

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 23 日現在

機関番号：12301

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23540402

研究課題名(和文) 複雑な秩序変数をもつ系における共鳴×線散乱の理論

研究課題名(英文) Theory of resonant x-ray scattering in the systems with complex ordering

研究代表者

長尾 辰哉 (Nagao, Tatsuya)

群馬大学・理工学研究科・准教授

研究者番号：00237497

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円、(間接経費) 840,000円

研究成果の概要(和文)：共鳴X線散乱(RXS)には弾性過程、非弾性過程があり、それぞれ物質の基底状態、励起状態の性質を調べるのに適している。本研究では、特に秩序変数が複雑な系を対象に、定量性をもったRXSスペクトル解析用の理論を構築した。非弾性過程に対し、複数の自由度が活性な系、秩序の相関が短距離な系を、弾性過程に対しては多極子秩序系を対象とした。これらを銅やIrの酸化物、希土類化合物に適用した結果、実験結果を再現したり、重要な予言に成功し、これらの物質の性質に対する理解の進展に大きく寄与した。

研究成果の概要(英文)：Resonant x-ray scattering (RXS) consists of elastic and inelastic processes. The former and latter are suitable for investigation of the ground and excited states, respectively. In this study, I have developed theories for analyzing the RXS spectra quantitatively, in particular, for the systems having complex ordering patterns. The inelastic process has been analyzed in the systems where multiple degrees of freedoms are active and those exhibit short range order, while the elastic process has been formulated in the systems possessing multipole order. The theories have been applied to some cuprates, iridate, and rare earth compounds and have succeeded in explaining the experimental results and predicting intriguing outcomes, which provide the progress in achieving the deeper understanding of the properties of such systems.

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性II

キーワード：磁気励起 多極子秩序 共鳴X線散乱 構造因子 銅酸化物高温超伝導体 イリジウム酸化物

## 1. 研究開始当初の背景

化合物中の標的元素の特定の吸収端から励起準位への共鳴散乱過程を利用したX線分光による実験手法が1990年代から急速な進展を見せていた。共鳴過程には弾性、非弾性の両過程が含まれ、共鳴弾性X線散乱(REXS)、共鳴非弾性X線散乱(RIXS)と呼ばれ、それぞれ基底状態の対称性、励起状態の性質の検出に適した手法となっている。

REXSの場合、基底状態の対称性で散乱スペクトルの性質を分類できる。特に、局在性の強いf電子系では、従来理解の進んでいなかった多極子秩序を示す系などでこの10年で急速に実験、理論の進展がなされ、その結果、隠れた秩序の正体が解明されたり、スペクトルの形状解析の重要性が認識されたりしてきた。そこで趨勢として、複数の秩序変数の競合など、より複雑な秩序変数を含む系への応用や、スペクトル形状の定量的な研究が期待されるようになっていた。

一方RIXSでは、散乱過程の中間状態を反映して、解釈が大変難しく、理論の補助なしには実験データの解釈は困難である。この10年程で実験のエネルギー解像度が一桁以上向上し、微細なスペクトル構造までが検出されるようになり、より精密な理論解析が不可欠になっていた。特に磁気励起については、X線は電子と相互作用から、理論的にいかに磁気励起を引き出すかという、定式化の問題の解決や、より複雑な系での測定が増え、それらへの理論の拡張が望まれていた。

申請時はREXSとRIXSの二本柱を想定していたが、課題開始後のRIXS関連の分野の進展と実験データの充実が著しく、計画の遂行に当たってはRIXSをメインとする。

## 2. 研究の目的

(1)RIXSに対しては、初めに、主として遷移金属酸化物の磁気励起スペクトル解析用の理論を構築し、その定量的な有用性を銅酸化物高温超伝導体の関連物質に対して示す。第二に、高温超伝導の発現機構と磁気自由度の関連という重要課題への糸口として、キャリア・ドープ系への応用が可能な拡張も行う。具体的には、局在スピン描像に立脚した理論から、遍歴電子描像への転換を意図する。

構想している理論は、秩序変数の詳細によらないため、適用に際しては、様々な秩序の形態を考える。例えば、単純な磁気秩序でも、長距離秩序のある場合とない場合の両者を扱う。また、5d遷移金属系では、強いスピン・軌道相互作用のため、軌道・磁気自由度の結合を反映した物理が近年注目を集めており、その典型物質を題材に選ぶ。

(2)REXSについては、報告者によって提案された電子の局在性の強いf電子系の秩序状態の解析に適した理論を用い、その定量的な適用可能性を実証する。対象は多極子秩序を示す典型物質に対し、スペクトル解析を行

うこと。その他、複数の強的な秩序変数の競合するマルチフェロイック物質に対する議論も視野に入れる。

## 3. 研究の方法

(1)RIXSでは、局在スピン系に対し電子-光子相互作用から磁気励起を取り出す有効理論を構築。特に射影法を用いた定式化で、射影状態への展開係数の定量的な決定方法を開発する。続いて、遍歴電子系への拡張として、ダイヤグラム展開に基づく理論を作る。最後に上記で構築した理論を、典型的な銅酸化物、Ir酸化物のCu及びIrのL吸収端のRIXSスペクトルの解析に適用する。

(2)REXSでは、多重項の影響を取り入れ、散乱テンソルの対称性で分類して構築される局在電子系用のREXS理論を整備し、複合多極子秩序系に適用する

## 4. 研究成果

(1)共鳴非弾性X散乱(RIXS) : RIXS発現機構は元素や扱う吸収端によって大きく様相が異なる。本研究ではまず銅のL吸収端を扱った。RIXSの磁気励起スペクトルの解析のため、射影法に基づく理論を提案し、電子-光子相互作用から、磁気励起の結果を取り出す有効理論の導出に成功した。この理論の特徴を、適用例とともに順に述べる。

特徴1: 1マグノン励起過程と、2マグノン励起過程が、同じ枠組みで扱える。中間状態を真面目に扱った帰結であり、従来の速い衝突近似では、前者を扱うことが原理的に不可能なので、微視理論から両者を検討した最初の事例となった。適用例として、二次元反強ハイゼンベルク模型に近い $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ に対する実験結果を調べ、その強度を説明することに成功した。一般には1マグノン過程は2マグノン過程比べ、一桁程度強いが、偏光を工夫し(偏光入射光)、波数を選択することにより、後者が支配的なスペクトルを得る条件を示した。更に、より高次の3マグノン過程も定量的に無視できない点も実証した。

特徴2: 当該理論は局在スピン系を想定しているが、隣接サイトへ広がった励起も自由に取り入れることができる。その結果、RIXSの磁気励起スペクトルは単純な動的構造因子とは異なり、波数依存性を含んだRIXSに固有なものであることを示した。

特徴3: 秩序が長距離でない系にも適用可能である。そこで、基底状態がスピン一重項を示す、一次元系の $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ 、準一次元系(梯子系)の $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ に対して、RIXSスペクトルを計算した。 $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ では、予言の形で磁気励起の波数分散を計算し、1スピン励起と2スピン励起が干渉する様を描写した。その翌年報告された実験で正しさが概ね検証された。 $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ では、基底一重項から三重項に移る低エネルギー励起に対し、実験で得られた波数分散をほぼ再現した。更に幾何学配置

の工夫により、ブリルアン・ゾーン中心近傍の磁気励起が検出可能となることを予言した。実験による検証待ちである。

一連の成果は、日本放射光学会誌への総説原稿の執筆依頼[雑誌論文]、国際ワークショップでの講演招待[学会発表]といった形で、一定の評価を得ることができたように思われる。

局在スピン系を出発点として上記で開発した理論は、高温超伝導相を示すキャリア・ドープ系には適用できない。そこで次の課題として、遍歴電子系に対するRIXS理論の拡張を試みて成功した。電子の生成・消滅が別々の時間に起きる可能性を取り入れる必要があり、ケルディッシュ形式と呼ばれるダイヤグラム展開の手法に立脚し、RIXS強度を計算するものである。キャリア・ドープ系への拡張が有望視される新しい理論である。

続いて、近年注目を集めている、スピン・軌道相互作用が強い、5d遷移金属化合物におけるスピン・軌道自由度の競合が生み出す物理現象の解明のため、 $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$ を対象物質として研究した。局在電子描像では、各Irイオンの $t_{2g}$ 軌道にホール1つが存在する角運動量 $j=1/2$ の系とみなせる。近接サイト間の有効相互作用が、擬スピン $1/2$ のハイゼンベルグ模型に帰着することが知られており、特徴は結合定数が異方性を示す点であった。

本研究では、初めに基底状態の性質を検討した。クーロン相互作用をフルに取り扱うことにより、結合定数の異方性がスピン・軌道相互作用と、フント結合の同時存在を起源とすることを証明し、更に、磁気励起が、2つのモードに分裂することを指摘した。これは便宜上磁気励起と呼んでいるが、スピン・軌道の結合が本質となる新しいタイプの磁気励起を意味している。特に点近傍では、ギャップの有無で2つのモードが識別できる。更に、前項で開発したRIXS理論を適用した結果、ギャップ・モードが有限の強度をもち、実験による検証が可能であるという結論を得た。ギャップのサイズは30meV内外と見積もられ、現状のエネルギー解像度の限界に近い。更なる実験の解像度の向上が待たれる。

一方、 $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$ では、電子の遍歴性が無視できない実験的な証拠も提出されている。そこで、本来は銅酸化物のキャリア・ドープ系への適用を念頭に開発した先述の理論を拡張し、遍歴描像での軌道・磁気励起のRIXSスペクトルの解析も行った。その結果、磁気励起の2つのモードへの分裂は、局在・遍歴の描像の違いによらず存在すること、また、エネルギーの連続状態の端の部分に、励起子様の鋭いピークが存在することがわかった。後者の寄与は、実験データを定性的に説明している。定量性の向上は今後の課題である。

## (2)共鳴弾性X線散乱(REXS) :

主たる多極子秩序に加えて、磁場誘起された複数の多極子を含む系の例には、基底状態

で八極子秩序を示す $\text{Ce}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{B}_6$ を選び、詳細に実験データとの比較を行った。元の八極子に加え磁場誘起された双極子、四極子の寄与まで含んだ複雑なスペクトルを、理論計算によって得たスペクトル関数を用いてフィッティングし、多極子間の寄与の相対強度など、自己無撞着な結果を得た。偏光や方位角依存性を利用し、各多極子単独の寄与を実験と比較したりし、スペクトルの形状解析に対し、当該理論が定量的にも実用に足ることを実証した。

強的な秩序変数が複数共存するマルチフェロイック系については、強誘電性と反強磁性の共存する典型物質 $\text{GaFeO}_3$ を選んだ。ゼロ磁場の強度スペクトルはうまく再現したが、磁場印加時に、磁場方向を反転した場合の差のスペクトルに関しては、散乱ベクトル依存性を系統的に再現するには至らなかった。原因としては、この系は、FeイオンのGaサイトへの置換、格子歪による非共鳴散乱の寄与などが顕著な試料依存性を示し、モデル化が難しい点が挙げられる。微視的な理論からのスペクトル計算は、現時点でも未解決の問題であり、今後の課題となる。

(3)予備プラン：実験家からの要望に応える形で、X線回折等で得られる磁気構造因子のフィッティング用など広い用途をもつ、球ベッセル関数の動径積分の数値のデータベースを作成した。5d遷移元素と希土類元素の5d状態に対するものである。定評ある「結晶学の国際表」に欠落していたデータを補うもので、既に多数の実験論文で使用されている。

(4)まとめ：REXSに対しては、局在f電子系の実験解釈にも、スペクトル形状の解析が重要であり、特に複数秩序が混在する系では必須でもあり、当該研究の手法が定量的な検証にも耐えることが示された。近年REXS実験が、高圧、強磁場下などで実行されている。それらにより誘起される多様な秩序状態の発現した系に対し、スペクトル形状を扱う本研究の手法の応用の道が拓けている。

一方、RIXSに対しては、X線と電子との相互作用から、磁気励起の寄与を取り出す有効理論を、局在系と遍歴系の両者に対して構築した。これを様々な銅酸化物のCuと、Ir酸化物のIrのL吸収端に対して適用した。実験が示すスペクトルの波数分散を含め、多様なデータの定量的な再現に成功し、また複数の現象の予言もなされた。RIXS実験のエネルギー解像度は、さらなる向上が見込まれ、エネルギー、波数依存性を定量的に議論できる当該研究の手法は今後益々重要性が高まると思われる。高温超伝導の発現機構の解明に直結する可能性をもつ銅酸化物のキャリア・ドープ系への適用、5d電子系のスピン・軌道の競合がもたらす新しい物理の研究など、更なる進展に寄与できる成果である。

## 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 12 件)

J. Igarashi and T. Nagao, Interplay between Hund's coupling and spin-orbit interaction on elementary excitations in  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$ , Journal of the Physical Society of Japan, 査読有, Vol. 83, No. 5, 2014, pp.053709 (1)-(5) <http://dx.doi.org/10.7566/JPSJ.83.053709>.

J. Igarashi and T. Nagao, Magnetic excitation in resonant inelastic x-ray scattering of  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$ : A localized spin picture, Physical Review B, 査読有, Vol. 89, No. 6, 2014, pp.064410 (1)-(9) DOI:10.1103/PhysRevB.89.064410.

J. Igarashi and T. Nagao, Strong coupling theory of spin and orbital excitations in  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$ , Physical Review B, 査読有, Vol. 88, No. 10, 2013, pp.104406(1)-(5) DOI:10.1103/PhysRevB.88.104406.

J. Igarashi and T. Nagao, Elementary excitations probed by L-edge resonant x-ray scattering in systems with weak and intermediate electron correlations, Physical Review B, 査読有, Vol. 88, No. 1, 2013, pp.014407 (1)-(10) DOI:10.1103/PhysRevB.88.014407.

五十嵐潤一、長尾辰哉、軟 X 線 RIXS で探る銅酸化物高温超伝導体の磁気励起、日本放射光学会誌(放射光)、査読有、(招待原稿) 巻 26、No. 3、(2013) pp.173-179. [www.jssrr.jp/journal/26-3.html](http://www.jssrr.jp/journal/26-3.html).

K. Kobayashi, T. Nagao, and M. Ito, Radial Integrals for the magnetic form factor of the 5d electrons of rare earth elements, Acta Crystallographica Section A, 査読有, Vol. 68, No. 5, 2012, pp.589-594. Doi:10.1107/S0108767312027614.

T. Nagao and J. Igarashi, Theory of L-edge resonant inelastic x-ray scattering for magnetic excitations spectra in two-leg ladder cuprate, Physical Review B, 査読有, Vol. 85, No. 22, 2012, pp.224436 (1)-(9) DOI:10.1103/PhysRevB.85.224436.

T. Matsumura, T. Yonemura, K. Kunimori, M. Sera, F. Iga, T. Nagao, and J. Igarashi, Antiferroquadrupole order and magnetic field induced octupole in  $\text{CeB}_6$ , Physical Review B, 査読有, Vol. 85, No. 17, 2012, pp.174417 (1)-(10) DOI:10.1103/PhysRevB.85.174417.

J. Igarashi and T. Nagao, Magnetic

excitations in L-edge resonant x-ray scattering from one-dimensional cuprates, Physical Review B, 査読有, Vol. 85, No. 6, 2012, pp.064422 (1)-(10)

DOI:10.1103/PhysRevB.85.064422.

J. Igarashi and T. Nagao, Magnetic excitations in L-edge resonant x-ray scattering from cuprates compounds, Physical Review B, 査読有, Vol. 85, No. 6, 2012, pp.064421 (1)-(15) DOI:10.1103/PhysRevB.85.064421.

K. Kobayashi, T. Nagao, and M. Ito, Radial Integrals for the magnetic form factor of the 5d electrons of rare earth elements, Acta Crystallographica Section A, 査読有, Vol. 67, No. 5, 2011, pp.473-480. Doi:10.1107/S010876731102633X.

M. Ito, T. Nagao(11人中6番), X-ray magnetic diffraction and magnetic Compton scattering of Pd-Co and Pt-Fe, Acta Crystallographica Section A, 査読有, Vol. 67, 2011, pp.C530-531. Journals.iucr.org/a/issues/2011/a1/00/issconts.html.

[学会発表](計 16 件)

長尾辰哉、五十嵐潤一、共鳴非弾性 X 線散乱による  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  における軌道磁気励起の解析、日本物理学会、2014 年 3 月 29 日、東海大学湘南キャンパス。

五十嵐潤一、長尾辰哉、 $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  における素励起の理論 フント結合とスピン軌道相互作用の競合、日本物理学会、2014 年 3 月 29 日、東海大学湘南キャンパス。

五十嵐潤一、長尾辰哉、 $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  における軌道磁気励起の理論、日本物理学会、2014 年 9 月 26 日、徳島大学。

T. Nagao and J. Igarashi, Revisit of the magnetic excitation spectrum in L-edge RIXS, The 8<sup>th</sup> International Conference on Inelastic X-ray Scattering, 2013 年 8 月 13 日、Stanford University, CA, USA. T. Nagao and J. Igarashi, Elementary Excitations probed by Resonant Inelastic X-ray Scattering in  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$ , The International Conference on Strongly Correlated Electron Systems, 2013 年 8 月 7 日、東京大学本郷キャンパス。

長尾辰哉、五十嵐潤一、二次元銅酸化物のマグノン歴気の共鳴非弾性 X 線散乱による解析、日本物理学会、2013 年 3 月 27 日、広島大学東広島キャンパス。

五十嵐潤一、長尾辰哉、遷移金属 L 吸収端共鳴非弾性 X 線散乱を用いた遍歴電子系における素励起の研究、日本物理学会、2013 年 3 月 26 日、広島大学東広島キャンパス。

T. Nagao and J. Igarashi, Theory of Resonant Inelastic X-ray Scattering for Magnetic Excitations in Cuprates, The 12<sup>th</sup> International Conference on Electronic Spectroscopy and Structure, 2012年9月18日, Palais des Congrès, Saint Malo, France.

五十嵐潤一、長尾辰哉、L 吸収端共鳴非弾性 X 線散乱による磁気励起の理論、日本物理学会、2012年3月27日、関西学院大学。

長尾辰哉、五十嵐潤一、L 吸収端共鳴非弾性 X 線散乱による梯子スピン系の磁気励起の解析、日本物理学会、2012年3月24日、関西学院大学。

T. Nagao, Theory of magnetic excitations in resonant inelastic x-ray scattering from cuprates, RIXS/REXS Workshop, (招待講演) 2012年1月18日, Stanford University, CA, USA.

長尾辰哉、五十嵐潤一、GaFeO<sub>3</sub> における共鳴 X 線散乱によるパリティ奇過程の解析、日本物理学会、2011年9月22日、富山大学。

五十嵐潤一、長尾辰哉、共鳴非弾性 X 線散乱から見る銅酸化物における磁気励起、日本物理学会、2011年9月22日、富山大学。

M. Ito, T. Nagao(11人中6番), X-ray magnetic diffraction and magnetic Compton scattering of Pd-Co and Pt-Fe, XXII Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography, 2011年8月23日, Municipal Conference Center, Madrid, Spain.

J. Igarashi and T. Nagao, Theoretical analysis of resonant x-ray scattering from transition-metal compounds, Synchrotron User Meeting 2011, (招待講演) 2011年8月7日, Diamond Light Source Ltd., Oxfordshire, UK.

T. Nagao and J. Igarashi, Resonant x-ray scattering in magnetoelectric GaFeO<sub>3</sub>, Synchrotron User Meeting 2011, 2011年8月7日, Diamond Light Source Ltd., Oxfordshire, UK.

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

長尾 辰哉 (NAGAO, TATSUYA)

群馬大学・理工学研究院・准教授

研究者番号：00237497