

機関番号：82110

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2008～2010

課題番号：20740179

研究課題名（和文） 放射光X線共鳴非弾性散乱における励起の偏光依存性と対称性

研究課題名（英文） Polarization dependence and symmetry of electronic excitations in resonant inelastic x-ray scattering

研究代表者

石井 賢司 (ISHII KENJI)

独立行政法人 日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・研究副主幹

研究者番号：40343933

研究成果の概要（和文）：

電子が物質中でどのように広がっているかという軌道状態は、物質の性質を決める上で重要であると考えられており、共鳴非弾性X線散乱は電子の軌道状態を変える励起（軌道励起）を観測することができる実験手法である。本研究課題では共鳴非弾性X線散乱における偏光依存性の観測技術を開発し、軌道励起の対称性と密接に関係した偏光依存性が軌道励起の識別に有効であることを銅フッ化物 KCuF_3 の測定で実証した。

研究成果の概要（英文）：

Orbital state of the electron is important for the electronic properties of materials and resonant inelastic x-ray scattering (RIXS) is an experimental tool to measure excitations of the orbital state. I have developed technique to analyze the polarization in RIXS and demonstrated in KCuF_3 that the polarization dependence, which is closely related to the symmetry of the excitation, is very useful to identify the orbital excitation in the RIXS spectra.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2009年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2010年度	400,000	120,000	520,000
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性I

キーワード：X線散乱、非弾性散乱、強相関電子系、電子励起

1. 研究開始当初の背景

近年、SPring-8 などからの高輝度放射光光源が利用できるようになったことで、数 keV 領域での共鳴非弾性 X 線散乱 (Resonant Inelastic X-ray Scattering, RIXS) による物質の電子状態の研究が行われるようになってきている。このエネルギー領域は 3d 遷移金属の K 吸収端に対応しており、高温超伝導体をはじめとした強相関電子系物質の電子

状態の理解に大きな貢献ができると期待されている。数 keV 領域の X 線を用いることで励起の運動量依存性が観測可能となっており、従来の分光法にはなかった大きな利点を有している。さらに、RIXS は内殻共鳴励起の中間状態を持つため、共鳴条件を選ぶことで元素・サイトを選択して励起を観測することが可能な手法である。

RIXS の光源となる放射光 X 線の重要な特

性として、高輝度、エネルギー可変、偏光、の3つが挙げられる。これまでに行われてきた RIXS の研究においては、前二者が主に利用されてきた。すなわち、高輝度である光を用いることで非弾性散乱実験に不可避な散乱確率が小さい点を補い、エネルギー可変であることは、上述の元素・サイト選択性だけでなく、励起強度の共鳴増大という点でも重要であった。それに対し、偏光は積極的に利用しているとは言い難く、理解も進んでいない状況であった。

世界的に見ても、これまでに行われてきた RIXS の研究では主に励起のエネルギー・運動量依存性に焦点が当てられており、励起の偏光依存性は無視されたまま進められていた。とりわけ、散乱光の偏光状態については実験的に調べられたこともなく、全く未知のままであった。

2. 研究の目的

本研究は、入射 X 線、散乱 X 線、両方の偏光を制御した実験を行い、強相関遷移金属の K 吸収端 RIXS スペクトルに現れる励起について、励起の偏光依存性を明らかにする。通常のラマン散乱と同様に、RIXS の偏光依存性は電子の波動関数の対称性と密接な関係があると期待されることから、偏光依存性を系統的に測定することで励起の対称性との関係を明らかにし、選択則を確立することを目的とする。ひとたび選択則が確立すれば、モデルのパラメータ値によらずに励起の起源の議論が可能となる。

3. 研究の方法

実験は大型放射光施設 SPring-8 の BL11XU に設置された非弾性散乱分光器を用いて行った。図 1 に分光器の概略図を示す。RIXS における偏光を完全に制御した形で実験を行うためには、入射 X 線の偏光を制御することと、散乱 X 線の偏光状態を解析することの二点が必要である。前者については、移相子を利用した制御が確立した技術として存在する。しかし、移相子を利用すると X 線の強度を失うことになるので、強度を必要と

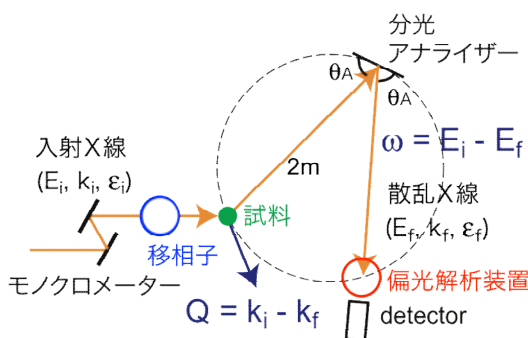


図 1：非弾性散乱分光器の概略図。

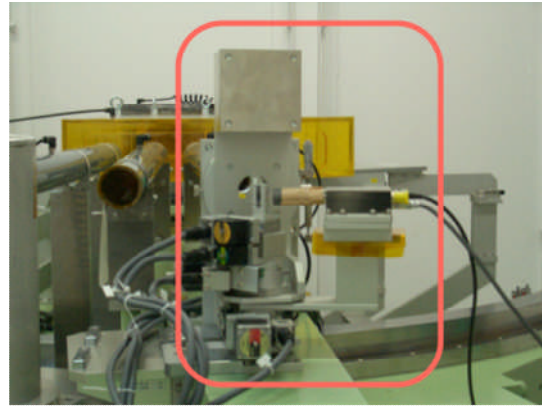


図 2：非弾性散乱分光器に設置した偏光解析装置（赤枠内）。

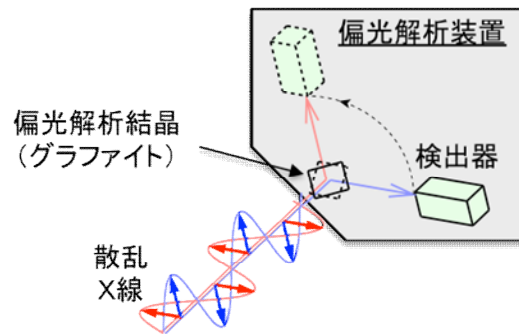


図 3：偏光解析装置の概念図。散乱 X 線の光軸周りに偏光解析結晶と検出器を 90° 回転させることで赤と青の偏光を別々に観測することができる。

する本研究では、蓄積リングにある挿入光源から出てくる水平偏光の X 線をそのまま利用することとした。

一方、散乱 X 線の偏光解析については、図 2 に示す偏光解析装置を非弾性散乱分光器に設置した。偏光解析の概念図を図 3 に示す。ブラッグ角 (θ_B) が 45° に近い単結晶を偏光子としてそのブラッグ反射を利用する方法で、共鳴弾性 X 線散乱では一般的に用いられている方法である。RIXS の場合は、散乱 X 線の分光アナライザーが集光するために湾曲されており発散の大きな X 線の偏光解析が必要になる。そこで、モザイク幅の大きなグラファイトを偏光解析結晶として使い、以下の銅 K 吸収端での実験では(006)反射を利用した。

4. 研究成果

研究対象物質には $KCuF_3$ を選び、その dd 励起を銅の K 吸収端 RIXS で測定した。dd 励起は局所的なモデルが良くあてはまり、対称性との関係が最も理解しやすいと考えられるため、最初の対象とした。

$KCuF_3$ 中の Cu では 5 重に縮退した d 軌道が結晶場により t_{2g} 軌道と e_g 軌道に分裂している。1 個のホールが e_g 軌道を占有している

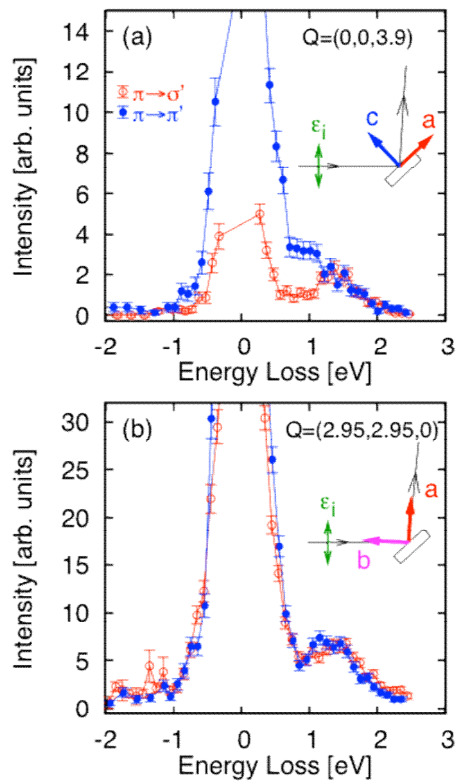


図4: KCuF_3 の偏光解析 RIXS スペクトル。赤と青がそれぞれ $\pi \rightarrow \sigma'$ 偏光、 $\pi \rightarrow \pi'$ 偏光での測定データである。挿入図は実験配置の概略図で、入射X線の偏光 (ϵ_i) と結晶方位との関係を示す。

が、そこには軌道自由度が存在し、大きな Jahn-Teller 歪みを伴った軌道秩序の状態にある。従って、dd 励起には大きく分けて、 t_{2g} 軌道から e_g 軌道に電子が遷移するものと、 e_g 軌道間で電子が遷移するものがある。

図4に代表的な2つの実験配置で、偏光解析を行った RIXS スペクトルを示す。 π と σ はそれぞれ散乱面に垂直、平行な偏光を表し、散乱X線には'をつけている。入射X線の偏光は π 偏光である。また、散乱角 2θ は 90° に近く、入射X線の偏光と散乱X線の偏光が直行する偏光非保存の配置になっている。

図4(a)の配置では、二つの偏光条件で顕著な違いが見られる。 $\pi \rightarrow \sigma'$ 偏光では、1.4 eV 付近にピークがあるのに対し、 $\pi \rightarrow \pi'$ 偏光では1.4 eV の励起に加えて、1.0 eV 付近にも強度が存在している。一方、図4(b)の配置では、両方の偏光条件とも1.4 eV にピークがあるのみである。光学測定から得られた励起のエネルギーは、 t_{2g} 軌道から e_g 軌道に電子が遷移する励起が1.4 eV、 e_g 軌道間で電子が遷移する励起が1.0 eV となっている。従って、観測された結果は、この2つの励起が異なる偏光特性を持っていることを示している。(今のエネルギー分解能では3つの t_{2g} 軌道は区別できない。)

得られた実験結果は、入射(散乱)X線の既約表現 $P_i(P_f)$ 、始状態(終状態)の波動関数の既約表現 $\Gamma_i(\Gamma_f)$ としたときに、励起がX線吸収により内殻正孔が生成された原子で局所的に起きる場合は、「『 $P_i \times P_f$ と $\Gamma_i \times \Gamma_f$ が少なくとも一つの共通した対称性を持つ』という選択則が励起が観測されるための必要条件を与える」、と考えること説明できることがわかった。

以上まとめると、共鳴非弾性X線散乱における偏光依存性を調べるために、世界初となる散乱X線の偏光解析を行う装置を開発した。それを用いて銅フッ化物 KCuF_3 の dd 励起の測定を行い、 t_{2g} 軌道から e_g 軌道への励起と e_g 軌道間の励起が異なる偏光特性を示すことを明らかにした。さらに、この偏光特性は、励起の対称性を考えた群論的考察で説明できることがわかった。今後、この選択則を用いることで RIXS で観測された dd 励起の同定が容易になると期待できる。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計9件)

- ① K. Ishii et al. (16人中①人目), "Polarization-analyzed resonant inelastic x-ray scattering of the orbital excitations in KCuF_3 ", Phys. Rev. B, 査読有, accepted.
- ② K. Ishii et al. (8人中①人目), "Momentum dependence of electronic excitations in the Mott insulator Sr_2IrO_4 studied by resonant inelastic x-ray scattering", Phys. Rev. B, 査読有, vol. 83, 2011年, 115121-1-5.
- ③ K. Ishii et al. (12人中①人目), "Resonant inelastic x-ray scattering of $\text{La}_2\text{Cu}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_4$ ", Physica C, 査読有, vol. 470, 2011年, S155-S157.
- ④ S. Wakimoto, H. Kimura, K. Ishii, et al. (13人中③人目), "Charge Excitations in the Stripe-Ordered $\text{La}_{5/3}\text{Sr}_{1/3}\text{NiO}_4$ and $\text{La}_{2-x}(\text{Ba},\text{Sr})_x\text{CuO}_4$ Superconducting Compounds", Phys. Rev. Lett., 査読有, vol. 102, 2009年, 157001-1-4.
- ⑤ K. Ishii et al. (17人中①人目), "Momentum-resolved charge excitations in high- T_c cuprates studied by resonant inelastic x-ray scattering", J. Phys. Chem. Solids, 査読有, vol. 69, 2008年, 3118-3124.

[学会発表] (計38件)

- ① K. Ishii, "Electronic excitations by resonant inelastic x-ray scattering", The International Workshop on Neutron Applications on Strongly Correlated Electron Systems 2011, 2011年2月25日, 東海.
- ② Kenji Ishii, "Charge and orbital

excitations in correlated electron systems by resonant inelastic x-ray scattering”, 2010年10月14日, Grenoble.

③ 石井賢司, “共鳴非弾性X線散乱における KCuF_3 の軌道励起の偏光依存性”, 日本物理学会第65回年会, 2010年3月21日, 岡山.

④ 石井賢司, “共鳴非弾性X線散乱における dd 励起の偏光依存性”, 第23回日本放射光学会年会放射光科学合同シンポジウム, 2010年1月7日, 姫路.

⑤ Kenji Ishii, “Momentum-resolved charge dynamics in correlated electron systems studied by resonant inelastic x-ray scattering”, Gordon Research Conference, X-ray Science, 2009年8月5日, Waterville (米国).

⑥ K. Ishii, “Momentum-resolved and element-selective spectroscopy by resonant inelastic x-ray scattering”, International Symposium on Anomalous Quantum Materials (ISAQM2008) and the 7th Asia-Pacific Workshop, 2008年11月9日, 東京.

⑦ 石井賢司, “ $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の共鳴非弾性X線散乱における偏光依存性”, 日本物理学会2008年秋季大会, 2008年9月21日, 盛岡.

⑧ Kenji Ishii, “Charge excitations in high-Tc superconducting copper oxides studied by resonant inelastic x-ray scattering”, 6th International Conference on Synchrotron Radiation in Materials Science (SRMS-6), 2008年7月22日, ブラジル.

6. 研究組織

(1)研究代表者

石井 賢司 (ISHII KENJI)

独立行政法人 日本原子力研究開発機構

量子ビーム応用研究部門・研究副主幹

研究者番号: 40343933

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし