

遷移金属化合物および希土類化合物における共鳴 X 線散乱の機構

五十嵐潤一 放射光科学研究センター・JAERI

1. はじめに

最近、放射光の強い光源を用いた X 線散乱実験が盛んに行われている。とりわけ、内殻励起に対応する光のエネルギーの近くで共鳴的に散乱強度が増大することを用いて（共鳴散乱）弱い超格子点のブラッグ散乱強度を測ることにより、今まで見られなかった秩序状態、特に軌道秩序状態が明らかになるとして注目を浴びている。ここでは弾性散乱を考えている。LaMnO₃において、Mn K 吸収端近傍において実際に観測されて以後[1]、さまざまな物質で観測されている。K 吸収端の双極子過程についていえば、この散乱は、2 次の光学過程、すなわち、光を吸収して 1s 状態から 4p 状態に遷移し、続いて 4p 状態から 1s 状態に遷移することで光を放出するとして記述される。ここで注意を要するのは、4p 状態それ自身が軌道秩序を担っているわけではないので、4p 状態の変調が何から来ているかは自明ではないことである。実際、軌道秩序に対応して格子にも同様の变調が存在しており、遷移金属化合物の場合には、軌道秩序を担う 3d 状態とのクーロン相互作用を通して变調を受けるとの機構が提案されたが[2]、詳しいバンド計算に基づく研究から、格子歪を直接感じて变調をうけていることが明らかになってきている[3]。この点を講演で詳しく議論する。他方、希土類化合物 CeB₆の L_{III} 吸収端近傍でも四重極秩序に対応する超格子点での散乱強度が観測された[4]。4f 状態はよく局在しており格子との結合は弱く、上記物質でも格子歪は実際上観測されていない。この場合には、2p 状態から遷移した 5d 電子は四重極秩序を担う 4f 状態とのクーロン相互作用を通して偏極することでスペクトル強度が生じる機構が考えられる[5]。本講演後半でこのことを議論する。

2. 遷移金属化合物。

KCuF₃は、室温で既に Jahn-Teller 歪と共に軌道秩序が起こっている。この系に対して、LDA+U 近似に基づき F L A P W法を用いて共鳴 X 線散乱スペクトルを計算した。Uの値を変化させてもスペクトルがほとんど変化しないことから 3d 状態の軌道分極と直接の関係はなく、Jahn-Teller 歪からスペクトル強度が生じていることが明白に示された。Cu4p 状態は空間的にかなり広がっており、隣の酸素位置にかなりの振幅をもつ。それゆえに、自分の原子内 3d 状態とのクーロン相互作用よりも周りの酸素との混成が重要になる。格子歪が重要な理由はここにある。

YTiO₃、YVO₃においては Jahn-Teller 歪が小さいことから、この系に対してはクーロン相互作用の機構が働くのではないと期待して実験が行われた[6]。上と同様のバンド計算に基づくスペクトルの計算を行い、格子歪によりスペクトル強度が生じることを明らかにした。Jahn-Teller 歪の他に GaFeO₃ 型の歪も存在しており、それぞれがスペクトル形状の形成に

異なった寄与をしているところまで明らかにできた[7]。計算結果は YVO_3 の実験の温度変化をよく説明しており、この場合も格子歪による機構が有力である。

3 . 希土類化合物

CeB_6 において Ce は f^1 配置をとり、結晶場分裂により、 Γ_8 の四重項状態が低いエネルギーをもつ。この四重項状態は、Ce-Ce 間の相互作用により分裂し、3.2K 以下で反強四重極秩序が実現していると考えられている。その状態については、椎名らによる詳しい研究がある[8]。この転移に対応して、超格子点でのスペクトルが観測された[4]。共鳴散乱の初期状態に対しては椎名らによる分子場近似の結果に基づき、中間状態に関しては Ce の 5d 状態について適当な状態密度を仮定し Ce 原子内の 5d-4f、5d-2p、4f-2p クーロン相互作用をすべて考慮した、微視的モデルに基づき計算した[5]。温度、磁場依存性もよく説明されることから、クーロン相互作用による機構がこの場合は有力である。

以上の研究は、高橋学（群馬大工）、長尾辰哉（群馬大工）、薄田学（原研）との共同研究の結果である。

- [1] H. Murakami, H. Kawata, M. Tanaka, T. Arima, Y. Moritomo, and Y. Tokura, Phys. Rev. Lett. 80, 1932 (1998).
- [2] S. Ishihara and S. Maekawa, Phys. Rev. Lett, 80, 3799 (1998).
- [3] 例えば、M. Takahashi, J. Igarashi, and P. Fulde, J. Phys. Soc. Jpn. 68, 2530 (1999).
- [4] H. Nakao, K. Magishi, Y. Wakabayashi, Y. Murakami, K. Koyama, K. Hirota, Y. Endoh, and S. Kunii, J. Phys. Soc. Jpn. 70, 1857 (2001).
- [5] T. Nagao and J. Igarashi, J. Phys. Soc. Jpn. 70, 2892 (2001); J. Igarashi and T. Nagao, J. Phys. Soc. Jpn. 71, 1771 (2002).
- [6] M. Noguchi, A. Nakazawa, T. Arima, Y. Wakabayashi, H. Nakao, and Y. Murakami, Phys. Rev. B62, R9271 (2000).
- [7] M. Takahashi and J. Igarashi, Phys. Rev. B64, 075110 (2001); *ibid.* 65, 205114 (2002)
- [8] R. Shiina, H. Shiba, and P. Thalmeier, J. Phys. Soc. Jpn. 66, 1741 (1997).