化した電子系におけるサテライトの断熱的なスイッチオンの方法が、厳密に解くことができるモデルについて詳細に研究されている [17]。そのモデルでは、1つの内殻と2つの外殻からなる3つの電子準位間の電荷移動励起を取り扱っている。内殻に正孔が形成されると、より局在化した外殻の配位子準位 (d) が、より局在化していない準位 (L) より低いエネルギーへと引き下げられる。その結果スペクトルは、電荷移動を伴う終状態に相当する主ピーク (すなわちシェークダウン) と、電荷移動を伴わないもう一つの終状態 (この場合については、すでに本連載で詳細に取り扱っている [2]) によるサテライトを伴うことになる。本議論においては、鍵となるモデルの特徴は、光電子と d 及び L 準位電子とのダイナミカルなクーロン散乱、すなわちエキストリンシックエネルギー損失を引き起こす相互作用である。三種類のハロゲン化銅 ( $\text{CuBr}_2$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{CuF}_2$ ) に対して計算が行われており、図1に示す通り、5-10 eV の範囲で突然近似の極限にすぐに近づくことが分かる。断熱近似から突然近似への遷移は、局在化した励起を伴う系において、このような低エネルギーにおいて起こることがわかる。このように、双極子行列要素の変化は、ダイナミカルな光電子の散乱と同等の影響を与える。そのような遷移を支配するエネルギースケールは  $1/R^2$  で決まることが分かる。ここで  $R$  は光電子と局在化した励起 (すなわち電荷移動励起) の間の散乱ポテンシャルの長さスケールである。

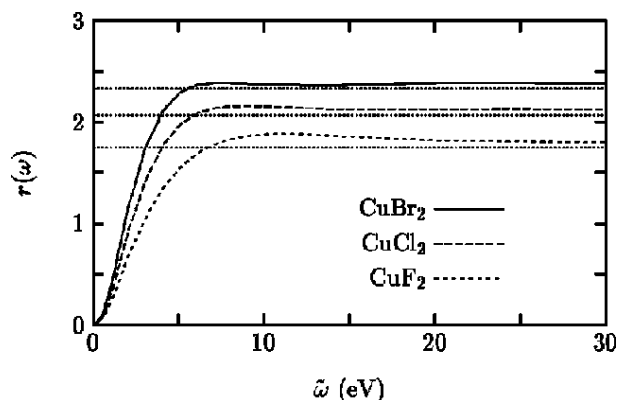


Fig. 1. Ratio  $r(\omega)$  between the satellite and the main peak of photocurrent for divalent copper compounds. The energy is measured from the threshold for satellite onset. The horizontal dotted line gives the sudden limit. The figure is taken from Ref. [16].

There is a fundamental difference between photoemission from solids and from the localized systems like atoms, molecules, or clusters [1]. In solids, the decreasing cross section at high kinetic energies is compensated by the longer distance the electron travels before it leaves the solid. Thus while at high energy the photoelectron coupling can be neglected for localized systems, it never becomes negligible for a solid. The adiabatic-sudden

transition in the core level photoemission of the metallic solid was also recently studied [18]. Compared to the previous clusters of copper dihalides, an important difference should be noted to be the extended metallic excitation, distinct from localized excitations in copper dihalides. The theory is fully quantum mechanical and includes not only extrinsic losses but also interferences between intrinsic and extrinsic losses. The actual calculations were done for an atom in a semi-infinite jellium.

In Fig. 2, the results are provided in comparison with two other results from different levels of approximations: (i) the limit expression without the contribution of interference between intrinsic and extrinsic losses by Berglund and Spicer [7] and (ii) the semi-classical theory where the photoelectron is regarded to travel on straight trajectory and the losses are caused in the solid by the external perturbation from the moving classical photoelectron. The adiabatic-sudden transition would be thought to occur in the case where the full quantum mechanical calculation and the calculation by Berglund and Spicer agree with each other. As shown in the figure, the transition is found to occur at very high energy (of order of keV) in the metallic system, which is definitely different from the localized system. It would be the spatial extendedness of the excitation that governs the transition.

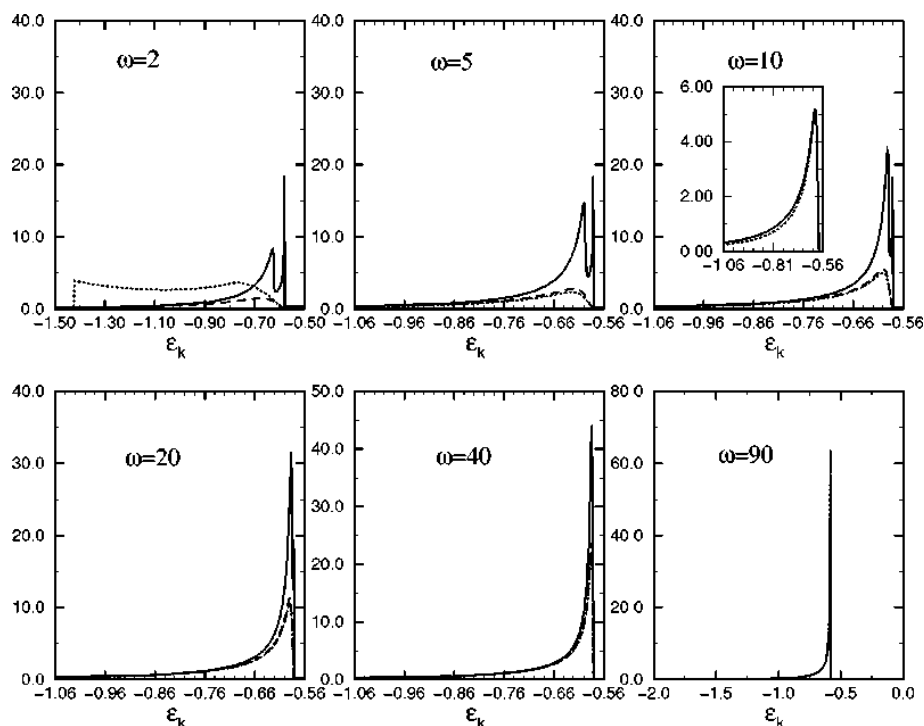


Fig. 2. Satellite part (due to the bulk plasmon) of PES for Al as a function of photon energies. The unit of energy is the atomic unit, i.e., 1 a.u. = 27.2 eV. Three different approaches are compared: fully quantum mechanical calculation (dotted curves), calculation neglecting interference between intrinsic and extrinsic losses (solid curves), and semi-classical calculation (dashed curves). The photoelectron binding energies are from the elastic peak position (at the zero energy). The figure is taken from Ref. [17].

固体からの光電子放出と、原子や分子、クラスターなどの局在化した系からの光電子放出の間には基本的な違いがある [1]. 固体中では、光電子の運動エネルギーの増加に伴う散乱断面積の減少は、固体から放出されるまでに光電子が走行する距離が長くなることで打ち消される。従って、原子などの局在化した系における光電子放出では、高運動エネルギー領域での光電子の散乱が無視できるのに対して、固体中での光電子放出では決して無視できない。固体金属で起こる内殻光電子放出における断熱近似から突然近似への遷移もまた近年研究されている [18]. 上述したハロゲン化銅のクラスターと比べて重要な違いは、ハロゲン化銅における局在化した励起とは異なる固体金属における拡張された金属励起である。その理論は完全に量子力学的であり、エキストリンシクなエネルギー損失だけでなくイントリンシクなエネルギー損失とエキストリンシクなエネルギー損失との間の干渉も考慮されている。実際の計算は、半無限のジェリウム中の 1 原子に対して行われている。

図 2 では、その結果が他の 2 つの異なるレベルの近似によって得られた結果と比較して示してある。ここで 2 つの近似とは、(i) Berglund と Spicer によるイントリンシクとエキストリンシク励起の干渉効果は無視した極限の表現 [7] 及び、(ii) 光電子は直線軌道を取るとして、移動している古典的な光電子による外的な摂動によって固体中でのエネルギー損失が起こるとする半古典的な理論、である。断熱近似から突然近似への遷移は、完全な量子力学的計算と Berglund と Spicer の計算がお互いに一致するような場合に起こると考えられる。図に示されている通り、金属系では、遷移が (keV オーダーの) 非常に高いエネルギーで起こることがわかる。これは局在化した系とは全く異なる点であり、断熱-突然遷移を支配しているのが励起の空間的広がりであることを意味している。



### 2.3. High $T_c$ superconductor

Most high  $T_c$  superconductors are layer-structured materials with  $\text{CuO}_2$  planes which are active in superconductivity. Many theoretical works concentrate on the electronic correlation in these quasi-two-dimensional (quasi-2D)  $\text{CuO}_2$  planes. For proper understanding of photoemission data, however, the full three-dimensional (3D) crystal should be taken into account since strong effects on the threshold line shape are found to be connected with the coupling between planes in a recent study of Bi2212, which do not appear in a pure 2D treatment [19]. The low energy part of PES comes from exciting electrons in a 2D layer of Bi2212, while the high energy part from in the 3D background. The total system may be regarded as a stack of strongly correlated 2D layers embedded in the 3D background.

Theoretical study has been extended to explore the extrinsic loss spectra of PES of Bi2212 by adopting the experimental energy loss as the many-body input [19]. The experimental energy loss is determined by the electron energy loss spectroscopy (EELS) [20]. In Fig. 3, the experimental loss was parametrized for simpler application in the theoretical exploration [21]. In the figure, the first sharp peak near 1 eV describes the 2D plasmon and the linear small part the acoustic plasmon coming from coupling between the 2D layers. On the other hand, two broad structures near about 17 eV and 32 eV would be evidently from the 3D background.

In Fig. 4, PES including both 2D and 3D contributions are displayed for the first four  $\text{CuO}_2$  layers (Bi2212 has two  $\text{CuO}_2$  layers in a unit cell). It is clear that most of asymmetry comes from the layers in the first unit cell. It is most interesting that the biggest contribution is given by the second  $\text{CuO}_2$  layer, not by the first layer. A contribution from the first layer is larger than any other layer when only the mean free path effects are considered, but it is quite suppressed by the charge fluctuation potential under the surface boundary condition (i.e., simply the vanishing fluctuation potential at the matter surface). Thus as a competition between two effects, the broadening final contribution from the first layer is a bit smaller than the second layer. Figure 4(b) shows an extended energy region to illustrate the relative importance of 2D and 3D contributions. The integral effect of the 3D contributions is much larger, but the peaks in the loss function are smoothed out and the 3D contribution is fea-

tureless.

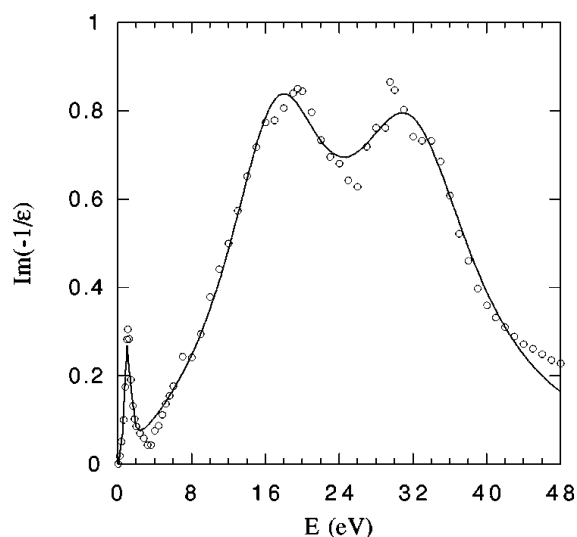


Fig. 3. Loss function for Bi2212 as parametrized from the experimental EELS data for Bi2212 of Nücker *et al.* [20]. The figure is taken from Ref. [21].

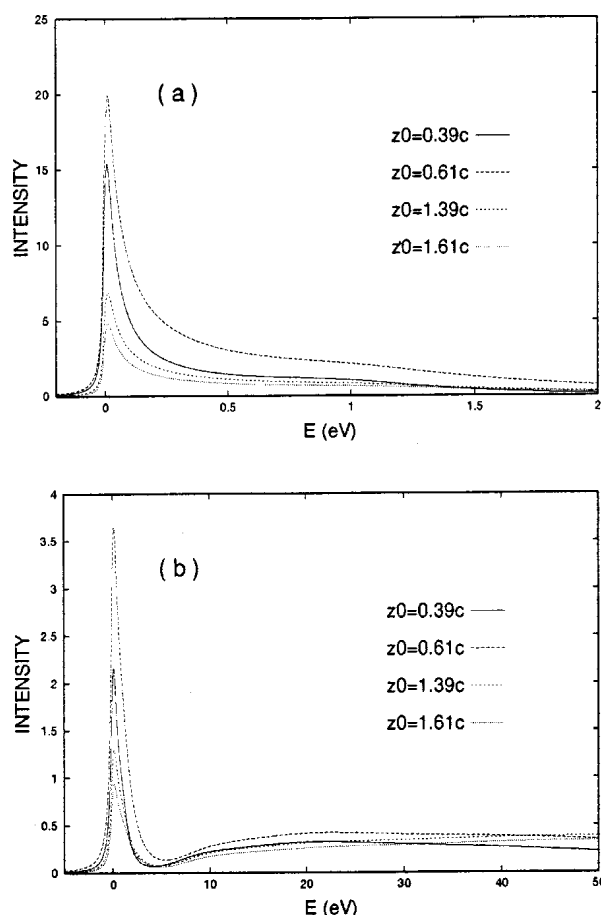


Fig. 4. PES contributions including both 2D and 3D contributions. The contributions from the different layers are displayed separately.  $c$  is the unit length of Bi2212, i.e.,  $c = 15.4 \text{ \AA}$ . The figure is taken from Ref. [19].

### 2.3. 高温超電導体

多くの高温超電導体は、超電導現象を引き起こす  $\text{CuO}_2$  面を持つ層状構造物質である。多くの理論的研究は、この準二次元  $\text{CuO}_2$  面における電子相関に焦点が絞られている。しかしながら光電子放出のデータの適切な理解のためには、完全な三次元結晶を考慮しなければならない。これは、最近の  $\text{Bi2212}$  に関する研究で明らかとなった通り、純粋に二次元のみを取り扱った場合には起こり得ない層間の相互作用が、閾値ピーク形状に強く影響を与えているためである [19]。PES の低エネルギー部分は  $\text{Bi2212}$  の二次元層内の電子の励起によって形成されており、一方、高エネルギー部分は三次元バックグラウンドによって形成されている。そのため系全体としては、三次元のバックグラウンドに埋め込まれた強く相関を持つ二次元層の積み重ねとみなすことができる。

多体効果を考慮に入れるために実験的に得られたエネルギー損失に関する情報を適用することで、 $\text{Bi2212}$  の PES のエキストラインシックエネルギー損失スペクトルを調べるための理論的研究が拡張されてきた [19]。実験的なエネルギー損失の情報は電子エネルギー損失分光法 (EELS) によって求めることができる [20]。図 3 は実験的に得られたエネルギー損失関数を示しており、このエネルギー損失関数を理論的研究へ容易に応用するためにパラメータ化されている [21]。1 eV 付近の最初の鋭いピークは二次元プラズモンによるピークであり、直線的な  $\omega$  が小さい領域は二次元層の間の相互作用に起因する音響プラズモンによる。一方、17 eV と 32 eV 付近の 2 つのブロードな構造は、明らかに三次元バックグラウンドに起因する。

図 4 は、最初の 4 つの  $\text{CuO}_2$  層 ( $\text{Bi2212}$  は単位胞に 2 つの  $\text{CuO}_2$  層を持つ) に起因する PES を示しており、この PES は二次元と三次元の寄与をともに含んでいる。非対称性の大部分は一つ目の単位胞内の二次元層に起因することが明らかである。最も大きく寄与しているのは 1 層目の  $\text{CuO}_2$  層ではなく 2 層目の  $\text{CuO}_2$  層であることは最も興味深い点である。平均自由行程の影響のみを考慮した場合には 1 層目の寄与が他の層からの寄与よりも大きくなるが、表面の境界条件のもとでは電荷の揺らぎポテンシャルによって大きく抑制される (すなわち、単純に、物質表面において揺らぎポテンシャルが消滅することに相当する)。このように二つの影響が競合しているため、1 層目からの最終的な寄与のブロード化は第 2 層目よりいくばくか小さい。図 4(b)には、二次

元と三次元の寄与の相対的な重要性を示すために、より広いエネルギー領域に対する PES が示してある。三次元の寄与の積分効果は非常に大きい、エネルギー損失関数におけるピークは平滑化されて三次元の寄与は構造を持たない。

## 2.4. A simple molecule on metal

A simple experimental illustration of photoelectron extrinsic loss was available in a system of a simple molecule adsorbed on the metal surface [22]. In Fig. 5, the very low energy PES using the tunable laser with a high resolution for the CO/Cu(001) surface is provided. Lower energy electrons are expected to have a larger cross section for the inelastic scattering raising the extrinsic loss. The energy loss structure appears as a step at 254 meV below the Fermi level edge for  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ . This is due to the energy loss of photoelectrons near the Fermi level through the excitation of the C-O stretching mode, which is further evident from the absence of the loss structure for the clean surface of Cu(001).

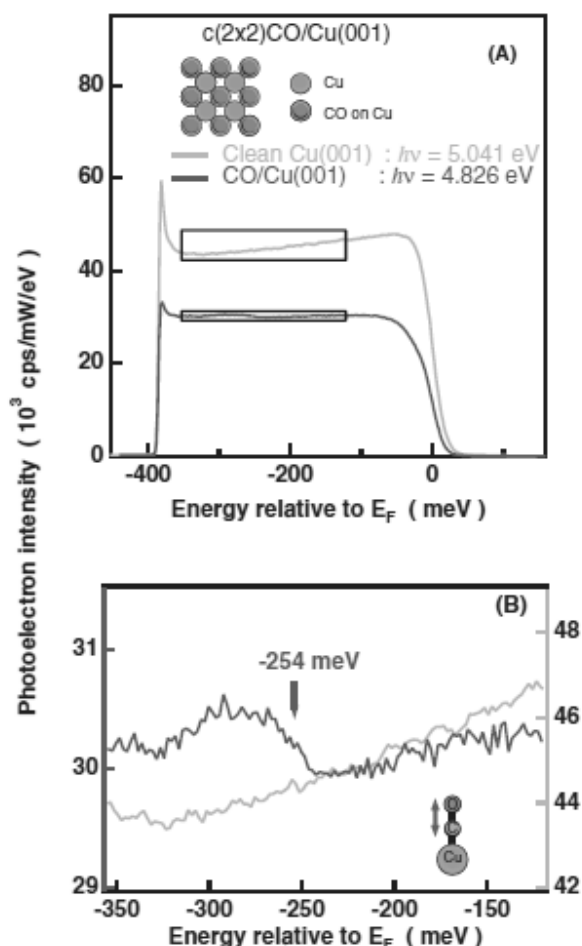


Fig. 5. (a) PES of the clean and the CO adsorbed Cu(001) surface. (b) Enlarged view of the rectangular areas in (a). Note the presence of a step at 254 meV below  $E_F$  for the CO/Cu(001) surface, while the absence in the clean Cu(001) surface. The figure is taken from Ref. [22].

## 3. TRPES

TRPES is a novel mode of photoemission which is made possible owing to an advancement of the laser technology. It directly records the temporal changes of the electronic structure of the matter. Its basic idea is illustrated in the cartoon of Fig. 6.

### 3.1. TRPES and PIIMT

One historical motivation of PES is to study the insulator-metal transition (IMT) by exploring the electronic structure near the Fermi level of a given matter. In parallel with this, TRPES is an excellent tool to satisfy a natural motivation to study PIIMT by exploring the dynamical changes of the electronic structure of the matter undergoing PIIMT. As a matter of fact, up to now, most of TRPES studies have been concentrated on the PIIMT.

In Fig. 7(a), sketches of the electronic structure of 1T-TaS<sub>2</sub> with the uppermost cluster orbital (UCO) band in the metallic phase (300 K) and Mott phase (30 K) are provided. In Fig. 7(b), the normal emission PES acquired at 300 K (metallic) and 30 K (insulating) are given. 1T-TaS<sub>2</sub> is a layered compound with a quasi-two-dimensional crystal structure and shows IMT at 180 K. Below 180 K, the energy  $U$  that is necessary for the double occupation of one UCO becomes larger than the bandwidth and therefore the metallic phase is no longer stable and electrons localize into the Mott insulating phase. However, after the optical excitation, the Mott insulator gets to acquire the spectral weights near the Fermi level. Dynamical responses of such spectral weights are clearly monitored in terms of TRPES, as shown in Figs. 8(a) and (b). PES before the optical excitation is completely recovered at about 4.5 ps after the termination of the optical pumping.

## 2.4. 金属上の単純な分子

光電子のエキストラリンシクなエネルギー損失の単純な実験的描像は、単純な分子が金属表面へ吸着した系において確認できる [22]. 図 5 は、波長可変レーザーを用いて測定された CO/Cu(001)表面に対する高分解能極低エネルギー-PES を示している. 低エネルギー電子は、エキストラリンシクエネルギー損失を起こす非弾性散乱過程に対して大きな断面積を持つと予想される.  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$  に対するエネルギー損失構造が、フェルミ端の下 254 meV にステップとして現れている. この損失構造は、フェルミ準位近くのエネルギーを持つ光電子が C-O 伸縮モードを励起してエネルギーを損失したことに起因する. このことは、清浄 Cu(001)表面ではこのエネルギー損失構造が観測されないことから妥当であると考えられる.

## 3. TRPES

TRPES は、レーザー技術の発展によって実現された光電子分光の新しい手法である. 本手法では、物質の電子構造の時間変化を直接記録できる. この基本的アイデアを図 6 に示す.

### 3.1. TRPES と PIIMT

PES 研究における一つの歴史的なモチベーションは、ある物質のフェルミ準位近傍の電子状態を調べることで絶縁体-金属遷移 (IMT) を解明することである. これと並行して、TRPES は、PIIMT を起こしている物質の電子構造のダイナミカルな変化を調べることでPIIMT 現象を解明するという自然なモチベーションを満たす素晴らしい手法である. 実際、現在までに行われている TRPES を用いた研究の多くは PIIMT 現象の解明に関するものである.

図 7(a)は、一番上のクラスター軌道 (UCO) バンドの 1T-TaS<sub>2</sub> について、金属相 (300 K) とモット相 (30 K) にある場合の電子構造の模式図を示している. 図 7(b)は、300 K (金属) と 30 K (絶縁体) で測定された通常の PES を示している. 1T-TaS<sub>2</sub> は準二次元結晶構造を持つ層状化合物で、180 K で IMT を示す. 180 K 以下では、一つの UCO を二重で占有するのに必要なエネルギー  $U$  がバンド幅より大きくなり、それゆえ、金属相はもはや安定ではなくなり、電子はモット絶縁相に局在化する. しかしながら、光学的励起の後、モット絶縁相はフェルミ準位近傍にスペクトル構造を持つようになる. そのようなスペクトルの変化のダイナミカルな応答は、図 8(a)及

び(b)に示すように TRPES によって明瞭に捕らえることができる. ポンプ光照射が終わった後 4.5 ps の PES は、光学的励起を行う前の PES に一致する.

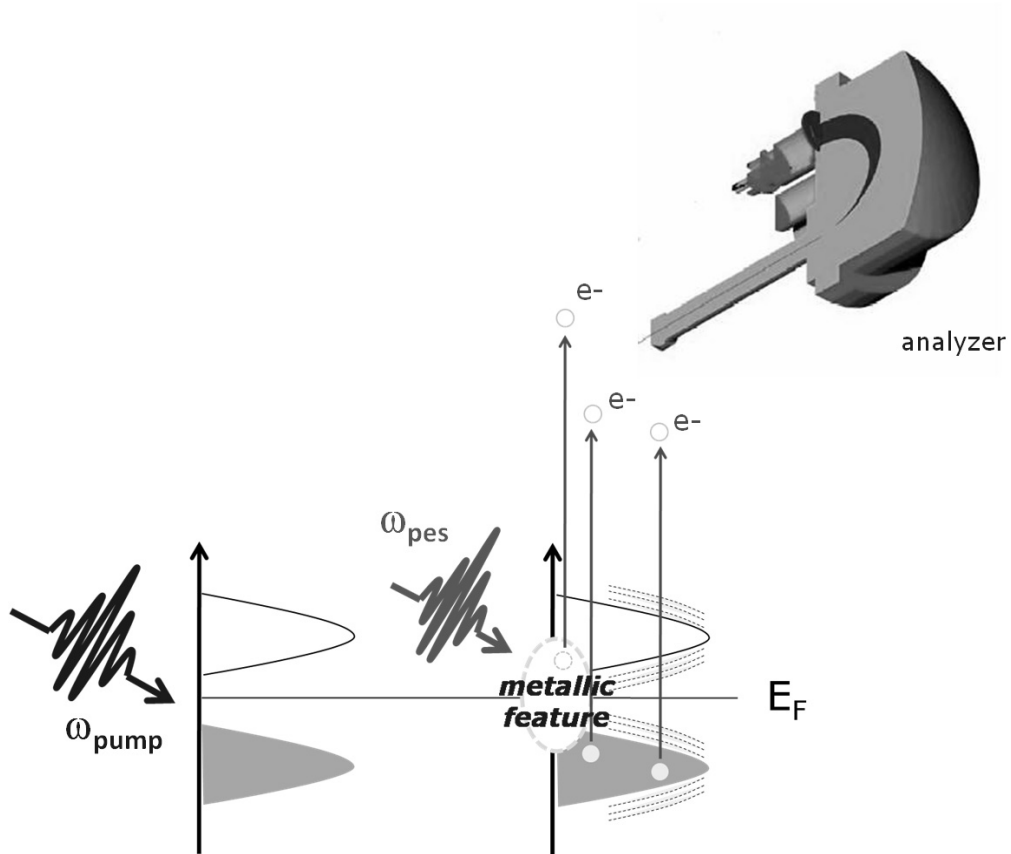


Fig. 6. Schematic illustration of TRPES. The underlying electronic structure is assumed to undergo PIIMT.

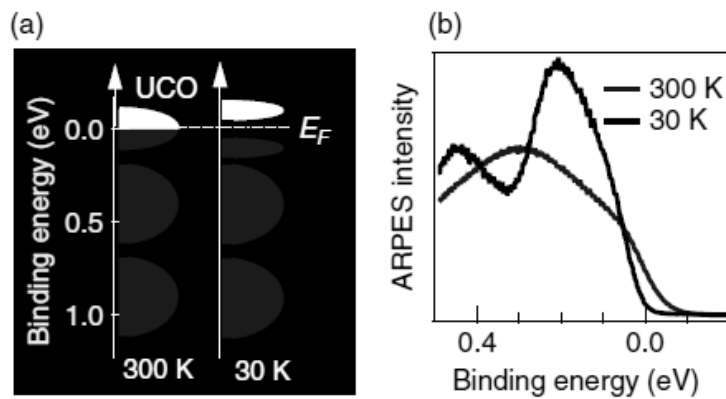


Fig. 7. (a) Sketch of Ta d-like electronic states. The uppermost subband of the metallic state (300 K) splits into two Hubbard bands in the Mott phase (30 K). (b) Normal emission PES taken at room temperature and 30 K. The figure is taken from Ref. [9].

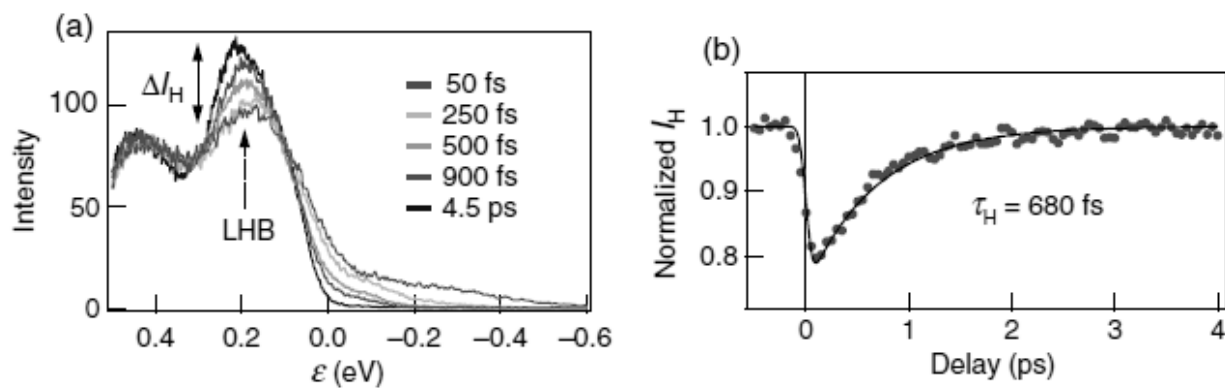


Fig. 8. (a) TRPES after the optical excitation of the Mott insulator. After around 4.5 ps, TRPES returns to the ordinary PES without optical excitation. (b) Time-dependent intensity of the lower Hubbard band (LHB) contribution. It is found to be fitted with a single exponential decay with  $\tau_H = 680$  fs. The figure is taken from Ref. [9].

As one of the most advanced modes of PES, the combined mode of angle-resolved and time-resolved PES has become recently available [23]. Transient electronic structure and melting of a charge density wave (CDW) of  $\text{TbTe}_3$  are studied in such a combined mode.  $\text{TbTe}_3$  is known to have a CDW ground state ( $T_c = 335$  K) driven by the Fermi surface nesting, strongly implied by its diamond-shaped normal state Fermi surface of  $R\text{Te}_3$  ( $R$ : rare earth element) [24]. In Fig. 9, the time-resolved data of photoemission at a few points on the Fermi surface as in Fig.9(A), i.e., for a few fixed  $\mathbf{k}$ 's as a function of time, are given (see Figs. 9(B)-(D)) and the photoemission intensities scanned along the indicated cut on the Fermi surface as in Fig. 9(A) are given for a few time delays (see Figs.9(E)-(I)). The combined mode of angle-resolved and time-resolved PES would become a significant future tool in that it enables to simultaneously capture the single-particle (frequency domain) and collective (time domain) information, and thus to directly probe the link between them.

### 3.2. Theoretical modeling

Established theoretical formulation for the proper description of TRPES is still lacking. However, one rigorous formulation to describe TRPES has been recently

proposed by the author [11,12]. The scheme is a kind of generalization of the exact diagonalization, which is usually adopted to calculate the exact many-body eigenstates of the correlated electron system in a limited size of Hilbert space. The basic idea of the scheme is to extend the  $N$ -electron Hilbert space into an extended Hilbert space consisting of  $N$ -electron space and  $(N-1)$ -electron + 1 photoelectron space. Of course, if one also considers boson coupled to electron, the extended whole Hilbert space should consist of  $N$ -electron + boson space and  $(N-1)$ -electron + boson + 1 photoelectron space. The initial ground state  $\Psi(0)$  would be obtained from the ordinary exact diagonalization like Lanczos method with the Hilbert space of  $N$ -electron (or  $N$ -electron + boson). Then,  $\Psi(\tau)$ , which is obtained by solving the time-dependent Schrödinger equation under the total Hamiltonian, would be described in the extended whole Hilbert space. We note that  $\Psi(\tau)$  has information of TRPES through the coefficients of the state vectors involving the photoelectron. This formulation was applied to two different kinds of insulators showing PIIMTs: one is the Mott insulator (i.e., pure electronic insulator) and the other is the electron-phonon coupled insulator.

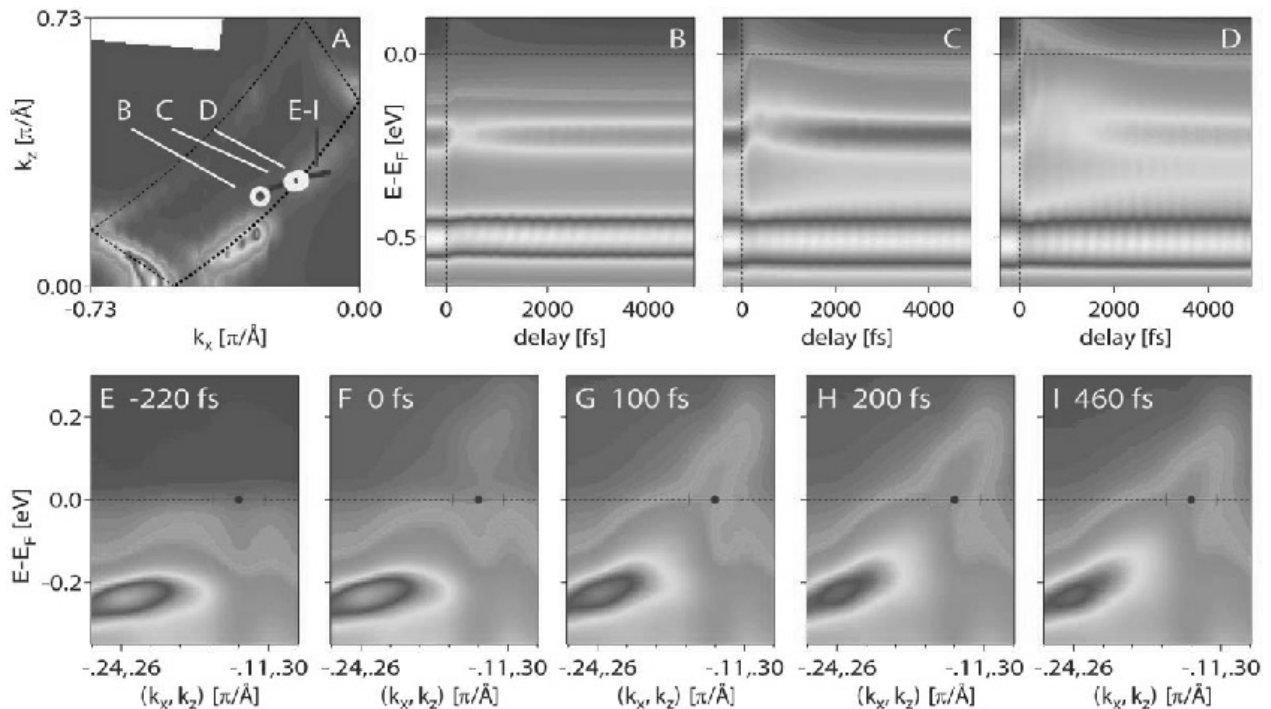


Fig. 9. (A) Details of the Fermi surface plot. (B)-(D) Time-dependent photoemission intensity for fixed  $\mathbf{k}$  points indicated on the Fermi surface as in (A). (E)-(I) Momentum-dependent photoemission intensity along the cut indicated on the Fermi surface as in (a) for fixed time delays. The figure is taken from Ref. [23].

PES の最も発展したモードとして、角度分解 PES と時間分解 PES を組み合わせたものが近年報告された [23]. そのような組み合わせモードの PES を用いて、 $\text{TbTe}_3$  における過渡的な電子構造と電荷密度波 (CDW) の融解が研究されている。 $\text{TbTe}_3$  は、フェルミ面のネスティングによって誘起される CDW 基底状態 ( $T_c = 335 \text{ K}$ ) を持つことで知られており、このことは、 $\text{RTe}_3$  (R は希土類元素) のダイヤモンド型の通常のフェルミ面によって強く示唆されている [24]. 図 9 は、図 9(A)に示されているフェルミ面上のいくつかの点での光電子放出の時間分解データを示している。図 9(B)-(D)には、いくつかの固定した  $\mathbf{k}$  におけるデータを時間の関数として示してある。図 9(E)-(I)では、フェルミ面上を図 9(A)に示した方向に走査した場合の光電子強度をいくつかの時間遅れに対して示してある。角度分解 PES と時間分解 PES を組み合わせた PES モードでは、一粒子 (周波数ドメイン) と集団 (時間ドメイン) 情報を同時に捉えることができ、その結果、これらの間の関係を直接調べることができる将来の強力な手法となり得る。

### 3.2. 理論的モデリング

TRPES を適切に記述するための理論的定式化を確立することは未だなされていない。しかしながら、TRPES を記述する一つの厳密な定式化が近年、著者によって提案された [11,12]. そのスキームは、厳密な対角化の一種の一般化で、Hilbert 空間における限定された領域内の相関電子系の厳密な多体固有状態を計算するために通常適用されるスキームである。スキームの基本的なアイデアは、 $N$  電子 Hilbert 空間を、 $N$  電子空間と、 $(N-1)$ 電子+1 光電子空間で構成される拡張 Hilbert 空間へ拡張することである。もちろん、電子と相互作用するボソンを考えることもでき、その場合の拡張された全 Hilbert 空間は、 $N$  電子+ボソン空間と、 $(N-1)$ 電子+ボソン+1 光電子空間で構成されることになる。初期基底状態 $\Psi(0)$ は、 $N$  電子 (あるいは  $N$  電子+ボソン) の Hilbert 空間に対する Lanczos 法のような通常厳密な対角化によって得られる。次に、全ハミルトニアンのもとで時間に依存したシュレディンガー方程式を解くことで得られる $\Psi(\tau)$ は、拡張した全 Hilbert 空間において記述される。ここで $\Psi(\tau)$ は、光電子を含む状態ベクトルの係数を通して TRPES の情報を持つ。この定式化は、PIIMT を示す 2 種類の異なる絶縁体に応用された。一つはモット絶縁体 (すなわち、純電子的絶縁体)、他方は電子-フォノン相互作用絶縁体である。



In Fig. 10, theoretical simulations of TRPES of the 1D Mott insulator at a fixed time delay are given for the resonant ( $\omega_{pu} \approx E_g$ ) and off-resonant ( $\omega_{pu} \gg E_g$ ) optical pumping.  $\omega_{pu}$  is the energy of the optical pumping and  $E_g$  is the Mott gap ( $E_g = 1.73$  in a given parameter of Fig.10). In the resonant case, there occurs the nonlinear band mixing, which would be probably due to the strongly enhanced nonlinearity found in the 1D Mott insulator especially near the resonant optical excitation [25]. On the other hand, in the off-resonant case, the physical interpretation is clear. The band itself is rigid. Only the optically excited charges get to reside on the bottom of the upper Hubbard band, similar to a situation resulting in the photoconductivity of a semiconductor.

On the other hand, in Fig. 11, the 1D electron-phonon coupled insulator (1D quarter-filled organic salt (EDO-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>; EDO-TTF = ethylenedioxy-tetrathiafulvalene) with its ground state of charge ordering (CO, i.e., more exactly, bond charge density wave (BCDW)) shows TRPES quite different from the 1D Mott insulator. Continuous transfer of spectral weights is observed as the optical pumping turns on. This would be due to continuous changes in electronic structures made possible by the cooperative interplay between phonons and CO melting. However, in the Mott insulator, there are no degrees of freedom to induce such continuous changes. Figure 11(b) gives the sketch of the ther-

mally-induced IMT (TIIMT) of the system. It is also interesting to discuss the difference between PIIMT and TIIMT.

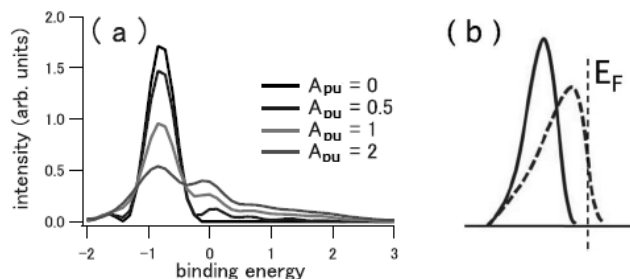


Fig. 11. (a) TRPES of the 1D quarter-filled organic salt at a fixed time delay with respect to the optical field strength  $A_{pu}$ .  $\omega_{pu} \gg E_g$ . (b) Sketch of PES showing IMT from the insulating (solid line) to metallic phase (dashed line) by thermal fluctuation, i.e., TIIMT.  $E_F$  is the Fermi level. The figure is taken from Ref. [12].

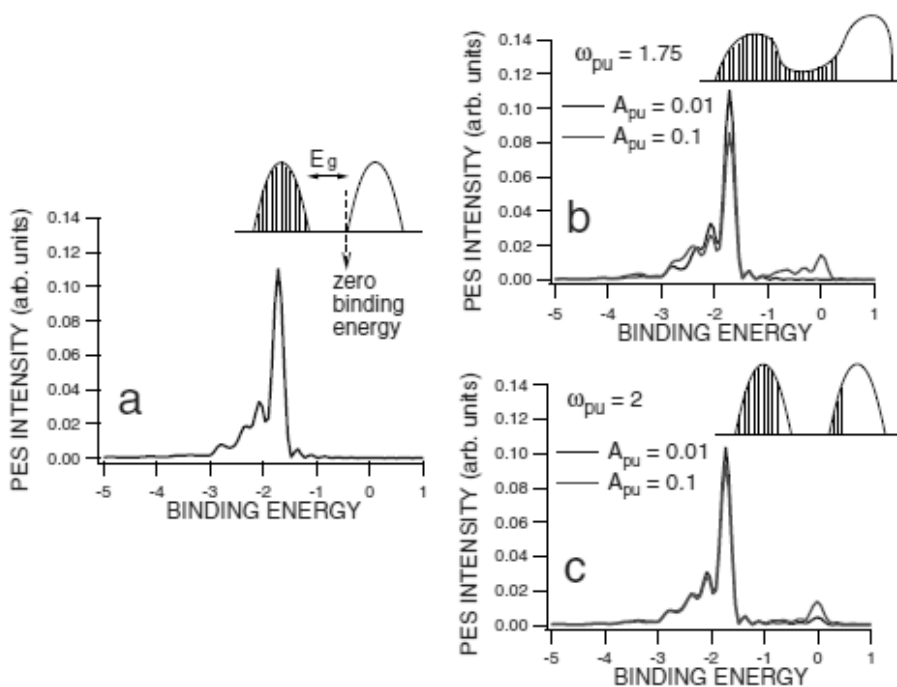


Fig. 10. (a) PES without optical pumping. (b) TRPES at a fixed time delay under the resonant optical pumping,  $\omega_{pu} \approx E_g$ . (c) TRPES at a fixed time delay under the off-resonant optical pumping,  $\omega_{pu} \gg E_g$ . The figure is taken from Ref. [11].

図 10 は、共鳴 ( $\omega_{pu} \approx E_g$ ) および非共鳴 ( $\omega_{pu} \gg E_g$ ) 光励起の場合の、ある固定した遅れ時間での一次元モット絶縁体の TRPES の理論計算結果を示している。ここで  $\omega_{pu}$  はポンプ光のエネルギー、 $E_g$  はモットギャップ (図 10 に示した計算でのパラメータは  $E_g = 1.73$ ) である。共鳴励起の場合、非線形なバンドの混合が起こり、これはおそらく、一次元モット絶縁体において見出された特に共鳴光学励起近傍での著しく増強された非線形効果によると考えられる [25]。一方、非共鳴励起の場合は、物理的な説明が明らかである。バンドそのものが強固であり、光学的に励起された電荷のみが上方の Hubbard バンドの底に存在し、これは半導体における光伝導現象と類似している。

一方図 11 では、電荷の並び (CO, すなわち、より厳密には結合電荷密度波 (BSDW)) が基底状態にある一次元電子-フォノン相互作用絶縁体 (一次元 quarter-filled 有機塩 (EDO-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>; EDO-TTF = ethylenedioxy-tetrathiafulvalene) の TRPES が、一次元モット絶縁体と著しく異なる TRPES を示していることが分かる。ポンプ光照射によってスペクトルの連続的な変化が観測される。このスペクトルの連続的な変化は、フォノンと CO の融解の間の共同的な相互作用によって実現されている電子構造の連続的な変化によって誘起されている。しかしながら、モット絶縁体においては、そのような連続的な変化を誘起するための自由度が存在しない。図 11(b)は熱的に誘起された IMT (TIIMT) を模式的に示している。PIIMT と TIIMT の違いを議論するのもまた興味深い。

Finally, we introduce and discuss phenomenological approaches for description of TRPES. They might be sometimes useful because the rigorous approach requires too expensive and hard computational tasks. First, the temperature model replacing the complicated dynamics of electron and lattice with the time-dependent macroscopic temperatures is available. The simplest one is to consider only the electron temperature  $T_e$  and lattice temperature  $T_l$ . The coupled differential equations describing the temporal evolution of  $T_e$  and  $T_l$  are given by [26]

$$\begin{aligned} \frac{\partial T_e}{\partial \tau} &= -\frac{3\lambda\Omega^2}{\pi} \frac{T_e - T_l}{T_e} + \frac{P}{C_e} \\ \frac{\partial T_l}{\partial \tau} &= \frac{C_e}{C_l} \frac{3\lambda\Omega^2}{\pi} \frac{T_e - T_l}{T_e} \end{aligned} \quad (2)$$

where  $C_e$  and  $C_l$  are the electronic- and lattice-specific heat, respectively, and the dimensionless  $\lambda$  is the average electron-phonon coupling and  $\Omega$  is the mean phonon energy.  $P$  is the power delivered by the optical pumping. Sketch of typical behaviors of  $T_e$  and  $T_l$  is displayed in Fig. 12. Using  $T_e$  and  $T_l$ , TRPES would then be described as  $A(\omega, n_{FD}(T_e(\tau)), n_{BE}(T_l(\tau)))$ , where  $A(\omega)$  is a functional of the spectral function from the equilibrium finite-temperature Green's function and  $n_{FD}(T)$  and  $n_{BE}(T)$  are the Fermi-Dirac and Bose-Einstein distribution function, respectively.

Second, as another phenomenological approach, a trivial extension of the single-particle Green's function is available. According to the single-particle Green's function, the spectral function  $A(\omega)$  should be

$$A(\omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \left\langle 0 \left| c^\dagger \frac{1}{E - H - \omega + i0^+} c \right| 0 \right\rangle \quad (3)$$

where  $H$  is the Hamiltonian of a given system and  $c^\dagger$  and  $c$  are electron operators. The ground state  $|0\rangle$  is the state before the optical pumping and  $E$  is the ground state energy, i.e.,  $\langle 0|H|0\rangle$ . However, in order to apply Eq. (3) to a case under the optical pumping, one may replace  $|0\rangle$  with  $|\Psi(\tau)\rangle$  and  $E$  with  $\langle \Psi(\tau)|H|\Psi(\tau)\rangle$ , respectively, where  $|\Psi(\tau)\rangle$  is the time-evolved state determined by solving the time-dependent Schrödinger equation. That is, one has

$$A(\omega, \tau) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \left\langle \Psi(\tau) \left| c^\dagger \frac{1}{E - H - \omega + i0^+} c \right| \Psi(\tau) \right\rangle \quad (4)$$

This may also be a possible option, but have an important drawback.  $A(\omega, \tau)$  given by Eq.(4) is in principle not positive-definite, which may result in a fatal problem depending on a case. In Fig. 13, TRPES of the photoexcited 1D double-exchange cluster are provided, which was calculated based on Eq.(4) [27].

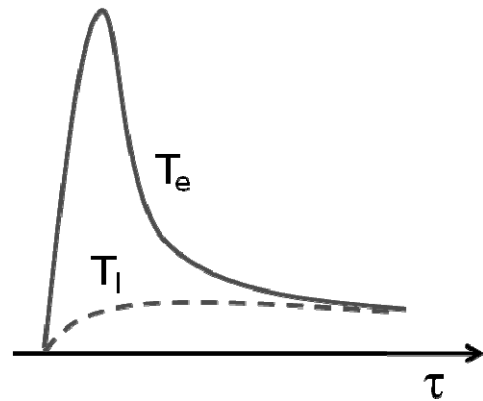


Fig. 12. Sketch of typical behaviors of  $T_e$  and  $T_l$  as solutions of coupled equations of the two temperature model [see Eq. (2)].

最後に、TRPES を記述するための現象論的アプローチについて紹介して議論する。厳密なアプローチによる理論計算には高価な計算環境が必要であり計算そのものも非常にハードであるため、この現象論的アプローチはしばしば有効である。一つ目のアプローチとしては、電子と格子振動の複雑なダイナミクスを時間に依存した巨視的な温度に置き換える温度モデルがある。最も単純なモデルでは、電子温度  $T_e$  と格子温度  $T_l$  のみを考える。  $T_e$  と  $T_l$  の時間発展を記述するための連立微分方程式は [26]

$$\begin{aligned} \frac{\partial T_e}{\partial \tau} &= -\frac{3\lambda\Omega^2}{\pi} \frac{T_e - T_l}{T_e} + \frac{P}{C_e} \\ \frac{\partial T_l}{\partial \tau} &= \frac{C_e}{C_l} \frac{3\lambda\Omega^2}{\pi} \frac{T_e - T_l}{T_e} \end{aligned} \quad (2)$$

で与えられる。ここで  $C_e$  及び  $C_l$  はそれぞれ電子及び格子比熱で、無単位量  $\lambda$  は平均の電子-フォノン相互作用、 $\Omega$  は平均フォノンエネルギーである。  $P$  はポンプ光によって系に与えられるパワーである。  $T_e$  と  $T_l$  の典型的な振る舞いの様子を図 12 に示す。  $T_e$  および  $T_l$  を用いて、TRPES は  $A(\omega, n_{FD}(T_e(\tau)), n_{BE}(T_l(\tau)))$  により記述できる。ここで  $A(\omega)$  は平衡状態での有限温度でのグリーン関数から求めたスペクトル関数の関数系を表し、  $n_{FD}(T)$  及び  $n_{BE}(T)$  はそれぞれフェルミディラック及びボーズアインシュタイン分布関数である。

もう一つの現象論的アプローチは、一粒子グリーン関数のわずかな拡張である。一粒子グリーン関数に従うとスペクトル関数  $A(\omega)$  は次式で与えられる。

$$A(\omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \left\langle 0 \left| c^\dagger \frac{1}{E - H - \omega + i0^+} c \right| 0 \right\rangle \quad (3)$$

ここで  $H$  は系のハミルトニアン、  $c^\dagger$  及び  $c$  は電子演算子である。基底状態  $|0\rangle$  はポンプ光照射前の状態、  $E$  は基底状態のエネルギー、すなわち  $\langle 0|H|0\rangle$  である。しかしながら、(3)式をポンプ光が照射される系へ適用するためには、  $|0\rangle$  を  $|\Psi(\tau)\rangle$  に、  $E$  を  $\langle \Psi(\tau)|H|\Psi(\tau)\rangle$  にそれぞれ置き換えなければならない。ここで  $|\Psi(\tau)\rangle$  は時間に依存したシュレディンガー方程式の解である時間発展した状態である。すなわち、次式が得られる。

$$A(\omega, \tau) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \left\langle \Psi(\tau) \left| c^\dagger \frac{1}{E - H - \omega + i0^+} c \right| \Psi(\tau) \right\rangle \quad (4)$$

これは可能な選択肢でもあるが、重要な欠点をもつ。(4)式で表される  $A(\omega, \tau)$  は原理的に正定値行列ではな

く、取り扱う系に依存して致命的な問題となる。図 13 は、光励起された一次元二重交換クラスターの TRPES で、(4)式に基づいて計算された結果である [27].

#### 4. Summary

We have introduced and overviewed two relatively novel topics of PES: extrinsic loss of PES and time-resolved mode of PES. At present, the experiment of PES can have a very high level of reliability by realizing the sub-meV ultrahigh resolution and the elaborate chemical, physical, and mechanical control of the sample. In order to theoretically expedite all the information that PES deliver, one should go beyond the sudden approximation (i.e., the lowest order approximation) and explore the dynamical coupling of photoelectron leading to the extrinsic losses. Especially, for strongly correlated systems, the crucial information for electron correlation would not appear in a simple array of quasiparticle peaks. This novel theoretical attempt must provide a new chance that PES can be a substantial tool to elucidate the full quantification of electronic correlation.

As another topic covered in this issue is TRPES, one of the state-of-the-art electron spectroscopies. TRPES keep track of time-dependent transient changes of electronic structures of a matter under the dynamical external perturbation so that it is an excellent tool to study PIIMT. In the theoretical side, however, the established proper formulation is still lacking. One available formulation is to extend the Hilbert space into  $N$ -electron (+ boson) space and  $(N-1)$ -electron (+ boson) + 1 photoelectron

space, which succeeded in clarifying the differences in PIIMTs of the Mott insulator and the electron-phonon coupled insulator. Now there have been new endeavors to combine the angle-resolved mode and time-resolved mode of PES. Such a direction could be a key for the future of the materials research.

#### 5. Acknowledgment

We acknowledge Prof. Goro Mizutani for encouraging this review work on the photoemission electron spectroscopy. This work was supported by Special Coordination Funds for Promoting Science and Technology from MEXT, Japan.

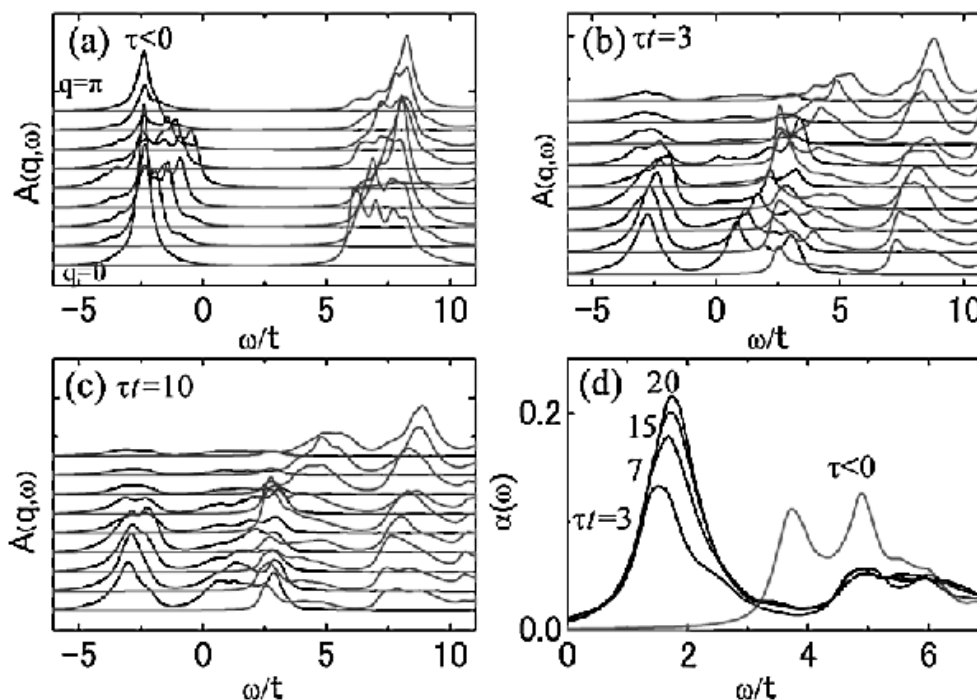


Fig. 13. (a)-(c) TRPES of the 1D double-exchange cluster for fixed time delays, i.e., before pumping,  $\pi = 3$ , and  $\pi = 10$  ( $t$  is the electron hopping). Momenta are changed from  $\pi$  to  $0$  for the data from the top to the bottom. (d) Time-dependence of optical absorption data. The figure is taken from Ref. [27].

#### 4. まとめ

本稿では、PES における 2 つの比較的新しいトピック、すなわち PES のエキストリンシクエネルギー損失と時間分解 PES について紹介して概説した。現在、サブ meV の超高分解能と、精巧な試料の化学的、物理的、機械的制御が実現されたことで、PES の実験において非常に高いレベルの信頼性が達成されている。PES によってもたらされる情報を全て理論的に理解するためには、突然近似（すなわち、最も低次の近似）を超えて、光電子のエキストリンシクエネルギー損失を引き起こすダイナミカルな相互作用を調べなければならない。特に、強相関係においては、準粒子ピークを単純に配列するのみでは電子相関を理解する鍵となる情報が得られない。この新しい理論的試みが成功すれば、PES は電子相関の完全な定量化を実現するための強力な手法となる。

本稿で述べたもう一つのトピックが最新の電子分光法の一つである TRPES である。TRPES はダイナミカルな外的摂動のもとで物質の電子構造が時間に依存して過渡的に変化する様子を捉えることができる手法であり、PIIMT を研究するための優れた手法である。しかしながら理論面では、適切な定式化が未だ確立されていない。現在ある一つの定式化は、Hilbert 空間を  $N$  電子 (+ボソン) 空間と  $(N-1)$  電子 (+ボソン) +1 光電子空間へ拡張するもので、モット絶縁体と電子-フォノン相互作用絶縁体の PIIMT の間に見られる違いを明らかにすることに成功している。現在、角度分解 PES と時間分解 PES を組み合わせた新しい試みがなされている。そのような方向への発展は、物質研究の将来における鍵となるであろう。

#### 5. 謝辞

光電子分光に関する本原稿の執筆にご協力いただいた Prof. Goro Mizutani に感謝いたします。また MEXT からの補助に感謝いたします。

## 6. References

- [1] J. D. Lee, *J. Surf. Anal.* **16**, 42 (2009).
- [2] J. D. Lee, *J. Surf. Anal.* **16**, 127 (2009).
- [3] J. D. Lee, *J. Surf. Anal.* **16**, 196 (2010).
- [4] J. D. Lee, *J. Surf. Anal.* **17**, 64 (2010).
- [5] M. Imada, A. Fujimori, and T. Tokura, *Rev. Mod. Phys.* **70**, 1039 (1998).
- [6] L. Hedin and J. D. Lee, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **124**, 289 (2002).
- [7] C. N. Berglund and W. E. Spicer, *Phys. Rev.* **136**, A1030 (1964).
- [8] L. Perfetti, P. A. Loukakos, M. Lisowski, U. Bovensiepen, H. Berger, S. Biermann, P. S. Cornaglia, A. Georges, and M. Wolf, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 067402 (2006).
- [9] L. Perfetti, P. A. Loukakos, M. Lisowski, U. Bovensiepen, M. Wolf, H. Berger, S. Biermann, and A. Georges, *N. J. Phys.* **10**, 053019 (2008).
- [10] K. Yonemitsu and K. Nasu, *Phys. Rep.* **465**, 1 (2008).
- [11] J. D. Lee and J. Inoue, *Phys. Rev. B* **76**, 205121 (2007).
- [12] J. D. Lee, *Phys. Rev. B* **80**, 165101 (2009).
- [13] S. Hüfner, *Photoelectron Spectroscopy* (Springer, Berlin, 2003).
- [14] P. A. Wolff, *Phys. Rev.* **95**, 56 (1954).
- [15] L. Hedin, *J. Phys.: Condens. Matter* **11**, R489 (1999), and references therein.
- [16] L. Z. Liu, R. O. Anderson, and J. W. Allen, *J. Phys. Chem. Solids* **52**, 1473 (1991).
- [17] J. D. Lee, O. Gunnarsson, and L. Hedin, *Phys. Rev. B* **60**, 8034 (1999).
- [18] L. Hedin, J. Michiels, and J. Inglesfield, *Phys. Rev. B* **58**, 15565 (1998).
- [19] L. Hedin and J. D. Lee, *Phys. Rev. B* **64**, 115109 (2001).
- [20] N. Nücker, H. Romberg, S. Nakai, B. Sheerer, J. Fink, Y.F. Yan, and Z.X. Zhao, *Phys. Rev. B* **39**, 12379 (1989).
- [21] M. R. Norman, M. Randeria, H. Ding, and J.C. Campuzano, *Phys. Rev. B* **59**, 11191 (1999).
- [22] R. Arafune, K. Hayashi, S. Ueda, Y. Uehara, and S. Ushioda, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 207601 (2005).
- [23] F. Schmitt, P. S. Kirchmann, U. Bovensiepen, R. G. Moore, L. Rettig, M. Krenz, J. H. Chu, N. Ru, L. Perfetti, D. H. Lu, M. Wolf, I. R. Fisher, and Z. X. Shen, *Science* **321**, 1649 (2008).
- [24] V. Brouet, W. L. Yang, X. J. Zhou, Z. Hussain, R. G. Moore, R. He, D. H. Lu, Z. X. Shen, J. Laverock, S. B. Dugdale, N. Ru, and R. Fisher, *Phys. Rev. B* **77**, 235104 (2008).
- [25] Y. Mizuno, T. Tsutsui, T. Tohyama, and S. Maekawa, *Phys. Rev. B* **62**, R4769 (2000).
- [26] P. B. Allen, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 1460 (1987).
- [27] Y. Kanamori, H. Matsueda, and S. Ishihara, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 267401 (2009).