

Serial Lecture

## Photoemission Electron Spectroscopy III: Satellites by Extended 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: January 15, 2010)

Photoemission process leaves the target system in several final states that are lacking one electron with respect to the initial state. Except for the trivial noninteracting case, the final state effect leads to nontrivial features in the photoemission electron spectroscopy (PES). They are distinguished as the main feature and its satellites. In this issue, we discuss the satellite features in PES when the final state is reached by the extended excitations, that is, corresponding to the collective excitations of charges, spins, or vibrations. In particular, we focus on the basic PES problems of the metallic system with the Fermi sea of conduction electrons.

## 光電子分光法 III 拡張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

(2010年1月15日受理)

光電子放出過程によって、試料構成系は始状態に比べて電子が一つ少ないいくつかの終状態に至る。相互作用のない場合を除いて、この終状態の効果によって光電子分光 (PES) に顕著な構造が見られることになる。これらの構造は主ピークとは別にサテライトとして区別される。本稿では、拡張励起、すなわち電荷やスピン、あるいは格子振動の集団励起を経て終状態に至った場合に PE スペクトルに見られるサテライト構造について議論する。特に、伝導電子によるフェルミの海をもつ金属系の基本的な PES 問題に焦点を絞って議論する。

## 1. Introduction

Photoemission electron spectroscopy (PES) measures the binding energies of electrons in an atom, a molecule, or a solid [1]. However, the energies measured in PES are generally different from the single-electron orbital energies in the ground state of the material because of the final state effect. The final state effect is originated from the electron correlation by the Coulomb interaction and is understood in terms of the screening of the photohole. This is intimately connected with the true value of PES as a tool for the fundamental understanding of the material.

In this issue, we discuss the satellites in PES when the final states are created by the extended excitations. The simplest insight may be obtained from the Frank-Condon problem. In the original Franck-Condon problem, a molecule is coupled to the vibrational degrees of freedom so that just after the photoionization, the ionized molecule ends up in an excited vibrational state. This makes transitions possible from the ground state of the neutral molecule to a number of excited vibrational states of the ionized molecule. The Franck-Condon problem could be slightly generalized by replacing the vibration by its extended version (i.e., phonon) into *the electronic level coupled to the phonon*. Such generalization could provide an important prototypical problem for the present discussion even if our main concern is the PES in the metallic system with the Fermi sea of conduction electrons. The reason is that all the extended excitations in the Fermi sea are the same bosonic degrees of freedom as the phonon and thus can be treated in the same mathematical formulation. Therefore, our main discussion will be started by briefly introducing the mathematical solution of the Frank-Condon problem.

In metals, the screening of the photohole left behind by the PES occurs in two types of phenomena when focusing on the electronic degrees of freedom. First, in metals with narrow bands (e.g., 3d transition metal), the positive photohole is neutralized by an electron moving onto the site of the photoexcitation, from which the possible final states are made depending on various channels with sp- or d-screenings. This is one example of the satellite by the local excitation in the metal, which has been treated in the section IV of the previous issue of this serial lecture [2]. Second, in metals with wide bands (i.e., with the Fermi sea of conduction electrons), the positive

photohole leads to two different extended excitations in a process of its neutralization. One is the gapless electron-hole excitation. The excitation energies range between zero (just on the Fermi surface (or Fermi energy)  $E_F$ ) and the bandwidth of the metal. The other is the quantized (gapped) excitation of the conduction electron systems, called the (bulk) plasmon. During the penetration through the surface, surface plasmon can be also excited. Of course, the plasmon could be gapless in a special type of electron system (e.g., a stack of interacting electron layers), but this would not be considered in this discussion.

We shall be mainly concerned with the phenomena by the two extended excitations mentioned in the second category above. In the core level PES of the metals, the electron-hole excitation leads to the singularity appearing as an asymmetric lineshape of the core line [3] and the plasmon excitation to the so-called multi-plasmon sidebands with the intrinsic multi-plasmon creation rates [4]. In particular, the singularity in the lineshape of the core line would be one of the most dramatic many-body effects in the physics of x-ray spectroscopy, which is originated from an interaction between a photohole and the gapless electron-hole excitation of a conduction electron system. The same origin also participates in the edge singularity near the threshold of the x-ray absorption or emission cross section [5]. Studies concerning the singularities have been done mostly in the core level PES of the simple metal. The simple metal means nearly free electron metals with a valence band that consists mainly of s- or p-electrons, for example, the alkali metals. On the other hand, the valence level PES of the metal has been usually compared with the density of states (DOS) from the electron-structure calculation, i.e., single-electron calculation. However, the many-body final states in the valence level PES of the metal are more difficult to explore due to the recoil effects of the valence level, which would not be in the core level. Even if it is difficult to account for the recoil effects, fortunately, it is known that the valence hole could be regarded as local as the core hole.

## 1. はじめに

光電子放出分光法 (PES) では原子や分子, あるいは固体中の電子の結合エネルギーを計測する[1]. しかしながら, PES で計測する光電子のエネルギーは一般に, 遷移の終状態によって影響を受けるために, 物質の基底状態 (光正孔が存在しない状態) での 1 電子軌道エネルギーから求まるエネルギーとは一致しない. この終状態効果はクーロン相互作用による電子相関に起因し, 光正孔が遮蔽される現象として理解できる. これは物質を基本的な理解するための手段である PES の本来の価値と深く関連している.

本稿では, 拡張励起を経て終状態に至る場合に PES に見られるサテライトについて議論する. 最も単純にはフランク-コンドン問題を取り扱うことで理解できる. 本来のフランク-コンドン問題では, 分子が振動の自由度とカップリングし, 光イオン化された分子が光イオン化の直後に励起振動状態に至ると考える. そのため, 基底状態にある中性分子から多くの励起振動状態を持つイオン化された分子への励起が起こり得ることになる. 振動を拡張し, フォノンとカップリングした電子準位として, フランク-コンドン問題をある程度一般化することができる. そのような一般化は, 伝導電子によるフェルミの海を持つ金属系における PES を主に取り扱う今回の議論においても, 重要な基本となる問題である. その理由は, フェルミの海に関連する全ての拡張励起がフォノン同様にボーズ粒子の自由度を持つためであり, そのためフォノンと同様の数学的定式化で取り扱うことができるからである. それゆえ, フランク-コンドン問題の数学的解を簡潔に紹介することから議論を始める.

金属においては, 電子の自由度に注目すると, PES によって生成された光正孔の遮蔽が 2 種類の現象として起こる. 一つ目は, 狭いバンドを持つ金属 (例えば 3d 遷移金属) において起こる現象で, 光電効果が起きた場所へきた電子による正の電荷を持つ光正孔の中性化である. その結果, sp あるいは d 遮蔽といった様々なチャンネルに依存して可能な終状態が形成される. これは金属において局所励起に伴って生じるサテライトの一例であり, 本連載の前号の 4 節で取り扱った[2]. 二つ目は, 広いバンド (例えば伝導電子によるフェルミの海) を持つ金属において起きる現象で, 正の電荷を持つ光正孔が, その中性化過程において 2 種類の異なる拡張励起に至る現象である. その一つがギャップのない電子-正孔対の生

成であり, その励起エネルギーの範囲はゼロ (ちょうどフェルミ面 (あるいはフェルミエネルギー)  $E_F$  の上) から金属のバンド幅までである. もう一つは量子化された (ギャップを持つ) 伝導電子系の励起で (バルク) プラズモンと呼ばれる. 表面を通過するときには表面プラズモンも励起される. もちろん, 特別な電子系 (例えば相互作用する電子層の積層など) においてはギャップを持たないプラズモンも存在し得るが, ここではそのような場合は取り扱わない.

ここでは, 上述した光正孔の遮蔽現象の中で, 2 番目のカテゴリーの 2 種類の拡張励起 (ギャップのない電子-正孔対励起とプラズモン励起) による現象を主に考える. 金属の内殻 PES においては, 電子-正孔対の励起の影響は非対称な内殻ピーク形状として現れる特異性として観測され[3], プラズモン励起はイントリンシックな多重プラズモン生成率に依存した, いわゆる多重プラズモンサイドバンドとして観測される[4]. 特に, 内殻ピーク形状の特異性は X 線分光の物理における最も顕著な多体効果であり, これは, 光正孔と伝導電子系でのギャップのない電子-正孔対励起との相互作用に起因する. この光正孔と電子-正孔対励起の相互作用は, X 線吸収あるいは放出断面積の閾値付近の端で見られる特異性の原因でもある[5]. 特異性については主に, 単純な金属の内殻 PES において最も研究されている. ここで単純な金属とは, 例えばアルカリ金属のように, 価電子帯が主に s あるいは p 電子によって構成されている自由電子ライクな金属を意味する. 一方金属の価電子 PES は通常, 電子構造計算, すなわち 1 電子計算によって得られる状態密度 (DOS) と比較されてきた. しかしながら, 金属の価電子 PES における多体終状態を調べることは, 価電子準位では内殻準位では起こらない反跳効果が起こるためにより難しい. ただし, この反跳効果を説明することは困難であるものの, 内殻の正孔同様に価電子帯の正孔も局在化していると思わせることが知られている.

These metallic excitations cannot be generally isolated in the PES because they occur simultaneously and interfere with other excitations. They could be also assorted as intrinsic and extrinsic contributions and their interference to PES; the intrinsic contribution is the energy loss from the intrinsic property of the photoemission process within the sudden approximation (i.e., corresponding to the spectral function of the single-electron Green's function), while the extrinsic contribution is the loss from an interaction of the outgoing photoelectron with the remaining solid during its travel to the surface beyond the sudden approximation. If we are interested in the detailed lineshape of PES, we should consider the extrinsic contribution (i.e., extrinsic loss) beyond the sudden approximation [1]. For example, anomalous broadening found in the PES of high  $T_c$  superconductor might be attributed to such extrinsic loss [6]. A simple introduction of the study on the extrinsic loss will be given in a later issue of this serial lecture.

## 2. Frank-Condon problem

The Frank-Condon problem is of importance in its own right and also as a basis for the discussion of the general bosonic model valid in describing the electronic excitations in the metals. In a general electron-phonon coupled system, the Fermi Golden-rule expression for the PES accounting for the temperature distribution of initial states can be written as

$$D(\omega) = 2\pi \sum_{fi} g_i \langle \Psi_f | \Delta | \Psi_i \rangle^2 \delta(E_f - E_i - \omega) \quad (1)$$

where  $|\Psi_f\rangle$  and  $|\Psi_i\rangle$  are the final and initial states and  $E_f$  and  $E_i$  their corresponding energies and  $\Delta$  is the dipole operator.  $g_i$  is a statistical factor given by  $g_i = e^{-\beta E_i} / \sum_i e^{-\beta E_i}$  and  $\beta = 1/k_B T$  ( $k_B$  is the Boltzmann constant and  $T$  is the temperature). We use the Born-Oppenheimer approximation [7] to take the phonon into consideration like  $|\Psi\rangle \rightarrow |\Psi\rangle_{el} |\phi\rangle_{ph}$  and thus have  $\langle \Psi_f | \Delta | \Psi_i \rangle = \langle \Psi^{(ex)} | \Delta | \Psi^{(0)} \rangle \langle \phi_f^{(ex)} | \phi_i^{(0)} \rangle$ . Under the approximation, the phonon wave function depends on the electronic state through the phonon potential change by the electronic excitation. This is schematically described

in Fig. 1. Here we also note that  $\Delta$  depends only on the electronic coordinates. We then have

$$D(\omega) = \int \frac{d\omega'}{2\pi} D_{el}(\omega') D_{ph}^{(ex)}(\omega - \omega'),$$

$$D_{el}(\omega) = 2\pi \sum_{(ex)} \left| \langle \Psi^{(ex)} | \Delta | \Psi^{(0)} \rangle \right|^2 \delta(E_{ex} - E_0 - \omega),$$

$$D_{ph}^{(ex)}(\omega) = 2\pi \sum_{fi} g_i \left| \langle \phi_f^{(ex)} | \phi_i^{(0)} \rangle \right|^2 \delta(\omega_f^{(ex)} - \omega_i^{(0)} - \omega). \quad (2)$$

The phonon energies  $\omega_f^{(ex)}$  and  $\omega_i^{(0)}$  (we put  $\hbar=1$  unless mentioned otherwise) are connected with the potential energies,  $V_{ex}(R) = E_{ex}(R) - E_{ex}(R_0)$  and  $V_0(R) = E_0(R) - E_0(R_0)$ , respectively, where  $R$  stands for the configurational coordinate and  $R_0$  the equilibrium for the initial electronic configuration, as illustrated in Fig. 1. The change of the phonon wave function by the electronic excitation can be formulated in terms of the change in the potential energy  $\Delta V$  for the phonon

$$\Delta V = E_{ex}(R) - E_{ex}(R_0) - [E_0(R) - E_0(R_0)], \quad (3)$$

$$\approx (R - R_0) \partial E_{ex} / \partial R + \dots$$

where we keep only the linear term in  $R - R_0$ . Phonons can then be formulated distinguishably before and after the electronic excitation through the following phonon Hamiltonians

$$H_{ph}^{(0)} = \sum_v \omega_v a_v^\dagger a_v,$$

$$H_{ph}^{(ex)} = \sum_v \omega_v a_v^\dagger a_v + \sum_v B_v (a_v + a_v^\dagger) \quad (4)$$

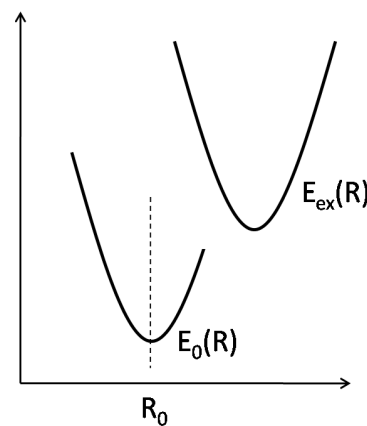


Fig. 1 Potential energies for the phonon for the initial and excited electronic configurations in the Frank-Condon problem.  $R$  stands for the configurational coordinate of the lattice and  $R_0$  for the initial equilibrium.

これら金属で起きる励起は同時に起こり、他の励起過程と干渉するため、PES においては一般にこれらの励起過程を独立に考えることができない。またこれらの励起は、イントリンシック及びエキストリンシックな PES への寄与及びそれらの干渉として分類することができる。ここでイントリンシックな寄与とは、突然近似の範疇で取り扱うことができる光電子放出のイントリンシックな特性に起因するエネルギー損失（すなわち、1 電子 Green 関数のスペクトル関数に相当する）である。一方エキストリンシックな寄与とは、突然近似の範疇を超えた、放出された光電子が表面へ向かって走行する間の固体との相互作用に起因するエネルギー損失である。もし PES のピーク形状の詳細に興味がある場合は、突然近似の範疇を超えたエキストリンシックな寄与（すなわちエキストリンシック損失）を考慮しなければならない[1]。例えば、高温 ( $T_c$ ) 超伝導の PES において見られる光電子ピークの異常なブロードニングは、そのようなエキストリンシック損失によると考えられる[6]。エキストリンシック損失に関する研究は、本連載の後の号で簡単に紹介する。

## 2. フランクーコンドン問題

フランクーコンドン問題は、それ自身だけでなく、金属における電子励起を正確に記述する一般的なボーズ粒子モデルを議論する上での基礎としても重要である。一般的な電子とフォノンがカップルする系においては、PES に対する始状態での温度分布の効果を説明するフェルミの黄金則は次式で与えられる。

$$D(\omega) = 2\pi \sum_{fi} g_i \left| \langle \Psi_f | \Delta | \Psi_i \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i - \omega) \quad (1)$$

ここで  $|\Psi_f\rangle$  及び  $|\Psi_i\rangle$  は終状態及び始状態、 $E_f$  及び  $E_i$  はそれぞれの状態のエネルギー、 $\Delta$  は双極子演算子、 $g_i$  は  $g_i = e^{-\beta E_i} / \sum_i e^{-\beta E_i}$  で与えられる統計因子であり、 $\beta = 1/k_B T$  ( $k_B$  はボルツマン定数、 $T$  は温度) である。ここで  $|\Psi\rangle \rightarrow |\Psi\rangle_{el} |\phi\rangle_{ph}$  のようにフォノンを考慮に入れるためにボルン-オッペンハイマー近似[7]を用いると、 $\langle \Psi_f | \Delta | \Psi_i \rangle = \langle \Psi^{(ex)} | \Delta | \Psi^{(0)} \rangle \langle \phi_f^{(ex)} | \phi_i^{(0)} \rangle$  という関係が得られる。この近似のもとでは、フォノンの波動関数は、電子励起によって誘起されるフォノンのポテンシャルの変化を介して電子状態に依存する。その様子を図 1 に模式的に示す。ここで  $\Delta$  が電子座標のみに依存することも述べておく。したがって次式が得られる。

$$D(\omega) = \int \frac{d\omega'}{2\pi} D_{el}(\omega') D_{ph}^{(ex)}(\omega - \omega'),$$

$$D_{el}(\omega) = 2\pi \sum_{(ex)} \left| \langle \Psi^{(ex)} | \Delta | \Psi^{(0)} \rangle \right|^2 \delta(E_{ex} - E_0 - \omega),$$

$$D_{ph}^{(ex)}(\omega) = 2\pi \sum_{fi} g_i \left| \langle \phi_f^{(ex)} | \phi_i^{(0)} \rangle \right|^2 \delta(\omega_f^{(ex)} - \omega_i^{(0)} - \omega). \quad (2)$$

図 1 に示すようにフォノンのエネルギー  $\omega_f^{(ex)}$  及び  $\omega_i^{(0)}$  (特に述べない限り  $\hbar=1$  とする) はそれぞれポテンシャルエネルギー  $V_{ex}(R) = E_{ex}(R) - E_{ex}(R_0)$  及び  $V_0(R) = E_0(R) - E_0(R_0)$  と関連する。ここで  $R$  は配位座標、 $R_0$  は初期電子配置での平衡値である。電子励起によるフォノン波動関数の変化は、フォノンに対するポテンシャルエネルギーの変化  $\Delta V$  の観点から定式化できる。

$$\Delta V = E_{ex}(R) - E_{ex}(R_0) - [E_0(R) - E_0(R_0)], \quad (3)$$

$$\approx (R - R_0) \partial E_{ex} / \partial R + \dots$$

ここで  $R - R_0$  に関する線形項以外は無視する。よって、次式のフォノンのハミルトニアンを用いて、電子励起の前後のフォノンを区別して定式化できる。

$$H_{ph}^{(0)} = \sum_{\nu} \omega_{\nu} a_{\nu}^{\dagger} a_{\nu},$$

$$H_{ph}^{(ex)} = \sum_{\nu} \omega_{\nu} a_{\nu}^{\dagger} a_{\nu} + \sum_{\nu} B_{\nu} (a_{\nu} + a_{\nu}^{\dagger}) \quad (4)$$

From  $H_{\text{ph}}^{(\text{ex})}$ , the phonon spectrum  $D_{\text{ph}}^{(\text{ex})}(\tau)$  can be obtained explicitly in terms of  $\omega_\nu$  and  $B_\nu$ . This has been shown in numerous standard sources [7-9] and we here just quote the result as a reference for further discussions

$$D_{\text{ph}}^{(\text{ex})}(\omega) = \int d\tau D_{\text{ph}}^{(\text{ex})}(\tau) e^{i\omega\tau},$$

$$D_{\text{ph}}^{(\text{ex})}(\tau) = \exp \left[ \int_0^\infty d\omega \frac{\bar{\beta}(\omega)}{\omega^2} \{ i\omega\tau + (e^{-i\omega\tau} - 1)(n(\omega) + 1) + (e^{i\omega\tau} - 1)n(\omega) \} \right],$$

$$\bar{\beta}(\omega) = \sum_\nu |B_\nu|^2 \delta(\omega - \omega_\nu), \quad (5)$$

where  $n(\omega)$  is the Bose distribution function  $n(\omega) = 1/[e^{\beta\hbar\omega} - 1]$ .

Using Eq. (5), we examine the behavior of  $D_{\text{ph}}^{(\text{ex})}(\tau)$ . Defining two important quantities  $\varepsilon_0$  and  $\bar{n}$  as  $\varepsilon_0 = -\int_0^\infty d\omega \frac{\bar{\beta}(\omega)}{\omega}$  and  $\bar{n} = \int_0^\infty d\omega (2n(\omega) + 1) \frac{\bar{\beta}(\omega)}{\omega^2}$ , we have

$$D_{\text{ph}}^{(\text{ex})}(\tau) \approx e^{-\bar{n}} e^{-i\varepsilon_0\tau} \left[ 1 + \int_0^\infty d\omega \frac{\bar{\beta}(\omega)}{\omega^2} \{ e^{-i\omega\tau}(n(\omega) + 1) + e^{i\omega\tau}n(\omega) \} \right]. \quad (6)$$

Considering the limit of  $D_{\text{ph}}^{(\text{ex})}(\tau)$  at large  $\tau$ , we take the Fourier transformation term by term and have  $D_{\text{ph}}^{(\text{ex})}(\omega)$  as

$$D_{\text{ph}}^{(\text{ex})}(\omega) \approx e^{-\bar{n}} \delta(\omega - \varepsilon_0) + e^{-\bar{n}} \frac{\bar{\beta}(\omega - \varepsilon_0)}{(\omega - \varepsilon_0)^2} [n(\omega - \varepsilon_0) + 1] + e^{-\bar{n}} \frac{\bar{\beta}(\varepsilon_0 - \omega)}{(\varepsilon_0 - \omega)^2} n(\varepsilon_0 - \omega). \quad (7)$$

From Eq. (7),  $\varepsilon_0$  and  $\bar{n}$  would be interpreted as the zero phonon line and the number of emitted phonons. The typical behavior of the phonon spectra  $D_{\text{ph}}^{(\text{ex})}(\omega)$  is sketched in Fig. 2. The total spectra  $D(\omega)$  is then given as a simple convolution of the electron spectral lines (i.e.,  $D_{\text{el}}(\omega)$ ) and the phonon spectra  $D_{\text{ph}}^{(\text{ex})}(\omega)$ .

### 3. Core-level PES

In this section, we discuss the core-level PES of the simple metals in terms of the plasmon excitation and the gapless electron-hole excitation, respectively. In simple metals, the creation of a photohole in a core state may be treated as an instantaneously turned-on local potential.

### 3.1. Plasmon shake-up

The expression for the core-level PES could be written in a similar way as for  $D(\omega)$  in the Frank-Condon problem. The electronic excitation in Eq. (2) corresponds to the excitation of a core electron up to the vacuum and the phonon shake-up corresponds to overlaps between valence electron wave functions with fully occupied core level (i.e., turned-off local potential) and with one core hole (i.e., turned-on local potential). If we are interested in plasmon production, we can adopt the two Hamiltonians in Eq.(4) where  $a_\nu$  (or  $a_\nu^\dagger$ ) should be a plasmon operator.

If we only consider the shake-up of plasmons, it is possible to represent the total Hamiltonian by [10,11]

$$H = H_v + \varepsilon_c^0 b^\dagger b + V b b^\dagger \quad (8)$$

where  $b$  (or  $b^\dagger$ ) is a core electron operator and  $H_v$  is the valence-electron Hamiltonian, i.e.,  $H_v = \sum_q \omega_q a_q^\dagger a_q$  ( $\omega_q = \omega_{\text{pl}} + q^2/2m$ , where  $\omega_{\text{pl}}$  is the plasmon frequency,  $\omega_{\text{pl}} = 4\pi n e^2/m$  and  $n$  is the electron density and  $m$  the electron mass) and  $V$  the core-hole potential

$$V = \sum_q B(q) (a_q + a_q^\dagger). \quad (9)$$

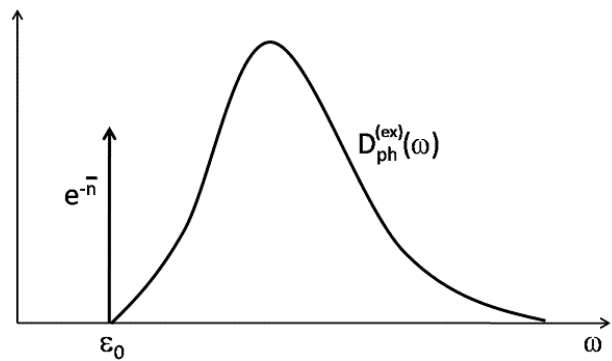


Fig. 2 Sketch of the typical phonon shake-up spectrum. The zero-phonon line falls on  $\varepsilon_0$  with its strength  $e^{-\bar{n}}$  below the center of gravity.

$H_{\text{ph}}^{(\text{ex})}$ から $\omega_v$ 及び $B_v$ の関数としてフォノンのスペクトル $D_{\text{ph}}^{(\text{ex})}(\tau)$ が得られる。これは多数の標準的な文献でも示されており[7-9]、ここでは更に議論するための参考として結果のみを述べる。

$$D_{\text{ph}}^{(\text{ex})}(\omega) = \int d\tau D_{\text{ph}}^{(\text{ex})}(\tau) e^{i\omega\tau},$$

$$D_{\text{ph}}^{(\text{ex})}(\tau) = \exp\left[\int_0^\infty d\omega \frac{\bar{\beta}(\omega)}{\omega^2} \{i\omega\tau + (e^{-i\omega\tau} - 1)(n(\omega) + 1) + (e^{i\omega\tau} - 1)n(\omega)\}\right],$$

$$\bar{\beta}(\omega) = \sum_v |B_v|^2 \delta(\omega - \omega_v), \quad (5)$$

ここで $n(\omega)$ はボーズ分布関数で $n(\omega) = 1/[e^{\beta\hbar\omega} - 1]$ で与えられる。

(5)式を用いて $D_{\text{ph}}^{(\text{ex})}(\tau)$ の振る舞いを調べる。2つの重要な量 $\varepsilon_0$ 及び $\bar{n}$ として $\varepsilon_0 = -\int_0^\infty d\omega \frac{\bar{\beta}(\omega)}{\omega}$ 及び

$\bar{n} = \int_0^\infty d\omega (2n(\omega) + 1) \frac{\bar{\beta}(\omega)}{\omega^2}$ を定義することで次式が得られる。

$$D_{\text{ph}}^{(\text{ex})}(\tau) \approx e^{-\bar{n}} e^{-i\varepsilon_0\tau} \left[1 + \int_0^\infty d\omega \frac{\bar{\beta}(\omega)}{\omega^2} \{e^{-i\omega\tau}(n(\omega) + 1) + e^{i\omega\tau}n(\omega)\}\right]. \quad (6)$$

$\tau$ が大きいときの $D_{\text{ph}}^{(\text{ex})}(\tau)$ の極限を考えると、項ごとにフーリエ変換を行うことで $D_{\text{ph}}^{(\text{ex})}(\omega)$ は

$$D_{\text{ph}}^{(\text{ex})}(\omega) \approx e^{-\bar{n}} \delta(\omega - \varepsilon_0) + e^{-\bar{n}} \frac{\bar{\beta}(\omega - \varepsilon_0)}{(\omega - \varepsilon_0)^2} [n(\omega - \varepsilon_0) + 1] + e^{-\bar{n}} \frac{\bar{\beta}(\varepsilon_0 - \omega)}{(\varepsilon_0 - \omega)^2} n(\varepsilon_0 - \omega). \quad (7)$$

と得られる。(7)式から、 $\varepsilon_0$ 及び $\bar{n}$ はゼロフォノンピークと放出されるフォノン数であることが理解できるであろう。フォノンのスペクトル $D_{\text{ph}}^{(\text{ex})}(\omega)$ の典型的な振る舞いを図2に示す。したがって、全スペクトル $D(\omega)$ は、電子スペクトルピーク（すなわち $D_{\text{el}}(\omega)$ ）とフォノンスペクトル $D_{\text{ph}}^{(\text{ex})}(\omega)$ の単純なコンボリューションとして与えられることになる。

### 3. 内殻 PES

本節では、プラズモン励起及びギャップのない電子-正孔対励起の観点から、単純な金属に対する内殻 PES について議論する。単純な金属の場合、内

殻準位での光正孔の生成は、瞬間的に発生する局所的なポテンシャルとして取り扱えると考えられる。

#### 3.1. プラズモンシェークアップ

内殻 PES を表現するには、フランクーコンドン問題における $D(\omega)$ の取り扱いと同様の双極子行列要素に対応する。(2)式における電子励起は内殻電子の真空準位への励起に相当し、フォノンシェークアップは、内殻準位が閉殻である場合（すなわち、スイッチが入っていない局所ポテンシャル）の価電子の波動関数と内殻に1個の正孔が存在する状態（すなわち、スイッチが入った局所ポテンシャル）での価電子の波動関数との重なりに相当する。プラズモンの生成に興味がある場合は、(4)式で与えられる2つのハミルトニアン $a_v$ （あるいは $a_v^\dagger$ ）をプラズモン演算子とすることで適用できる。

プラズモンシェークアップのみを考える場合、全ハミルトニアンは次式で表される[10,11].

$$H = H_v + \varepsilon_0^0 b^\dagger b + V b b^\dagger \quad (8)$$

ここで $b$ （あるいは $b^\dagger$ ）は内殻電子演算子、 $H_v$ は価電子のハミルトニアン、すなわち、 $H_v = \sum_q \omega_q a_q^\dagger a_q$ （ $\omega_q = \omega_{\text{pl}} + q^2/2m$ 、ここで $\omega_{\text{pl}}$ はプラズモン周波数、 $\omega_{\text{pl}} = 4\pi n e^2/m$ 、 $n$ は電子密度、 $m$ は電子の質量）、 $V$ は次式に示す内殻正孔のポテンシャルである。

$$V = \sum_q B(q) (a_q + a_q^\dagger). \quad (9)$$

By the f-sum rule for the structure factor for a homogeneous electron gas [11],  $B(q)$  is found to be  $B(q)=(v(q)\omega_{pl}^2/2\omega_q)^{1/2}$ , where  $v(q)=4\pi e^2/q^2$  is the Coulomb interaction, so that  $\bar{\beta}(\omega)$  is obtained by

$$\begin{aligned} \bar{\beta}(\omega) &= \sum_q \frac{v(q)\omega_{pl}^2}{2\omega_q} \delta(\omega - \omega_q) \\ &= \frac{1}{\pi} \left( \frac{r_s^3}{12} \right)^{1/4} \frac{\omega_{pl}^2}{\omega} \sqrt{\frac{\omega_{pl}}{\omega - \omega_{pl}}} \Theta(\omega - \omega_{pl}). \end{aligned} \quad (10)$$

$r_s$  is the electron gas parameter defined by  $4\pi(r_s a_B)^3 = n^{-1}$  ( $a_B$ : Bohr radius, *i.e.*, 0.53 Å). By comparing with Eq. (2),  $D_{ph}(-\omega)$  at the zero temperature ( $T=0$ ) should be associated with the core-level spectral function  $A_c(\omega + \varepsilon_c^0)$ . From Eq.(5), we then have

$$\begin{aligned} A_c(\omega + \varepsilon_c^0) &= \frac{1}{2\pi} \int d\tau e^{i\omega\tau} \\ &\exp \left[ \int_0^\infty d\omega' \frac{\bar{\beta}(\omega')}{\omega'^2} (e^{i\omega'\tau} - 1 - i\omega'\tau) \right]. \end{aligned} \quad (11)$$

Introducing  $g(\omega)$  as  $g(\omega) = \bar{\beta}(\omega)/\omega^2$ , we consider the core-level shift as  $\varepsilon_c = \varepsilon_c^0 + \int_0^\infty d\omega \omega g(\omega)$  and the strength of the zero plasmon line is  $e^{-\bar{n}}$  with  $\bar{n} = \int_0^\infty d\omega g(\omega)$ . Now, by expanding the exponential part and performing the integration term by term, we can have the core-level spectral function  $A_c(\varepsilon_k - \omega)$

$$\begin{aligned} A_c(\varepsilon_k - \omega) &= e^{-\bar{n}} [\delta(\omega + \varepsilon_c - \varepsilon_k) + g(\omega + \varepsilon_c - \varepsilon_k) \\ &+ \frac{1}{2!} \int d\omega' g(\omega + \varepsilon_c - \varepsilon_k - \omega') g(\omega') + \dots]. \end{aligned} \quad (12)$$

The first term is the quasi-particle peak at  $\omega + \varepsilon_c$  with strength of  $e^{-\bar{n}}$ . The strength of the zero plasmon line has an important physical meaning. It is interpreted as the amount of coherent single-particle behavior of the particle-like excitation in the metal, so called the quasi-particle weight. In the noninteracting case, it is of course  $e^{-\bar{n}} = 1$ , *i.e.*,  $\bar{n} = 0$ . The second term is nonzero only for  $\omega + \varepsilon_c - \varepsilon_k < \omega_{pl}$  and has strength  $\bar{n} e^{-\bar{n}}$ . The third term is nonzero only for  $\omega + \varepsilon_c - \varepsilon_k < 2\omega_{pl}$  and has strength  $\frac{\bar{n}^2}{2!} e^{-\bar{n}}$ . These contributions term by term make the

multi-plasmon sidebands. In Fig. 3, the plasmon satel-

lites for Na ( $r_s=4$ ) are evaluated from Eq. (12). In Fig. 4, we provide the experimental PES for Mg 2p and 2s lines, both of which accompany clear multi-plasmon sidebands by bulk and surface plasmons. The surface plasmon has its energy of  $\omega_{pl}/\sqrt{2}$

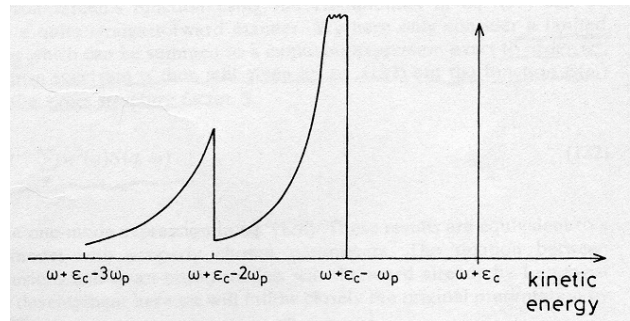


Fig. 3 The core-level spectral function showing multi-plasmon sidebands for Na ( $r_s=4$ ), evaluated from Eq. (12). The figure is taken from Ref. 11.

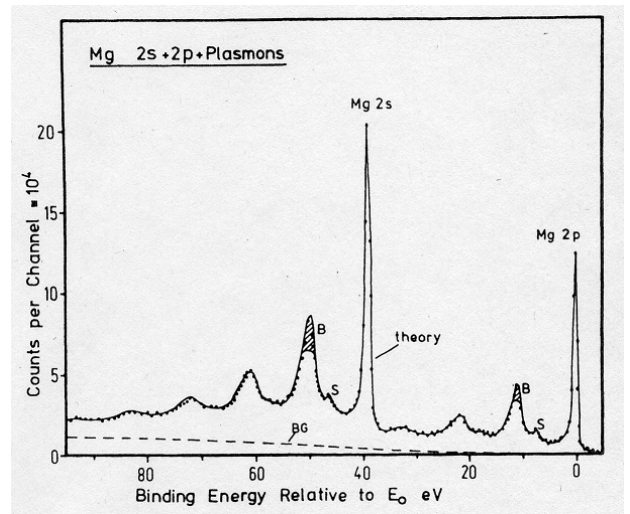


Fig. 4 XPS 2p and 2s spectra of Mg metal over an extended energy range. The Mg 2p and 2s lines are both accompanied by a series of bulk (B) and surface (S) plasmons. In the theoretical calculation, the extrinsic loss is also considered as the correction to the intrinsic loss. The figure is taken from Ref. 5.



均一な電子ガスの構造因子に対する f 総和則によって[11],  $B(q)$ は $B(q)=v(q)\omega_{pl}^2/2\omega_q$ と得られる. ここで  $v(q)=4\pi e^2/q^2$  はクーロン相互作用で  $\bar{\beta}(\omega)$  は次式のように得られる.

$$\begin{aligned}\bar{\beta}(\omega) &= \sum_q \frac{v(q)\omega_{pl}^2}{2\omega_q} \delta(\omega - \omega_q) \\ &= \frac{1}{\pi} \left( \frac{r_s^3}{12} \right)^{1/4} \frac{\omega_{pl}^2}{\omega} \sqrt{\frac{\omega_{pl}}{\omega - \omega_{pl}}} \Theta(\omega - \omega_{pl}).\end{aligned}\quad (10)$$

$r_s$  は  $4\pi(r_s a_B)^3 = n^{-1}$  ( $a_B$  は Bohr 半径, すなわち  $0.53 \text{ \AA}$ ) で与えられる電子ガスパラメータである. (2)式と比較することで, 絶対零度 ( $T=0$ ) での  $D_{ph}(-\omega)$  は内殻準位スペクトル関数  $A_c(\omega + \varepsilon_c^0)$  と関連付けられることが分かり, (5)式から次式が得られる.

$$\begin{aligned}A_c(\omega + \varepsilon_c^0) &= \frac{1}{2\pi} \int d\tau e^{i\omega\tau} \\ &\exp \left[ \int_0^\infty d\omega' \frac{\bar{\beta}(\omega')}{\omega'^2} (e^{i\omega'\tau} - 1 - i\omega'\tau) \right].\end{aligned}\quad (11)$$

$g(\omega) = \bar{\beta}(\omega)/\omega^2$  を導入することで, 内殻準位のシフト

$\varepsilon_c = \varepsilon_c^0 + \int_0^\infty d\omega \omega g(\omega)$  を考えることになり, ゼロプラズモンピークの強度は  $e^{-\bar{n}}$  (ここで  $\bar{n} = \int_0^\infty d\omega g(\omega)$ )

として与えられる. 今, 指数関数部分を展開し, 項ごとに積分することで, 内殻準位スペクトル関数  $A_c(\varepsilon_k - \omega)$  として次式が得られる.

$$\begin{aligned}A_c(\varepsilon_k - \omega) &= e^{-\bar{n}} [\delta(\omega + \varepsilon_c - \varepsilon_k) + g(\omega + \varepsilon_c - \varepsilon_k) \\ &+ \frac{1}{2!} \int d\omega' g(\omega + \varepsilon_c - \varepsilon_k - \omega') g(\omega') + \dots].\end{aligned}\quad (12)$$

第 1 項は  $\omega + \varepsilon_c$  に強度  $e^{-\bar{n}}$  で現れる準粒子ピークである. ゼロプラズモンピークの強度は重要な物理的意味を持つ. それは金属中での粒子的な励起のコヒーレントな単一粒子的振る舞いの量, いわゆる準粒子の重さとして説明できる. 相互作用しない場合はもちろん  $e^{-\bar{n}} = 1$ , すなわち  $\bar{n} = 0$  である. 第 2 項は  $\omega + \varepsilon_c - \varepsilon_k < \omega_{pl}$  の場合のみゼロではなく, 強度は  $\bar{n} e^{-\bar{n}}$  である. 第 3 項は  $\omega + \varepsilon_c - \varepsilon_k < 2\omega_{pl}$  の場合のみゼロではなく, その強度は  $\frac{\bar{n}^2}{2!} e^{-\bar{n}}$  である. これらの項ごとの寄与が

多重プラズモンサイドバンドを形成する. 図 3 に(12)式で求めた Na ( $r_s=4$ ) に対するプラズモンサテライ

トを示す. 図 4 は, バルク及び表面プラズモンによる多重プラズモンサイドバンドが明瞭に現れる Mg 2p 及び 2s PES の実験結果を示す. ここで表面プラズモンのエネルギーは  $\omega_{pl}/\sqrt{2}$  である.

### 3.2. Infrared singularity (gapless electron-hole pair shake-up)

The electron-hole excitation in metals can be also approximately described by a quasi-boson model in a similar way to the plasmon. The boson operator  $a_v^\dagger$  in Eq. (4) should correspond to the electron-hole operator, *i.e.*,  $a_v^\dagger = a_{kq}^\dagger = c_{k+q}^\dagger c_k$  and  $\omega_v = \omega_{kq} = \varepsilon_{k+q} - \varepsilon_k$ . Here  $c_k^\dagger$  (or  $c_k$ ) is the conduction electron operator and  $\varepsilon_k$  is the band energy. We have the restriction of  $\varepsilon_{k+q} > E_F > \varepsilon_k$ , where  $E_F$  is the Fermi energy.

Within the random phase approximation (RPA) [7], the effective quasi-boson Hamiltonian for describing the electron-hole excitation would be written in the same way as Eq. (8), that is,

$$V = \sum_{kq} \frac{v(q)}{\varepsilon(q, \omega_{kq})} (a_{kq} + a_{kq}^\dagger) \quad (13)$$

with the RPA dielectric function  $\varepsilon(q, \omega)$  and  $H_v = \sum_{kq} \omega_{kq} a_{kq}^\dagger a_{kq}$ . From Eq. (13),  $\bar{\beta}(\omega)$  can be expressed as

$$\bar{\beta}(\omega) = \sum_{kq} \left| \frac{v(q)}{\varepsilon(q, \omega_{kq})} \right|^2 \delta(\varepsilon_{k+q} - \varepsilon_k - \omega). \quad (14)$$

An actual calculation of  $\bar{\beta}(\omega)$  could be done numerically. Especially,  $\bar{\beta}(\omega)$  is found to behave like  $\bar{\beta}(\omega) \propto \omega$  for small  $\omega$  [12], which sharply contrasts with  $\bar{\beta}(\omega)$  of the plasmon (*i.e.*, Eq. (10)) with the cut-off at  $\omega_{pl}$ . We now introduce  $B(\tau) = e^{i\varepsilon_c \tau} A_c(\tau)$  with the core-level spectral function  $A_c(\tau)$ , *i.e.*,  $B(\omega) = A_c(\omega + \varepsilon_c)$ ,

$$B(\tau) = \frac{1}{2\pi} \exp \left[ \int_0^\infty d\omega \alpha(\omega) \frac{e^{i\omega\tau} - 1}{\omega} \right], \quad (15)$$

where we take  $\alpha(\omega) = \bar{\beta}(\omega)/\omega$ . Let us note that  $B(\tau)$  satisfies the following two integral equation by converting Eq. (15) [13]

$$\frac{\partial}{\partial \tau} B(\tau) = i \int_0^\infty d\omega \alpha(\omega) e^{i\omega\tau} B(\tau),$$

$$i\omega B(\omega) = i \int_0^\omega d\omega' \alpha(\omega') B(\omega - \omega'). \quad (16)$$

It is our main interest to obtain  $B(\omega)$  for small  $\omega$ , where  $\alpha(\omega)$  could be replaced by  $\alpha(0)$  because of  $\bar{\beta}(\omega) \propto \omega$ . From Eq. (16), we find

$$\omega B(\omega) = \alpha(0) \int_0^\omega d\omega' B(\omega') \quad (17)$$

and we can check the solution of Eq. (17) to be  $B(\omega) \propto 1/\omega^{1-\alpha(0)}$  for small  $\omega$ . Therefore, the core-level spectral function  $A_c(\varepsilon_c - \omega)$  has the threshold behavior

$$A_c(\varepsilon_c - \omega) \propto \frac{1}{(\omega + \varepsilon_c - \varepsilon_k)^{1-\alpha(0)}}. \quad (18)$$

The quasi-particle peak is not a delta-function peak, but has a singularity, called the infrared singularity. This makes the lineshape of PES asymmetric. More extended study of this singular lineshape has been done by Doniach and Sunjic [3]. Their result for the XPS lineshape with a lifetime width  $2\gamma$  is

$$f(\omega) = \frac{\Gamma(1-\alpha) \cos \left[ \frac{\pi\alpha}{2} + (1-\alpha) \arctan \left( \frac{\omega}{\gamma} \right) \right]}{(\omega^2 + \gamma^2)^{(1-\alpha)/2}}, \quad (19)$$

where  $\Gamma$  denotes the  $\Gamma$ -function.  $\alpha=0$  makes  $f(\omega)$  reduce to a Lorentzian (*i.e.*, a delta-function with broadening). Figure 5 corresponds to a magnification of the Mg 2p line in Fig. 4 (but not actually same data), we can see clearly the asymmetry of the spectrum, *i.e.*, its skewing to higher binding energies. The fit of the line with the Doniach-Sunjic formula, *i.e.*, Eq. (19) is very good. In Fig. 6, the Na 2s lines are compared between Na metal and its hydroxide [14]. From the figure, the origin of the asymmetric singularity of the core XPS line is intuitively understood. The Na 2s line in the metal is asymmetric with tail to higher binding energies, while the same core line in the hydroxide is symmetric enough. We note that there is no conduction electron to make the gapless electron-hole excitation in NaOH because it is an insulator. Another important feature of the experimental results is that the same asymmetry index  $\alpha$  is found for different shells K, L<sub>2</sub>, L<sub>3</sub>, etc in the same atom [15].

### 3.2 赤外特異性（ギャップのない電子-正孔対シェークアップ）

金属における電子-正孔対生成は、プラズモン励起を記述したのと同様に準ボゾンモデルによって近似的に記述できる。(4)式におけるボゾン演算子  $a_v^\dagger$  を電子-正孔演算子、すなわち  $a_v^\dagger = a_{kq}^\dagger = c_{k+q}^\dagger c_k$  及び  $\omega_v = \omega_{kq} = \varepsilon_{k+q} - \varepsilon_k$  とする。ここで  $c_k^\dagger$  (あるいは  $c_k$ ) は伝導電子演算子、 $\varepsilon_k$  はバンドエネルギーであり、 $\varepsilon_{k+q} > E_F > \varepsilon_k$  の関係を満たすと制限する ( $E_F$  はフェルミエネルギーである)。

ランダム位相近似 (RPA) [7]では、電子-正孔対生成を記述する実効的な準ボゾンハミルトニアンは(8)式と同様にあらわすことができる。すなわち、

$$V = \sum_{kq} \frac{v(q)}{\varepsilon(q, \omega_{kq})} (a_{kq} + a_{kq}^\dagger) \quad (13)$$

ここで  $\varepsilon(q, \omega)$  は RPA 誘電関数、 $H_v = \sum_{kq} \omega_{kq} a_{kq}^\dagger a_{kq}$  である。(13)式から、 $\bar{\beta}(\omega)$  は次式で表すことができる。

$$\bar{\beta}(\omega) = \sum_{kq} \left| \frac{v(q)}{\varepsilon(q, \omega_{kq})} \right|^2 \delta(\varepsilon_{k+q} - \varepsilon_k - \omega). \quad (14)$$

実際の  $\bar{\beta}(\omega)$  の計算は数値的に行う。特に  $\omega$  が小さいときは  $\bar{\beta}(\omega)$  は  $\bar{\beta}(\omega) \propto \omega$  のように振る舞い[12]、この振る舞いは、 $\omega_{pl}$  に遮断周波数をもつプラズモンに対する  $\bar{\beta}(\omega)$  (すなわち(10)式) と全く異なる。ここで内殻準位スペクトル関数  $A_c(\tau)$  を用いて  $B(\tau) = e^{i\varepsilon_c \tau} A_c(\tau)$ 、すなわち  $B(\omega) = A_c(\omega + \varepsilon_c)$  を導入すると、

$$B(\tau) = \frac{1}{2\pi} \exp \left[ \int_0^\infty d\omega \alpha(\omega) \frac{e^{i\omega\tau} - 1}{\omega} \right], \quad (15)$$

と得られる。ここで  $\alpha(\omega) = \bar{\beta}(\omega)/\omega$  とした。なお、 $B(\tau)$  は(15)式を変形した次の2つの積分方程式を満たす[13]。

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \tau} B(\tau) &= i \int_0^\infty d\omega \alpha(\omega) e^{i\omega\tau} B(\tau), \\ i\omega B(\omega) &= i \int_0^\omega d\omega' \alpha(\omega') B(\omega - \omega'). \end{aligned} \quad (16)$$

今興味があるのは小さい  $\omega$  での  $B(\omega)$  を求めることで、この場合  $\bar{\beta}(\omega) \propto \omega$  であることから  $\alpha(\omega)$  は  $\alpha(0)$  とおくことができる。(16)式から

$$\omega B(\omega) = \alpha(0) \int_0^\omega d\omega' B(\omega') \quad (17)$$

が得られ、小さい  $\omega$  での(17)式の解が  $B(\omega) \propto 1/\omega^{1-\alpha(0)}$  であると確認できる。それゆえ、内殻準位スペクトル関数  $A_c(\varepsilon_c - \omega)$  は閾値を持つ振る舞いをする。

$$A_c(\varepsilon_c - \omega) \propto \frac{1}{(\omega + \varepsilon_c - \varepsilon_k)^{1-\alpha(0)}}. \quad (18)$$

準粒子ピークはデルタ関数状のピークではなく特異点であり、赤外特異点と呼ばれる。その結果、PESのピーク形状は非対称となる。この特異なピーク形状に関するさらに拡張した研究は Doniachi と Sunjic によって行われた[3]。寿命幅  $2\gamma$  を持つ XPS ピーク形状に関する彼らの結果は

$$f(\omega) = \frac{\Gamma(1-\alpha) \cos \left[ \frac{\pi\alpha}{2} + (1-\alpha) \arctan \left( \frac{\omega}{\gamma} \right) \right]}{(\omega^2 + \gamma^2)^{(1-\alpha)/2}}, \quad (19)$$

である。ここで  $\Gamma$  は  $\Gamma$  関数である。 $\alpha=0$  では  $f(\omega)$  はローレンツ関数 (すなわち、ブロードニングを考慮したデルタ関数) になる。図5は、図4にも示した Mg 2p ピークを拡大したものである (ただし同じデータではない)。明らかにピークが高結合エネルギー側へ裾を引いた形状をしており非対称であることが分かる。Doniachi-Sunjic 関数、すなわち(19)式によって非常によくフィッティングできていることが分かる。図6は、Na 金属及び NaOH からの Na 2s ピークの比較を示している[14]。この図から、内殻 XPS ピークの非対称特異性の起源を直感的に理解できる。金属 Na からの Na 2s ピークは高結合エネルギー側へ裾を引いた非対称な形状をしているのに対して、水和物からの同じ内殻ピークが十分対称であることがわかる。NaOH は絶縁物であるため、ギャップのない電子-正孔対励起を起す伝導電子が NaOH には存在しないことを述べておく。実験的に確認されている非対称性に関するもう一つの重要な特徴は、同一原子においては、K、L<sub>2</sub>、L<sub>3</sub> などの異なる殻に対する非対称性の指標  $\alpha$  が同じであることである[15]。

The same origin also participates in the edge singularity near the threshold of the X-ray absorption/emission cross section. Rigorous theoretical treatments have been carried out by Mahan [16] and by Nozieres and DeDominicis [17]. Therefore, the related theory is called the Mahan-Nozieres-DeDominicis (MND) theory or MND singularity. Near the threshold, the absorption cross section has the following form with the power-law exponent

$$A(\omega) \propto \left( \frac{\zeta}{\omega - \omega_{th}} \right)^{\alpha_l}, \quad (20)$$

where  $\omega_{th}$  is the threshold frequency and  $\alpha_l$  the threshold exponent with the angular momentum  $l$  of the conduction electron in the final state. The exponent  $\alpha_l$  is

$$\alpha_l = \frac{2\delta_l}{\pi} - \alpha, \quad (21)$$

with  $\alpha = 2\sum_l (2l+1)(\delta_l/\pi)^2$ .  $\delta_l$  is the phase shift from the angular momentum channel  $l$  through the excitonic contribution [18], while  $\alpha$  is shown to be exactly same as the asymmetry index in Eq. (19) or  $\alpha(0)$  in Eq. (18) [17]. In Fig.7, the x-ray absorption edges of the  $L_{2,3}$  shell of the Na metal by Callcott *et al.* [19] are shown. In the figure, each of these two edges should have a power law singularity.

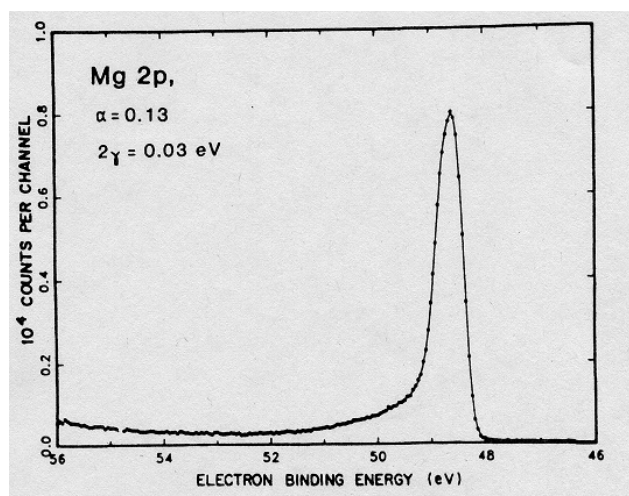


Fig. 5 High resolution XPS 2p line of Mg metal. The full curve is the Doniach-Sunjic lineshape. The figure is taken from Ref. 5.

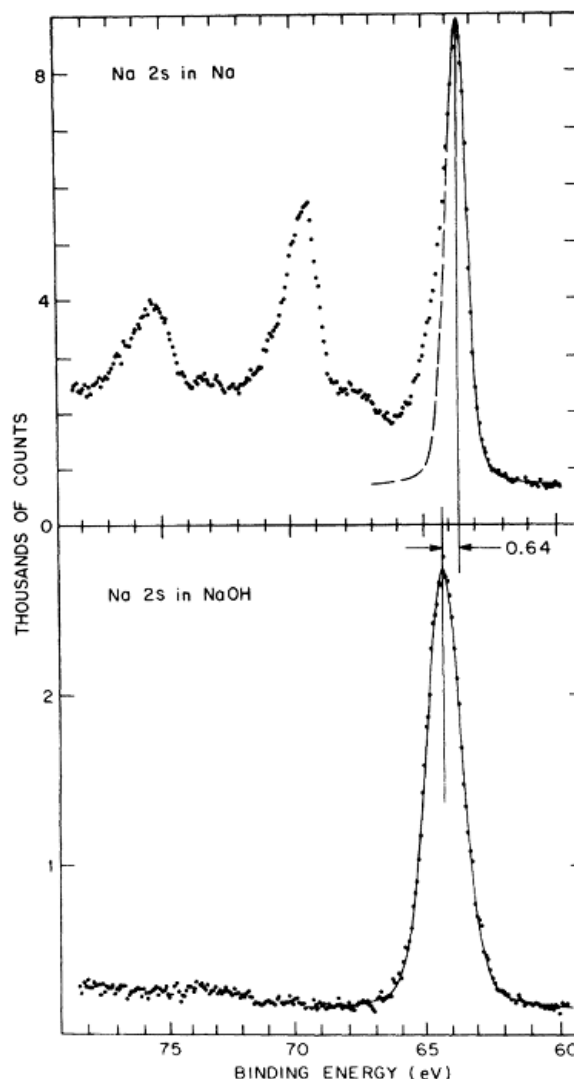


Fig. 6 XPS from Na 2s electrons in (a) metal and (b) hydroxide. The metal spectrum is asymmetric with additional contribution on the high-binding-energy side due to electron-hole pair production. This is not in the insulator (hydroxide). In (a), peaks to the left are plasmon satellites. The figure is taken from Ref. 14.

同じ原因により、X線吸収及び発生断面の閾値近くの端における非対称性も説明できる。Mahan [16]及びNozieresとDeDominicis [17]によって厳密な理論的取り扱いが行われている。それゆえ、関連する理論はMahan-Nozieres-DeDominicis (MND)理論、あるいはMND特異性と呼ばれる。閾値近くでは、吸収断面はべき乗指数を持った次の関数形で表すことができる。

$$A(\omega) \propto \left( \frac{\zeta}{\omega - \omega_{th}} \right)^{\alpha_l}, \quad (20)$$

ここで $\omega_{th}$ は閾値振動数、 $\alpha_l$ は終状態において角運動量  $l$  を持つ伝導電子に対する閾値の指数である。指数 $\alpha_l$ は次式で与えられる。

$$\alpha_l = \frac{2\delta_l}{\pi} - \alpha, \quad (21)$$

ここで $\alpha = 2 \sum_l (2l+1)(\delta_l/\pi)^2$ である。 $\delta_l$ は角運動量  $l$

のチャンネルからのエキシトンの寄与を經由した位相シフトである[18]。一方、 $\alpha$ は(19)式における非対称性の指標、あるいは(18)式における $\alpha(0)$ と完全に一致する[17]。図7はCallcott等[19]によって報告されたNa金属の $L_{2,3}$ のX線吸収端を示している。図においてこれら2つの吸収端それぞれがべき乗の特異性を持つ。

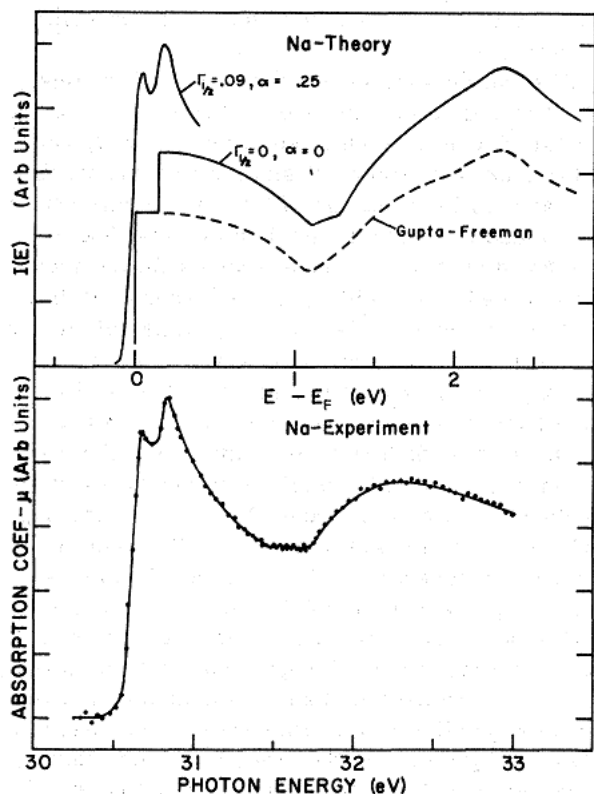


Fig. 7 The x-ray absorption edge of the  $L_{2,3}$  shell of the Na metal. (a) shows the band structure calculation result by Gupta and Freeman [20] convoluted with the edge singularity (and also broadening function). (b) is the experimental data by Callcott *et al.* [19]. The figure is taken from Ref. 19.

#### 4. Valence-level PES

The valence level PES of the metal is usually compared with the density of states (DOS) from the electron-structure calculation, *i.e.*, single-electron calculation. However, the many-body final states in the valence level are more difficult to explore than the core level. The exponential expression of Eq. (6) (and also Eqs. (11) and (15)) from the Frank-Condon problem is an exact solution for the core-electron case. In the language of the Feynman diagram, it is obtained by summing all the diagrams with only one electron line dressed by all possible emission and absorption of bosons [21]. It may be reasonable to approximate the valence-electron case by summing the same set of diagrams. However, the diagrams cannot be summed exactly because the diagrams must mix electrons and holes with different momenta (*i.e.*, electron polarizations, not a single electron line) due to the recoil of electrons when emitting or absorbing a boson.

One approximation in the same spirit as for the

core-electron case is to neglect the recoil effect like

$$\varepsilon_{k-q} + \omega_q \rightarrow \varepsilon_k + (\varepsilon_{k-q} - \varepsilon_k + \omega_q) \rightarrow \varepsilon_k + \omega_q. \quad (22)$$

In other words, this approximation corresponds to neglecting a change of boson dispersion like  $\varepsilon_{k-q} - \varepsilon_k + \omega_q \rightarrow \omega_q$  and also makes the exponential expression still valid under the consideration of the dispersion of the valence band. Hole propagation and plasmon losses have been discussed using this approximation by McMullen and Bergersen [22] and Hedin and his coworker [23]. In particular, it was found that the approximation should apply for small  $k$  and high electron energies. In a recent work, the exponential expression was evaluated for some real systems using *ab initio* band structure calculations, and it was shown that the satellite structure is closely related to the electron energy loss function [24]. In Fig. 8, the spectral function for the Na metal obtained from the exponential expression is compared with GW approximation (GWA) [25] for  $k=(2\pi/a)[1,1,1/2]$ . According to the exponential expression, the first satellite falls around  $\omega_{p1}$  ( $\sim 5.7$  eV for Na). As a matter of fact, the plasmon sidebands are also observed in the valence band spectra of the simple metals [26]. However, GWA is found to fail in reproducing the satellite structure. It is known, for instance, that the plasmon satellite in the core electron case is positioned too low,  $1.5\omega_{p1}$  below the quasiparticle peak rather than  $\omega_{p1}$  [27].

These accumulated arguments and studies concerning the possibility of using the approximation of Eq. (22) could be practical justifications of the assumption that the valence hole can be regarded as local as the core hole, even if the fundamental justification is still a very difficult subject. Incidentally, a recent valence-level PES of B(boron)-doped diamond shows nice multi-phonon sidebands as shown in Fig. 9 [28], which would experimentally support the assumption that the valence hole is as local as the core hole. On the basis of the assumption, various satellite problems have been explored to investigate correlated electron systems [29].

#### 4. 価電子 PES

金属の価電子準位の PES は通常、電子構造計算、すなわち一電子計算によって得られる状態密度 (DOS) と比較される。しかしながら、価電子準位の多体終状態を調べることは、内殻準位でのそれよりもさらに困難である。フランク-コンドン問題から導いた(6)式 (また同様に(11)及び(15)式) の指数関数表現は内殻電子の場合には厳密解である。ファインマンダイアグラムで考えると、この解は一電子の線に全ての可能なボソンの放出と吸収過程を加えたダイアグラムを全て足し合わせることで得られる[21]。内殻電子の場合と同じ組み合わせのダイアグラムを足し合わせることで価電子の場合を近似することは妥当である。しかしながら、ボソンを放出あるいは吸収するとき起きる電子の反跳のために、電子や正孔は異なる運動量を持ち (すなわち、一電子の線では表されない電子の複数の分極)、ダイアグラムではこれら異なる運動量を持つ電子と正孔が混合しているため、厳密にはダイアグラムを足し合わせることができない。

内殻電子の時と同様の精神に基づく 1 つの近似は次式のように反跳効果を見捨てることである。

$$\varepsilon_{k-q} + \omega_q \rightarrow \varepsilon_k + (\varepsilon_{k-q} - \varepsilon_k + \omega_q) \rightarrow \varepsilon_k + \omega_q. \quad (22)$$

言い換えれば、この近似は  $\varepsilon_{k-q} - \varepsilon_k + \omega_q \rightarrow \omega_q$  のようにボソンの分散関係の変化を見捨てることに相当し、価電子帯の分散を考える限り、指数関数表現は正確となる。正孔の伝播とプラズモン損失が、この近似を用いて、McMullen と Bergersen [22] 及び Hedin と彼の共同研究者等[23]によって議論されている。特に、 $k$  が小さく電子のエネルギーが高いときにこの近似が適用できることが示されている。最近の研究では、*ab initio* バンド構造計算を用いていくつかの現実の系に対して指数関数表現が評価されており、サテライト構造が電子のエネルギー損失関数と密接に関係していることが報告されている[24]。図 8 は、指数関数表現によって得られた Na 金属に対する  $k=(2\pi/a)[1,1,1/2]$  でのスペクトル関数を GW 近似 (GWA) [25] と比較した結果である。指数関数表現にしたがって、最初のサテライトは  $\omega_{pl}$  (Na では  $\sim 5.7$  eV) で強度が落ちている。実際、プラズモンサイドバンドは単純な金属の価電子スペクトルにおいても観測される[26]。しかしながら、GWA ではサテライト構造を再現できていないことがわかる。例えば、内殻電子の場合のプラズモンサテライトが、 $\omega_{pl}$  では

なく準粒子ピークよりも  $1.5\omega_{pl}$  低い位置に現れることが知られている[27]。

(22)式の近似が適用できるかどうかに関するこれらの蓄積された議論と研究は、基礎的な検証はまだ非常に困難な課題ではあるものの、価電子帯の正孔を内殻の正孔のように局在化しているとして取り扱うことの実用的な検証でもある。最近報告されたポロンドープのダイヤモンドの価電子帯の PES では、図 9 に見られるように多重のフォノンサイドバンドが明瞭に観測されている[28]。これは、価電子帯の正孔が内殻の正孔と同様に局在化していることを実験的にサポートする結果であると言える。この仮定に基づいて、相関電子系を調べるために様々なサテライト問題が研究されている[29]。

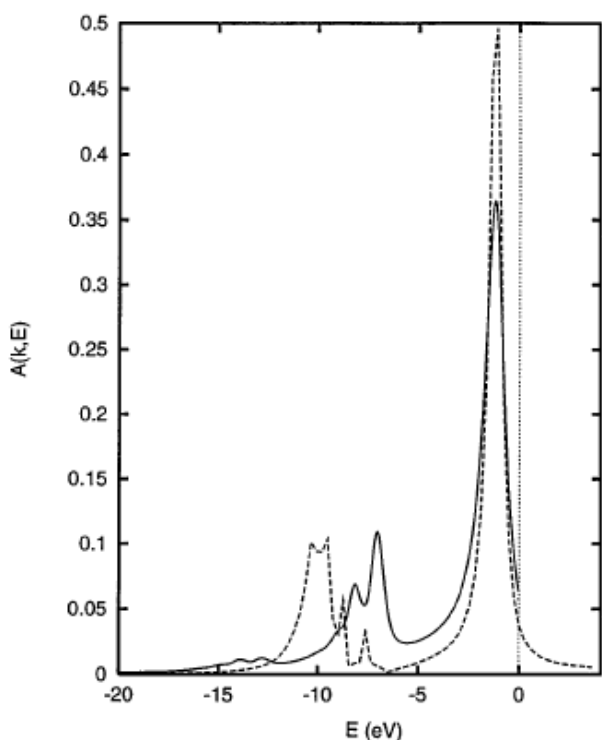


Fig. 8 The valence-level spectral function for Na with  $k=(2\pi/a)[1,1,1/2]$ . The solid and dashed lines correspond to the exponential expression and the GWA, respectively. The figure is taken from Ref. 24.

### 5. Summary

We have overviewed the satellites of PES as the final-state effects, especially when such final states are made from extended excitations. The discussion has been started by introducing the solution of the Frank-Condon problem, which can be a key to manage the general bosonic excitations within a unified framework. We have concentrated on two different electronic excitations, *i.e.*, plasmon and electron-hole excitation, in simple metals. One gives rise to the multi-plasmon sidebands in the core-level PES. The other gives the infrared singularity leading to the asymmetric lineshape of the core-level line and the edge singularity near the absorption threshold. Finally, the final state effects in the valence-level PES of the metal have been discussed.

### 6. Acknowledgment

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

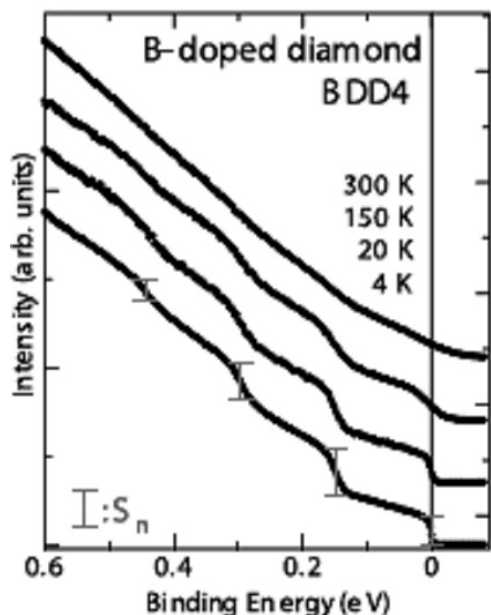


Fig. 9 The valence-level PES (angle-integrated spectra) of B(boron)-doped diamond with respect to temperature. Multi-phonon sidebands (phonon with  $\sim 150$  meV) are clearly shown. The figure is taken from Ref. 28.



## 5. まとめ

本稿では、PESに見られるサテライトを終状態効果の観点、特に拡張励起を経てそのような終状態へ至る場合のサテライトについて概説した。本議論を始めるために、まずフランク-コンドン問題の解を紹介した。この問題は、統一されたフレームワークの中で一般的なボソンの励起を取り扱う上で鍵となる。単純な金属における2種類の異なる電子系の励起、すなわちプラズモン励起と電子-正孔対励起に集中して議論した。プラズモン励起は内殻PESにおける多重プラズモンサイドバンドの原因である。電子-正孔対励起は、内殻PESにおける非対称なピーク形状をもたらす赤外特異性と、吸収端付近での特異性の原因である。最後に、金属の価電子帯PESにおける終状態効果についても議論した。

## 6. 謝辞

光電子放出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、本稿をチェックしていただいた 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. References

1. J. D. Lee, *J. Surf. Anal.* **16**, 42 (2009).
2. J. D. Lee, *J. Surf. Anal.* **16**, 127 (2009).
3. S. Doniach and M. Sunjic, *J. Phys. C* **3**, 285 (1970).
4. G. K. Wertheim and P.H. Citrin, in *Photoemission in Solids I*, ed. by M. Cardona and L. Ley (Springer-Verlag, 1978).
5. S. Hüfner, *Photoelectron Spectroscopy* (Springer-Verlag, 2003).
6. L. Z. Liu, R. O. Anderson, and J. W. Allen, *J. Phys. Chem. Solids* **51**, 1473 (1991).
7. G. D. Mahan, *Many-Particle Physics* (Kluwer Academic/ Plenum Publishers, 2000).
8. M. Lax, *J. Chem. Phys.* **20**, 1752 (1952).
9. L. Hedin, in *X-ray Spectroscopy*, ed. by L. V. Azaroff (McGraw-Hill, 1974).
10. D. C. Langreth, *Phys. Rev. B* **1**, 471 (1970).
11. C. O. Almbladh and L. Hedin, in *Handbook on Synchrotron Radiation*, vol. I, ed. by E.E. Koch (North-Holland, 1983).
12. D. Pines and P. Nozieres, *The Theory of Quantum Liquids*, vol. I (Benjamin, 1966).
13. P. Minnhagen, *Phys. Lett.* **56A**, 327 (1976).
14. P.H. Citrin, *Phys. Rev. B* **8**, 5545 (1973).
15. P. H. Citrin, G. K. Wertheim, and Y. Baer, *Phys. Rev. B* **16**, 4268 (1977).
16. G. D. Mahan, *Phys. Rev.* **163**, 612 (1967).
17. P. Nozieres and C. T. DeDominicis, *Phys. Rev.* **178**, 1097 (1969).
18. G.D. Mahan, *Phys. Rev. Lett.* **18**, 448 (1967).
19. T. A. Callcott, E. T. Arakawa, and D. L. Ederer, *Phys. Rev. B* **18**, 6622 (1978).
20. R. P. Gupta and A. J. Freeman, *Phys. Rev. Lett.* **36**, 1194 (1976).
21. L. Hedin, *J. Phys.: Condens. Matter* **11**, R489 (1999).
22. T. McMullen and B. Bergersen, *Can. J. Phys.* **52**, 624 (1974).
23. L. Hedin, *Phys. Scr.* **21**, 477 (1980); W. Bardyszewski and L. Hedin, *Phys. Scr.* **32**, 439 (1985).
24. F. Aryasetiawan, L. Hedin, and K. Karlsson, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 2268 (1996).
25. The GW approximation (GWA) has been very successful in accounting for quasi-particle energies. See L. Hedin, *Phys. Rev.* **139**, A796 (1965).
26. H. Höchst, P. Steiner, and S. Hüfner, *Z. Physik B* **30**, 145 (1978).
27. L. Hedin, B.I. Lundqvist, and S. Lundqvist, *J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect. A* **74A**, 417 (1970).
28. K. Ishizaka, R. Eguchi, S. Tsuda, A. Chainani, T. Yokoya, T. Kiss, T. Shimojima, T. Togashi, S. Watanabe, C.T. Chen, Y. Takano, M. Nagao, I. Sakaguchi, T. Takenouchi, H. Kwarada, and S. Shin, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 166402 (2008).
29. L. Hedin and J. D. Lee, *Phys. Rev. B* **64**, 115109 (2001); J.D. Lee and A. Fujimori, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 1678008 (2001); L. Hedin and J.D. Lee, *J. Electron Spectr. Relat. Phenom.* **124**, 289 (2002); J. D. Lee, S. W. Han, and J. Inoue, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 216801 (2008); J. D. Lee, S. W. Han, N. Miyawaki, and H. Gomi, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 199701 (2009).