

機関番号：12101

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20540308

研究課題名(和文) 強相関電子系における共鳴 X 線散乱の理論的研究

研究課題名(英文) Theoretical study on resonant x-ray scattering from strongly correlated electron systems

研究代表者

五十嵐 潤一 (IGARASHI JUNICHI)

茨城大学・理学部・教授

研究者番号：20127179

研究成果の概要(和文)：強相関電子系における共鳴 X 線散乱および関連する X 線分光スペクトルを、詳細な電子構造を取り入れたモデルを基礎に研究した。空間反転対称性の破れた系においては、磁気電気効果に起因する特徴的なスペクトルが共鳴弾性散乱、X 線吸収、光吸収、二次高調波発生等において観測されている。その詳しい計算を行い、機構を解明するとともに実験結果をよく説明した。また、 $\text{LaMnO}_3$  における Mn-K 端非弾性散乱における波数に依存するスペクトルの計算を行い、中間状態における内殻正孔を遮蔽するために生じた電荷励起から生じている機構を明らかにし、実験事実をよく説明した。

研究成果の概要(英文)：We have studied resonant x-ray scattering and related x-ray spectroscopy by constructing models based on detailed electronic structures. For systems with breaking space-inversion symmetry, we have clarified the origin of the characteristics in resonant x-ray scattering, x-ray absorption, optical absorption, and second-harmonic generation through detailed calculations. In the resonant inelastic x-ray scattering from  $\text{LaMnO}_3$ , we have calculated the spectra depending on the momentum transfer, having concluded that they arise from the charge excitations screening the core hole in the intermediate state.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2009年度	900,000	270,000	1,170,000
2010年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	2,700,000	810,000	3,510,000

研究分野：物性物理学理論

科研費の分科・細目：物理学・物性 I

キーワード：共鳴弾性 X 線散乱、多重極秩序、空間反転対称性の破れ、共鳴非弾性 X 線散乱

## 1. 研究開始当初の背景

X 線分光の発展は著しく、とりわけ、内殻励第 3 世代シンクロトロン放射光を用いた起を用いた共鳴散乱は、構成元素選択的かつ固体内部の状態を反映している特長があり、盛んに実験が行われている。中性子散乱がス

ピン秩序やスピン励起をとらえるのにたいして、電荷軌道秩序や、電荷軌道励起をとらえることができ、相補的な情報を与える。しかしながら、遷移金属 K 殻吸収端について例えば、1s 状態から 4p 状態への電子遷移を中間状態に含む二次の光学過程で記述され複

雑であるため、その機構や物理的意味を理解し物質の電子状態との関連を明らかにするには、理論的解析が重要になる。

(1) 遷移金属化合物における共鳴弾性散乱については、中間状態での 4p 電子状態の空間的にひろがった性質は、安易なモデル化をばむ反面、第一原理計算がうまく機能する原因でもあり、この点に着目して第一原理計算による解析を推し進めてきていた。4p 電子状態のひろがった性質に着目すれば、共鳴 X 線散乱の軌道秩序に対応した超格子点強度が格子歪から生じること、磁気散乱においてはまわりの軌道磁気モーメントとの結合を通して強度が生じることが自然に理解できる。この観点は、強磁性金属 Fe, Co, Ni の K 端磁気円二色性の解析において五十嵐・平井によって初めて指摘されたことで、高橋・五十嵐・Fulde による  $\text{LaMnO}_3$  における共鳴 X 線散乱の解析以来、繰り返し指摘されてきたことである。当グループの提唱している“4p 状態の物理”と呼ぶべき互いに関連した描像が明らかになって来ていた。

(2) 共鳴非弾性散乱に関しては、野村・五十嵐により遷移金属 K 吸収端でのスペクトルに対する一般的な定式化が行われ、それに基づき  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  のスペクトルの計算が行われ、実験スペクトルをよく説明する結果を得られていた。また NiO については、高橋・五十嵐・野村により、詳細な多重バンドタイトバインディングモデルを構築した計算が行われており、実験結果をよく説明する結果を得ていた。

## 2. 研究の目的

以上のこれまでの研究の実績を背景に、共鳴 X 線散乱や分光光学スペクトルの機構の包括的理解を目指した。

### (1) 共鳴弾性散乱

複雑な秩序相をもつ希土類 (f 電子) を含む系や空間反転対称性をもたない系の解析にまで研究を進め、スペクトルと電子状態との関係を明らかにすることを目的とした。

### (2) 共鳴非弾性散乱

野村・五十嵐による定式化の発展をはかり、種々の物質に適用して実験と比較することにより、電荷軌道励起と非弾性散乱スペクトルとの関係を明らかにすることを目的とし、これにより、スペクトル解析の手法を確立することを目指した。

### (3) 空間反転対称性をもたない系の分光

X 線吸収、光吸収、第二次高調波発生スペクトルにあらわれる特異なスペクトルの定量的な理解と機構の解明を目指した。

## 3. 研究の方法

バンド計算を基礎に詳細な電子構造に基づくモデルを構築して計算を進める点に特徴がある。

### (1) 共鳴弾性散乱

遷移金属化合物の空間反転対称性を持たない系に対しては、多重項構造を取り入れ、4p-3d 状態菅の混成効果を取り入れた計算を行う。希土類化合物に対しては、局所クラスターモデルを用い、多重項構造を考慮した計算を行う。

### (2) 共鳴非弾性散乱

野村・五十嵐による定式化を用いる。この定式化は、Keldysh グリーン関数法に基礎をおき、電子構造の詳細に立ち入った多重バンドタイトバインディングモデルを用いた解析を可能にし、また、4p 電子状態のバンド構造を取り入れることができるなどの利点を有しており、有限系厳密対角化による解析とは一線を画している。

## 4. 研究成果

### (1) 共鳴弾性 X 線散乱

① マグネタイトの A サイトにある Fe 原子は、時間反転対称性および空間反転対称性が破れた環境にある。このようなとき、pre-K 端領域で、電気双極子 (E1) - 電気四重極子 (E2) 干渉項による寄与が存在し、弾性散乱スペクトルは顕著な磁場依存性を示す。微視的立場から FeO6 クラスターモデルを導入し、スペクトルの計算を行い、その機構を解明した。

② Ho はヘリカル磁性状態を低温で示し、この相において、Ho-M 吸収端を用いた実験が行われ、対応するサテライト点において、入射 X 線のエネルギーの関数として弾性散乱強度が観測されている。我々は、局在電子描像に基づき、散乱強度のエネルギープロファイルを計算する便利な定式化を提唱している。この定式化に基づきスペクトルの計算を行い、実験とよい一致を示す結果を得た。

③ 反強四重極秩序を示す  $\text{CeB}_6$  における Ce-L<sub>3</sub> 吸収端を用いた RXS スペクトルの解析を行った。中間状態における Ce の 2p 正孔と 4f 電子および内殻から励起された 5d 電子間のクーロン相互作用を考慮した局在電子描像に基づき、外磁場のもとで磁場反転にともなうスペクトルの変化を計算し、四重極秩序と磁場誘起された奇数次ランク多重極秩序のクロス項からスペクトル変化が生じることを見出した。また、Pre-edge 領域では E2 (電気四重極) 遷移のみならず E1 (電気双極子) 遷移とのクロス項が寄与することわかった。計算結果は最近の実験結果と定量的にもよい一致を示しており、磁気誘起多重極秩序の存在を示すのに RXS が有効なことを示すとともに、定量的な評価への道をひらいた。

### (2) 共鳴非弾性 X 線散乱

$\text{LaMnO}_3$  および  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  における Mn および Ni-K 吸収端を用いた非弾性散乱スペクトルを、tight-binding モデルを用いて詳しく解析し、 $\text{La}_2\text{CuO}_4$  のスペクトルと比較して議論し

た。共鳴過程の中間状態に存在する正孔ポテンシャルを遮蔽するため、Mn および Ni-3d 電子系に電荷励起が引き起こされ、終状態に残ることからスペクトル強度が生じるという機構を明らかにし、これまでの軌道波描像の誤りを正した。電子相関として RPA まで考慮した詳しい計算を行い、エネルギー損失の関数として実験をよく再現するスペクトルを得た。

### (3) 空間反転対称性の破れた系

①強誘電性でフェリ磁性体である GaFeO<sub>3</sub> においては、空間反転対称性と時間反転対称性が同時に破れているため、光吸収スペクトルの可視光領域で特異な外部磁場依存性があらわれる。FeO<sub>6</sub> クラスタモデルを用い、Fe-3d 状態が周りの酸素 2p 軌道を介して Fe-4p 軌道と混成することに注意をはらい、ミクロな立場からの計算を行った。実験スペクトルをよく再現するとともに、電気双極子 (E1)-磁気双極子 (M1) 干渉項から特異なふるまいが生じる機構を明らかにした。

②GaFeO<sub>3</sub> の Fe-K 吸収端の pre-edge 領域において、X 線吸収スペクトルは非相反方向二色性や特異な磁場依存性をしめす。FeO<sub>6</sub> クラスタモデルを用いたミクロな立場からの計算を行った。実験スペクトルをよく再現するとともに、電気双極子 (E1)-電気四重極子 (E2) 干渉項から特異なふるまいが生じる機構を明らかにした。

③GaFeO<sub>3</sub> においては、空間反転対称性と時間反転対称性が同時に破れているため、二次高調波発生 (SHG) スペクトルが観測され、特異な偏光依存性が期待される。FeO<sub>6</sub> クラスタモデルを用い、Fe 原子内クーロン相互作用を考慮し、Fe-3d 状態が 4p 軌道と混成することに注意をはらい、ミクロな立場から計算を行った。3 次の摂動を用い、2 光子が吸収され 1 光子が生成される遷移確率を計算し、発生光子のエネルギーが 1-4.5 eV の領域での実験スペクトルをよく再現する結果を得た。M1 (磁気双極子) 遷移は小さな寄与しか与えないことや、入射および発生光子の偏光がすべて a 軸に平行な場合には局所磁場の反転に際して遷移振幅の符号が変わること、等の結論を導いた。後者の結果は、長距離秩序の消失に伴って、SHG スペクトルの消失を意味しており、実験結果をよく説明する。

### (4) X 線光電子分光 (XPS) スペクトルの第一原理計算プログラム

XPS スペクトルの第一原理計算プログラムの開発をすすめ、強磁性 Fe、Co および Ni 3s 内殻 XPS スペクトルの解析を行い、実験結果をよく説明するとともに、非磁性金属の V 及び Ru についても計算を行い比較を行い、スペクトル構造の機構を解明した。この方法の特徴は、光電子の生成により内殻正孔ができたときのポテンシャルのもとで、1 電子波

動関数をバンド計算により求め、その結果をもとに電子分布を変えることで励起状態を構成し、内殻正孔のない 1 電子波動関数との重なり積分を計算することにより、XPS スペクトルを求める点にある。内殻正孔 1 個を含むスーパーセルを用いた APW 法によりバンド計算を行い、波動関数を求める。この成功により、多くの内殻 XPS スペクトルの第一原理計算への道が開けたと考えられる。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 11 件)

①長尾辰哉, 五十嵐潤一, 共鳴 X 線散乱で探る多極子秩序, 固体物理, 査読有, 46 巻, No. 3, 2011, pp.121-141.

②J. Igarashi, T. Nagao, Second Harmonic Generation in a Polar Ferrimagnet GaFeO<sub>3</sub>, Phys. Rev. B, 査読有, 82, 2010, 024424 (1-7).

③T. Nagao, J. Igarashi, Spectral Analysis of Resonant X-Ray Scattering in CeB<sub>6</sub> under an External Magnetic Field, Phys. Rev. B, 査読有, 82 巻, 2010, 024402 (1-9).

④M. Takahashi, J. Igarashi, An Ab Initio Study of 3s Core-Level X-Ray Photoemission Spectra in Transition Metals, Phys. Rev. B, 査読有, 81 巻, 2010, 035118 (1-10).

⑤J. Igarashi, T. Nagao, Directional Dichroism of X-Ray Absorption in a Polar Ferrimagnet GaFeO<sub>3</sub>, J. Phys. Soc. Jpn., 査読有, 79 巻, 2010, 014705 (1-7).

⑥J. Igarashi, T. Nagao, Analysis of Optical Magnetoelectric Effect in GaFeO<sub>3</sub>, Phys. Rev. B, 査読有, 80 巻, 2009, 054418 (1-7).

⑦M. Takahashi, J. Igarashi, T. Semba, Charge Excitations in Cuprate and Nickelate in Resonant Inelastic X-Ray Scattering, J. Phys. Condens. Matter, 査読有, 21 巻, 2009, 064236 (1-6).

⑧T. Semba, M. Takahashi, J. Igarashi, Theoretical Analysis of Resonant Inelastic X-Ray Scattering Spectra in LaMnO<sub>3</sub>, Phys. Rev. B, 査読有, 78 巻, 2008, 155111 (1-9).

⑨M. Takahashi, J. Igarashi, N. Hamada, An Ab-Initio Calculation of the 3s and 1s Core-Level X-Ray Photoemission Spectra of Iron, Phys. Rev. B, 査読有, 78 巻, 2008, 155108 (1-7).

⑩T. Nagao, J. Igarashi, Satellite Holmium M-Edge Spectra from the Magnetic Phase via Resonant Soft X-Ray Scattering, J. Phys. Soc. Jpn. 査読有, 77 巻, 2008, 084710 (1-11).

⑪J. Igarashi, T. Nagao, Parity and

Time-Reversal Breaking Effects on Resonant X-Ray Scattering at the Fe Pre-K-Edge in Magnetite, J. Phys. Soc. Jpn., 査読有, 77 巻, 2008, 084706 (1-12).

[学会発表] (計 13 件)

①高橋学, 五十嵐潤一, Fe化合物のFe内殻光電子分光スペクトルの第一原理計算, 日本物理学会, 2010年9月25日, 大阪府立大学(大阪府).

②五十嵐潤一, 長尾辰哉, 極性フェリ磁性体GaFeO<sub>3</sub>における第二高調波発生スペクトルの解析, 日本物理学会, 2010年9月25日, 大阪府立大学(大阪府).

③長尾辰哉, 五十嵐潤一, CeB<sub>6</sub>の共鳴X線散乱スペクトルの磁場方向依存性, 日本物理学会, 2010年9月23日, 大阪府立大学(大阪府).

④M. Takahashi, J. Igarashi, Ab Initio Study of Core-Level X-Ray Photoemission Spectra from Transition Metal Compounds, 37<sup>th</sup> International Conference on Vacuum Ultraviolet and X-Ray Physics, 2010年7月15日, Univ. British Columbia, Vancouver, Canada.

⑤T. Nagao, J. Igarashi, Resonant X-Ray Scattering from CeB<sub>6</sub> under Magnetic field, New Science with Resonant Elastic and Inelastic X-Ray Scattering Satellite Meeting, 2010年7月8日, Univ. Saskatchewan, Saskatoon, Canada.

⑥高橋学, 五十嵐潤一, 遷移金属のスピ分解内殻光電子分光スペクトル形状の起源, 日本物理学会, 2010年3月23日, 岡山大学(岡山県).

⑦長尾辰哉, 五十嵐潤一, CeB<sub>6</sub>の磁場中共鳴X線散乱のスペクトル解析, 日本物理学会, 2010年3月21日, 岡山大学(岡山県).

⑧M. Takahashi, J. Igarashi, Ab Initio Calculation of Core-Level X-Ray Photoemission Spectra in Transition Metals. 11<sup>th</sup> International Conference of Electronic Spectroscopy and Structure, 2009年10月6日, 奈良県新公会堂(奈良県).

⑨五十嵐潤一, 長尾辰哉, GaFeO<sub>3</sub>における磁気電気効果の解析, 日本物理学会, 2009年9月28日, 熊本大学(熊本県).

⑩高橋学, 五十嵐潤一, 遷移金属における内殻光電子分光スペクトルの第一原理計算, 日本物理学会, 2009年9月27日, 熊本大学(熊本県).

⑪五十嵐潤一, 長尾辰哉, GaFeO<sub>3</sub>におけるX線非相反方向二色性, 日本物理学会, 2009年9月26日, 熊本大学(熊本県).

⑫高橋学, 五十嵐潤一, 遷移金属s内殻光電子分光の第一原理計算, 日本物理学会, 2009

年3月30日, 立教大学(東京都).

⑬高橋学, 五十嵐潤一, La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub>におけるNi-K吸収端共鳴非弾性散乱スペクトルの理論的解析, 日本物理学会, 2008年9月22日, 岩手大学(岩手県).

[その他]

ホームページ等

<http://info.ibaraki.ac.jp/scripts/webse/arch/index.htm>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

五十嵐 潤一 (IGARASHI JUNICHI)

茨城大学・理学部・教授

研究者番号: 20127179

### (2) 研究分担者

高橋 学 (TAKAHASHI MANABU)

群馬大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号: 50250816

長尾 辰哉 (NAGAO TATSUYA)

群馬大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号: 00237497