

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年5月29日現在

機関番号：82401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23654127

研究課題名（和文） 四極子散乱の選択的計測により価電子密度分布を可視化

 研究課題名（英文） Visualization of valence electron density distribution
by quadrupole scattering measurement

研究代表者

大隅 寛幸 (OHSUMI HIROYUKI)

独立行政法人理化学研究所・高田構造科学研究室・専任研究員

研究者番号：90360825

研究成果の概要（和文）：

本研究では、放射光X線の偏光特性に着目し、偏光制御・計測技術を高度化することにより、物質機能の担い手である価電子からの散乱の選択的計測実現の鍵となる、非トムソン散乱の探索を行った。二年間の研究期間を通して、回折強度の入射偏光依存性という新しい観点から、マンガン酸化物の軌道整列に由来する超格子反射が非トムソン散乱であること、シリコン単結晶における消衰効果を反射毎に評価できることなどを見出し重要な成果を収めることができた。

研究成果の概要（英文）：

The aim of this study is to detect non-Thomson scattering, which plays a key role in selective measurement of scattered X-rays only from valence electrons, by utilizing polarization properties of synchrotron radiation and improving polarization control/measurement techniques. From the dependence of diffraction intensity on incident X-ray polarization, it has been found that the super-lattice reflection arising from orbital ordering in manganites is attributed to non-Thomson scattering. In addition, it has been demonstrated that the effect of extinction can be independently evaluated for every reflection.

交付決定額

（金額単位：円）

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|-------|-----------|---------|-----------|
| 交付決定額 | 3,000,000 | 900,000 | 3,900,000 |

研究分野：物質構造科学

科研費の分科・細目：物理学・物性Ⅱ

キーワード：X線回折、偏光依存性、消衰効果、多波回折、電荷整列、軌道整列

1. 研究開始当初の背景

強相関電子系物質では価電子間の相関により多彩な電子相が出現するが、物質機能を担う価電子自体を観察することは放射光を使用しても困難である。X線回折法は、物質内の電子密分布を可視化できる非常に強力な実験手法であるが、観測される電子密度分布には価電子だけでなく結合に関与しない内殻電子も含まれている。これらの重畳した

電子密度分布の分離は、簡単な有機化合物では可能であるが、全電子に占める価電子の割合が小さい遷移金属化合物などでは、測定精度が足りないために極めて困難と考えられていた。

大型放射光施設 SPring-8 の単結晶構造解析ビームラインでは、超高精度測定の実現を目指した新規装置が導入され、遷移金属化合物の価電子密度分布の分離に向けた取り組み

みが進行していた。一方、放射光磁気回折実験に関連して、偏光依存性の違いから電子の電荷による散乱とスピンによる散乱を選択的に計測することが可能になりつつあった。

本研究は、磁気回折実験のために開発された高度計測技術を、価電子からの散乱の選択的計測へと応用する試みである。

2. 研究の目的

本研究では、放射光X線の偏光特性を高度に利用すると、内殻電子からの散乱と価電子からの散乱が識別できることを実証するために、反強的な価電子配列を持つマンガン酸化物および強的な価電子配列を持つシリコン単結晶、その他特徴的な価電子配列を持つ物質において放射光実験を行い、価電子からの散乱を選択的に検出することを目的とした。

3. 研究の方法

上記の研究目的を達成するために、ダイヤモンドX線透過型移相子を使用してX線の偏光状態を制御し、回折強度の偏光依存性を高精度に計測するための独自の技術開発を行った。まず、2011年度に設備備品として導入した2位相DSPロックインアンプ(Signal Recovery・7270型)を用いて、偏光の変調に同期した回折強度変化をロックイン検出するシステムを構築した。既存のフォトンカウンティング方式による測定手法も活用し、価電子からの散乱の選択的計測に取り組んだ。

4. 研究成果

偏光X線の回折強度は、規格化されたストークスパラメータ P_α ($\alpha = 45, C, L$) を用いて

$$I = I_0 + I_{45} \cdot P_{45} + I_C \cdot P_C + I_L \cdot P_L$$

と表わすことができる。ここで、 I_0 , I_{45} , I_C , I_L は非偏光、斜め45度直線偏光、円偏光、水平垂直直線偏光に対する回折強度である。トムソン散乱の場合は、 $I_{45} = I_C = 0$ であるので、回折強度の表式は次のようになる。

$$I = A[(1 + \cos^2 2\theta) / \sin^2 2\theta + P_L]$$

ここで、 A はスケール因子である。トムソン散乱の入射偏光依存性の特徴は、回折強度が散乱角 2θ のみに依存する点にある。上記の表式で回折強度が説明できない場合は、磁気散乱などの非トムソン散乱の可能性を検討する必要がある。

本研究では、入射X線の偏光状態を変化させた際の回折強度の変化から、X線の散乱起源に関して知見を得る実験方法を採用した。そのために、アンジュレータから供給される水平直線偏光を、ダイヤモンド移相子に入射し、動力的X線回折に伴う複屈折効果を利用してその偏光状態を制御した。具体的な実験操作は、試料結晶を回折条件に固定し反射強度を測定しながら、ダイヤモンド移相子の

Rocking curve を測定して行った。このとき、水平垂直直線偏光度 P_L は、ダイヤモンド移相子の220反射のブラッグ角からのオフセット角に依存して図1にあるように変化する。試料からの回折強度は、その散乱起源を反映した変化を示す。

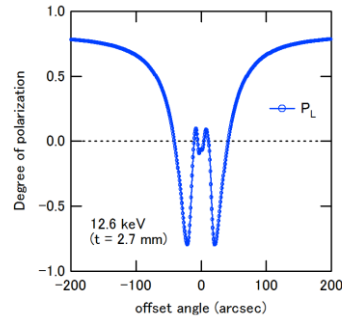


図1 水平垂直直線偏光度 P_L のオフセット角依存性。12.6 keV のX線に対して2.7 mm厚のダイヤモンド移相子を使用。

本研究では、マンガン酸化物においても、シリコン単結晶においても、通常トムソン散乱では説明できない回折強度の入射偏光依存性を観測した。それらの散乱起源に関して以下のように検討を行った。

(1) マンガン酸化物

マンガン酸化物 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$ を冷却すると、同数存在する Mn^{3+} と Mn^{4+} が $T_{\text{CO}} \approx 217 \text{ K}$ で規則的に整列する(電荷整列)。このとき、 Mn^{3+} の e_g 電子が占有する軌道の向きも整列する(軌道整列)。Mn K吸収端での硬X線共鳴散乱実験によって $3x^2 - r^2 / 3y^2 - r^2$ 型の軌道整列が実現していると長らく信じられてきたが、その後 Mn L吸収端での軟X線共鳴散乱実験によって実際には $y^2 - z^2 / z^2 - x^2$ 型の軌道整列が実現していることが明らかにされた。このように共鳴散乱スペクトルの解釈は難しく、四極子モーメント(軌道の形)が直接評価できる実験手法の開発が望まれる。そこで四極子に起因する散乱を捉えるために、非共鳴条件で回折実験を行った。

電荷整列と軌道整列は、室温構造(空間群 $I4/mmm$) よりも大きな超構造を形成するので、室温では観測されない新たな回折スポットが生じる。図2の(a)に示した室温においても存在する008反射と、(c)に示した電荷整列に由来する $1/2 \ 1/2 \ 8$ 反射の回折強度の入射偏光依存性は、共にトムソン散乱として良く説明できる。一方、軌道整列に由来する $1/4 \ 1/4 \ 8$ 反射と $3/4 \ 3/4 \ 8$ 反射は、トムソン散乱とは全く異なる入射偏光依存性を示している。測定は、ネール温度 $T_N \approx 110 \text{ K}$ よりも高温の 120 K で行っているため、磁気散乱を観測しているとは考えられず、四極子散乱を捉えている可能性が強く示唆される。

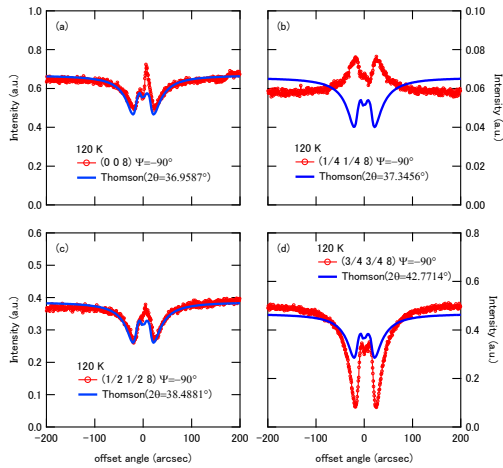


図2 回折強度の入射偏光依存性。(a) 008 反射、(b) 1/4 1/4 8 反射、(c) 1/2 1/2 8 反射、(d) 3/4 3/4 8 反射。横軸は、ダイヤモンド移相子の 220 反射のブラッグ角からのオフセット角。

四極子散乱の散乱振幅は、トレースレスのランク 2 のテンソルであるので、結晶の方位角に依存することが予想される。このことを確かめるために 1/4 1/4 8 反射強度の結晶方位角依存性を調べた。ところが、予想に反して、反射強度は周期的な変動を示さず、不規則な変化を示すのみであった。この不規則な強度変化を詳細に調べた結果、レニンガー効果と同様の結晶方位角依存性を示していることが明らかになった。このことは、観測された 1/4 1/4 8 反射は遠回り反射で、実際の 1/4 1/4 8 反射の散乱振幅が非常に小さくなっていれば説明可能である。その場合でも、遠回り反射を構成する二反射のうち的一方は軌道整列の超格子反射である必要があり、四極子反射を捉えているものと考えている。四極子反射単独よりも、遠回り反射として観測され易い理由については現時点では不明である。

このように、放射光 X 線の偏光特性を利用すれば、通常トムソン散乱か否かを明確に判定することが可能であることが分かった。これを利用して、非トムソン散乱を選択的に計測すれば、価電子の情報のみを取り出すことが実現できると期待される。

(2) シリコン単結晶

シリコンはダイヤモンド型の結晶構造を有するが、ダイヤモンドグライドによる禁制反射は、価電子分布の違いを反映して極僅かながら回折強度を有する。言い換えれば、 sp^3 混成軌道が異なる方向に伸びたシリコンが、ジंकブレンド型に整列しているため、禁制反射ではなくなると考えることができる。そこで、価電子に起因する散乱を捉えることが出来るか確かめるために、非共鳴条件で回折実験を行った。

ジंकブレンドの各副格子からの散乱振幅の間には、 i^{h+k+l} という位相差があるため、 $h+k+l=4n+2$ の場合には、内殻電子の寄与は相殺され、価電子からの寄与のみが残るものと期待される。その他の場合には、内殻電子の寄与は相殺されず、価電子からの寄与は相対的に小さくなる。図 3 にシリコン hhh 反射の回折強度の入射偏光依存性を示した。その結果は、価電子の寄与が大きい 222 禁制反射のみが前述のトムソン散乱の表式で良く説明され、その他の価電子の寄与が小さい反射では一致が良くないというものであった。

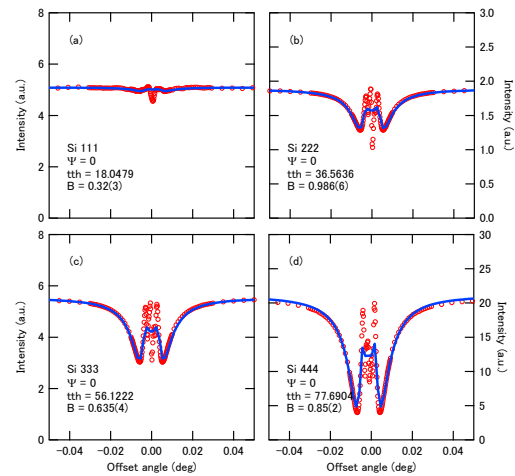


図3 回折強度の入射偏光依存性。(a) 111 反射、(b) 222 反射、(c) 333 反射、(d) 444 反射。横軸は、ダイヤモンド移相子の 220 反射のブラッグ角からのオフセット角。

観測された非トムソン散乱性の振る舞いの原因を探るために、回折強度の結晶方位角依存性を調べた。その結果、トムソン散乱と同様に等方的で結晶方位角に依存しないことが明らかとなった。そこで入射偏光依存性の異常な振る舞いは、消衰効果に関係していると予想した。実際、回折強度が小さな 222 禁制反射では消衰効果は非常に小さくなると予想され、実験事実とも良く符合している。消衰効果の大きさを評価するために、前述のトムソン散乱の表式に補正因子 B を導入した

$$I = A[(1 + \cos^2 2\theta) / \sin^2 2\theta + B \cdot P_L]$$

を使って各反射の入射偏光依存性を解析した。(a)に示した 111 反射では $B = 0.32(3)$ 、(b)に示した 222 反射では $B = 0.986(6)$ 、(c)に示した 333 反射では $B = 0.635(4)$ 、(d)に示した 444 反射では $B = 0.85(2)$ であった。補正因子 B の値が 1 に近いほどトムソン散乱との一致が良いことを意味する。シリコン単結晶の結晶性は非常に高いので、一次の消衰効果が大きいと考え、Becker & Coppens[1]の方法に沿って補正因子 B の値を導出すると、111 反射では $B = 0.500$ 、222 反射では $B = 1.000$ 、333 反射

では $B = 0.540$ 、444 反射では $B = 0.710$ となり、実験結果と定性的に一致した。

このように、放射光 X 線の偏光特性を利用すれば、一次の消衰効果の大きさを反射毎に評価可能であることが分かった。これまで消衰効果は結晶構造解析における補正因子としてしか評価できなかったが、反射毎に評価することが可能になれば、薄膜などの測定可能な反射が限られている試料の構造研究においても消衰効果の適切な補正が実現できると期待される。

[1] J. Becker and P. Coppens, *Acta Cryst. A* **30**, 129 (1974).

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 4 件) 全て査読有り

- ① J. Yamaura, K. Ohgushi, H. Ohsumi, T. Hasegawa, I. Yamauchi, K. Sugimoto, S. Takeshita, A. Tokuda, M. Takata, M. Udagawa, M. Takigawa, H. Harima, T. Arima, and Z. Hiroi: "Tetrahedral Magnetic Order and the Metal-Insulator Transition in the Pyrochlore Lattice of $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ ", *Phys. Rev. Lett.* **108**, 247205 (2012).
- ② S. Fujiyama, H. Ohsumi, T. Komesu, J. Matsuno, B. J. Kim, M. Takata, T. Arima, and H. Takagi: "Two-dimensional Heisenberg behavior of $J_{\text{eff}}=1/2$ isospins in the paramagnetic state of spin-orbit Mott insulator Sr_2IrO_4 ", *Phys. Rev. Lett.* **108**, 247212 (2012).
- ③ Y. Nii, H. Sagayama, T. Arima, S. Aoyagi, R. Sakai, S. Maki, E. Nishibori, H. Sawa, K. Sugimoto, H. Ohsumi, and M. Takata: "Orbital structures in spinel vanadates AV_2O_4 ($A=\text{Fe}, \text{Mn}$)", *Phys. Rev. B* **86**, 125142 (2012).
- ④ S. Fujiyama, K. Ohashi, H. Ohsumi, K. Sugimoto, T. Takayama, T. Komesu, M. Takata, T. Arima, and H. Takagi: "Weak antiferromagnetism of $J_{\text{eff}}=1/2$ band in bilayer iridate $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ ", *Phys. Rev. B* **86**, 174414 (2012).

[学会発表] (計 6 件)

- ① Samuel Tardif、竹下聡史、大隅寛幸、山浦淳一、有馬孝尚: "Magnetic domain imaging in the frustrated all-in/all-out pyrochlore $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ ", 日本物理学会第 68 回年次大会、2013 年 3 月 29 日、広島
- ② 竹下聡史、大隅寛幸、Samuel Tardif、有馬孝尚、高田昌樹、中村優男、久保田将司、川崎雅司、十倉好紀、湯本博勝、小山貴久、大橋治彦: " $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$

$\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ 超格子薄膜における電荷秩序ドメインと電気伝導", 日本物理学会第 68 回年次大会、2013 年 3 月 27 日、広島

- ③ 大隅寛幸: "放射光によるカイラリティドメインの可視化", Workshop: CROSSroads of Users and J-PARC 第 3 回「カイラル磁性体—起源と機能—」、2012 年 12 月 18 日、東海村
- ④ 高阪勇輔、大隅寛幸、竹下聡史、有馬孝尚、高田昌樹、網塚浩、田端千紘、椎名亮輔、秋光純: "非共鳴 X 線回折実験による URu_2Si_2 の隠れた秩序に伴う多重極秩序の検証", 日本物理学会 2012 年秋季大会、2012 年 9 月 18 日、横浜
- ⑤ 大隅寛幸: "偏光 X 線を活用したキラリティ・マルチフェロイクス研究", SPring-8 シンポジウム 2012、2012 年 8 月 25 日、吹田
- ⑥ H. Ohsumi: "Simultaneous Investigation on Valence and Magnetic Orderings in Multiferroic LuFe_2O_4 ", SAGAMORE XVII Conference on Electron Charge, Spin and Momentum Densities, 17th July 2012, Kitayuzawa, Japan.

[その他]

なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大隅 寛幸 (OHSUMI HIROYUKI)

独立行政法人理化学研究所・高田構造科学研究室・専任研究員

研究者番号: 9 0 3 6 0 8 2 5

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし