

共鳴軟 X 線弾性散乱と 3d 遷移金属化合物の秩序状態

田中新

広島大学大学院先端物質科学研究科量子物質科学専攻

atanaka@hiroshima-u.ac.jp

内殻励起による共鳴 X 線弾性散乱は、結晶格子の構造だけでなく特定のサイトの価数や軌道の対称性の情報を選択的に取り出すことができるため、近年盛んに用いられるようになった。特に 3d 遷移金属化合物において軟 X 線領域にある遷移金属 $L_{2,3}$ 吸収端での共鳴は、中間状態で 2p 内殻電子を 3d 軌道へ励起するため、入射あるいは散乱光の偏光および散乱面の散乱ベクトル周りの回転角(アジマス角)依存性を調べることで、3d 軌道の秩序状態に関する直接的な情報が得られる。さらに、 $L_{2,3}$ 吸収端の特徴的な点は、中間状態の 2p 内殻のスピンの軌道相互作用が大きいこと、励起サイトの磁気モーメントの方向にも敏感であり、散乱強度のアジマス角依存性より、磁化方向についての情報が得られることである。

本研究では、この軟 X 線共鳴散乱(SXRS)の特性を活用してマグネタイト(Fe_3O_4)の低温相における軌道および電荷秩序について議論する。この目的のため Fe イオンの 3d 軌道と配位子の酸素 2p 軌道を取り入れたクラスターモデルを用い、SXRS による低温相の超格子反射の実験の解析をおこなった。モデルでは散乱強度の光子エネルギー依存性を再現するため、3d 軌道および Fe 2p 内殻軌道の全縮重度を考慮し、3d 電子間および 3d 電子-2p 内殻ホール間の多重極相互作用と 2p 内殻スピンの軌道相互作用を取り入れた。共鳴の散乱因子は 2p 内殻と 3d 軌道の間での双極子遷移による 2 次光学過程として計算をおこなった。

混合原子価化合物であるマグネタイトは $T_V \sim 120$ K 以下で抵抗率の 2 桁の増加を伴った立方晶から単斜晶あるいは三斜晶への構造相転移を起こす(Verwey 転移)。低温相の正確な結晶構造は知られていないが、斜方晶で良く近似できることが分かっている。この系では古くから低温相に電荷秩序があると考えられているが未だに明らかになっていない。近年 LDA+U バンド構造計算によって Fe B サイトの t_{2g} 軌道において電荷と軌道の秩序が予測された。また、宇津と筆者は(占有軌道が yz, zx, xy 軌道の複素数係数の線形結合で表される)複素数軌道の秩序を提案した[1]。

SXRS による $(0,0,1/2)$ 超格子反射[2]の偏光およびアジマス角依存性の実験の解析から、マグネタイトの低温相における 3d 電子状態の対称性の単斜晶への低下は大きく、結晶格子とは異なって斜方晶では近似できないことが分かった。さらに、始状態で複素数軌道秩序および LDA+U 計算で予測された電荷と軌道の秩序と仮定し、それぞれの場合について散乱強度のエネルギー依存性をクラスターモデルを用いて計算したところ、複素数軌道秩序を仮定した場合のみ実験を説明できることが明らかになった。

[1] H. Uzu and A. Tanaka, J. Phys. Soc. Jpn. **77** (2008) 074711.

[2] J. Schlappa *et al.*, Phys. Rev. Lett. **100** (2008) 026406.