TiO₂ の内殻光電子放出, オーজে遷移によって 誘起される電荷移動の理論

魚 住 孝 幸^{*1}

(受理2002年7月17日, 掲載決定2005年10月5日)

Theory of Charge Transfer Induced by Core-level
Photoemission and Auger Transition of TiO₂

Takayuki UOZUMI^{*1}

^{*1}Department of Mathematical Sciences, Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University,
Gakuen-cho 1-1, Sakai, Osaka 599-8531, Japan

(Received July 17, 2002, Accepted October 5, 2002)

1. 序 論

近年, 放射光を利用したX線光電子分光(XPS)などの高エネルギー分光研究が3*d*遷移金属化合物や4*f*希土類金属化合物など電子相関の強い系に対してさかに行われている^{1,2)}. そこでは, 実験で得られた様々なスペクトルと理論計算の詳細な比較が行われ, 物質の電子状態に関する知見が蓄えられてきた. 3*d*遷移金属酸化物のスペクトル解析では, 3*d*軌道とO2*p*軌道間の混成*V*, 3*d*電子間の相互作用*U*_{dd}, および内殻励起状態で3*d*電子に働く内殻正孔ポテンシャル*U*_{dc}の効果を考慮することが重要であるとされている. このような効果を取り込むことにより内殻XPSなどの終状態で起こる価電子帯の電荷移動が適切に記述されるので, スペクトル構造の定量的解釈が可能となり, したがって物質の電子状態を特徴付けるこれらパラメータの評価が可能となる. これまでTi, Vなど軽い遷移金属酸化物の系では, 内殻XPS^{2,3)}, 2*p*→3*d*X線吸収分光(XAS)⁴⁾, 共鳴XPS^{5,6)}, 共鳴X線散乱⁷⁾など様々な分光の解析が行われてきたが, 分光法によって選択則が全く異なるにも関わらず, 基本的には上のような効果を取り入れた模型を用いて統一的に扱われてきた. これらの解析では, (1)X線励起

によって生じた内殻正孔によりTi3*d*準位が*U*_{dc}だけ引き下げられるのでTi3*d*-O2*p*間の混成を通じて価電子帯の電荷再配置が強く起こり, それがサテライト構造としてスペクトルに反映される. (2)Ti3*d*-O2*p*間の実効的な混成*V*_{eff}が非常に大きく, それが主ピークとサテライトのエネルギー間隔を決めている, という考えのもとにスペクトル構造の解釈がなされてきたが, 現在のところ, このような描像は軽い遷移金属化合物の高エネルギー分光を解釈する上での基本的な描像として定着している^{8,9)}.

最近, 光刺激による遷移金属酸化物表面からのイオン脱離の研究に関して新しい展開が開けつつある. 従来, TiO₂などの物質では, Tiの内殻励起時に生じるO⁺イオン脱離の機構として, 原子間オージェ遷移を主要因とするKnotek-Feibelman (KF)らの機構が考えられていたが¹⁰⁾, 田中らは光電子と脱離イオンの同時計測の結果に基いて, 内殻励起にともなう電荷移動の効果を主要因とする新しい脱離機構を提案した^{11,12)}. この提案は, Tiの内殻励起にともなってOサイトから3個以上の電子がTiに移動すれば, O⁺イオンが形成され, 電気的反発力によりO⁺が脱離するというものである. これは高エネルギー分光で得られている上述の描像とも合致するものであり, 大変興味深い.

本稿では田中らの提案に対する理論的な背景を与えることを目的として, TiO₂の内殻光電子放出およびオー

^{*1} 大阪府立大学大学院工学研究科数理工学分野 (〒599-8531 大阪府堺市学園町1-1)

ジェ終状態における電荷移動効果に焦点を絞りこれを紹介する．特に，電荷移動の結果としてOサイトに3個以上の正孔を含むような状態（以後，このような状態を単に3正孔状態と呼ぶ．）が生じるかどうかに注目する．

2. クラスタモデルを用いたスペクトル計算

ここでは，上述の効果を取り入れたTiO₆ クラスタモデルを用いてスペクトル計算を行う⁹⁾．クラスタの構造は固体の局所的な原子配列を考慮したものであり，Ti周りの立方対称位置に6個のOが配位したものである．系のハミルトニアンを次のように設定する．

$$H = \sum_{\gamma} \varepsilon_d (\gamma) d_{\gamma}^{\dagger} d_{\gamma} + \varepsilon_p \sum_{\gamma} P_{\gamma}^{\dagger} P_{\gamma} + \sum_{\gamma} V(\gamma) \times (d_{\gamma}^{\dagger} P_{\gamma} + P_{\gamma}^{\dagger} d_{\gamma}) + U_{dd} \sum_{\gamma > \gamma'} d_{\gamma}^{\dagger} d_{\gamma'} d_{\gamma'}^{\dagger} d_{\gamma} - U_{dc} \sum_{\gamma, \zeta} d_{\gamma}^{\dagger} d_{\gamma} (1 - c_{\zeta}^{\dagger} c_{\zeta}) + H_{\text{mult.}} \quad (1)$$

第1, 2項はTi3d軌道，O2p分子軌道の準位，第3項はそれらの混成であり， γ は軌道とスピンの両方の状態を表す．立方対称場中の3d電子は既約表現 e_g と t_{2g} に結晶場分裂するが，第1項はこの効果も含む．第4, 5項は3d電子間相互作用，内殻正孔ポテンシャル（ c は内殻電子）である．以上の項に含まれるパラメータは，固体の電子状態を特徴付けるものであるが，ここでは2pXPS^[3]，2pXAS^[4]などの解析から評価した値を用いる．つまり， $\Delta(e_g) = 4.0$ eV（ e_g 価電子の電荷移動エネルギー， $\varepsilon_d + 6Dq - \varepsilon_p$ ）， $10Dq = 1.7$ eV（結晶場）， $V(e_g) = 3.5$ eV， $U_{dd} = 4.0$ eV， $U_{dc} = 6.0$ eV（2p正孔），5.0 eV（3p, 3s正孔の場合），である．また，簡単のため $V(t_{2g}) = -V(e_g)/2$ の関係を仮定している．第6項は，Tiの多重項相互作用であり，内殻，3d電子のスピン軌道相互作用，3d電子間および3d電子と内殻正孔間クーロン相互作用の多重極部分を含む．さらに3sXPSやL₂₃M₂₃M₂₃オージェスペクトルの定量的計算で重要となる3s¹3p⁶3dⁿ - 3s²3p⁴3dⁿ⁺¹配置間相互作用（CI）もこれに含まれる．本研究では多重項パラメータはHartree-Fock-Slater法に基いて数値的に求めた．

電子状態は，上述の3正孔状態も含めた4配置（3sXPS，L₂₃M₂₃M₂₃オージェの終状態ではCI効果を考慮するため8配置）で記述する．例えば，始状態は，形式価Ti⁴⁺の電子配置 d^0 （6個のOが $(1s)^2(2s)^2(2p)^6$ ，Tiが（Ar） $(3d)^0$ であるような電子配置）からはじめてO2p電子が3dに移動した電子配置 $d^1\bar{L}^1$ ， $d^2\bar{L}^2$ ， $d^3\bar{L}^3$ を考慮し，これらの線形結合として記述する．ただし， $\bar{L}$ はO2p正孔を表す（ L はLigand（配位子）の頭文字．）．基底系をこのように設定して(1)式を対角化することに

より，始状態 $|g\rangle$ と終状態 $|f\rangle$ が求まり，スペクトルが計算される．内殻XPSは光双極子遷移としてFermiの黄金律に基いて計算する⁹⁾．一方，オージェスペクトルの計算では，まず1次電子（光電子）とオージェ電子の同時計測スペクトル F_C を（光電子放出を引き起こす光双極子遷移 V_R とそれに引き続いて起こる原子内オージェ遷移 V_A をひとつながりの量子力学的な遷移過程と見なす）コヒーレントな2次過程として，

$$F_C(E_B, \varepsilon_A) = \sum_f \left| \langle f | V_A \frac{1}{E_B + E_f - H + i\Gamma} V_R | g \rangle \right|^2 \times \delta(E_B + E_f - E_f - \varepsilon_A), \quad (2)$$

により計算する．ただし， E_B, ε_A は1次電子の束縛エネルギー，オージェ電子の運動エネルギーであり， E_g, E_f は始状態，終状態のエネルギーである．（ Γ は中間状態の寿命幅であるが，計算では0.5 eVとしている．）オージェスペクトルは，すべての中間状態からの遷移を集めて次式により計算する．

$$F_{\text{Auger}}(\varepsilon_A) = \int F_C(E_B, \varepsilon_A) dE_B. \quad (3)$$

3. 計算結果と考察

3.1 始状態

表1に基底状態の電子配置分布を示す．2p-3d混成が強く働くため，形式価Ti⁴⁺に対応する配置 d^0 から大きくずれ， $d^1\bar{L}^1$ や $d^2\bar{L}^2$ などの電荷移動した配置が多く含まれている．この結果，基底状態は約1個の3d電子を持つ．これは V の値そのものが大きいということの他に，基底状態のエネルギーをなるべく下げるように各基底配置の位相がそろうため，基底状態に対する実効的な混成 V_{eff} が非常に大きくなることによる．ここで V_{eff} は位相をそろえた $d^1\bar{L}^1$ 配置と d^0 配置間の混成として， $V_{\text{eff}} = \sqrt{4V(e_g)^2 + 6V(t_{2g})^2}$ で定義される．数因子は $e_g(4)$ および $t_{2g}(6)$ の（スピンを含めた）多重度であり，このような混成の自由度から来る因子も入るため，TiO₂の V_{eff} は8.2 eVもの大きな値となる．これらのことが，基底状態の電子分布が形式価から大きくずれる要因となっており，軽い遷移金属化合物の電子状態を特徴付けるものとなっている．

3.2 内殻XPSと電荷移動

図1に2pXPSの計算結果を示す．横軸は光電子の

表1 基底状態における電子配置分布の割合(%)．

基底電子配置	d^0	$d^1\bar{L}^1$	$d^2\bar{L}^2$	$d^3\bar{L}^3$
基底状態に含まれる割合	29.0%	46.9	21.0	3.1

図1 TiO₂ 2pXPSの計算結果. 棒グラフは終状態の電子配置分布.

図2 XPS構造説明のための模式図. 実効的な混成 V_{eff} により大きく分裂した結合状態と反結合状態が主ピークとCTサテライトを形成する.

(相対的な)束縛エネルギーである. 縦線は遷移確率を表し, 連続スペクトルはこれらを半値半幅0.85 eVのガウス型関数で畳み込んだものである. 棒グラフは終状態の電子配置分布を示すものであるが後で議論する. 2pXPSはスピン-軌道相互作用により分裂した $2p_{3/2}$ 準位と $2p_{1/2}$ 準位に対する2つの主ピーク, およびそれらに対応するサテライト構造からなる. この構造は終状態における電荷移動効果を考えることによって理解される^{2,9)}. ここでは簡単のため2配置の範囲内で考える. 図2に模式的に示すように, 始状態に対する基底配置, d^0 と $d^1\bar{L}^1$ は電荷移動エネルギー Δ だけエネルギー差を持つが, これらは V_{eff} を通じて強く結合し, 始状態 $|g\rangle$ を形成する. 一方, 終状態では, $2p$ 内殻正孔のため $3d$

準位が U_{dc} だけ引き下げられるので $cd^1\bar{L}^1$ 配置と cd^0 配置のエネルギー関係が逆転し, 混成を通じて価電子帯の電荷再配置が引き起こされる ($\bar{c}$ は内殻正孔を表す). このとき, 始状態と同様に最低状態(結合状態)のエネルギーが最も低くなるよう電子配置間の位相がそろい, またその「反作用」として形成される反結合状態のエネルギーが高くなる. これら2つの状態が主ピークとサテライトに対応する. (このような効果で生じたサテライトは電荷移動(Charge Transfer)型サテライトと呼ばれており, 以後, それらをCTと標記する.) 簡単な計算からこれらの分裂幅はほぼ $2V_{\text{eff}} = 16.4$ eVと見積もられ, 実験で観測される約13 eVもの大きな主ピーク-サテライトのエネルギー間隔が説明される¹³⁾. なお, 結合状態と反結合状態の間には非結合状態も存在するが, 結合状態である始状態と位相がそろわないため, スペクトル構造には強く寄与しない.

図3(a), (b)は3pXPS, 3sXPSの計算結果である. 3pXPSでは3p電子のスピン-軌道相互作用が小さいため主ピークは分裂していない. また, 2pXPSの場合と同様に終状態電荷移動によってCTサテライトが生じている. (スペクトルには, 図2に示した非結合状態(NB)による寄与も弱く見えている.) 一方, 3sXPSでは, このようなCTサテライトの他に, 上述のCIの効果によって生じるサテライトも見られる. 光による3s励起では内殻 $3p^4$ 状態に直接は達し得ないが, これがCIを通じて内殻 $3s^1$ 状態と量子力学的に混じるためこのような状態にも遷移が可能となるのである.

内殻XPS終状態における電荷移動に注目してみよう. 図1および3に示した棒グラフは, それらの幅に対応するエネルギー領域内でスペクトル強度の重みをつけて平均化した終状態電子配置の割合を表す. 例えば, 2pXPSの $2p_{3/2}$ ピークでは, cd^0 , $cd^1\bar{L}^1$, $cd^2\bar{L}^2$, $cd^3\bar{L}^3$ 配置の割合はそれぞれ6, 34, 45, 15%となっている. これから見積もられる平均 d 電子数は1.8個であり, 基底状態から約0.8個の電子がO2pからTi3dに移動していることが分かる. このことは, 内殻正孔の出現によって電荷移動が起こることを端的に表している. また, 光刺激イオン脱離の機構に関する田中らの提案との関係では, 主ピークに3正孔状態の成分が15%も含まれてることは大変興味深い. 彼らが主張するように, O2p→Ti3d電荷移動によって内殻XPSの終状態としてO⁺が生じ得るのである. また, このような3正孔状態はサテライト構造にさらに多く含まれることもグラフから分かる. 3pXPS(図3(a))終状態においても同様の電荷移動効果が見られる. 3p励起の場合, $U_{dc}(3p) = 5.0$ eVであり, 2pXPSの場合(6.0 eV)と比べて内殻正孔ポテンシャルの値は

図3 TiO₂の3pXPS(a)と3sXPS(b)の計算結果. 棒グラフは終状態の電子配置分布を表し, (b)において s , p はそれぞれ 3s, 3p 内殻正孔を表す.

若干小さいが, 主ピークには13%の3正孔状態成分が含まれている. 一方, 3sXPS (図3(b)) の主ピークは, 終状態電荷移動によって8%の3正孔状態成分を含み, さらにCI効果によって内殻 $3p^4$ 状態の成分も21%含む. CTの領域では, 内殻 $3s$ 状態と $3p^4$ 状態がほぼ半々の割合で含まれ, また, CI領域では, 内殻 $3p^4$ 状態の成分が支配的となっている.

3.3 オージェスペクトルと電荷移動

図4に $L_{23}M_{23}M_{23}$ オージェスペクトル¹⁵⁾の計算結果を示す. 横軸はオージェ電子の(相対的な)運動エネルギーである. 図4(a)は(2)式を用いて計算した1次電子(光電子)とオージェ電子の同時計測スペクトルであり, $2p$ XPS (図1) の $2p_{3/2}$, $2p_{1/2}$ ピークとCTサテライトに対応するものとなっている. 特定の終状態, 例えば矢印

図4 TiO₂ $L_{23}M_{23}M_{23}$ オージェスペクトルの計算結果. (a)は $2p$ XPS (図1) の構造に対応した同時計測スペクトル. (b)はオージェスペクトル. 棒グラフは $2p_{3/2}$ 同時計測スペクトル終状態の電子配置分布, s , p はそれぞれ 3s, 3p 内殻正孔を表す.

で示す ($L_{23}M_1V$ オージェで生じた) $3s$ 励起状態に着目してみると, ほぼ1次電子の束縛エネルギーにしたがって, 高エネルギー側にシフトしている様子が分かる. 1次電子の束縛エネルギーが大きいほど $2p$ XPS 中間状態のエネルギーが大きく, その分のエネルギーがオージェ電子に与えられるためである. 図4(b)のオージェスペクトルは, (3)式を用いて計算したものである. 当然のことながら最も強度の強い $2p_{3/2}$ ピークに対する同時計測スペクトルの構造を強く反映しており, 顕著な2ピーク構造が見られる. これらの構造は, 内殻 $3p^4$ 状態の多重項 1D と 3P に対応している. また, 同時計測スペク

トルとの比較から、A の構造は $2p_{3/2}$ ピークから $L_{23}M_{23}V$ 遷移によって生じており、低エネルギー側の構造 B は $2p_{3/2}$ ピークからの遷移で生じた CT または CI によるサテライト構造であることが分かる。

図 5(a), (b) は $L_{23}M_{23}V$ と $M_{23}VV$ オージェスペクトルの計算結果である。(価電子を表す V はここでは Ti3d 電子を意味する。) 図 4 と同様に、これらの構造は XPS 中間状態における主ピークに対応する同時計測スペクトルの構造を強く反映している。 $L_{23}M_{23}V$ オージェ終状態は価電子が 1 個余分に抜けていることを除けば $3p$ XPS 終状態と同じであり、 $3p$ XPS と同様に、結合、反結合状態に対応する主ピークと CT サテライトという構造を持つ。(A のピークは $2p_{1/2}$ ピークから結合状態への遷移に対応している。) 一方、 $M_{23}VV$ オージェスペクトルの構造も、同様の考察によって理解される。すなわち、終

状態は価電子が 2 個抜けていることを除いて始状態と同じであり、 $O2p$ -Ti3d 混成が強く働く結果生じる結合、反結合状態が主ピークと CT サテライトを形成している。また、高エネルギー側の構造 A, A' は $3p$ XPS 中間状態の CT サテライトおよびその高束縛エネルギー側の弱い構造から結合状態への遷移であり、また、B の肩構造は非結合状態 (NB) から結合状態への遷移となっている。

さて、オージェ終状態における電荷移動について考えてみる。各図において棒グラフは最も強度の強い同時計測スペクトルに対するものであるが、ほぼオージェ終状態の電子配置分布を反映していると見なしてよい。 $L_{23}M_{23}V$ オージェの場合、2 つの主ピークには、 $O2p$ 分子軌道に 3 個 (以上) の正孔を含む「3 正孔状態」が (内殻 $3p^4$, $3s^1$ 状態合わせて) 40% 程度含まれる。中間状態 ($2p$ XPS の $2p_{3/2}$ 主ピーク) でそのような配置が 15% 含まれていたことを考えると、オージェ終状態でさらに大きな電荷移動が引き起こされたことが分かる。また、このような傾向は B の領域でさらに顕著である。これらオージェ終状態における大きな電荷移動は、この過程で 2 個の $3p$ 正孔が生じることに起因している。つまり、終状態ではほぼ U_{dc} の 2 倍の内殻正孔ポテンシャルが働いて $3d$ 準位が大きく引き下げられるため、多数の価電子が $O2p$ から Ti3d に流れ込むのである。一方、終状態で 1 個の内殻正孔しか伴わない $L_{23}M_{23}V$ オージェにおいても主ピークで 56% の 3 正孔状態が含まれている。これは、中間状態 ($3p$ XPS 主ピーク) からオージェ電子として放出された $3d$ 電子を補うために価電子がほぼ 1 個分 $O2p$ から Ti3d に移動するためである。このため、中間状態よりも多くの 3 正孔状態の成分が含まれる。このように終状態電荷移動による O^+ の生成という意味では内殻 XPS よりもオージェ終状態の方が効率が良い。また、原子移動よりも電子遷移の方がはるかに早いので、オージェ終状態と O^+ 脱離の関係を詳しく調べることで、電荷移動とイオン脱離の関係がより明確になるものと考えられる¹⁶⁾。

3 正孔状態の形成という観点からは、終状態で内殻正孔を持たない $M_{23}VV$ オージェにおいても 67% の成分が含まれていることは興味深い。ここでの計算では、KF 機構¹⁰⁾で主要因とされている原子間オージェによる遷移は考慮していないが、 $M_{23}VV$ 過程においても、(1) V_{eff} によって基底状態にすでに 1 個程度の $3d$ 電子が存在し、(2) $3p$ 内殻励起による電荷移動の結果、 $3p$ XPS 中間状態 (主ピーク) は 1.6 個の $3d$ 電子を持つので「原子内」オージェ遷移が可能となり、(3) 2 個の $3d$ 電子が放出されたオージェ終状態において $2p$ - $3d$ 混成効果が強く働く、と

図 5 TiO_2 の $L_{23}M_{23}V$ (a), $M_{23}VV$ (b) オージェスペクトルの計算結果。棒グラフは XPS 中間状態の主ピークに対する同時計測スペクトル終状態の電子配置分布。

いう複合的な機構により多くの3正孔状態成分が生成されている。このことは、原子間オージェ（とそれに付随するO2p電子シェイクアップなどの過程）によるO⁺の生成が脱離に結びつくとする単純なKF機構¹⁰⁾を見直す必要があることを示唆しているように思われる。

4. ま と め

以上、スペクトル構造と対応させながら見てきたようにTiO₂のTi内殻励起に伴い、内殻正孔ポテンシャルの効果および実効的なO2p-Ti3d混成が大きいということから終状態で顕著な電荷移動が起こり、多くの3正孔状態が形成され得ることが分かった。このことは終状態の電荷移動がO⁺の生成とその脱離に結びつくとする田中らの主張と定性的に一致するものである。ただし、本稿で言うところの3正孔状態の割合は、6サイトに広がるO2p分子軌道に3個（以上）の正孔を含む状態を指すので必ずしもO⁺の存在確率とは一致していない点に注意を要する。今後、イオン脱離の機構と結び付けてより定量的な議論を行うためには、電荷移動の結果として、あるOサイトに局在した3正孔状態が如何にして現れるかを理論的に明らかにする必要があるだろう。そのためには、格子歪みの効果や、正孔間のクーロン相互作用による複数正孔の束縛状態の形成¹⁷⁾などの効果も考慮する必要がある。さらに、脱離に結びつく過程として、O⁺とTiイオンの電氣的反発のみならず、電子が反結合的な軌道に入ることによる結合の弱体化などの効果も考えなければならない。終状態に含まれる3正孔状態の割合がO⁺の脱離確率を必ずしも直接には反映しないからである。しかし、このような結合の性格の違いは本計算ですでに入っている（主ピークと比較してサテライト領域は反結合的である）ので、これに関してはXPSあるいはオージェスペクトルの各構造とイオン脱離確率の詳細な比較を行うことにより、実験的にもかなりの情報

が得られるものと期待される。これらの課題は、イオン脱離の機構をより明らかにしていく上での重要なものであると考えられる。

〔文 献〕

- 1) See, for instance, J. Kanamori and A. Kotani (Eds.): *Core-Level Spectroscopy in Condensed Systems* (Springer-Verlag, Berlin, 1988).
- 2) 岡田耕三:「新しい放射光の科学」,(菅野 暁, 藤森 淳, 吉田 博編),(講談社サイエンティフィック, 東京, 2000), 第3章, 62.
- 3) K. Okada, T. Uozumi and A. Kotani: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **63** (1994) 3176.
- 4) K. Okada and A. Kotani: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **62** (1993) 131.
- 5) A. Tanaka and T. Jo: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **63** (1994) 2778.
- 6) T. Uozumi, K. Okada, A. Kotani, Y. Tezuka and S. Shin: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **65** (1996) 1150.
- 7) M. Matsubara, T. Uozumi, A. Kotani, Y. Harada and S. Shin: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **71** (2002) 347.
- 8) A. E. Bocquet, T. Mizokawa, K. Morikawa, A. Fujimori, S. R. Barman, K. Matini, D. D. Sarma, Y. Tokura, and M. Onoda: *Phys. Rev. B*, **53** (1996) 1161.
- 9) T. Uozumi, K. Okada, A. Kotani, R. Zimmermann, P. Steiner, S. Hufner, Y. Tezuka and S. Shin: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **83** (1997) 9.
- 10) M. L. Knotek and P. J. Feibelman: *Phys. Rev. Lett.*, **40** (1978) 964.
- 11) S. Tanaka, K. Mase, M. Nagasono, S. Nagaoka, M. Kamada: *Surf. Sci.*, **451** (2000) 182.
- 12) 田中慎一郎: 本特集.
- 13) Y. Tezuka, S. Shin, T. Ishii, T. Ejima, S. Suzuki and S. Sato: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **63** (1994) 347.
- 14) G. van der Laan: *Phys. Rev. B*, **41** (1990) 12366.
- 15) R. Ruus, A. Saar, J. Aarik, A. Aidla, T. Uustare, A. Kikas: *J. Electron Spectrosc. and Relat. Phenom.*, **93** (1998) 193.
- 16) 田中慎一郎: 私信.
- 17) G. A. Sawatzky: *Phys. Rev. Lett.*, **39** (1977) 504.