

La₂CuO₄のCu K α 共鳴X線発光の実験と理論

物構研PF・理研Spring-8 小谷章雄

高温超伝導関連物質のCu K 共鳴X線発光分光(Cu $1s$ XAS に続く Cu $2p$ - $1s$ 発光のことで、以下ではCu K RXES と記す)の実験は、これまでに林ら^{1,2)}による測定がなされている。Fig. 1の挿入図(a)と(b)は、それぞれ、彼らによって測定されたCuOのCu $1s$ XASとK RIXSの実験データ¹⁾の一部である。CuOのCu $1s$ XASは図のfの位置にCu $1s$ - $3d$ 電気四重極子遷移による小さな構造をもつ。入射X線エネルギーを、電気四重極子励起の近傍のfからdまで変化させたときのCu K RXESスペクトルが、放出X線のエネルギーを横軸にして(b)に示されている。RXESのピークCとC'は、 $1s$ - $3d$ 電気四重極子遷移による中間状態に起因し、それぞれは終状態で $2p$ 正孔がスピン・軌道分裂した $2p_{3/2}$ と $2p_{1/2}$ の準位に作られることに対応している。以下では、 $2p_{3/2}$ 準位に正孔が作られたことによる構造CとBに話を限る。CとB以外の構造は $2p_{1/2}$ の準位に起因するものか、電気四重極子励起よりも十分に高いエネルギーの中間状態への仮想遷移に起因するものである。一方、Bは電気四重極子励起fから2ないし3 eV高い入射エネルギーのところで発生しており、Cu $1s$ XASがこの限られたエネルギー範囲に何か特別なスペクトル構造をもつことを強く示唆している。しかし、(a)のXASにはそのような構造は見られない。つまり、Cu K RXESは $1s$ XASに比べて吸収端付近の微細構造に遥かに敏感であることがわかる。しかし、林ら¹⁾はBがどのようなXASの微細構造に起因しているのか、その微視的な機構については明確な議論をしていない。

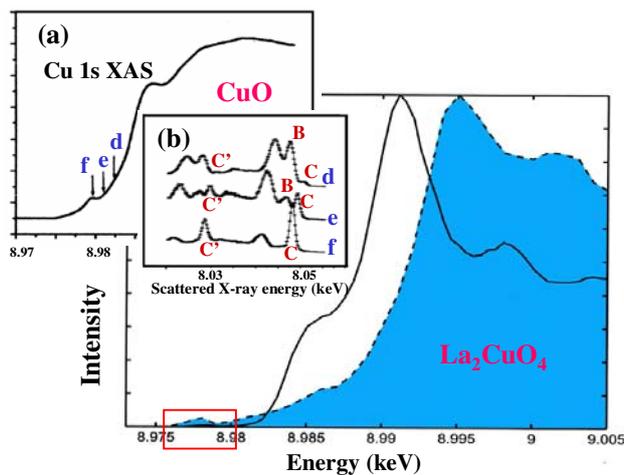


Fig. 1

最近われわれ³⁾は、La₂CuO₄に対して、電気四重極子遷移の近傍で入射光の偏光を変化さ

せて Cu K REXES を測定し、CuO の B に相当すると思われる REXES の構造を観測した。さらに、Cu の p 対称空準位に対する第一原理計算とクラスターモデルによる $\text{Cu}3d \cdot \text{O}2p$ の多体効果計算を組み合わせることにより REXES スペクトルを解析し、この微細構造の起源を明らかにした。Fig. 1 の破線（塗りつぶしたスペクトル）と実線は、それぞれ、入射光の偏光が CuO_4 面内にある場合と、面に殆ど垂直（面の法線から 15° 傾いている）な場合の Cu $1s$ XAS（partial fluorescence yield）の実験結果で、2つのスペクトルの最大強度が等しくなるように規格化されている。破線のスペクトルの下端の小さな構造（8.978 keV 付近）が電気四重極子遷移によるものである。この近傍に示された矩形の枠の範囲で入射光エネルギーを変えて測定した Cu K RIXS が Fig. 2 の中央の図である。

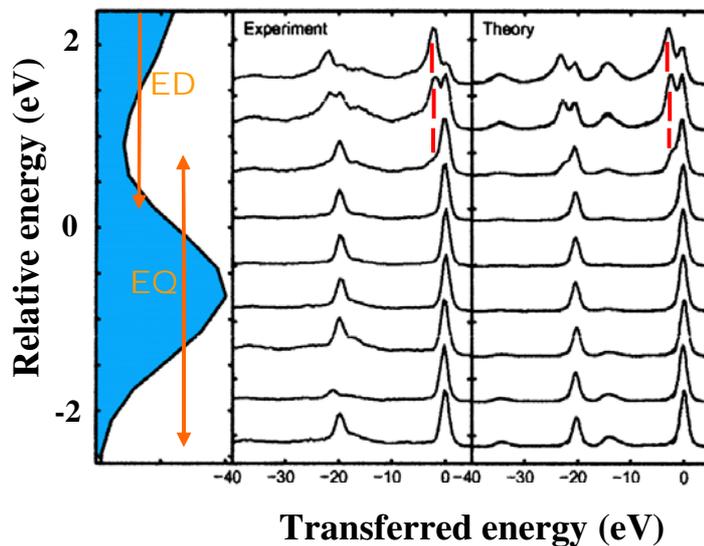


Fig. 2

各々の REXES スペクトルの基線の位置が入射光のエネルギーに相当し、それに対する XAS の強度が左図（図の XAS ピークが電気四重極子遷移を表す）からわかる。横軸はラマンシフトを $2p_{3/2}$ 内殻電子に対する電気四重極子遷移の寄与が原点になるように取り直しており（Fig. 1(b)とは横軸の取り方が異なることに注意）REXES の振幅は各スペクトルの最大ピーク値が一定になるように規格化している。したがって、0 eV と -20 eV の鋭いピークが CuO の場合のピーク C と C' に対応している。注目すべきは、入射光エネルギーの高い側の 3 本のスペクトルに CuO の B に対応すると思われるピークが観測されていることである（縦線で示されている）。なお、入射光の偏光が CuO_4 の面に垂直の場合には、電気四重極子遷移によるピーク C も、また B に対応するピークも現れない（図は省略する）。

この実験に対応した理論計算の結果が Fig. 2 の右図に示されている。計算にあたって、ま

ず、Cu $1s$ 状態から電気双極子遷移によって励起される Cu 上の p 対称の非占有状態の部分状態密度が、LDA+U によるバンド計算で求められた。その結果、電気双極子遷移の最低励起状態は、Cu $1s$ 電子の Cu $4p$ のメインバンドへの励起ではなく、Cu $1s$ 電子が別のサイトの Cu $3d$ 状態 (オフサイト Cu $3d$ と呼ぶ) に励起されたものであることがわかった。このような励起が生じる理由は、着目する Cu サイト上の $4p$ 状態が隣接する O $2p$ 状態、および更に外側に隣接する Cu $3d(b_{1g})$ 状態と混成 (Cu $4p$ - O $2p$ 間混成と O $2p$ - Cu $3d$ 間混成) することによるもので、状態の主成分は Cu $4p$ 成分ではなくオフサイトの Cu $3d(b_{1g})$ 成分である。Cu $3d(b_{1g})$ 成分は CuO₄ 面内にあるので、これと混成する Cu $4p$ 状態も面内の p_x, p_y 成分だけである。つまり、Cu $1s$ XAS の下端付近の構造は内殻正孔サイト上の Cu $3d(b_{1g})$ 状態への電気四重極子遷移とオフサイト上の Cu $3d(b_{1g})$ 状態への電気双極子遷移から成り、どちらの遷移も CuO₄ 面内に平行な偏光に対してのみ許容遷移である。

内殻正孔サイト上に励起された Cu $3d(b_{1g})$ 状態は直接内殻正孔の引力ポテンシャルを受けるのに対して、オフサイト上に励起された Cu $3d(b_{1g})$ 状態はこれを受けない (内殻正孔ポテンシャルは電荷移動によって間接的に遮蔽される) ので、電気四重極子遷移による XAS は電気双極子遷移の場合より 2 eV 程度低エネルギー側に生じる。XAS の下端近傍の電気四重極子遷移 (オンサイト遷移) と双極子遷移 (オフサイト遷移) は、Fig. 2 の左図に EQ、ED と書かれた矢印付きの縦線で示された範囲で生じている。入射光エネルギーがオフサイト $3d$ 状態への電気双極子遷移に共鳴することにより、はじめて問題の RXES ピーク (CuO のピーク B に対応すると考えられるピーク) が生じることがわかる。実際、RXES の計算において、オフサイト $3d$ 状態を無視した場合には、Fig. 2 の縦線のピークは消失する。

第 1 原理計算によれば、オフサイト $3d$ 状態への XAS の強度は Cu $1s$ XAS の全強度の僅か 1/100 程度に過ぎず、Cu K RXES はこのような微弱な信号に対して驚くべき高感度のプローブであることが結論された。

この研究は、田口宗孝、岡田耕三、A. Shukla、M. Calandra、G. Vanko、S.-W. Cheong の各氏との共同研究である。

参考文献

- 1) H. Hayashi, Y. Udagawa, W. A. Caliebe and C.-C. Kao: Phys. Rev. B **66**, 33105 (2002).
- 2) H. Hayashi, R. Takeda, M. Kawata, Y. Udagawa, Y. Watanabe, T. Takano, S. Nanao, N. Kawamura, T. Uefuji and K. Yamada: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenon. **136**, 199 (2004).
- 3) A. Shukla, M. Calandra, M. Taguchi, A. Kotani, G. Vanko and S.-W. Cheong: unpublished (cond-mat/0506650).