

# 遷移金属化合物における遷移金属 $K$ -吸収端共鳴 X 線散乱の機構

高橋 学 群馬大学工学部共通講座 〒376-8515 桐生市天神町 1-5-1  
 五十嵐潤一 茨城大学理学部理学科 〒310-8512 水戸市文京区 2-1-1

**要 旨** 遷移金属の  $K$ -吸収端共鳴過程を利用した共鳴 X 線散乱が、固体内の秩序を探る新たな手段として注目を集めている。特に、遷移金属化合物の  $3d$  電子状態に関する情報を得るという目的で、精力的に研究が行なわれている。しかし、遷移金属の  $K$ -吸収端を使う限りにおいては、観測されるスペクトルは、遷移金属サイトの  $4p$  状態を反映したものであり  $3d$  状態ではない。そのため  $4p$  状態がどのように  $3d$  状態と結合しているかあらかじめ知っておく必要がある。本稿では、共鳴散乱強度がどのような機構で生じているかを、第一原理計算に基づく解析から説明する。金属 Cr のスピン密度波相および遷移金属化合物の軌道秩序相における共鳴散乱スペクトル、逆ペロプスカイト型  $Mn_3GaC$  の強磁性相における磁気円二色性吸収スペクトルを例にあげ、それらの発現機構が遷移金属  $4p$  状態の著しい非局在性の観点から理解できることを示す。

## 1. はじめに

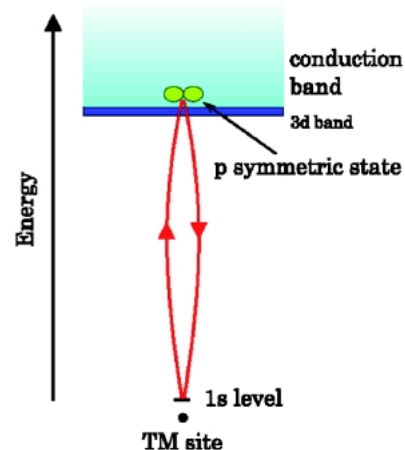
共鳴過程を利用した X 線散乱（共鳴 X 線散乱, Resonant X-ray Scattering (RXS)) スペクトルには散乱サイトの局所的な異方性が強く反映される。磁気秩序や軌道秩序、格子歪みなどにより、結晶内に周期的な局所的異方性が現われると、対応するブラッグ点に RXS 強度が生じる。通常トムソン散乱では、周期的異方性に対応するブラッグ点は大抵は禁制となるため、周期的異方性を捉えることは難しい。一方、RXS では共鳴過程を利用しているので非常に強い散乱強度がトムソン散乱の禁制点に現われ得る。

$3d$  遷移金属の  $K$ -吸収端における RXS スペクトルの主ピークに関わる散乱過程は 2 次の光学過程 (Fig. 1) として記述される。 $K$ -吸収端 RXS のスペクトルは、第一義的には遷移金属サイトの  $4p$  状態を観測している。格子歪みや  $3d$  電子状態の影響を受けて  $4p$  状態が異方的に歪むと、それが原子散乱因子に反映され、歪みの周期に対応したブラッグ点に RXS 強度があらわれる。RXS スペクトルから  $3d$  状態の情報を得るためには  $4p$  状態と  $3d$  状態がどのように関わっているか予め知っておく必要がある。この点、 $3d$  状態を直接観測する  $L$ -吸収端 RXS のほうが有利であるが、 $K$ -吸収端に対応する X 線の波長が一般的な格子定数と同程度であることや実験技術的な扱いの容易さから、 $K$ -吸収端を用いた RXS 実験が遷移金属化合物の電子状態を調べるのによく行なわれている。

磁気秩序に関しては 1985 年の Ni 金属に対する並河らの先駆的実験の後<sup>1)</sup>、様々な物質で観測されている。最近で

は、共鳴元素選択性を利用し複雑な結晶構造をもつ磁性体や磁性多層膜中の磁気モーメントの分布を調べるのに利用されている。

軌道秩序を観測するという観点からも精力的に実験が行なわれている。Mn 酸化物で磁場により電気抵抗が大きく変化する超巨大磁気抵抗効果が発見され、 $3d$  軌道状態がスピン状態と共に重要な役割を果たしているとして注目を集めている<sup>2,3)</sup>。Mn  $3d$  軌道には 5 つの軌道があり、占有



**Fig. 1** Resonant scattering process due to the electric dipole transition at the transition metal  $K$ -edge. In elastic scattering, a  $1s$  electron is excited to a  $p$ -symmetric state in the unoccupied states with absorbing an incident photon, then the excited electron goes back to the  $1s$  level with emitting a photon having the same energy as the incident photon. We note that the  $p$ -symmetric states can be made from the  $3d$  band states which are located at the bottom of the conduction band.

軌道が周期的に配列した“軌道秩序”状態が実現し得る。MnK-吸収端 RXS を利用して、Mn 酸化物で軌道秩序状態を直接観測したとの報告以降<sup>4)</sup>、放射光を用いて軌道秩序を捉えようと RXS の実験が盛んに行なわれている。しかし、後述するように、RXS スペクトルを 3d 状態と結びつけて議論するには注意が必要である。

本稿では、第一原理バンド計算に基づく RXS、X 線磁気円二色性 (XMCD) 吸収スペクトルの解析を紹介し、スペクトルの発現機構が 4p 状態の著しい非局在性の観点から理解できること、散乱中心のサイトの 4p 状態は、その非局在性故に、まわりの原子の配置や電子状態に極めて影響されやすいことを示す。

次節で、電気双極子遷移による K-吸収端 RXS の理論に簡単にふれ、3 節で Cr 金属のスピンドensity波相における RXS スペクトルについて、4 節で逆ペロブスカイト型 Mn<sub>3</sub>GaC の強磁性相における吸収スペクトルの磁気円二色性 (XMCD) について議論する。5 節でペロブスカイト型遷移金属化合物の軌道秩序相における RXS スペクトルについて議論し、K-吸収端 RXS スペクトルを 3d 軌道の秩序に結びつけることの危険性を指摘したい。6 節で 4p 状態と 3d 状態のかかわりについて簡単に述べ、本稿で挙げるスペクトルの発現機構が 4p 状態の著しい非局在性の観点から理解できることを示す。

## 2. 共鳴 X 線散乱の理論

遷移金属の K-吸収端における弾性共鳴散乱過程では、まず入射光子が吸収され 1s レベルの電子が非占有状態に励起される。引き続き入射光子と同じエネルギーの光子が放出され励起電子がもとの 1s レベルにもどる。電気双極子遷移の場合、散乱サイトの 1s 電子はそのサイトから見て p 対称な状態に励起される (Fig. 1)。この p 対称な状態を便宜的に 4p 状態と呼ぼう。この 4p 状態は後で述べるように非局在性が著しいので、1s 正孔と 4p 状態に励起された電子との相互作用は本質的でないとして議論を進める。

共鳴散乱振幅はフェルミの黄金則に基づいて計算することができるが、詳しい導出は文献<sup>5)</sup>及びその引用文献を参照して頂きたい。一つの遷移金属サイトの K-吸収端における電気双極子 (1s⇒4p) 遷移による散乱テンソル  $M$  は

$$M_{m'm}^{\tau\sigma}(\omega) = \frac{4\pi m_e}{9 \hbar^2} \sum_{\sigma} \int d\varepsilon T_{E1m'}^{\tau\sigma*}(\varepsilon) T_{E1m}^{\tau\sigma}(\varepsilon) \times \left( \frac{\rho_{m'm}^{\tau\sigma}(\varepsilon)}{\hbar\omega - \varepsilon + \varepsilon_{1s\sigma}^{\tau} + i\Gamma} \right) \theta(\varepsilon - \varepsilon_F) \quad (1)$$

と書ける。ここで  $\omega$  は入射および散乱 X 線の角振動数、 $m_e$  は電子の質量、 $\varepsilon_{1s\sigma}^{\tau}$  は位置  $\tau$  にある原子のスピンドensity  $\sigma$  の 1s レベルのエネルギー、 $\Gamma$  は中間状態にできる 1s ホール

の寿命幅で 1 eV の程度の大きさである。 $T_{E1m}^{\tau\sigma}(\varepsilon)$  は 1s→4p 双極子遷移要素である。 $\rho_{m'm}^{\tau\sigma}(\varepsilon)$  は伝導バンドの p 対称部分の状態密度行列で、対角要素はサイト  $\tau$  の原子球内の p 対称状態に関する部分状態密度を表している。この散乱テンソルを使うとサイト  $\tau$  の遷移金属による RXS 振幅は、

$$f_{E1}^{\tau}(\mathbf{e}, \mathbf{e}', \omega) = \sum_{m'm} Y_{1m'}(\mathbf{e}') M_{m'm}^{\tau}(\omega) Y_{1m}^*(\mathbf{e}) \quad (2)$$

と書き表せる。 $\mathbf{e}(\mathbf{e}')$  は入射 (散乱) X 線の偏光ベクトルである。また  $Y_{1m}(\mathbf{e})$ 、( $m = -1, 0, 1$ ) はベクトル  $\mathbf{e}$  の方位角を変数とする  $l=1$  の球面調和関数である。全体の RXS 振幅は、適当な位相因子をサイト毎に乗じて和をとって

$$f_{\text{RES}}(\mathbf{Q}, \omega) = \sum_{\tau} f_{E1}^{\tau}(\mathbf{e}, \mathbf{e}', \omega) \exp[i\mathbf{Q} \cdot \boldsymbol{\tau}] \quad (3)$$

で与えられる。 $\mathbf{Q}$  は入射 X 線と散乱 X 線の波数ベクトルの差、散乱ベクトルである。あるブラッグ点  $\mathbf{G}$  において、RXS 強度が観測されるためには散乱テンソル  $M_{m'm}^{\tau}$  がサイト位置  $\boldsymbol{\tau}$  に関して波数ベクトル  $\mathbf{Q} = \mathbf{G}$  で周期的に変化していなければならない。遷移金属の場合、1s レベルは孤立原子とほとんど変わらないので、散乱テンソルの変化は 4p 状態の偏極に由来する。

K-吸収端の吸収スペクトル  $I_{\text{abs}}$  および、その磁気円二色性スペクトル  $I_{\text{dich}}$  も上記のテンソルを用い表すことができる。比例定数を別にすれば、

$$I_{\text{abs}}(\omega) \propto \sum_{\tau, m} \text{Im} (M_{mm}^{\tau}(\omega)) \quad (4)$$

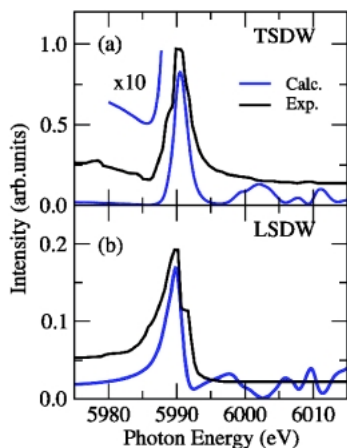
$$I_{\text{dich}}(\omega) \propto \sum_{\tau, m} \text{Im} (M_{11}^{\tau}(\omega) - M_{-1-1}^{\tau}(\omega)) \quad (5)$$

と表される。

以下の節で紹介する計算スペクトルは、状態密度行列  $\rho_{m'm}^{\tau\sigma}(\varepsilon)$  を第一原理バンド計算を用いて計算したものである。なお、以下のバンド計算では局所スピンドensity関数近似 (LSDA) を使い、結晶構造は X 線結晶構造解析から知られているパラメータを仮定している。

## 3. 磁気秩序による共鳴散乱

磁気秩序のある系では、磁気的な超格子に対応するブラッグ点に RXS 強度が生じ得る。電気双極子遷移では光子は電子のスピンドensity状態を区別しないので、4p 状態がスピンドensity分極しているだけでは RXS 強度は生じない。RXS 強度は、4p 軌道が磁気秩序に対応して偏極することで生じる。この 4p 軌道の偏極は、磁気量子数  $m$  ごとの状態密度の違いとして表われる。以下では、この偏極を軌道モーメント型の偏極と呼ぶことにする。



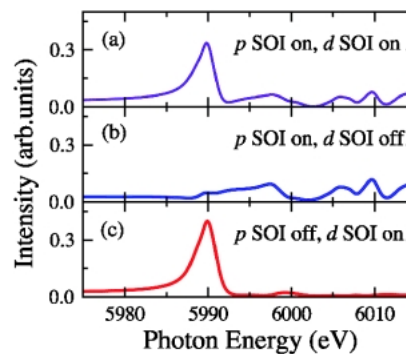
**Fig. 2** Comparison of calculated and observed RXS spectra at Cr *K*-edge on the spin density wave (SDW) satellite spot in Cr<sup>7,8</sup>. (a) RXS spectra in the transverse SDW state. (b) Those in the longitudinal SDW states. Absorption correction is not carried out on the observed spectra.

4*p* 軌道の偏極の機構は、(A)原子内 3*d*-4*p* 交換相互作用による 3*d* 軌道磁気モーメントの影響、(B)着目している原子の 4*p* 状態とその周囲の原子の 3*d* 状態との混成による 3*d* 軌道磁気モーメントの影響、(C) 4*p* 状態内のスピン・軌道相互作用の影響が考えられる。(B)の機構の重要性は、五十嵐・平井<sup>9)</sup>によって遷移金属 *K* 吸収端 XMCD スペクトルに関連して指摘されている。

ここではスピン密度波を伴った反強磁性秩序をもつ金属 Cr におけるスピン密度波に対応する超格子ブラッグ点における RXS スペクトルを例に、(B)の機構が重要であることを示そう。

Cr はスピン密度波を伴う遍歴反強磁性体として古くから知られており多くの研究がなされてきた<sup>9)</sup>。最近になって、スピン密度波に対応する衛星反射スポットにおいて、Cr の *K* 吸収端の散乱強度が共鳴的に増大することが発見された<sup>8)</sup>。我々はバンド計算を行い実験スペクトルの解析を行った<sup>7)</sup>。Fig. 2 に示したように、計算結果は実験スペクトルをよく再現する。スピン密度波は主に 3*d* 状態のスピンモーメントで構成されているので、共鳴強度が生じるためには、スピン軌道相互作用により 3*d* および 4*p* 状態がスピン密度波と同じ空間周期で軌道モーメント的に偏極する必要がある。一見不思議なのは、金属 Cr の Cr3*d* 状態の軌道磁気モーメントは観測にかからないほど小さく、実質ゼロであるのに、RXS の実験は Cr4*p* 状態が軌道モーメント的に偏極していることを示している点である。

RXS 強度がどこから生じているのか見るために、特定の状態のスピン軌道相互作用を零にして計算したスペクトルを Fig. 3 に示した。3*d* 状態のスピン軌道相互作用だけを零にすると *K* 吸収端近傍の大きなピークが消失する、一方、4*p* 状態のスピン軌道相互作用だけを零にしただけでは大きなピークはほとんど変化しない。もともと、



**Fig. 3** Calculated spectra with partially neglecting the spin-orbit interaction (SOI)<sup>7)</sup>. (a) The SOIs in both Cr 3*d* and 4*p* states are taken into account. (b) The SOI in the Cr 3*d* states is neglected. (c) The SOI in Cr 4*p* states is neglected.

3*d* 状態の軌道モーメントは実質ゼロなので、(A)の機構は働きのようがないことに注意しよう。6 節で詳しく説明するが、軌道モーメントをエネルギーの関数 (軌道磁気モーメント密度) としてみると、3*d* 状態は軌道モーメント的に偏極している。そのため、(B)の機構により *K*-吸収端近傍に強いピークが生じている。

#### 4. X 線磁気円二色性 (XMCD)

XMCD とは、磁性体の磁化方向に X 線を入射させたとき、右円偏光と左円偏光とで吸収係数に違いがでる現象をいう。前節の RXS と同様、XMCD も 4*p* 状態の軌道モーメント型の偏極に起因する。

ここでは Mn<sub>3</sub>GaC の強磁性相における Ga*K*-吸収端 XMCD を例にとりあげる<sup>10)</sup>。Mn<sub>3</sub>GaC は逆ペロブスカイト構造をもち 170 K から 250 K の温度範囲で強磁性を示す。磁性サイトである Mn サイトの *K*-吸収端だけでなく、非磁性 Ga サイトにおいても *K*-吸収端で XMCD スペクトルが観測されている<sup>11)</sup>。このことは、Ga の 4*p* 状態が軌道モーメント的に偏極していることを示している。

Fig. 4 に Ga*K* 吸収端でのスペクトルのバンド計算による結果を実験と比較して示した。図では、Ga の 1*s* 状態からフェルミ準位への励起エネルギーを原点にとった。16 eV 付近の微妙な構造を除いて計算は実験を概ね再現している。ここでも、特定の状態のスピン軌道相互作用を選択的に零にする計算を行うことで各ピーク・ディップ構造の由来を確かめることができる。0~5 eV 付近の構造は、Mn3*d* 状態のスピン軌道相互作用を零にするとかなり変化するが、それ以上のエネルギー領域のスペクトルはほとんど変化しない。一方、Mn4*p* 状態のスピン軌道相互作用だけを零にすると、全体の構造が大きく変化する。このことから、*K*-吸収端近傍の XMCD スペクトルの構造には、吸収中心サイトの周りの Mn サイトの 3*d* 状態の影響 ((B)の機構) と 4*p* 状態自身のスピン軌道相互作用の影響 ((C)

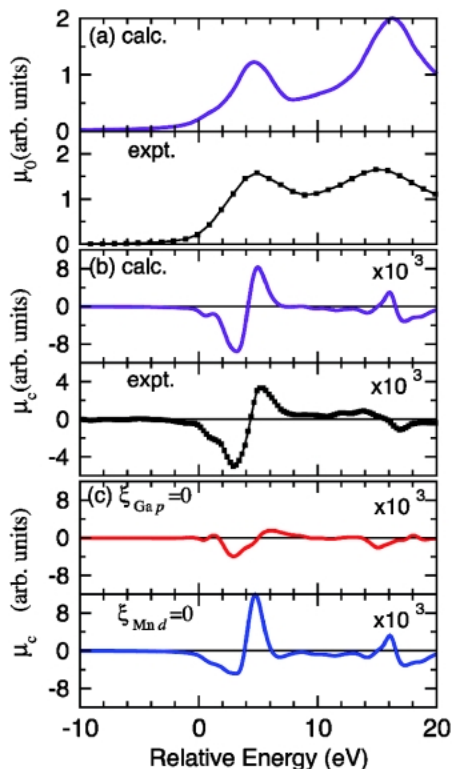


Fig. 4 GaK-edge XMCD spectra in  $Mn_3GaC^{10}$ . (a) Comparison of calculated and observed absorption spectra. (b) Comparison of calculated and observed XMCD spectra. (c) Calculated spectra with partially neglected the spin orbit interaction (SOI). Red (blue) curve shows spectrum calculated with the SOI in the Ga 4p (Mn 3d) states being neglected.

の機構)が同程度に寄与していることがわかる。

## 5. ペロブナイト化合物の軌道秩序相における共鳴散乱

### 5.1 $LaMnO_3$

この物質中では、Mn サイトは 6 個の酸素サイトによって八面体的に囲まれている。Mn の 5 重の 3d 軌道は、結晶場のために、エネルギーの低い 3 重縮退した  $t_{2g}$  軌道とエネルギーの高い 2 重縮退した  $e_g$  軌道とに分かれる。Mn3d 状態はイオンピクチャーで  $3d^4$  の電子状態をとり、フント則によりスピンをそろえて 3 個が  $t_{2g}$  軌道に、1 個が  $e_g$  軌道に入る ( $t_{2g}^3 e_g^1$ )。温度  $T_{JT} = 750$  K 以下で、Fig. 5 に示したように、ヤーンテラー変形をおこし、 $e_g$  軌道の二重縮退が解け、 $3x^2-r^2$  軌道が電子で占められたサイト (A 副格子) と  $3y^2-r^2$  軌道が電子で占められたサイト (B 副格子) が互い違いに並んだ構造 (反強軌道秩序) をとる。

$4p$  状態が異方的に偏極する原因としては、Fig. 6 に示すように、(1)原子内  $3d-4p$  クーロン相互作用による  $3d$  状態の偏極の影響、(2)隣接する酸素の  $2p$  軌道との混成による

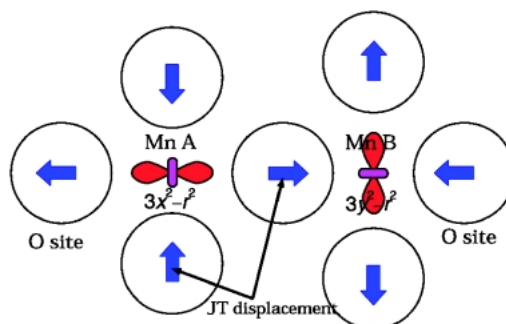


Fig. 5 Orbital order and Jahn Teller (JT) distortion. The blue arrows indicate the JT displacement of the oxygen sites. At a Mn site on the A (B) sublattice, the  $3x^2-r^2$  ( $3y^2-r^2$ ) state is occupied.

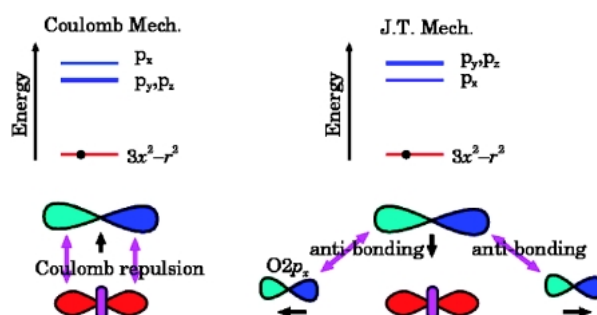


Fig. 6 The Coulomb and the Jahn Teller (JT) mechanisms. At a Mn site on the A sublattice, the onsite Coulomb interaction may push up the  $p_x$  states toward higher energy region and the JT distortion may pull down the states toward the lower energy region.

格子歪みの影響の二つが考えられる。どちらの場合でも、 $4p$  状態に生じる偏極は、適当な局所座標をとれば  $p_x, p_y, p_z$  状態の状態密度の違いとして表わされる。以下では、この偏極を実型の偏極と呼ぶことにする。

$LaMnO_3$  の軌道秩序に対応する超格子点に RXS 強度が見いだされ、RXS で軌道秩序を直接観測したという報告<sup>4)</sup>の後、(1)の機構によりスペクトル強度が生じるとする理論が提案されたが<sup>12)</sup>、バンド計算や多重散乱理論に基づく詳しい研究が行なわれ、(2)の機構による RXS 強度が(1)のものより桁違いに大きいことが示されている<sup>13-15)</sup>。Fig. 7 にバンド計算によるスペクトル<sup>15)</sup>を実験<sup>4)</sup>と比較して示した。計算では、電子に働くポテンシャルは原子球内で球対称に近似 (マフィンティン近似) されていて、(1)の機構は排除されており、(2)の機構のみから RXS 強度が生じている。

(2)の機構が支配的になるのは、6 節で述べるように、 $4p$  状態の著しい非局在性による。クーロンメカニズムで期待される  $p_x$  状態と  $p_{y,z}$  状態のエネルギーのずれは、孤立イオンの極限でも 0.5 eV 程度にすぎず、クーロンメカニズムの効果は無視し得るほど小さい。

(1), (2)の機構の違いは、スペクトルにどう反映されるだ

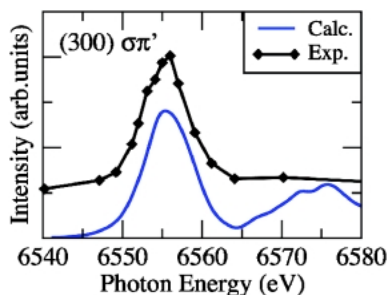


Fig. 7 Comparison of calculated and observed Mn *K*-edge RXS spectra on the (300) spot<sup>4)</sup>.

ろうか。(1)の機構によれば、Fig. 5のA副格子点ではMn $4p_x$ 状態のエネルギーは $4p_y$ 状態のエネルギーより高くなる(B副格子点ではその逆)。他方、(2)の機構によれば、A副格子点では、 $4p_x$ 状態のエネルギーは $4p_y$ 状態のエネルギーより低くなる(B副格子点ではその逆)。 $4p_x$ と $4p_y$ のエネルギーの高低が(1)と(2)では反対になる。残念ながら、反強的な軌道秩序の場合、A、B副格子で上の相違は互いに逆にあらわれるため(1)と(2)の機構による違いをRXSスペクトルから区別することは難しい。しかし、例えば、 $3x^2-r^2$ 軌道が電子で占められたサイトだけしかない強的な軌道秩序の場合には共鳴項と非共鳴項の干渉項の偏光依存性を利用することで区別が可能となる。この方法をMnペロプスカイトの薄膜に応用し、 $4p_x$ と $4p_y$ のエネルギーの高低の検証が行われた。その結果スペクトル強度へのヤーンテラー歪みと $3d$ 軌道の分極の寄与が見積もられ、(2)の機構が主要であることが報告されている<sup>16-18)</sup>。また、最近、共鳴多重散乱(resonant multiple Bragg x-ray diffraction)法により、LaMnO<sub>3</sub>の反強的な軌道秩序相そのものについて、(1)と(2)の機構の検証が行なわれ、(2)の機構が主要であることが報告されている<sup>19)</sup>。

## 5.2 YVO<sub>3</sub>

Vサイトは酸素イオンによって八面体的に囲まれており、V原子は( $t_{2g}$ )<sup>2</sup>配置をとる。陰イオン方向に軌道がのびている $e_g$ 軌道に比べて $t_{2g}$ 軌道は陰イオンの方向にのびていないため、これらの系のヤーンテラー歪みは小さい。そのため、(1)の機構が重要になるのではないかと期待して実験が行なわれている<sup>20)</sup>。しかし、ヤーンテラー歪みは小さいといってもLaMnO<sub>3</sub>の場合の数分の1の大きさで存在し、その影響を無視することはできない。さらに、GdFeO<sub>3</sub>型の歪み(VO<sub>6</sub>八面体の傾斜および回転)もスペクトルの形状に大きく影響する。

Fig. 8にYVO<sub>3</sub>の(100)反射の計算結果を実験と比較して示した。この物質の軌道秩序相には低温相と中間温度相があり、それぞれの相で軌道秩序に対応するスポットにおいてRXSスペクトルが観測されている。2つの相では結晶構造も異なっていて、中間温度相では低温相と比べヤーンテラー歪みがかなり小さくなっているが、MO<sub>6</sub>八面体の

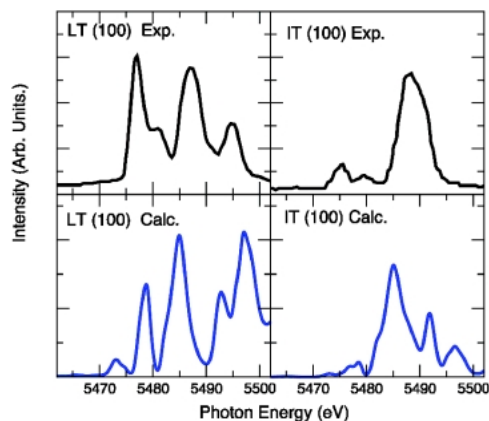


Fig. 8 Comparison of observed (upper panels) and calculated (lower panels) V *K*-edge RXS spectra on the (100) spot. The spectra in left panels are for the low temperature (LT) phase. Those in right panels are for the intermediate temperature (IT) phase<sup>20,21)</sup>.

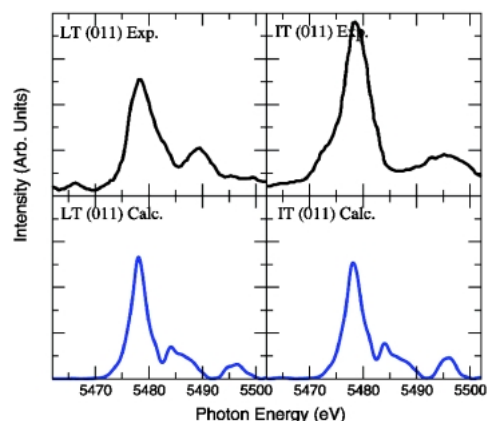


Fig. 9 Comparison of observed (upper panels) and calculated (lower panels) V *K*-edge RXS spectra on (011) spot.

傾斜および回転は両相で同程度である。計算では構造解析で分かっている結晶構造を仮定している。計算結果はスペクトルの形状をよく説明しており、特に、両相でのスペクトル形状の変化は見事に再現されている。一方、Fig. 9に示すように、(011)反射のスペクトルは低温相でも中間温度相でも目だった変化はなく、計算結果もその事実を再現している。また、ここに図は示さないが、YTlO<sub>3</sub>についても(100)、(001)、(011)反射点におけるRXSの実験スペクトル<sup>22)</sup>の特徴をバンド計算で再現することができている<sup>23)</sup>。これらの系についての計算もマフィンティン近似で行っており、(1)の機構は考慮にいれず、(2)の機構を考慮しただけであるが、実験結果がよく再現されている。これらのことから、共鳴スペクトルの強度はほとんど結晶構造だけで決まっていることが示唆される。

結局のところ、 $3d$ 遷移金属の $4p$ 状態は結晶構造に大きく左右されるため、軌道秩序そのものを観測するのはかなり難しいと思われる。たいていの場合、軌道秩序と格子歪

み (MO<sub>6</sub> 八面体のヤーンテラー変形や tilt) が整合する形で生じているので、たとえ(1)のメカニズムによる効果があるにせよ(2)の効果のほうが勝ってしまい、軌道秩序を測定することは困難である。この点、全く格子歪みが観測されていない CeB<sub>6</sub> などの *f* 電子化合物などでは(1)による機構のみがはたらく RXS で軌道秩序を捉えることが可能であり、Ce *L*<sub>3</sub> 吸収端 (2*p*⇒5*d*) での共鳴スペクトルの実験にたいして、(1)の機構からの解析がなされている<sup>24)</sup>。しかし、4*f* 元素サイトの *L*<sub>3</sub>-吸収端であっても DyB<sub>2</sub>C<sub>2</sub> のように少しでも格子歪みがあると、(2)の機構が(1)の機構の効果を凌駕することが報告されている<sup>25)</sup>。

## 6. 4*p* 状態と 3*d* 状態のかかわり

ここまで紹介した遷移金属 *K*-吸収端スペクトルは第一義的には散乱 (吸収) 中心となるサイトの 4*p* 状態を反映したものである。最後に 4*p* 状態について簡単に述べる。

Fig. 10 に孤立 Mn<sup>3+</sup> イオンの 4*p* 波動関数を示す。これをそのまま固体中に持ちこむと、4*p* 波動関数のウェイトのほとんどが隣りのサイトや格子間領域に分布する。これまで 4*p* 状態と呼んでいたものは、伝導バンドの状態の一つの遷移金属サイトに関して *p* 対称な状態に射影したものである。そのような状態でも、原子球内に限ればその波動関数の形状は孤立イオンの 4*p* 波動関数と似たものになっている。つまり、これまで 4*p* 状態と呼んできたものは、原子球内では孤立イオンでの 4*p* 状態に近いけれども、その部分のウェイトはほんのわずかで、大部分はその周辺に

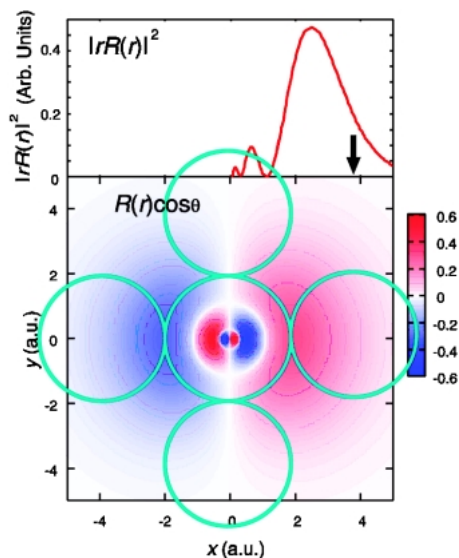


Fig. 10 4*p* wave function in an isolated Mn<sup>3+</sup> ion. The curve in upper panel shows the radial probability distribution  $|R(r)|^2$ . Mn nucleus is located at the center. In solid, the nearest neighboring nucleus would be located at the position indicated by the arrow. Lower panel shows the amplitude of the *p<sub>x</sub>* wave function in *xy* plane. The circles approximately represent the atomic spheres in solid.

ありイオンの 4*p* 状態とは程遠い状況になっている。このことから固体中での 4*p* 状態は注目しているサイトの 3*d* 電子状態の影響はほとんど受けて、その周辺の原子の配置や電子状態に強く影響されることが容易に想像がつく。

Fig. 11 にスピン密度波状態のスピンモーメントの最も大きな Cr サイトにおける部分状態密度を、Fig. 12 に 3*d* および 4*p* の軌道磁気モーメント密度を示す。磁性に関わっている状態は -5 eV から 3 eV の間にある 3*d* 状態である。3*d* 状態の軌道モーメントは 3*d* 状態の軌道磁気モーメント密度を占有状態についてフェルミレベルまで積分したもの

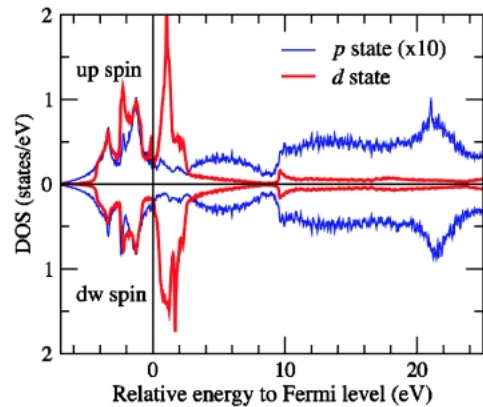


Fig. 11 Partial DOS at the Cr site which has maximum spin moment in spin density wave state.

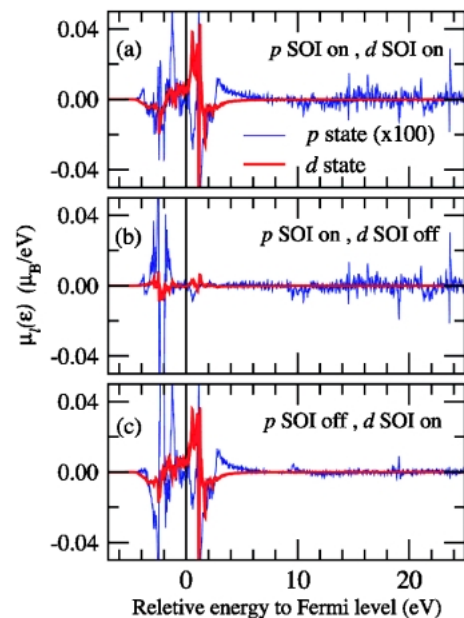


Fig. 12 Orbital moment density at the Cr site which has maximum spin moment in spin density wave state. (a) The spin orbit interaction (SOI) in the 3*d* and 4*p* states are taken into account together. (b) The SOI in the 3*d* states is neglected. (c) The SOI in the 4*p* states is neglected. The 4*p* orbital polarization in 0~4 eV is mainly induced by the 3*d* orbital polarization and that in higher energy region than 10 eV is mainly induced by the SOI in the 4*p* states.

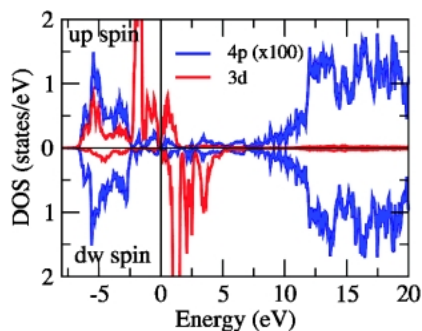


Fig. 13 Partial DOS at a Mn site in LaMnO<sub>3</sub>.

でCrの場合、ほぼゼロになる。しかし、Fig. 12の(a)から明らかなように磁気モーメント密度は恒等的にゼロということではなく、3d状態はよく軌道モーメント的に偏極している。CrK-吸収端のRXSスペクトル (Fig. 2)のエッジ (5990 eV)の近傍数eVの範囲のスペクトルに寄与しているのは、この3d状態が存在するフェルミレベルから数eVの範囲の4p状態である。この範囲の4p状態の波動関数は3dバンドのプロホ関数の重ね合わせで作られており、3d状態の影響を強く受けている。結果として、磁気量子数の異なる4p状態間に違いが生じ、4p状態が軌道モーメント的に偏極する。一方、フェルミレベルより5 eV以上高いエネルギーの領域では、磁性を担っている3d状態は存在しなくなる。そのため4p状態の軌道モーメントの偏極は4p状態自身のスピン軌道相互作用のみでしか生じ得ない。

LaMnO<sub>3</sub>でも同じようなことが言える。Fig. 13にMnサイトにおける部分状態密度を示す<sup>30)</sup>。Crの場合に比べて、3dバンド内の4p状態のウェイトは一桁ほど小さいが、非占有の3dバンド内の4p状態がRXSスペクトルや吸収スペクトルにpre-K-edge構造を生じさせる<sup>26)</sup>。この4p状態は、3dバンドのプロホ波動関数の重ね合わせでできた状態であるため、3d状態の軌道分極の影響を受ける。その意味で、pre-K-吸収端スペクトルには3d状態の情報が幾分含まれていることになるが、実際見ているのは4p状態であることに変わりはない。

4p状態が何によって偏極させられるかを模式的に表したのがFig. 14である。結晶格子の対称性や局所的な歪みは、原理的には全エネルギーにわたって4p状態に実型の軌道偏極を生じさせる。ただし、3dバンド内の4p状態は混成効果のために3d状態の軌道秩序の影響でも、実型の偏極を生じる。他方、軌道モーメント型の軌道偏極は、4p状態にスピン分極が表れるエネルギー範囲にわたっては、4p状態内のスピン軌道相互作用の影響で生じるが、3dバンド内に限っては、3d状態の軌道モーメント型の偏極が混成を通じて4pに軌道モーメント型の分極を与える。実型にしる軌道モーメント型にしる3dバンド内の4p状態は3d状態の影響を受けるが、遷移金属サイトからみ

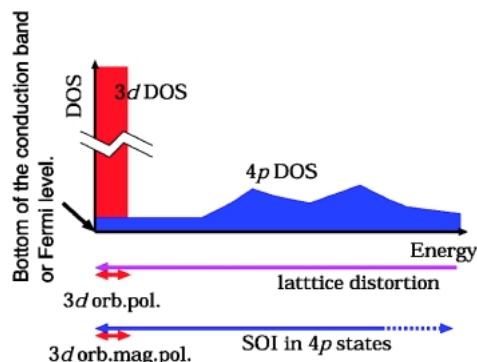


Fig. 14 Schematic diagram showing the mechanism which induces the polarizations in the 4p states.

て空間反転対称性が破れていない場合は、同一サイト内の3d状態と4p状態は混じることはなく、4p状態はその周りのサイトの3d状態の影響を受けて偏極する。空間反転対称性が破れて、4p状態が同一サイトの3d状態から影響を受ける例としてはV<sub>2</sub>O<sub>3</sub>がありクラスターモデルによる解析がなされている<sup>27)</sup>。

## 7. おわりに

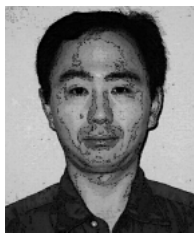
遷移金属化合物を中心に遷移金属K-吸収端でのRXSおよびXMCDスペクトルについて、第一原理計算に基づく解析を紹介した。ペロブスカイト型遷移金属化合物における軌道秩序に対応したブラッグ点でのRXSスペクトルは、格子歪を反映したもので3d状態とは直接的には関係がないことを示した。また、スピン密度波状態のCrの磁気秩序に対応したブラッグ点でのRXSスペクトル及びMn<sub>3</sub>GaCの強磁性相におけるXMCDスペクトルに関しては、K-吸収端の底の数eVの範囲に限り、周りの3d状態の軌道モーメント分極の影響が反映されていることを示した。いずれのスペクトルも4p電子状態を反映したものであり、スペクトル発現の由来は4p状態の著しい非局在性から理解される。その非局在性故に、4p状態はまわりの原子の配置や電子状態に極めて影響されやすい。

RXSの研究対象はひろがってきている。遷移金属のL<sub>2,3</sub>吸収端電気双極子遷移(2p→3d)を使いRXSで直接3d状態の長波長秩序を観測した研究も報告されている<sup>28)</sup>。さらに、アクチノイド化合物では、M<sub>4,5</sub>吸収端における電気双極子遷移(3d→5f)を用いたRXSの研究があり、5f状態の多重極子秩序が観測されている<sup>29)</sup>。これらのスペクトルの解析には、相関の強い電子状態を取り扱う必要があり、そのような系における第一原理的な解析は今後の課題である。

参考文献

- 1) K. Namikawa, M. Ando, T. Nakajima and H. Kawata: J. Phys. Soc. Jpn. **54**, 4099 (1985).
- 2) R. von Helmolt, J. Wecker, R. Holzapfel, L. Schultz and K. Samwer: Phys. Rev. Lett. **71**, 2331 (1993).
- 3) Y. Tokura, A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido and F. Furukawa: J. Phys. Soc. Jpn. **63**, 3931 (1994).
- 4) Y. Murakami, J. P. Hill, D. Gibbs, M. Blume, I. Koyama, M. Tanaka, H. Kawata, T. Arima, Y. Tokura, K. Hirota, et al.: Phys. Rev. Lett. **81**, 582 (1998).
- 5) M. Blume: J. Appl. Phys. **57**, 3615 (1985).
- 6) J. Igarashi and K. Hirai: Phys. Rev. B **50**, 17820 (1994).
- 7) M. Takahashi, J. Igarashi and K. Hirai: Phys. Rev. B **70**, 174441 (2004).
- 8) D. Mannix, P. C. de Camargo, C. Giles, A. J. A. de Oliveira, F. Yokaichiya and C. Vettier: Eur. Phys. J. B **20**, 19 (2001).
- 9) E. Fawcett: Rev. Mod. Phys. **60**, 209 (1988).
- 10) M. Takahashi and J. Igarashi: Phys. Rev. B **67**, 245104 (2003).
- 11) S. Uemoto, H. Maruyama, N. Kawamura, S. Umemura, N. Kitamoto, H. Nakao, S. Hara, M. Suzuki, D. Fruchart and H. Yamazaki: J. Synchrotron Rad. **8**, 449 (2001).
- 12) S. Ishihara and S. Maekawa: Phys. Rev. Lett. **80**, 3799 (1998).
- 13) I. S. Elfimov, V. I. Anisimov and G. A. Sawatzky: Phys. Rev. Lett. **82**, 4264 (1999).
- 14) M. Benfatto, Y. Joly and C. R. Natoli: Phys. Rev. Lett. **83**, 636 (1999).
- 15) M. Takahashi, J. Igarashi and P. Fulde: J. Phys. Soc. Jpn. **68**, 2530 (1999).
- 16) H. Ohsumi, Y. Murakami, T. Kiyama, H. Nakao, M. Kubota, Y. Wakabayashi, Y. Konishi, M. Izumi, M. Kawasaki and Y. Tokura: J. Phys. Soc. Jpn. **72**, 1006 (2003).
- 17) Y. Wakabayashi, H. Sawa, M. Nakamura, M. Izumi and K. Miyano: Phys. Rev. B **69**, 144414 (2004).
- 18) M. Nakamura, M. Izumi, N. Ogawa, H. Ohsumi, Y. Wakabayashi and K. Miyano: J. Phys. Soc. Jpn. **73**, 2802 (2004).
- 19) Q. Shen, I. S. Elfimov, P. Fanwick, Y. Tokura, T. Kimura, K. Finkelstein, R. Colella and G. A. Sawatzky: Phys. Rev. Lett. **96**, 246405 (2006).
- 20) M. Noguchi, A. Nakazawa, T. Arima, Y. Wakabayashi, H. Nakao and Y. Murakami: Phys. Rev. B **62**, R9271 (2000).
- 21) M. Takahashi and J. Igarashi: Phys. Rev. B **65**, 205114 (2002).
- 22) H. Nakao, Y. Wakabayashi, T. Kiyama, Y. Murakami, M. v. Zimmermann, J. P. Hill, D. Gibbs, S. Ishihara, Y. Taguchi and Y. Tokura: Phys. Rev. B **66**, 184419 (2002).
- 23) M. Takahashi and J. Igarashi: Phys. Rev. B **64**, 075110 (2001).
- 24) J. Igarashi and T. Nagao: J. Phys. Soc. Jpn. **71**, 1771 (2002).
- 25) T. Nagao and J. Igarashi: J. Phys. Soc. Jpn. **72**, 1279 (2003).
- 26) M. Takahashi, J. Igarashi and P. Fulde: J. Phys. Soc. Jpn. **69**, 1614 (2000).
- 27) A. Tanaka: J. Phys. Soc. Jpn. **71**, 1091 (2002).
- 28) S. B. Wilkins, P. D. Spencer, P. D. Hatton, S. P. Collins, M. D. Roper, D. Prabhakaran and A. T. Boothroyd: Phys. Rev. Lett. **91**, 167205 (2003).
- 29) J. A. Paixão, C. Detlefs, M. J. Longfield, R. Caciuffo, P. Santini, N. Bernhoeft, J. Rebizant and G. H. Lander: Phys. Rev. Lett. **89**, 187202 (2002).
- 30) 局所密度汎関数近似 (LDA) を用いているため、バンドギャップが過少評価されている。この点は LDA + U 近似で改善されるが、本文の議論に本質的な影響は無い。

● 著者紹介 ●



**高橋 学**

群馬大学工学部共通講座・助教授

E-mail: mtakahas@phys.sci.gunma-u.ac.jp

専門：物性理論 (固体電子論, X 線分光学)

**【略歴】**

1993年3月大阪大学大学院理学研究科後期課程修了, 1993年4月より東北大学金属材料研究所助手, 1995年5月より群馬大学工学部共通講座講師, 1997年11月より現職。



**五十嵐潤一**

茨城大学理学部・教授

E-mail: jigarash@mx.ibaraki.ac.jp

専門：物性理論 (固体電子論, 磁性理論, X 線分光学)

**【略歴】**

1978年大阪大学大学院基礎工学研究科博士課程修了, 1979年2月大阪大学理学部助手, 1991年12月同講師, 1992年4月群馬大学工学部助教授, 1993年4月同教授, 2002年4月日本原子力研究所主任研究員, 2004年4月より現職。



---

---

# Mechanism of the resonant X-ray scattering at the K-edge in transition-metal compounds

**Manabu TAKAHASHI** Faculty of Engineering, Gunma University  
1-5-1 Tenjin, Kiryu, Gunma 376-8515, Japan

**Junichi IGARASHI** Faculty of Science, Ibaraki University  
2-1-1 Bunkyo, Mito, Ibaraki 310-8512, Japan

**Abstract** Much attention has been attracted by the resonant x-ray scattering (RXS) at the K-edge of transition metal. Particularly, in order to investigate the 3d electronic states in the transition metal compounds, many RXS experiments have been carried out. However, because the K-edge RXS spectra directly observe the 4p states, it is necessary to understand the mechanism how the 4p states are influenced by the 3d states. In this paper we discuss the mechanism producing the RXS intensity from the results of the first principle band structure calculations. The RXS intensities can be understood from the viewpoint of the delocalized property of transition-metal 4p states.

---