

# 「磁気コンプトンプロファイルの二次元再構成で観た 層状 Mn 酸化物の電子・軌道状態」

兵庫県立大院 物質理学研究科 小泉昭久

ペロフスカイト Mn 酸化物は、低温において強磁性金属状態を示し、強磁性から常磁性（又は反強磁性）に転移する磁気転移温度（ $T_c$ ）近傍において、巨大磁気抵抗効果（CMR）を示すことから、物性的にも応用的観点からも興味を持たれている物質である。低温における強磁性金属相は、従来、スピン自由度を考慮した二重交換相互作用により説明されてきたが、CMR を含む伝導性や、ホールドープ量や温度に依存した磁気構造の複雑な変化等は、電荷やスピンの自由度だけでは説明できず、軌道自由度の重要性が指摘されている。主にこの系の磁性を担うと考えられる Mn  $3d$  電子状態は、 $MnO_6$  八面体中の結晶場により、 $t_{2g}$  軌道と  $e_g$  軌道に分裂しており、特に、 $e_g$  軌道中の  $x^2-y^2$  軌道と  $3z^2-r^2$  軌道の占有状態を実験的に明らかにすることは、物性解明において重要な情報を与えてくれるものと考えられる。これまでに、一連の Mn 酸化物の中でも、最も大きな CMR 効果を示す層状 Mn 酸化物  $La_{2-2x}Sr_{1+2x}Mn_2O_7$  の単結晶を試料とし、磁気コンプトンプロファイル（MCP）のホールドープ依存性、異方性、温度変化、 $T_c$  近傍における磁場依存性 等の測定から、この系の軌道占有状態 及び 電子状態について系統的な研究を行ってきた[1]。これらの研究では、ある特定方向で測定された MCP を対象に解析を行ってきたが、本講演では、複数方向で測定された MCP に対し二次元再構成 及び Lock-Crisp-West（LCW）法による解析を行うことで、電子・軌道状態について、一方向のプロファイルからは得ることのできなかつた情報が得られたことを紹介したい[2]。

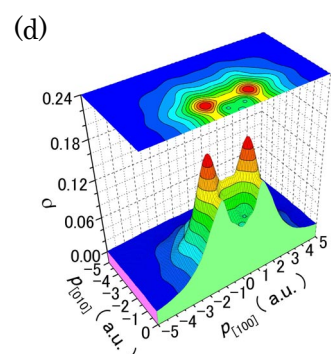
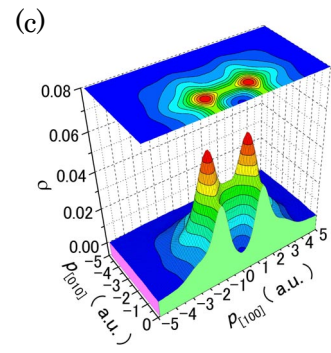
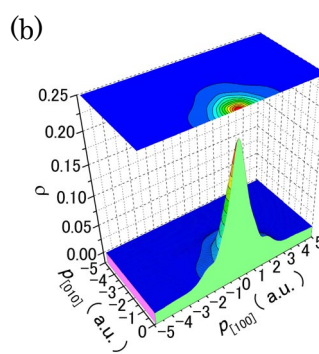
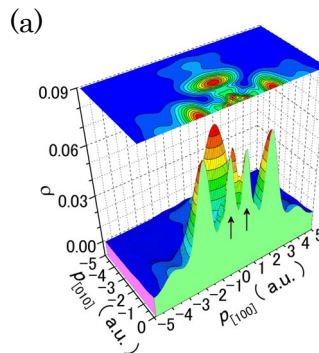
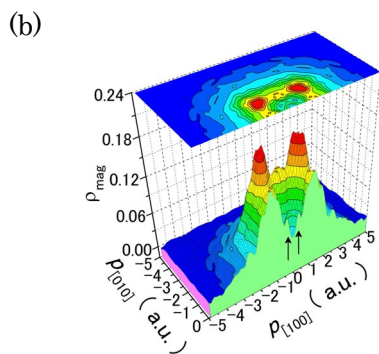
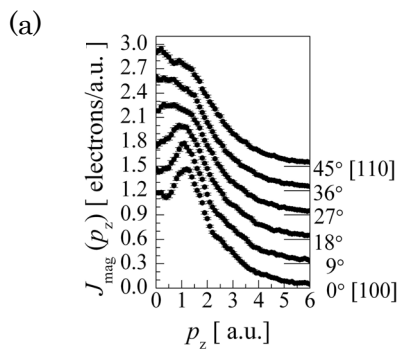
先ず、MCP から、軌道占有状態や電子状態についての情報を得るにあたって、その特徴について簡単な説明をしておこう。MCP ( $J_{mag}(p_z)$ ) はインパルス近似の範囲内で、次のように定義される。

$$J_{mag}(p_z) = \iint (\sum_i |\chi_{i\uparrow}(\mathbf{p})|^2 - \sum_j |\chi_{j\downarrow}(\mathbf{p})|^2) dp_x dp_y \quad \text{ここで、} p_z \text{ は散乱ベクトル方向における}$$

電子の運動量成分で、 $\chi_{i\uparrow}(\mathbf{p})$  は、運動量空間における上向きスピンを持った始状態の波動関数である。MCP は、上向きスピンと下向きスピンの運動量密度 ( $|\chi_i(\mathbf{p})|^2$ ) の差に対する二重積分によって与えられるため、その積分強度は、強磁性状態にある試料のスピン磁気モーメントの大きさに比例する。従って、Mn 酸化物の磁性や伝導が、基本的に Mn  $3d$  軌道の電子（スピン）に由来していることを考えると、MCP がその磁性電子のみを観測していることがわかる。また、単結晶試料において測定を行えば、磁性電子が占有している軌道によって、或いは、観測する方向によって、MCP の形が異なるという特徴がある。更に、単結晶試料で複数方位の測定を行い、得られた MCP に対し二次元 或いは 三次元再構成の解析を行うと、スピン運動量密度分布を視覚化することが可能である[3]。これに、LCW 解析を施すと、 $k$ -空間におけるスピンの占有数密度マップを得ることができ、バンド計算から求めたものと比較することも可能である。（ここで、LCW 解析とは、再構成で得られた運動量密度分布をブリルアンゾーンの大きさに区切り、各ゾー

ンを第一ブリルアンゾーンに重ね合わせることで占有数密度に変換する方法である[4].)

図・1 (a) に、測定結果を示す。La<sub>2-2x</sub>Sr<sub>1+2x</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (x=0.35) の単結晶において、その[100]方位と[110]方位の間で、9° の角度間隔で測定した強磁性金属状態 (T=10K) の MCP である。各 MCP は、*t<sub>2g</sub>* 軌道と *e<sub>g</sub>* 軌道のスピン磁気モーメントからの寄与が重なっているが、同じ軌道状態を異なる方向から観測したものであり、上述の特徴を反映したものとなっている。二次元再構成にあたっては、まず、それぞれの MCP をフーリエ変換し、一次元の **B(r)**関数を求める。更に、各 **B(r)**関数の間を内挿することにより二次元の **B(r)**関数を求め、これを逆フーリエ変換して、図・1 (b) に示すような二次元のスピン運動量密度分布が得られる。この結果をもとに電子・軌道状態の解析を行うが、その第一歩として、各軌道の占有数を見積もった。図・2 (a)-(c) に示したものは、分子軌道計算から求めた波動関数をもとに図・1(a) の MCP に対応するプロファイルを計算し、同様の手続きにより二次元再構成した各軌道の二次元運動量密度分布である。また、図・2 (d) には、それらを実験結果に対し、フィッティング解析した結果を示している。各軌道の占有数は、*t<sub>2g</sub>* : 2.97、*x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup>* : 0.36、*3z<sup>2</sup>-r<sup>2</sup>* : 0.23 となり、一方向の MCP の解析結果と同様の値が得られている。



図・1

- (a) ab 面内で測定された MCP
- (b) MCP の二次元再構成によって求めたスピン運動量密度分布

図・2 各分子軌道の二次元運動量密度分布

- (a) *x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup>* 的軌道、(b) *3z<sup>2</sup>-r<sup>2</sup>* 的軌道、(c) *t<sub>2g</sub>* 的軌道
- (d) 各軌道の運動量密度を、実験結果にフィッティングした結果

次に、バンド計算との比較を行った。分子軌道計算の場合と同様に、SPring-8 BL08W に導入されているバンド計算プログラム(BANDS01)を用いて求めた波動関数から各方向の MCP を計算

し、二次元再構成を行った結果を図・3(a) に示す。原点付近の細かい構造に違いが見られるが、全体的には図・1(b) を良く再現しているものと思われる。そこで、実験 及び バンド計算から求められたスピン運動量密度分布に対して LCW 解析を行った。図・3(b) に得られた占有数密度 (LCW マップ) を示す。図中の上半分が実験から求めた LCW マップであり、左下はバンド計算の結果から得られたものである。LCW マップ中で、 $t_{2g}$  的バンドからの寄与は、ほぼフラットで構造を示さず、従って、 $e_g$  的バンドの寄与が強調される形になっているものと考えられる。両者の比較から、 $\Gamma$  点周りと、 $k_{[100]}$  及び  $k_{[010]}$  軸に沿って伸びる帯状の強度分布は  $e_g$  的バンドを反映し、X 点周りに L 字型の等高線で表されている低密度領域はホルポケットを反映していることがわかる。しかし、実験から得られた LCW マップ中には、 $(\pm\pi/a, 0)$  と  $(0, \pm\pi/a)$  付近に、バンド描像では説明し難い強度分布が見られる。そこで、スピン運動量密度分布に立ち返り実験とバンド計算の結果を比べてみると、図・1(b) に矢印で示したピークは、図・3(a) には見られず、図・2(a) に示した  $x^2-y^2$  的な分子軌道に現れているピークに対応したものと考えられる。このような構造は、Mn  $3d$  軌道と O  $2p$  軌道の混成によるもので、その効果は、プロフィールに Mn と O の原子間距離を反映した振動構造として現れるはずである。周期的な構造が MCP に重なっているのであれば、LCW マップ上にも何らかの形で反映されるのではないかと考え、試みに  $x^2-y^2$  的な分子軌道に対しても LCW 解析を行い、図 3・(b) の右下に示した。本来、LCW 解析はプロック状態で表されるような運動量密度分布に適用されるべきものであるが、結果は、バンド計算の LCW では説明できない強度分布を良く再現しており、 $e_g$  電子のバンド的な寄与に加え、局在した分子軌道的寄与が共存している可能性を示唆している。これは、最近、理論的に提案されている「 $e_g$  電子による伝導バンドと局在ポラロンの共存モデル」を支持するものと考えられる[5]。

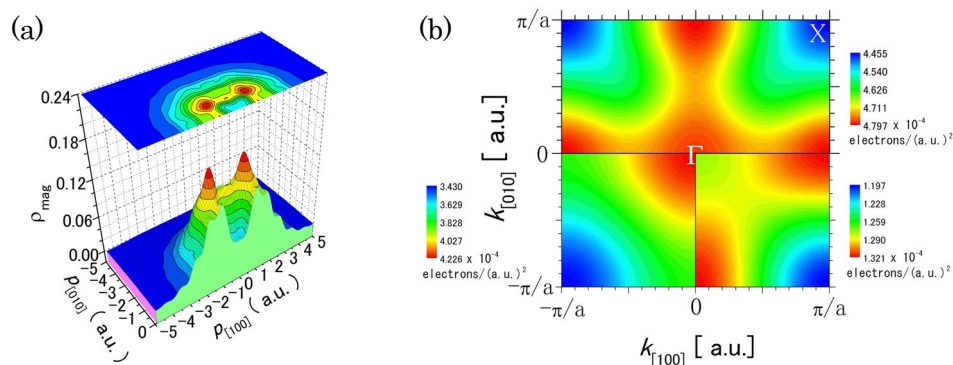


図 3 (a) バンド計算の結果から求めた二次元のスピン運動量密度分布

(b) LCW 解析から求めたスピン占有数密度 (LCW マップ)

上半分：実験結果より求めた LCW マップ、左下：バンド計算より求めた LCW マップ

右下： $x^2-y^2$  的な分子軌道の運動量密度より求めた LCW マップ

本研究は、永尾俊博 (兵庫県大)、坂井信彦 (兵庫県大)、廣田和馬(東大物性研)、村上洋一 (東北大理) 各氏のご協力のもとに行われました。ここに感謝の意を表します。

[参考文献] [1] A. Koizumi *et al.*, Phys. Rev. Lett. **86**(2001)5589., Phys. Rev. B **69**(2004)060401(R)., J. Phys. Chem. Solids **66**(2005)2183. [2] A. Koizumi *et al.* submitted to Phys. Rev. Lett. [3] Y. Tanaka *et al.* Phys. Rev. Lett. **70**(1993)1537. [4] D. G. Lock *et al.* J. Phys. F:Met. Phys. **3**(1973)561. [5] T. V. Ramakrishnan *et al.* Phys. Rev. Lett. **92**(2004)157203.