

令和元年6月18日現在

機関番号：24403

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05407

研究課題名(和文) 動的平均場を考慮した内殻励起非局所応答の解析と強相関電子状態

研究課題名(英文) Dynamical mean-field approach to non-local screening in core-excitation process and strongly correlated electron states

研究代表者

魚住 孝幸 (Uozumi, Takayuki)

大阪府立大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：80295724

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究計画は、強相関系と呼ばれる物質群の電子状態を調べることを目的に、有力な研究手法のひとつであるX線分光法の微細構造解析を可能にする理論的枠組みを構築し、具体系への応用を通じて実証と拡張を行うものである。従来の解析枠組みを基本に、電子間の相互作用を効果的に記述する動的平均場を考慮することで、特に3d遷移金属酸化物を対象として2p内殻光電子分光における非局所遮蔽機構に起因するスペクトル微細構造を系統的に明らかにした。また、特に共鳴X線発光分光の偏光依存性に注目しつつ、希土類系に対する第一原理的取り扱いや、X線分光解析におけるベイズ推定の導入などを行い、いくつかの新しい方向性も見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、新規に構築した動的平均場を考慮したスペクトル解析枠組みを用いることで、3d遷移金属化合物の2p内殻光電子分光に見られる微細構造が、軌道・磁気・電荷状態を反映した非局所電荷応答により説明できることを示した。これは、内殻光電子分光が、従来持たれている共通認識よりもさらに深い物理的内容を含むことを示した点で学術的意義があり、その視点でX線分光を見直すことで、今後の機能性材料開発につながるものと考えられ、その点において社会的意義がある。また、初めての試みである、X線分光解析へのベイズ推定の導入は、スペクトル微細構造解析による電子状態研究の枠組みをさらに強固なものにすると思われる。

研究成果の概要(英文)：This proposal, aiming to clarify the electronic structure of the so called strongly correlated electron systems, constructs a new theoretical framework for the analysis of fine spectral features observed in core-level X-ray spectroscopies and confirms its efficiency through the systematic application to concrete systems. We construct a new framework by including dynamical mean field, which describes effectively the interaction among electrons, to the conventional framework, and, especially, clarify systematically the fine spectral features coming from the non-local screening mechanism in the 2p core-level photoemission of 3d transition metal compounds. We also find several new directions: a first-principles treatment of resonant X-ray emission spectroscopy (RXES) for rare-earth systems by paying attention on the incident photon polarization, transition-path decomposed RXES function for single- and poly crystals, and introduction of Bayesian inference to the X-ray spectroscopy analysis.

研究分野：X線分光理論

キーワード：内殻X線分光 動的平均場 強相関電子系 非局所応答 X線光電子分光 共鳴X線発光分光

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

(1) 3d 遷移金属化合物は、高温超伝導や多様な磁性などの有用な物性を示し、物質科学の基礎として、また機能性材料新規開拓とその応用としての観点から重要な研究対象である。X 線分光法は、強相関電子系と呼ばれるそのような物質群の電子状態を調べるための強力な手法である。特に物質から放出される光電子を観測する内殻光電子分光においては、近年の実験技術の向上によってバルク敏感化、高分解能化が達成され、物性を特徴付ける軌道・スピン・電荷の状態を反映する非局所電荷応答に由来するスペクトル微細構造が観測されるようになった。また、入射 X 線偏光の利用も進み、共鳴 X 線発光分光の高分解能測定により対称性も含めて電子状態の詳細が議論できるようになった。

(2) 観測されたスペクトルは、不純物模型と呼ばれる理論模型を用いて解析され、電子状態に関する情報が引き出される。しかしながら、クラスタ模型をはじめとする従来の現象論的枠組みは、(i) 解析者の主観が介在する余地があるなど、調節パラメータの決定に多少の曖昧さが残ること、(ii) 大幅に単純化された模型であるため、長距離秩序をはじめとする強相関系特有の電子構造を記述するには限界があること、などの理由により、近年の高分解能実験解析には不十分になりつつあり、これらの問題点を克服する新たな解析枠組みの構築が強く望まれている。

2. 研究の目的

X 線分光を用いた電子状態研究の枠組みをさらに強力なものにして、今後の強相関系電子状態研究に資するため、1.(2)に述べた従来解析手法の問題点を克服、高分解能実験を適切に解析して分解能に見合う電子状態情報を引き出し得る理論枠組みを構築することを目的とする。特に、具体系への適用を通じてその有効性を確認・実証し、さらに必要な拡張を加えることでより実践的な枠組みの構築を目指す。

3. 研究の方法

(1) 1.(2)に述べた問題点を克服する解析枠組みとして動的平均場を考慮した不純物アンダーソン模型を中心に置く。すなわち、(i) Wien2k コードの併用で、従来解析に含まれる混成や結晶場などのスレーター・コスターパラメータを第一原理的に評価する。その値を用いることで調節パラメータの数を削減することが可能となる。(ii) 具体的物質の結晶構造を考慮した格子上で、強相関電子状態に対する優れた記述法として知られる動的平均場を計算し、相関効果を含む現実的な価電子帯構造をもつ不純物アンダーソン模型を構築、それを用いて X 線分光解析を行う。これらの処方により従来型のクラスタ模型がもつ問題点は大幅に改善され、近年の高分解能実験の適切な解析が可能となる。なお、動的平均場計算は連続時間モンテカルロ法を用いて行い、内殻 X 線スペクトルは多重項相互作用を考慮した配置間相互作用法の範囲内で計算する。

(2) 入射偏光依存性を考慮した高分解能共鳴 X 線発光分光は、対称性を含めた電子状態の詳細議論を可能にし、例えば希土類系の多極子秩序状態などの決定に有力であると考えられる。動的平均場、共鳴 X 線発光過程、偏光依存性をフルに考慮した解析環境の構築が望まれるが、ここでは問題を切り分け、特に偏光依存性の取り扱いに着目、1.(2)の問題点解消も念頭に第一原理計算との融合を図る。計算コードの整備・拡張を行い具体系への応用を通じてその有効性を調べる。

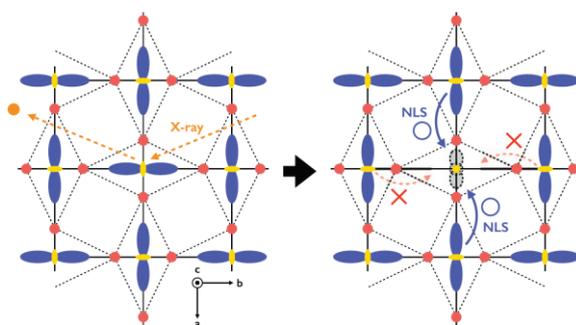
(3) 1.(2)の問題点のうち特に(i)の解消では、第一原理バンド計算によるパラメータ評価とは別路線となるが、ベイズ推定法をはじめとする統計的手法の導入により実験スペクトルから直接かつ客観的に固体パラメータを推定することも将来の展開においては重要となる。すなわち、設定した模型の範囲内で最適な推定を行うこと、設定した模型そのものの良しあしの評価も行うことができるなど、ベイズ推定法の長所があり、動的平均場に基づく手法と組み合わせることで、より強力な解析枠組みが構築できるものと考えられる。ここでは、そのための計算コードを開発・整備し、X 線分光のベイズ推定による解析を可能にする実践的環境を構築する。

4. 研究成果

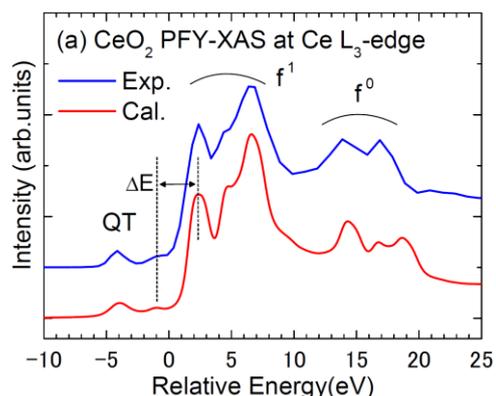
(1) 雑誌論文③について：本研究計画で構築する動的平均場を考慮した解析枠組みを典型的な 3d 遷移金属化合物である MO 系 ($M=Ti, Co, Mn$) および M_2O_3 系 ($M=V, Cr, Fe$) の 2p 内殻光電子分光 (XPS) 解析に系統的に適用することで、その有効性を確認・実証するものである。高分解能 2pXPS 測定においてスペクトル主ピークに観測される微細構造は、これら対象物質全般に見られるものであり、各物質の電子状態を反映する非局所電荷応答に由来するものであることを定量的に示した。特に、スペクトル微細構造とスピン状態・軌道状態との関係、さらには低エネルギー励起構造に絡むスペクトルの線幅など、従来の理論模型では扱えなかった電子状態とスペクトル構造の関係を明らかにした。高分解能 X 線分光を用いた今後の電子状態研究に大きく貢献するものと考えられる。

(2) 雑誌論文④について：応用寄りの物質であるペロブスカイト化合物 $LaMnO_3$ とその電荷ド

ープ系を扱ったものである。この物質は磁気秩序、軌道秩序に絡む豊富な相図が知られており、電子状態とそれを反映する非局所電荷応答に由来する 2pXPS スペクトル微細構造の関係を調べるのに格好の対象である。母物質である LaMnO_3 においては右図に示す軌道秩序パターンを反映する非局所電荷応答が、電荷ドーピング系においては二重交換相互作用機構による強磁性発現と整合する非局所電荷応答が、それぞれ 2pXPS の主ピークに微細構造が現れる原因であることを定量的に明らかにした。この成果は非局所電荷応答が豊富な物理的内容を含むことを意味し、高分解能測定がより詳細な電子状態研究につながることを具体的に示した点で意義がある。



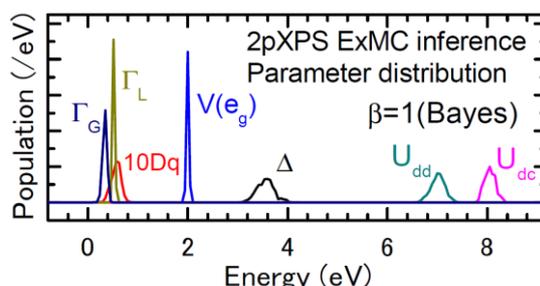
(3) 雑誌論文①について：希土類系の基本物質である CeO_2 を対象に、高分解能 X 線分光吸収 (XAS) に相当する部分蛍光収量スペクトルを扱ったものである。特に量子臨界点との関連でキーパラメータとなる $4f-5d$ 相互作用 U_{fd} を実験的に決定すること目的として、第一原理計算を用いて他の調節パラメータを評価し、1.(2)に述べた問題点を軽減したうえで、 U_{fd} の定量評価を行ったものである。計算スペクトルのうち、特に f^1, f^0 終状態に起因する構造のエネルギー間隔は U_{fd} の大きさに敏感であり、右図のように高分解能実験と対応することで、 U_{fd} の大きさが定量的に評価できることを示した。この結果は、具体性を持たせて量子臨界点に絡む議論を可能にする点において意義がある。



(4) 雑誌論文②について：希土類系である Ce 金属間化合物は近藤温度 T_K により特徴付けられ、価数や磁気状態が議論される。4f-伝導帯間の混成が弱い $\gamma\text{-Ce}$ では、混成が強い $\alpha\text{-Ce}$ の場合は異なり、温度低下による局在 4f スピン状態から近藤一重項状態への転移に伴う電子状態変化は 3dXAS や 3dXPS などの 1 次光学過程では検出が困難である。ここでは、2 次光学過程である 3d-4f 共鳴 X 線発光分光に着目し、入射光励起エネルギーを 3dXAS の電荷移動サテライトに合わせ、かつ入射偏光を指定することで局在スピンの近藤一重項の違いが増幅されて観測できることを理論的に示し、 $\gamma\text{-Ce}$ 的な物質に対する研究手法の一つとして提案した。定量的なスペクトル解析のためには電子-正孔対励起の考慮も不可欠である。豊富な物理的内容を含む Ce 系に対する一つのアプローチを新たに提案した点において意義があると考えられる。

(5) 遷移経路分解共鳴 X 線発光分光について：入射偏光を考慮した共鳴 X 線発光分光の高分解能測定は、例えば多極子状態の実験的同定 (学会発表①) など、対称性まで含めて電子状態の詳細な議論を可能にする。この方向に向けた取り組みとして、共鳴 X 線発光分光のスペクトル関数表式を遷移に関する既約テンソルの観点で整理し、偏光依存性を活用することで、励起状態を含む各電子状態の角運動量を同定できる可能性を示した (学会発表⑦)。今後、電子状態の対称性の決定を念頭に置いた実験も多くなると予想するが、ここでは、単結晶実験、多結晶実験を念頭に、その解析の基礎となるスペクトル関数表式を与え、さらに具体的対象についてスペクトル計算を行うための数値計算環境を構築・整備した。

(6) ベイズ推定の導入について：1.(2)に挙げた従来解析手法における問題点のうち、特に (i) の調節パラメータの決定の際の曖昧さの解消という点においては、第一原理計算の併用ではなく、統計的手法であるベイズ推定を導入することで実験スペクトルから直接かつ客観的に固体パラメータを推定することも一つの有用な方策である。ベイズ推定は、設定したモデルの範囲内で最適な推定が行えること、設定したモデルそのものの良しあしを評価する基準も持ち合わせること、などの長所があり、将来の展開においては重要になるものと考えられる。ここでは、テストデータに対するスペクトル推定環境を構築・整備し、計算時間も含めて 3d 系と 4f 系の典型物質に対する適用可能性を確認した。右図はノイズ入りデータに対する固体パラメータ推定の例である。この取り組みは、ベイズ推定による X 線分光の解析を可能にする出発点となるものであり、今後の動的平均場を考慮した不純物モデルによる解析枠組みに対してもよい補強になるものと考えられる。



5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 4 件)

① Estimation of Ce 4f-5d Interaction by Analysis of Partial Fluorescence Yield at the Ce L₃ edge of CeO₂, H. Tonai, N. Sasabe, T. Uozumi, N. Kawamura, M. Mizumaki, Journal of the Physical Society of Japan, 86, 2017, 093704 (4 pages, 査読有)

DOI : 10. 7566/JPSJ. 86. 093704

② Spectral Change in 3d-4f Resonant Inelastic X-ray Scattering of Ce Intermetallics across the Transition between Kondo Singlet and Localized-spin State, N. Sasabe, H. Tonai, T. Uozumi, Journal of the Physical Society of Japan, 86, 2017, 093701 (4 pages, 査読有)

DOI : 10. 7566/JPSJ. 86. 093701

③ LDA+DMFT approach to core-level spectroscopy: Application to 3d transition metal compounds, A. Hariki, T. Uozumi, J. Kuneš, Physical Review B, 96, 2017, 045111 (9 pages, 査読有)

DOI : 10. 1103/PhysRevB. 96. 045111

④ Orbital- and spin-order sensitive nonlocal screening in Mn 2p X-ray photoemission of La_{1-x}Sr_xMnO₃, A. Hariki, A. Yamanaka, T. Uozumi, Europhysics Letters, 114, 2016, 27003 (6 pages, 査読有)

DOI : 10. 1209/0295-5075/114/27003

〔学会発表〕 (計 15 件)

① 河村直己, 魚住孝幸, 広瀬雄介, 下笠諒平, 本多史憲, 水牧仁一朗, 三村功次郎,

YbCo₂Zn₂₀における 2p-4f 遷移共鳴 X 線発光分光による Yb 電子状態の研究,

日本物理学会第 74 回年次大会 (2019 年)

② 安達孝太, 魚住孝幸, X 線分光解析における電子-正孔対励起の効果,

日本物理学会第 74 回年次大会 (2019 年)

③ 雀部矩正, 魚住孝幸, Ce 化合物共鳴 X 線発光分光による近藤 1 重項形成プロセスの理論研究, 日本物理学会 2018 年秋季大会 (2018 年)

④ 魚住孝幸, 不純物模型に基づく X 線分光解析の進展と偏光依存性の理論,

SPRUC 理論研究会 (2018 年)

⑤ 魚住孝幸, 井上暁, 共鳴 X 線発光分光における遷移パス分解スペクトル関数と 3d 系への応用 II, 日本物理学会第 73 回年次大会 (2018 年)

⑥ 雀部矩正, 魚住孝幸, Ce 金属間化合物の共鳴 X 線散乱における電子状態研究,

日本物理学会 2017 年秋季大会 (2017 年)

⑦ T. Uozumi, A. Hariki, Theoretical study on polarization effect in resonant x-ray emission spectroscopy for 3d systems, アメリカ物理学会 March Meeting 2017 (2017 年)

⑧ 雀部矩正, 魚住孝幸, 内殻 X 線分光における多極子状態と近藤効果の理論研究,

日本物理学会 2016 年秋季大会 (2016 年)

〔図書〕 (計 0 件)

6. 研究組織

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。