

1次元強相関系の共鳴非弾性X線散乱の理論

岡山大学大学院自然科学研究科 岡田耕三

1. はじめに

1次元強相関電子系は、もともと素性が良くわかっている強相関電子系の一つであり、新しい実験や理論をテストするために最適の系である。本研究では、この電子系を利用して、各種の共鳴非弾性X線散乱(RIXS)が電子状態に関するどのような情報を提供してくれるのかを、有限サイズ・クラスター模型の厳密対角化計算を通して調べる。

光学遷移の終状態で内殻正孔を残さないような RIXS については、(1) 内殻電子をフェルミ・エネルギー(E_F)の直上に励起する場合と、(2) E_F のはるか上方に励起する場合の2種類に分類して考えることができる。(1)の例は O K RIXS や Cu L RIXS であり、(2)の例は Cu K RIXS である。Cu K RIXS の場合、Cu 1s 電子は Cu4p 状態へ励起され、再び Cu 1s 軌道へ戻る。RIXS は中間状態における Cu 1s - Cu 3d 間クーロン相互作用による散乱によって生じる。一方、O K RIXS では O 1s 電子が X 線を吸収して O 2p 状態へ励起され、O2p 軌道に存在するたくさんの電子の中の1個が O1s 状態へ遷移する。この場合、RIXS は必ずしも電子間相互作用の結果として起こるわけではない。すなわち、(1)、(2)では RIXS の機構が異なっており、したがって得られる情報にも差があることになる。以下では、1次元角共有型 Cu_6O_{18} クラスター

(図1)の厳密対角化計算を通して得られた結果をもとに、Cu K RIXS の軌道縮退効果、Cu K RIXS と O K RIXS の類似性、相違性について議論する[1]。

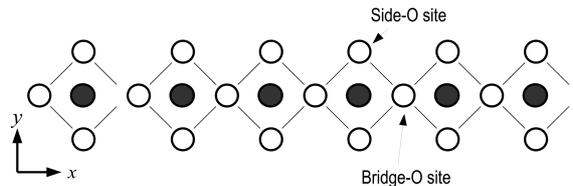


図1:角共有型 Cu_6O_{18} クラスター。
黒丸は銅原子、白丸は酸素原子を表す。

2. Cu K RIXS

図2は、Cu K XAS の計算例である。Cu 4p 状態は相互作用しない一つの準位として近似したので、このスペクトル形状は実質的に Cu K XPS と同等である。スペクトルは、大きく主ピーク($d^{10}\underline{L}$)とサテライト(d^9)に分かれ、主ピークは non-local screening による構造(1)とそうでない構造(2)により構成される。

入射光エネルギー ω_m を(1), (2), (3)のそれぞれに合わせた時の RIXS を図3(a), (b), (c)に示す。RIXS スペクトルは、大きく $-7\text{eV} \sim -5\text{eV}$ (X_1), $-5\text{eV} \sim -1\text{eV}$ ($X_2 \sim X_5$), -0.5eV 近辺 (X_6)の3つの部分に分類できる。それぞれの部分の強度は散乱ベクトルの x 方向成分 q , および ω_m に依存して変化している。 $X_1 \sim X_5$ の各構造の起源については、基本的に占有バンドから非占有バンドへの電子励起による RIXS として解釈できる。たとえば、 X_1 は Cu3d-O2p 結合軌道から UHB への電子励起であり、 $X_2 \sim X_5$ は Zhang-Rice 一重項バンド(ZRSB)から UHB への電子励起である。前者は ω_m の増加と共に強度を増すのに対して、後者は ω_m の増加

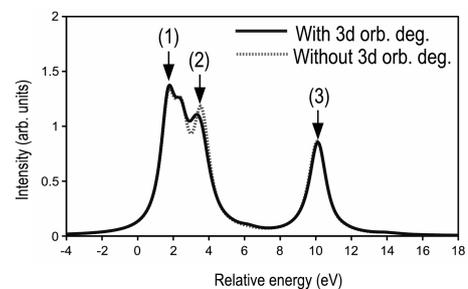


図2: 1次元角共有型銅酸化物の Cu K XAS. 実線は Cu3d 軌道縮退を考慮した計算。点線は考慮しない計算。

と共に強度を失う。このような ω_{in} 依存性の全体的な傾向については、中間状態と波動関数の対称性と終状態の波動関数の対称性の関係を元に理解することができるが、ここでは詳述しない。

図3(a)に着目すると、矢印で示したように強度最大の位置が q と共に変化している。これは ZRSB と UHB のバンド分散の効果を反映している。しかし、図3(b)では強度分布が全体的に左側へ移動するため、図3(a)と比較するとバンド分散はやや不明瞭になる傾向である。

X_6 は1個の電子正孔対励起だけでは説明できない構造であり、Cu サイト間でのスピン交換により生じるスピン励起(Two-spinon 励起)と考えられる。励起強度が弱い原因は、この励起が Cu3d-O2p 軌道混成に関する高次の摂動により生じているということと、この励起エネルギーが Cu 1s 内殻正孔の寿命幅に比べて小さいことにある。

図3(a),(b)における X_5 は軌道縮退を考慮した計算においてのみ現れるピークであり、 $(x^2-y^2)-(3z^2-r^2)$ 間の dd 励起である。また軌道縮退の効果は、 $X_2 \sim X_4$ の領域の強度分布が全般的に広がる傾向としても現れている。図1のような角共有型1次元系では、波数 $k=0$ において Cu3d($3z^2-r^2$) バンドと ZRSB とが強く混成しているため、この k 点からの電子励起には軌道縮退の効果が顕著となり得る。すなわち、 X_2 には Cu3d($3z^2-r^2$) から UHB への励起がかなり効いているといえることができる。

3. Cu K RIXS と O K RIXS の比較

図4に $q=0$ の場合の Cu K RIXS と O K RIXS を示した。O K RIXS は入射光、発光、共に X 線の電場ベクトルが x 方向と平行であるとして計算している。O K RIXS と Cu K RIXS とでは遷移の選択則が異なるためスペクトル形状は同一にはならないが、対応する構造が存在していることは明らかである。ZRSB 励起による対励起は Cu K RIXS の方が強く、dd 励起は O K RIXS の方が強い。Cu3d($3z^2-r^2$) バンドの励起を示す "NZRS" はやや O K

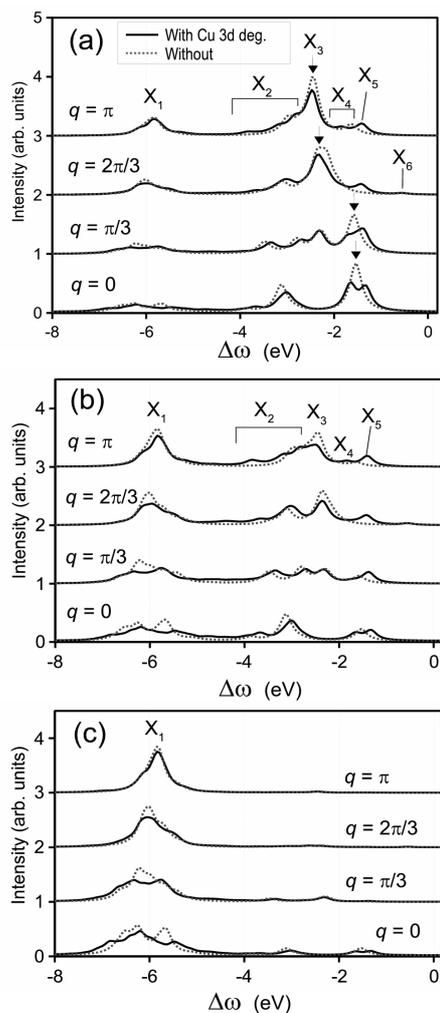


図3: RIXS のエネルギー損失 $\Delta\omega$ および q に対する依存性。(a), (b), (c) はそれぞれ、入射光を図1の(1), (2), (3)に共鳴させたときの RIXS である。実線は Cu3d 軌道縮退を考慮した計算。点線は考慮しない計算。弾性散乱ピークは省いてある。

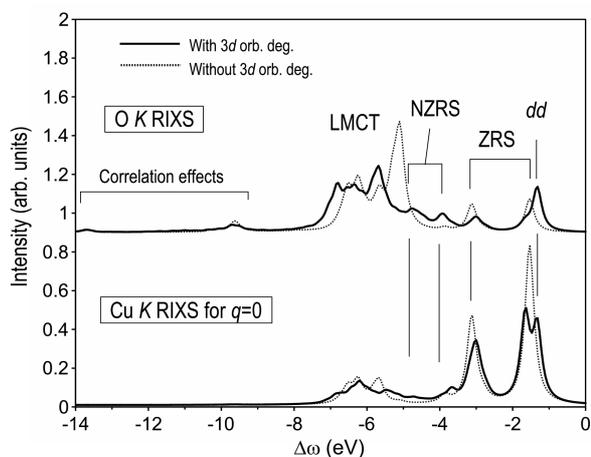


図4: O K RIXS と Cu K RIXS ($q=0$) の比較。いずれの場合も弾性散乱ピークは省いてある。

RIXSの方が強く見える。O K RIXSにおける"LMCT"は、Cu K RIXSの X_1 の他に非結合的O2p軌道からの発光の寄与が含まれることもあり、かなり強くなっている。

4. おわりに

このように、Cu K RIXSはZRSB-UHB対励起に関する情報以外にも多くの情報を我々に提供してくれている。また、Cu K RIXSとO K RIXSとは深い関係にあることも明らかである。本研究で示したCu K RIXSの計算結果に見られる定性的特徴は、最近の実験結果[2]においても見ることができる。なお、ここで示した計算結果は角共有型1次元構造と密接に関係した部分があるが、その点に関してはあまり深くは言及しなかった。O K RIXSに関する対称性の考察については文献[3,4]を読んで頂きたい。例えば、理想的な辺共有型1次元構造の1本鎖の場合は、対称性の理由でZRSBと他の対称性のCu3dバンドとは混成しない。このため、Cu K RIXSではdd励起は見えないと予想される。ただし、CuGeO₃に関する最近のCu K RIXSではdd励起が観測されているようであり[2]、これはZRSBと他の対称性のCu3dバンドを混成させるような結晶構造的特徴を考慮する必要性を示唆していると思われる。

なお、Cu K RIXSについては、Tsutsuiら[5]による計算や、Nomura & Igarashi[6]による計算が既に存在しているが軌道縮退の効果については調べられていない。Nomura & Igarashiは内殻正孔ポテンシャルを摂動で扱っており、 ω_m 依存性については適切に記述できていない。Tsutsuiらの計算においては厳密対角化法を用いて計算しているものの、single-band Hubbard modelを用いているために、スペクトルの全体的な傾向までは議論はできていない。また、内殻正孔寿命幅を小さく設定しているため、two-spinon構造が過大評価されているようである。この内殻寿命が長くなるとtwo-spinon構造の強度が大きくなるという点は、実験的には浅い2s,3s内殻軌道を利用したRIXSをすれば良い事を示唆している。X線エネルギーが低くなると $q=0$ 近辺しか議論できなくなるデメリットはあるが、より低いエネルギーの素励起を観測するという観点からは挑戦する価値があるように思われる。

[1] K. Okada and A. Kotani : submitted to J. Phys. Soc. Jpn.

[2] S. Suga, S. Imada, A. Higashiya, A. Shigemoto, S. Kasai, M. Sing, H. Fujiwara, A. Sekiyama, A. Yamasaki, C. Kim, T. Nomura, J. Igarashi, M. Yabashi, and T. Ishikawa: Phys. Rev. B 72 (2005) 081101(R).

[3] K. Okada and A. Kotani: Phys. Rev. B 65 (2002) 144530.

[4] K. Okada and A. Kotani: J. Phys. Soc. Jpn. 72 (2003) 797.

[5] K. Tsutsui, T. Tohyama, and S. Maekawa: Phys. Rev. B 61 (2000) 7180.

[6] T. Nomura and J. Igarashi: J. Phys. Soc. Jpn. 73 (2004) 1677.