

平成 29 年 6 月 12 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13347

研究課題名(和文) X線ポンプ(共鳴磁気散乱)とプローブ(弾性散乱)による磁性電子雲の観測

研究課題名(英文) Observation of the magnetic electron-density by resonant and non-resonant X-ray magnetic scatterings

研究代表者

佐々木 聡 (Sasaki, Satoshi)

東京工業大学・科学技術創成研究院・教授

研究者番号：10162364

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：X線共鳴磁気散乱では、干渉で磁気散乱強度を強調でき、元素や席選択的に電子遷移に関係つけた磁気情報を取り出せる。本研究では、入射と散乱X線の偏光の基底状態を円偏光オペレータで扱うことで、共鳴と非共鳴の磁性電子を同時に観測できる円偏光磁気散乱法(CP-RXMS)を開発した。両磁性電子を同時に観測できるため、内殻電子の共鳴散乱で電子をポンピングし、それと同時に弾性散乱で超交換相互作用で広がった電子軌道を観測する手段を得た。

フェリ磁性体であるガドリニウム鉄ガーネットやマグネタイトに対し、左右円偏光でのX線散乱強度の差を係数とするフーリエ合成を行い、超交換相互作用に関する磁性電子の電子密度を求めた。

研究成果の概要(英文)：The X-ray intensity difference between right- and left-handed circular polarization makes it possible to detect the magnetic electron-density in crystals with the aid of both resonant X-ray magnetic scattering (RXMS) and non-resonant ones. Our analysis is characterized in that it uses circular polarizations as a basis for initial and final states of X-ray scattering (CP-RXMS). Polarization dependence of the asymmetric ratio between right- and left-handed polarized scattering amplitudes has revealed that resonant and non-resonant magnetic scatterings can be observed simultaneously.

In this study, synchrotron X-ray intensity experiments were conducted on Gd iron garnet (GdIG) and magnetite (Fe₃O₄) at the pre-edge of the Fe K absorption edge. We observed the presence of hybridization of the magnetic electron orbitals as well as of the resonant magnetic Fe³⁺. The proposed method has a potential to be widely used in the crystal structure analysis.

研究分野：固体物理・X線結晶学

キーワード：X線共鳴磁気散乱 円偏光 不對電子密度 X線弾性散乱 放射光 4軸回折計 磁気構造解析 希土類鉄ガーネット

1. 研究開始当初の背景

X線散乱の大部分は、X線の電場と電子の電荷との相互作用による電荷散乱である。そのため、中性子回折法に比べ、X線回折は磁気構造解析には不向きであると考えられてきた。しかし、小さな単結晶試料が使えること以外にも、X線吸収端の近傍でX線共鳴磁気散乱(RXMS)法を利用すれば、電子遷移を特定した解析が可能になる。また、観測強度に関して、電荷散乱と磁気散乱の干渉により共鳴磁気散乱能が3桁強まることが報告されている[1]。このRXMSは、並河ら[2]により世界に先駆け日本で最初に観測された歴史がある。

RXMS法は、当初、磁性薄膜の研究に用いられていたが、単結晶磁気構造解析としても徐々にではあるが進展してきた。磁場反転と円偏光反転の利用が考えられるが、後者での強度差(非対称度 $\Delta I/I$)が、特定の電子軌道が関与する電子遷移と関係づけられてきている。マグネタイト(Fe_3O_4)で測定された左右円偏光X線の非対称度は、電子のスピンを考慮した局所密度近似LSDA計算と良い一致を示すことが報告された(図1)[3]。

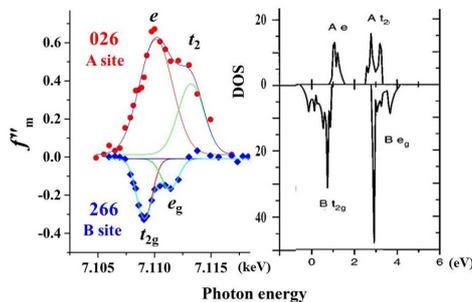


図1 マグネタイトのX線共鳴磁気散乱因子のエネルギー依存性(左図[3])とLSDA計算状態密度DOS(右図[4])との比較。

共鳴磁気散乱は元素選択性や席選択性があり、複数の磁性元素を含む系で、注目する元素に着目した磁気構造解析が行える。例えば、Baフェライト中のFe原子の磁気モーメントの傾きがX線回折で求まっている[5]。また、フェリ磁性マグネタイトにおいて、磁性電子密度がFe原子の中心から離れた位置で共鳴磁気散乱により観測されている[6]。この電子分布は、内殻電子による一般的な共鳴磁気散乱では説明できず、更なる精査を必要としている。

[1] J. P. Hannon *et al.* (1988) *Phys. Rev. Lett.* **61**, 1245. [2] K. Namikawa *et al.* (1985) *J. Phys. Soc. Jpn.* **54**, 4099. [3] M. Okube & S. Sasaki (2014) *J. Appl. Cryst.* **47**, 1387. [4] V. I. Anisimov *et al.* (1996) *Phys. Rev.* **54**, 4387. [5] M. Okube *et al.* (2010) *AIP Conf. Proc.*, **1234**, 871. [6] Y. Kaneko *et al.* (2010) *AIP Conf. Proc.*, **1234**, 883.

2. 研究の目的

本研究では、X線が回折する時間と電子遷移が起こる時間とに時間差があることに着目する。特定の電子遷移に係る磁気情報(電子のスピン分極)が放射光X線構造解析とどのように関連づけられるか、その理論的可能性を考察した上で、放射光実験で実証していくことを目的とした。

電子軌道やスピン配列を含む結晶構造をX線で完全に解くには、3次元回折強度データを基にフーリエ変換、あるいは、それに類する方法で電子密度を直接求めることが重要である。そのために、調べたい結合電子軌道へ電子を内殻から跳ね飛ばすポンプ役を共鳴磁気散乱に担わせる。そして共鳴散乱で跳ね飛ばされた先で電子に係る磁性電子雲をX線弾性散乱(トムソン散乱)としてピンポイント観測する。すなわち、共鳴原子のみならず隣接原子の混成軌道をも直接観察する手法の開拓を目指している。

3. 研究の方法

円偏光X線の特徴をうまく利用すると、磁性電子を電子遷移に関連づけて共鳴させるX線共鳴磁気散乱で、共鳴と非共鳴の磁性電子が同時に観測にかかる。入射と散乱X線の偏光の基底状態を円偏光オペレータで完備性を持たせて記述すると、非共鳴電子をも含めた磁気構造解析が可能になり、超交換相互作用にかかわる磁性電子が観測にかかる。今回開発した手法を従来のRXMSと区別するため、新たに円偏光X線共鳴磁気散乱(CP-RXMS)法と名づけた。

双極子遷移と運動学的回折理論が成り立つとき、磁性イオンのX線散乱振幅は、

$$f = -r_0 f_D e_f^* \cdot e_0 \left[f_0 + \alpha (F_{11}^{(e)} + F_{1-1}^{(e)}) \right] + i r_0 f_D \left\{ \frac{\hbar \omega}{mc^2} \frac{1}{2} A \cdot L(\mathbf{K}) + B \cdot S(\mathbf{K}) + i (e_f^* \times e_0) \cdot z_j \alpha (F_{1-1}^{(e)} - F_{11}^{(e)}) \right\}$$

で表される [1,7]。 r_0 : 古典電子半径、 f_D : Debye-Waller 因子、 f_0 : Thomson 弾性散乱因子、 e_0 と e_f : 入射と散乱X線の偏光単位ベクトル、 α : 異常散乱係数、 $\hbar \omega / mc^2$: エネルギーと電子静止質量の比、 A と B : 偏光依存ベクトル、 $L(\mathbf{K})$: 原子軌道、 $S(\mathbf{K})$: スピン磁化、 z_j : 磁気モーメントの量子化軸ベクトル、 F_{LM} : 電子遷移 $L(\Delta_l)$ と $M(\Delta_m)$ での双極子共鳴の強さである。

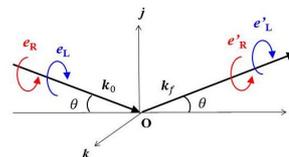


図2 円偏光X線と回折幾何の概念 [8]。

X線散乱振幅をCP-RXMSとして求めるた

め、入射 X 線と散乱 X 線の偏光の基底状態に円偏光オペレータを導入した。図 2 に波数ベクトル k_0 , k_f や散乱角 θ と円偏光オペレータの左右円偏光成分 e_R , e_L の関係を示す。式の偏光依存項は、左右円偏光状態を表す 2×2 マトリックス

$$\begin{pmatrix} e_R \rightarrow e'_R & e_L \rightarrow e'_R \\ e_R \rightarrow e'_L & e_L \rightarrow e'_L \end{pmatrix}$$

で与えられる。ここで、 e と e' は入射および散乱偏光ベクトルの基底状態、R と L はそれぞれヘリシティ +1 と -1 の右ネジおよび左ネジ円偏光を示す。式の $e_f^* \cdot e_0$ と $e_f \times e_0$ を展開して、円偏光を基底にしたときの X 線散乱振幅を求めると、

$$f = -r_0 f_D \begin{pmatrix} \cos^2 \theta & \sin^2 \theta \\ \sin^2 \theta & \cos^2 \theta \end{pmatrix} [f_0 + \alpha (F_{11}^{(e)} + F_{11}^{(e')})] \\ + i r_0 f_D \left\{ \frac{\hbar \omega}{m c^2} \begin{pmatrix} 0 & k_0 \times k_f \\ k_0 \times k_f & 0 \end{pmatrix} + i \sin^2 \theta \begin{pmatrix} k_0 - k_f & -(k_0 + k_f) \\ -(k_0 + k_f) & k_f - k_0 \end{pmatrix} \right\} \cdot S(K) \\ + \left[\frac{1}{2} \begin{pmatrix} k_0 \times k_f & -k_0 \times k_f \\ -k_0 \times k_f & k_0 \times k_f \end{pmatrix} + \frac{i}{2} \begin{pmatrix} k_0 - k_f & -(k_0 + k_f) \\ k_0 + k_f & k_f - k_0 \end{pmatrix} \right] \cdot z_j \alpha (F_{11}^{(e)} - F_{11}^{(e')}) \},$$

となる。非対称度

$$\Delta I / 2I = (I^R - I^L) / (I^R + I^L)$$

を求めるため、式を展開し、

$$\frac{\Delta I}{2I} \cong - \frac{2 \sin \chi [(F_0 + F') (\sin^3 \theta F_{0m} + \sin \theta F'_m) + \sin \theta F'' F''_m]}{A_{ch} |F_0 + F' + i F''|^2}$$

が得られる[8]。ここで、 F_0 , F' , F'' , F_{0m} , F'_m , F''_m は、それぞれ、Thomson 散乱因子 f_0 、共鳴電荷散乱因子 f' , f'' 、磁気散乱因子 f_{0m} 、および共鳴磁気散乱因子 f'_m , f''_m が関与する部分結晶構造因子である。なお、 A_{ch} は 式の $e_f^* \cdot e_0$ 項に対する偏光オペレータである。式の電荷・磁気干渉項に、非共鳴項 F_{0m} と共鳴項 F'_m が含まれるのが、本 CP-RXMS 法の特徴である。式は、図 2 のように外部磁場をかけた単結晶試料を 4 軸回折計にセットして測定された。式は、4 軸角 χ が 90 度に近い領域のブラッグ反射に対し成り立つが、 $\sin \chi$ が掛かっているため、低角度 χ の寄与は小さい。

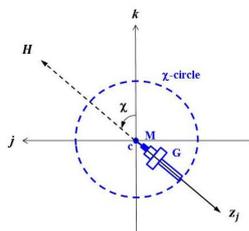


図 2 外部磁場 H 、量子化軸 z_j と 4 軸回折計 χ 軸との関係[8]。c：結晶、M：希土類磁石、G：ゴニオメータヘッド。

フェリ磁性体の CP-RXMS 研究では、 $\Delta I / 2I$ のエネルギー依存を放射光を用いて当該元

素の前吸収端で測定し、共鳴磁気散乱実験の目的にあった X 線波長を選定する。その後、数十～数百個のブラッグ反射に対し 3 次元積分反射強度を左・右円偏光で測定する。このとき、 $\Delta I / 2I$ の磁気応答ピークが電子遷移と関係づけられ、左・右円偏光での散乱強度差を係数とする差フーリエ合成を行うことで、磁性電子密度が求まる。

[7] M Blume (1985) *J. Appl. Phys.* **57**, 3615.

[8] Y. Sasaki, M. Okube & S. Sasaki (2017) *Acta Cryst. A* **73**, 257.

4. 研究成果

(1) 円偏光 X 線共鳴磁気散乱 (CP-RXMS) 式の展開から新たな解析法を開発した。その結果、共鳴原子の磁性電子のみならず、外殻電子や隣接原子との結合電子まで含めた混成軌道を観察する手段を得た。

(2) フェリ磁性体であるガドリニウム鉄ガーネット (GdIG; $Gd_3Fe_5O_{12}$) で、Fe イオンに注目した CP-RXMS を測定した。注目する数個の反射の $\Delta I / 2I$ のエネルギー依存を求めた後、得られた RXMS ピークの起源を調べるため温度依存実験 (補償温度 $T_{comp} \leq 291$ K) を実施し、磁気モーメントのフェリ磁性配列を確認した。

特殊位置を占める原子が存在するため、ガーネット構造では、反射の指数の間に特有の規則性が存在する。例えば、 $-12\ 0\ -2$ 反射と $-10\ -2\ -4$ 反射の結晶構造因子は、

$$F(-12\ 0\ -2) = (15.16f_{Fe2} + 15.48f_{Gd} - 0.20f_0) \exp(-W)$$

$$F(-10\ -2\ -4) = (15.22f_{Fe1} + 7.56f_{Fe2} + 7.72f_{Gd} + 4.44f_0) \exp(-W)$$

で与えられる。前者の反射タイプ ($-12\ 0\ -2$, $-8\ -4\ -6$, $-10\ 0\ -4$) には Fe1 サイトからの寄与が含まれない。後者の $-8\ 0\ -8$, $-10\ -2\ -4$ 反射ではすべてのサイトからの寄与がある。W は Debye-Waller 因子である。CP-RXMS のエネルギー依存測定の結果から、3 つの磁気応答ピーク、正ピーク A ($E = 7.1075$ keV)、負ピーク B ($E = 7.1085$ keV)、正ピーク C ($E = 7.1089$ keV) が観測された (図 3)。

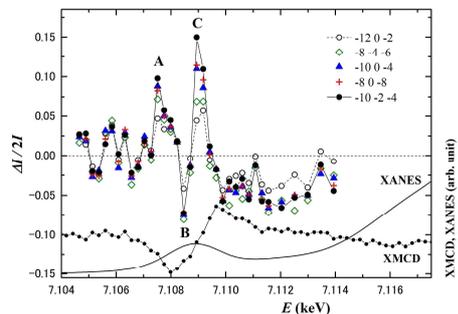


図 3 GdIG の非対称度 (CP-RXMS 法、Fe K

前吸収端) [8].

CP-RXMS ピーク A, B, C が 5 反射すべてで同様の傾向を示すことから、その起源は Fe2 サイト中の Fe³⁺ であると考えられる。その磁気応答ピークは XMCD ピーク (図 3 下) よりも見かけ上、高分解能で得られている。

式に基づいて共鳴磁気散乱因子の実数項 f_m を求めた。 f_m のエネルギー依存性を図 4 に示す。

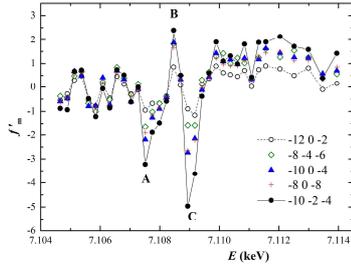


図 4 共鳴磁気散乱因子 f_m のエネルギー依存 (Fe K 前吸収端) [8].

(3) CP-RXMS の非対称度に非共鳴磁気散乱の寄与が含まれることを実証できた。その後、負ピーク B の X 線波長で、GdIG の 3 次元反射強度データを左右円偏光で収集し、磁性電子密度分布を CP-RXMS から求めた。

フーリエ合成法によれば、単位格子内の座標 x, y, z での電子密度 $\rho(x, y, z)$ は、

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_{\text{obs}}(hkl) \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)]$$

と表すことができる。このとき、観測値と計算値の結晶構造因子 $F(hkl)$ の差を係数に用いれば、差フーリエ合成法になる。この差フーリエ合成法の原理を用い、左・右円偏光での結晶構造因子の差を係数にして、

$$\begin{aligned} \rho(x, y, z)^{\text{mag}} &= \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l \{F_{\text{obs}}(hkl)^R - F_{\text{obs}}(hkl)^L\} \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)] \\ &\cong \frac{1}{V} \sum_{hkl} \{|F_{\text{obs}}(hkl)^R| - |F_{\text{obs}}(hkl)^L|\} \exp(i\varphi_{\text{calc}}) \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)] \end{aligned}$$

と電子密度式を近似的に展開した。式では、左・右円偏光で X 線回折強度に差が生じる磁性電子のみが抽出され、その磁性電子がもつ電子密度分布が得られた。

式に基づいて求めた GdIG の $x_3 = 0$ 断面での磁性電子密度分布を図 5 に示す。 $\rho(x, y, z)^{\text{mag}}$ の正および負ピークが、それぞれ、 $+0.05 \text{ e}/\text{\AA}^3$ および $-0.22 \text{ e}/\text{\AA}^3$ の高さで、Fe1 と

Fe2 サイトの Fe³⁺ 位置に現れている。以上の結果は、図 5 右側の結晶構造図に示すようなフェリ磁性スピン配列を示唆する。絶対値で、Fe1 サイトの磁性電子密度が Fe2 サイトより小さくなるのは、双極子遷移禁制のためであるが、混成軌道が存在するため、低い電子密度が観測にかかっていると思われる。

一方、Gd サイトの周りでは、Gd 原子の位置に $-0.12 \text{ e}/\text{\AA}^3$ の負電子密度ピークが、中心から少し離れて一対の電子密度 ($0.27 \text{ e}/\text{\AA}^3$) が観測される。Gd の周りのピークは非共鳴の磁気散乱因子 f_{0m} に起因すると考えられる。

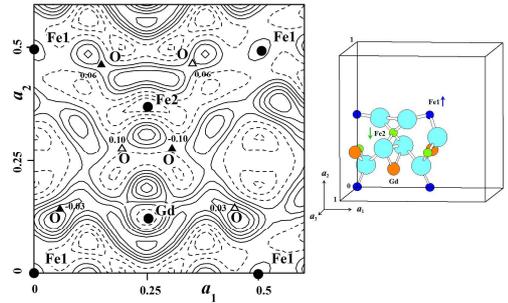


図 5 GdIG の $x_3 = 0$ 面での磁性電子密度図 ($\text{e}/\text{\AA}^3$) [8]。 $0 \leq x_1 \leq 0.6$; $0 \leq x_2 \leq 0.6$.

Fe2 サイトの周りでの磁性電子密度分布を図 6 に示す。Fe2 サイトの中心から 4 つのツノ状の負の磁性電子密度が酸素原子を避けて広がっていて、その磁性電子密度には Fe³⁺ とその周りの酸素原子が関わっていると考えられる。この電子分布は磁気モーメント配列を再現しており、Gd と Fe との間には、酸素原子の $2p$ 軌道を介した超交換相互作用が存在すると示唆される。

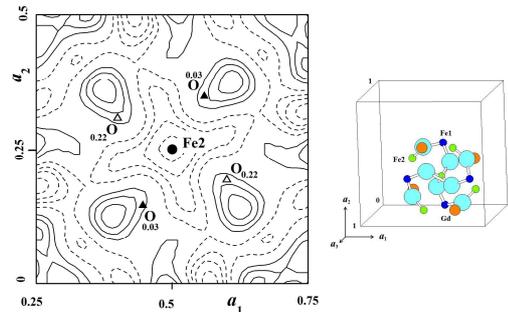


図 6 $x_3 = 1/8$ を切片とする a_1 - a_2 面での GdIG の磁性電子密度図 ($\text{e}/\text{\AA}^3$) [8]。中心に Fe2 サイトが、三角記号の上下に酸素原子が存在する。

本研究により、共鳴と非共鳴の磁性電子を同時に観測できる円偏光磁気散乱法 (CP-RXMS) の有効性を確認した。CP-RXMS により、内殻電子の共鳴散乱で外殻電子をポンピングし、X 線弾性散乱で測定することで、超交換相互作用で広がった磁性電子軌道を直接観測する手段を得た。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者に

は下線)

[雑誌論文](計 4件)

Y. Sasaki, M. Okube and S. Sasaki, Resonant and non-resonant magnetic scatterings with circularly polarized X-rays: Magnetic scattering factor and electron density of gadolinium iron garnet, *Acta Crystallographica A*, 査読有, Vol.73, 2017, pp.257-270, DOI: 10.1107/S2053273317003588

M. Okube, J. Yoshizaki, T. Toyoda and S. Sasaki, Cation distribution and magnetic structure of M-type BaTiMnFe₁₀O₁₉ examined by synchrotron X-ray and neutron studies, *J. Appl. Crystallography*, 査読有, Vol.49, 2016, pp.1433-1442, DOI: 10.1107/S1600576716010591

T. Nakatani, A. Yoshiasa, A. Nakatsuka, T. Hiratoko, T. Mashimo, M. Okube and S. Sasaki, High temperature single-crystal X-ray diffraction study of tetragonal and cubic perovskite-type barium titanate phases, *Acta Crystallographica B*, 査読有, Vol.72, 2016, pp.151-159, DOI: 10.1107/S2052520615022544

佐々木 聡、共鳴散乱法によるX線精密構造解析と材料開発、*新素材共同研究開発センター(東北大学金属材料研究所)* 査読有、Vol.7, 2016, pp.8-12, <http://www.crdam.imr.tohoku.ac.jp/publications/index.html>

[学会発表](計 10件)

K. Fuchigami, Y. Sasaki, M. Okube and S. Sasaki, Circularly polarized X-rays and appearance of resonant and non-resonant magnetic scatterings, *AsCA'2016, 14th Conference of the Asian Crystallographic Association*, 2016.12.4-7, Hanoi (Vietnam), MS3.P06. S. Nishino, Y. Sasaki, M. Okube and S. Sasaki, Magnetic electron-density distributions in Y and Gd iron garnets observed by synchrotron X-ray diffraction at the Fe K pre-edge, *AsCA'2016, 14th Conference of the Asian Crystallographic Association*, 2016.12.4-7, Hanoi (Vietnam), MS12.P02.

T. Osaka, M. Okube and S. Sasaki, Temperature dependence of magnetic moments of Fe ions in Gd₃Fe₅O₁₂ examined by resonant X-ray magnetic scattering, *AsCA'2016, 14th Conference of the Asian Crystallographic Association*, 2016.12.4-7, Hanoi (Vietnam), MS12.P03.

M. Okube and S. Sasaki, Site occupancy and energy state of electrons of Mn in Mn_xFe_{3-x}O₄ spinel, *AsCA'2016, 14th Conference of the Asian Crystallographic Association*, 2016.12.4-7, Hanoi (Vietnam), MS18.P05.

A. Nakatsuka, F. Yachi, A. Yoneda, A. Yoshiasa, K. Fujiwara, S. Sasaki and K. Sugiyama, Variable-temperature single-crystal X-ray diffraction study of CaIrO₃ post-perovskite, *AsCA'2016, 14th Conference of the Asian Crystallographic Association*, 2016.12.4-7, Hanoi (Vietnam), MS18.P06.

佐々木聡、奥部真樹、放射光と共鳴磁気散乱：結晶学のアプローチと未来、*金属材料研究所共同利用ワークショップ*、2016.12.12-13、(東北大学)。

佐々木暢、奥部真樹、佐々木聡、円偏光X線と共鳴・非共鳴磁気散乱(1)Gd鉄ガーネット、*日本結晶学会年会 2016*、2016.11.17-18、茨城県立県民文化センター(水戸市)、PA-22。

中塚晃彦、矢地史幸、米田明、吉朝朗、藤原恵子、佐々木聡、杉山和正、ポストペロブスカイト型CaIrO₃の結晶構造の温度依存性と原子変異挙動、*日本結晶学会年会 2016*、2016.11.17-18、茨城県立県民文化センター(水戸市)、PA-19。

奥部真樹、佐々木聡、Mnフェライトの陽イオン席占有率と電子密度分布、*日本結晶学会年会 2015*、2015.10.17-18、大阪府立大学(堺市)、17-0A-02。

奥部真樹、佐々木聡、X線共鳴磁気散乱によるマグネタイトのFe磁性電子密度の観測、*金属材料研究所ワークショップ*、2015.12.14-15、(東北大学)。

[その他]

ホームページ(佐々木研究室)

<http://www.sasakiken.net/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

佐々木 聡 (Satoshi Sasaki)

東京工業大学・科学技術創成研究院・教授

研究者番号：10162364

(2)研究分担者

奥部 真樹 (Maki Okube)

東北大学・金属材料研究所・准教授

研究者番号：10397060