

# 放射光 X 線を利用した構造物性研究 -共鳴 X 線散乱法による電子自由度秩序の観測-

村上 洋一

高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・構造物性研究センター

〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1 E-mail: youichi.murakami@kek.jp

## 目次

1. 構造物性研究とは何か
2. 電子による X 線の散乱
3. 共鳴 X 線散乱
4. 強相関電子系における構造物性研究
  - 4-1. 電荷秩序
  - 4-2. 磁気秩序
  - 4-3. 軌道秩序
5. おわりに

### 1. 構造物性研究とは何か

本稿のタイトルに付けた「構造物性」という言葉の定義から始めよう。この言葉は我々の業界では、最近多用されているが、広く認知された言葉ではないだろう。実際、手元にある何冊かの科学事典にも、構造化学や構造相転移などの項目は共通してあるが、「構造物性」という項目はどこにも見当たらない。そこで、この小文の中で意味する「構造物性」という言葉を次のように定義しよう。構造物性研究とは、物質の巨視的性質（物性）を、その構成要素である電子・原子・分子の空間分布およびその電子状態に基づいて理解しようとする研究である。物性は外場に対する応答として現れるので、温度・磁場・圧力などの外場を変化させたとき、電子・原子・分子の空間分布および電子状態変化を観測することにより、系の物性発現機構を明らかにする研究であるとも言える。図 1 に示すように、広義の物質構造を結晶構造と電子構造からなるものと見なし、この物質構造を様々な実験的・理論的手法によって調べ、物性との関連性を明確していくことが構造物性研究である。結晶構造は、結晶を構成する原子の原子核とその回りを取り巻く電子密度分布からなる。電子密度分布は電荷密度分布と磁気密度分布に分けることができる。電荷密度分布は単に電子密度分布と言うこともある。内殻電子は原子核の回りに局在しているが、価電子は原子間にも分布しており、さらに伝導電子においては結晶全体に広がっている。後に述べるように価電子密度は、電荷秩序や軌道秩序と密接に関連しており、

X線散乱や電子線散乱などにより調べることができる。一方、磁気密度分布は、スピン角運動量と軌道角運動量から生じており、中性子磁気散乱やX線磁気散乱などを利用して調べることができる。

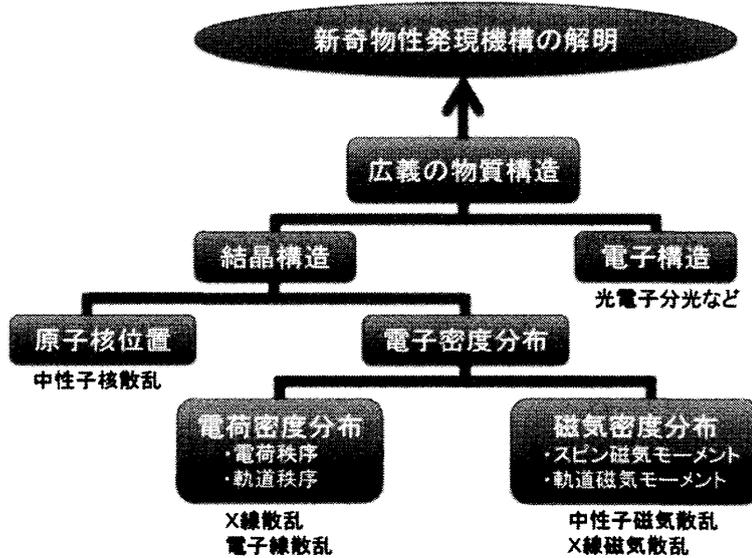


図1 物質構造の観測に基づく構造物性研究

我々が結晶構造を決定するときに用いるプローブとしては、X線、電子線、中性子線、NMR、 $\mu$ SRなど様々なものがあるが、最も古くから、また最も多くの人々によって使われてきたものはX線であろう。X線は物質中の電子によって散乱を受ける。結晶中では原子・分子が規則正しく整列しているため、その散乱波は互いに干渉して、ある特定の方向に強い回折X線が観測される。単色X線を用いるときには、結晶を回転させながら様々な方向に生じる回折X線の強度を記録し、そのデータを解析することにより、結晶構造に関する情報を得ることができる。現在では、市販のX線回折装置に結晶をセットするだけで、自動的に測定・解析が行われ、かなり複雑な結晶構造も決定することができるようになっている。しかし、それによってすべての物質の結晶構造を精密に決定できるかという点で勿論そうではない。蛋白質結晶のように、単位格子中に数多くの原子が存在する場合など、通常のX線構造解析が困難になる。また、比較的簡単な基本構造を持つ無機物質の場合でも、構造相転移による原子位置の僅かな変位を観測することは容易ではない。我々は、この僅かな結晶構造の変化が、物性の大きな変化を生むことをしばしば経験する。興味ある物性の発現機構を理解するためには、原子位置の僅かな変位、さらには電子分布の微妙な変化を実験的に捉える必要がある。

本稿では、物質の電気・磁氣的性質に大きな影響を与える電子分布の僅かな変化を捉える一つの手法として、放射光X線を利用した共鳴X線散乱法について詳しく解説する。この手法は、分光と回折の手法をうまく組み合わせたもので、電子の電荷・磁気・軌道秩序構造に関する情

報を得ることができる。まず、物質中の電子とX線の相互作用を考え、X線による原子の散乱断面積を求める。その後、共鳴X線散乱の基本事項について述べ、原子の共鳴X線散乱振幅（原子形状因子）がテンソルとして表されることを示す。そして、共鳴X線散乱を利用した電荷秩序、磁気秩序、軌道秩序の観測法について詳述し、その代表的な利用研究例を紹介する。

## 2. 電子によるX線散乱

物質に電磁波であるX線を照射したとき、物質中の電子によってX線がどのように散乱されるかを考えよう。量子化された電磁場中での電子系のハミルトニアンは、量子力学の教科書によると次のように書ける<sup>1, 2)</sup>。

$$H = \sum_j \frac{1}{2m} \left( p_j - \frac{e}{c} A(r_j) \right)^2 + \sum_{i,j} V(r_{ij}) - \frac{e\hbar}{2mc} \sum_j s_j \cdot \nabla \times A(r_j) - \frac{e\hbar}{2m^2 c^2} \sum_j s_j \cdot E(r_j) \times \left( p_j - \frac{e}{c} A(r_j) \right) + \sum_{k,\lambda} \hbar \omega_k \left( a_{k\lambda}^+ a_{k\lambda} + \frac{1}{2} \right) \quad (1)$$

このハミルトニアンの中には、電子のエネルギー、電磁場のエネルギー、そして電子と電磁場の相互作用が含まれている：第1項は電磁場中での電子の運動エネルギー、第2項は原子核や他の電子からのポテンシャルエネルギー、第3項はゼーマンエネルギー、第4項はスピン・軌道相互作用、第5項は電磁場のエネルギーを表している。 $A(r_j)$ は電磁場のベクトルポテンシャル、 $a_{k\lambda}^+, a_{k\lambda}$ はそれぞれ、波数ベクトル $k$ 、偏光状態 $\lambda$ を持つ光子の生成、消滅を表すボーズ演算子である。電場 $E(r)$ はクーロンポテンシャル $\phi$ 、ベクトルポテンシャル $A$ によって、

$$E(r) = -\nabla\phi(r) - \dot{A}(r) \quad (2)$$

と書かれるので、これを第4項に代入してその $A$ の1次の項を無視すると（第1項の $A$ の1次の項に比べて小さいので）、系のハミルトニアンは次のようにまとめることができる<sup>2)</sup>。

$$\begin{aligned} H &= H_0 + H_R + H' \\ H_0 &= \sum_j \frac{1}{2m} p_j^2 + \sum_{i,j} V(r_{ij}) + \frac{e\hbar}{2m^2 c^2} \sum_j s_j \cdot (\nabla\phi_j \times p_j) \\ H_R &= \sum_{k,\lambda} \hbar \omega_k \left( a_{k\lambda}^+ a_{k\lambda} + \frac{1}{2} \right) \\ H' &= \frac{e^2}{2mc^2} \sum_j A^2(r_j) - \frac{e}{mc} \sum_j A(r_j) \cdot p_j - \frac{e\hbar}{mc} \sum_j s_j \cdot [\nabla \times A(r_j)] \\ &\quad - \frac{e^2 \hbar}{2m^2 c^4} \sum_j s_j \cdot [\dot{A}(r_j) \times A(r_j)] \\ &\equiv H'_1 + H'_2 + H'_3 + H'_4 \end{aligned} \quad (3)$$

ここで、 $H'_1$ と $H'_4$ はベクトルポテンシャル  $A$  の2次、 $H'_2$ と $H'_3$ は  $A$  の1次である。 $A$  は光子の消滅・生成演算子を用いて次のように表される。

$$A(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{V\omega_{\mathbf{k}}}} (\boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{k}\lambda} a_{\mathbf{k}\lambda} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} + \boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{k}\lambda}^* a_{\mathbf{k}\lambda}^+ e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}) \quad (4)$$

ここで、 $\boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{k}\lambda}$  は光子の偏光ベクトルであり、電磁波であるX線は横波であるので  $\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{k}\lambda} = 0$  の関係が成り立っている。

初めに、電子系はエネルギー  $E_a$  を持つ  $H_0$  の固有状態  $|a\rangle$  にあり、そこに波数  $k$ 、偏光状態  $\lambda$  の光子が入射したとする。 $H'$  によって電子系は固有状態  $|b\rangle$  に遷移が起こり、波数  $k'$ 、偏光状態  $\lambda'$  の光子が散乱されたとする。このとき、電子系と光子を合わせた系全体の始状態を  $|i\rangle$ 、終状態を  $|f\rangle$  とすると、この状態間の単位時間あたりの遷移確率  $w$  は、フェルミの黄金則により次のように表される<sup>1)</sup>。

$$w = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle f | H' | i \rangle + \sum_n \frac{\langle f | H' | n \rangle \langle n | H' | i \rangle}{E_i - E_n} \right|^2 \delta(E_i - E_f)$$

$$|i\rangle \equiv |a; k, \lambda\rangle, \quad |f\rangle \equiv |b; k', \lambda'\rangle,$$

$$E_i = E_a + \hbar\omega_{\mathbf{k}}, \quad E_f = E_b + \hbar\omega_{\mathbf{k}'} \quad (5)$$

始状態（終状態）のエネルギーは電子系のエネルギー  $E_a$  ( $E_b$ ) と光子のエネルギー  $\hbar\omega_{\mathbf{k}}$  ( $\hbar\omega_{\mathbf{k}'}$ ) の和で書かれる。光子の散乱過程を考えると、 $H'_2$ と $H'_3$ の摂動項は  $A$  を1次で含み光子の生成または消滅を起こすので、上式第1項の1次摂動はゼロになり、第2項の2次摂動のみ有限の値を持つ。この項は、系が始状態  $|i\rangle$  から、光子が1個生成または消滅した中間励起状態  $|n\rangle$  を経て、終状態  $|f\rangle$  へ遷移する確率を与える。一方、 $H'_1$ と $H'_4$ の摂動項は1次摂動にのみ寄与を与える。散乱断面積は、遷移確率  $w$  と終状態の状態密度  $\rho(E_f)$  を用いて次のように計算することができる。

$$\left( \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \right) = \frac{w \cdot \rho(E_f)}{I_0},$$

$$\rho(E_f) = \frac{V \cdot \omega_{\mathbf{k}}^2}{(2\pi)^3 \hbar c^3}, \quad I_0 = \frac{c}{V} \quad (6)$$

ここで、 $I_0$  は入射する光子密度である。これにより始状態  $|a; k, \lambda\rangle$  から終状態  $|b; k', \lambda'\rangle$  への散乱断面積は、 $(\hbar\omega/mc^2)^2$  までのオーダーで次のように計算される<sup>2)</sup>。

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE}\right)_{\substack{a\rightarrow b \\ k\rightarrow k' \\ \lambda\rightarrow\lambda'}} = \left(\frac{e^2}{mc^2}\right) \left[ \left\langle b \left| \sum_j e^{iK\cdot r_j} \right| a \right\rangle \varepsilon' \cdot \varepsilon - i \frac{\hbar\omega}{mc^2} \left\langle b \left| \sum_j e^{iK\cdot r_j} \cdot s_j \right| a \right\rangle \varepsilon' \times \varepsilon \right. \\ \left. + \frac{\hbar^2}{m} \sum_{c,i,j} \left\{ \frac{\left\langle b \left| \left( \frac{\varepsilon' \cdot p_i}{\hbar} - i(k' \times \varepsilon') \cdot s_i \right) e^{-ik' \cdot r_i} \right| c \right\rangle \left\langle c \left| \left( \frac{\varepsilon \cdot p_j}{\hbar} + i(k \times \varepsilon) \cdot s_j \right) e^{ik \cdot r_j} \right| a \right\rangle}{E_a - E_c + \hbar\omega_k - i\Gamma_c/2} \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{\left\langle b \left| \left( \frac{\varepsilon' \cdot p_j}{\hbar} + i(k \times \varepsilon) \cdot s_j \right) e^{ik \cdot r_j} \right| c \right\rangle \left\langle c \left| \left( \frac{\varepsilon' \cdot p_i}{\hbar} - i(k' \times \varepsilon') \cdot s_i \right) e^{-ik' \cdot r_i} \right| a \right\rangle}{E_a - E_c - \hbar\omega_{k'}} \right\} \right] \\ \times \delta(E_a - E_b + \hbar\omega_k - \hbar\omega_{k'}) \quad (7)$$

ここで、 $\varepsilon \equiv \varepsilon_{k\lambda}$ 、 $\varepsilon' \equiv \varepsilon_{k'\lambda'}$ 、 $K = k - k'$  として、 $\sum_j e^{iK\cdot r_j}$  は電子密度のフーリエ変換、

$\sum_j e^{iK\cdot r_j} \cdot s_j$  はスピン密度のフーリエ変換である。 $|c\rangle$  は電子系の中間励起状態を表す。 $\Gamma_c$  は中間

励起状態の寿命の逆数であり、共鳴散乱が生じるエネルギー領域において重要となる。

#### \* 非共鳴 X 線散乱断面積

利用する X 線のエネルギー  $\hbar\omega_k$  が、始 (終) 状態と中間励起状態のエネルギー差  $E_a - E_c$  と大きく離れている状況 ( $\hbar\omega_k \gg (E_a - E_c)$ ) である非共鳴の条件) を考えるときには、散乱断面積を表す (7) 式の絶対値の中の第 1 項、第 2 項、および第 3 項の非共鳴成分が重要になる。

この条件での散乱断面積は次のように計算される<sup>3)</sup>。

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE}\right)_{\substack{a\rightarrow b \\ k\rightarrow k' \\ \lambda\rightarrow\lambda'}} = \left(\frac{e^2}{mc^2}\right)^2 \left\langle \left| b \left| \sum_j e^{iK\cdot r_j} \right| a \right\rangle \varepsilon' \cdot \varepsilon - i \frac{\hbar\omega}{mc^2} \left\langle b \left| \sum_j e^{iK\cdot r_j} \left( i \frac{K \times p_j}{\hbar k^2} \cdot A + s_j \cdot B \right) \right| a \right\rangle \right|^2 \\ \times \delta(E_a - E_b + \hbar\omega_k - \hbar\omega_{k'}) \quad (8)$$

$$A = \varepsilon' \times \varepsilon$$

$$B = \varepsilon' \times \varepsilon + (k' \times \varepsilon')(k' \cdot \varepsilon) - (k \times \varepsilon)(k \cdot \varepsilon) - (k' \times \varepsilon') \times (k \times \varepsilon)$$

絶対値の中の第 1 項は、弾性散乱 ( $|b\rangle = |a\rangle$ ) のとき、トムソン散乱と呼ばれ、電子密度のフーリエ変換である原子散乱因子を与える。第 2 項は、弾性散乱 ( $|b\rangle = |a\rangle$ ) のとき、磁気モーメント密度のフーリエ変換を含んでおり、電磁場と電子スピンの相互作用によって生じる磁気散乱を与える。偏光状態がトムソン散乱と異なっていることに注意して頂きたい。また、因子  $i$  が付いていることから、トムソン散乱に比べて、位相が  $\pi/2$  だけずれていることが分かる。その

散乱強度は、 $\left(\frac{\hbar\omega}{mc^2}\right)^2$  の因子の分だけ小さくなる。この因子は 10 keV 程度のエネルギーの X 線を

使う場合、 $10^{-4}$  程度となり、X 線磁気散乱の検出は容易ではないことが想像できる。

### 3. 共鳴 X 線散乱

共鳴 X 線散乱は、(7) 式の第 3 項から生じる。入射 X 線のエネルギーが始状態と中間励起状態の間のエネルギー差に近づいたとき ( $\hbar\omega_k \approx E_c - E_a$ : 共鳴の条件), (7) 式の第 3 項の {} 中の第 1 番目の項が非常に大きくなる。第 2 番目の項はそれに比べて小さいので、無視するものとする。この共鳴条件においては、電子系が始状態  $|a\rangle$  から中間励起状態  $|c\rangle$  を経て終状態  $|b\rangle$  となるプロセスを考える。図 2 に示すように、中間励起状態は入射 X 線により内殻電子の遷移が起こり、内殻準位にホールができ外殻非占有準位に電子が付け加わった状態である。通常の共鳴 X 線散乱では、数 keV から十数 keV のエネルギーを持つ X 線（波長にして  $0.6 \text{ \AA}$  から  $4 \text{ \AA}$  程度）が使われ、 $3d$  遷移金属の  $K$  吸収端、 $4f$  希土類金属の  $L$  吸収端、 $5f$  アクチノイドの  $M$  吸収端を利用することができる。例えば、 $3d$  遷移金属の  $K$  吸収端を利用した場合、入射 X 線により励起された中間状態では遷移金属イオンの  $1s$  軌道にホールができ、そこから励起された電子は  $4p$  非占有準位に付け加わる。その後、励起された  $4p$  電子は  $1s$  軌道に落ち込み、終状態となる。このプロセスにおいて、系の電子状態が励起され、終状態が始状態と等しくなくなる散乱 ( $|a\rangle \neq |b\rangle$ ) は、共鳴非弾性散乱と呼ばれ、最近、系の電子非占有状態に関する情報を得るための重要な実験手法として発展している。本稿では弾性散乱のみ考えることにする。

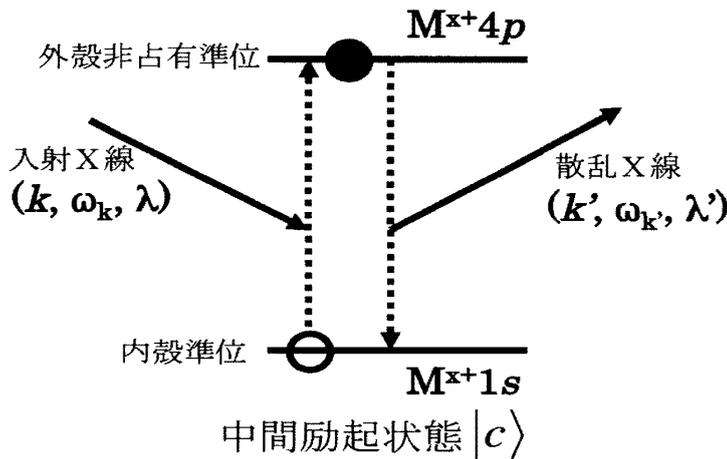


図 2 共鳴散乱における中間励起状態：入射 X 線により原子の内殻準位の電子が外殻非占有準位に励起された状態。この後、励起された電子が再び内殻準位に戻るとき散乱 X 線が生じる。

上記の仮定のもとに、散乱断面積が (7) 式で表されるある原子からの散乱振幅 ( $f$ ) は、非共鳴項 ( $f_{non-res}$ ) と共鳴項 ( $f_{res}$ ) に分けて、次のように整理して書かれる<sup>4)</sup>。

$$f = f_{non-res} + f_{res} = f_0 + if_m + f_{res}$$

$$f_{res} = \frac{e^2}{m^2 c^2} \sum_c \left( \frac{E_a - E_c}{\hbar\omega} \right) \frac{\langle a | \epsilon' \cdot J^+(k') | c \rangle \langle c | \epsilon \cdot J(k) | a \rangle}{E_a - E_c + \hbar\omega - i\Gamma_c/2} \quad (9)$$

ここで、演算子  $J(k)$  は  $J(k) = \sum_j e^{ik \cdot r_j} (p_j - i\hbar k \times s_j)$  となり、第2項目にスピン  $s_j$  を含んでいる

ことに注意してほしい。これは電子の運動量密度を表す演算子で、電流密度演算子と呼ばれる。この演算子の中を  $e^{ik \cdot r} \approx 1 + ik \cdot r$  と近似することにより、主な共鳴 X 線散乱振幅を計算することができる。その結果、共鳴 X 線散乱振幅は電気多極子による遷移と磁気多極子による遷移の2つの部分に分けて書ける。ここでは、磁気多極子による遷移の共鳴散乱振幅は、電気多極子によるものに比べ非常に小さいのでこれを無視する。一方、電気多極子による散乱振幅  $f_{res}^{(E)}$  には、次のように電気双極子と電気四極子による遷移からの寄与があることが分かる<sup>5)</sup>。

$$f_{res}^{(E)} = -\frac{e^2}{mc^2} \sum_c \frac{m\omega_{ca}^3}{\omega} \sum_{\alpha,\beta} \varepsilon'_\alpha \varepsilon_\beta \sum_{\gamma,\delta} \frac{\langle a | R_\alpha - \frac{1}{2} i Q_{\alpha\gamma} k'_\gamma | c \rangle \langle c | R_\beta + \frac{1}{2} i Q_{\beta\delta} k_\delta | a \rangle}{\hbar\omega - \hbar\omega_{ca} - i\Gamma_c/2} \quad (10)$$

ここで、 $\hbar\omega_{ca} = E_c - E_a$ 、 $\alpha, \beta, \gamma, \delta$  は直交座標  $x, y, z$  を表している。また  $R_\alpha, Q_{\alpha\gamma}$  などは、それぞれ原子の電気双極子、電気四極子を表す演算子で次式のとおりである。

$$R_\alpha = \sum_j r_{j\alpha} \quad , \quad Q_{\alpha\gamma} = \sum_j r_{j\alpha} r_{j\gamma} \quad (11)$$

このように電気多極子による共鳴 X 線散乱振幅は、電気双極子による項 ( $E1$  遷移項) と電気四極子による項 ( $E2$  遷移項) が現れるが、一般には  $E2$  遷移によって  $|a\rangle$  から  $|c\rangle$  への励起の後、 $E1$  遷移によって再び  $|a\rangle$  へ戻るような過程を表す項も現れる。ただし、このような項は注目する原子について反転対称性がないときのみ生じる。また、散乱強度は散乱振幅の絶対値の2乗に比例するので、 $E1$  遷移による項と  $E2$  遷移による項の掛け算で表されるような散乱、即ち  $E1$  遷移と  $E2$  遷移の間の干渉から生じるような散乱が観測される場合もある<sup>6)</sup>。

さて、本稿ではさらに近似を進めて、 $E1$  遷移による散乱振幅のみを書き出すと次式のようになる。

$$f_{res}^{(E1)} = -\frac{e^2}{mc^2} \sum_c \frac{m\omega_{ca}}{\omega} \sum_{\alpha,\beta} \varepsilon'_\alpha \varepsilon_\beta f_{\alpha\beta} \quad (12)$$

$$f_{\alpha\beta} = \frac{\langle a | R_\alpha | c \rangle \langle c | R_\beta | a \rangle}{\hbar\omega - \hbar\omega_{ca} - i\Gamma_c/2}$$

ここで  $f_{\alpha\beta}$  は  $3 \times 3$  の行列で表されるランク2のテンソルである。 $E1$  遷移による原子散乱テンソルは、等方的対角成分  $f_{\alpha\beta}^{(i)}$ 、反対称的非対角成分  $f_{\alpha\beta}^{(a)}$ 、対称的成分  $f_{\alpha\beta}^{(s)}$  の3つの成分の和によって表すことができる。これらの成分は、それぞれ電気単極子、磁気双極子、電気四極子からの原子散乱振幅への寄与であると考えられることができる。磁気モーメントや、後に述べるような軌道秩序 (多極子秩序) によって、原子の状態がある軸の周りに異方的になったと仮定し、そ

の主軸方向を表す単位ベクトルを  $\mathbf{u} = (u_x, u_y, u_z)$  とする。そのとき、 $f_{res}^{(E1)}$  は次のように表すことができる<sup>5, 7)</sup>。

$$f_{res}^{(E1)} = f_{\alpha\beta}^{(i)} + f_{\alpha\beta}^{(a)} + f_{\alpha\beta}^{(s)} = d_0 \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} - d_1 \begin{pmatrix} 0 & u_z & -u_y \\ -u_z & 0 & u_x \\ u_y & -u_x & 0 \end{pmatrix} + d_2 \begin{pmatrix} u_x^2 - 1/3 & u_x u_y & u_x u_z \\ u_y u_x & u_y^2 - 1/3 & u_y u_z \\ u_z u_x & u_z u_y & u_z^2 - 1/3 \end{pmatrix} \quad (13)$$

1 番目の  $f_{\alpha\beta}^{(i)}$  項は通常のスカラーな原子散乱振幅の異常分散項を表しており、次節で述べる電荷秩序の検出に重要な役割を果たす。2 番目の  $f_{\alpha\beta}^{(a)}$  項は、磁気モーメントが存在するとき有限の大きさを持つようになる。この項を通して、磁気モーメントを観測する手法は共鳴交換散乱法と呼ばれている<sup>8)</sup>。最後の  $f_{\alpha\beta}^{(s)}$  項は、軌道秩序などによる電荷分布の球対称からのずれによって生じる。

#### 4. 強相関電子系における構造物性研究 -電子自由度秩序構造の観測-

##### 4-1. 電荷秩序

固体中の電子は、長距離力であるクーロン相互作用をお互いに及ぼし合いながら運動している。バンド幅の広い金属においては、そのクーロン相互作用を摂動として取り込んだフェルミ液体理論によってよく記述される。ところが、バンド幅に比べクーロン相互作用が大きくなるような系では、他の電子からのクーロン相互作用を一体近似として取り扱うことが困難になる。このような系を強相関電子系と呼び、通常の金属とは異なる多くの特異な物性を示すことが分かってきた。その1つに電荷秩序という現象がある。強相関電子系において観測される電荷秩序と、これまでによく調べられてきた電荷密度波とはその生成原因において異なるものである。両者とも電子の長周期空間分布の状態をあらわすものであるが、前者は純粹に電子間クーロン斥力によるもので、後者は特徴的なフェルミ面形状と電子・格子相互作用による効果である。通常このような電荷秩序は1個以下の価電子が空間的な秩序を持って分布した状態であり、高輝度X線を利用したとしてもその秩序状態を明らかにすることは容易ではない。しかし、共鳴X線散乱法を用いるとこれが可能となる場合がある。この手法は異常分散法として古くから知られていたものであるが、強相関電子系の電荷秩序に適用され、その効力を発揮するようになったのは比較的最近のことである。

化合物中のある金属イオン  $\mathbf{M}$  のサイトが、電荷秩序状態において  $\mathbf{M}^{\delta+}$  と  $\mathbf{M}^{\delta}$  という2つの非等価なサイトに分裂したと仮定する。この時の吸収端近傍における原子散乱因子  $f(\mathbf{E})$  は、前節

(13) 式の中の等方的スカラー項  $f_{\alpha\beta}^{(i)}$  を用いて下記のように書くことができる.

$$f(E) = f_0 + f_{\alpha\beta}^{(i)} = f_0 + f'(E) + if''(E) \quad (14)$$

ここで  $E$  は X 線のエネルギー,  $f_0$ ,  $f'(E)$ ,  $f''(E)$  はそれぞれ, 通常トムソン散乱因子, 共鳴散乱成分の実部と虚部であり, これらの項はすべてスカラー量として考えることができる. この共鳴散乱成分は異常分散因子とも呼ばれ, エネルギーの関数であり吸収端近傍で大きく変化する. 図3に  $f'(E)$  と  $f''(E)$  の典型例が示されている.  $M^{\delta+}$  の吸収端エネルギーは,  $M^{\delta}$  のものと僅かに異なる (通常, 数 eV の差が観測される) ので,  $M^{\delta+}$  と  $M^{\delta}$  に対する原子散乱因子は, 特に吸収端近傍において, その異常分散項の違いにより大きく違ってくる. すなわち,  $f_{\delta+}(E) = f_0 + f'_{\delta+}(E) + if''_{\delta+}(E) \neq f_{\delta-}(E) = f_0 + f'_{\delta-}(E) + if''_{\delta-}(E)$  となる.

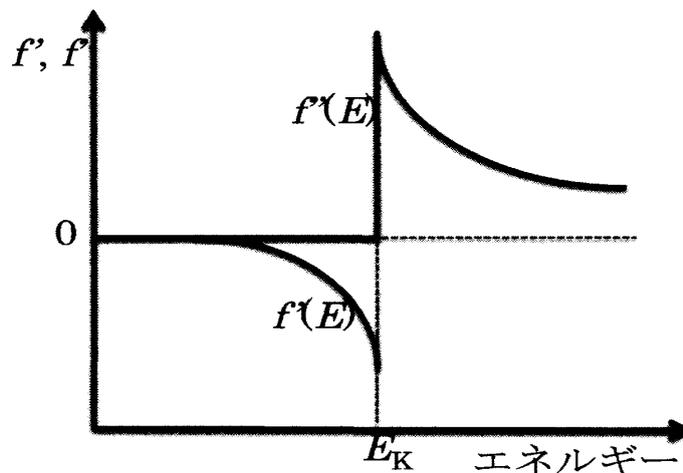


図3 原子の異常分散項  $f'(E)$ ,  $f''(E)$  の吸収端近傍でのエネルギー依存性.

さて, このような異常分散項を含む原子散乱因子を用いて, 基本格子内での原子位置が分かっていたら, この系の結晶構造因子を計算することができる. 散乱強度は結晶構造因子の絶対値の2乗に比例している. 一般に,  $M^{\delta+}$  と  $M^{\delta}$  の空間的秩序による超格子反射の中には,  $f_{\delta+}(E)$  と  $f_{\delta-}(E)$  の差が結晶構造因子の中に含まれるものがある. その反射強度のエネルギー依存性は吸収端近傍で大きな異常が観測されることが予想される. もし  $f_{\delta+}(E)$  と  $f_{\delta-}(E)$  が他の実験より独立に求められているならば, この超格子反射強度を計算することができ, 実験との一致具合を検証することができる. 通常,  $f_{\delta+}(E)$  と  $f_{\delta-}(E)$  の実験的導出は, 同じ化合物系で  $M^{\delta+}$  ( $M^{\delta}$ ) だけからなる物質を用いた吸収曲線より  $f''_{\delta+}(E)$  ( $f''_{\delta-}(E)$ ) を求め, その Kramers-Kronig 変換により  $f'_{\delta+}(E)$  ( $f'_{\delta-}(E)$ ) を求めることによって行われる. そして構造因子の異なる複数の超格子反射を測定し, 計算値と比較することにより, 電荷秩序パラメータ  $\delta$  を求めることができる. ただし, 共鳴散乱強度は試料形状などの影響を受けやすいため, 実験には十分な注意が必要であり,  $\delta$  の導出には他の実験との整合性を考えながら慎重に進める必要がある.

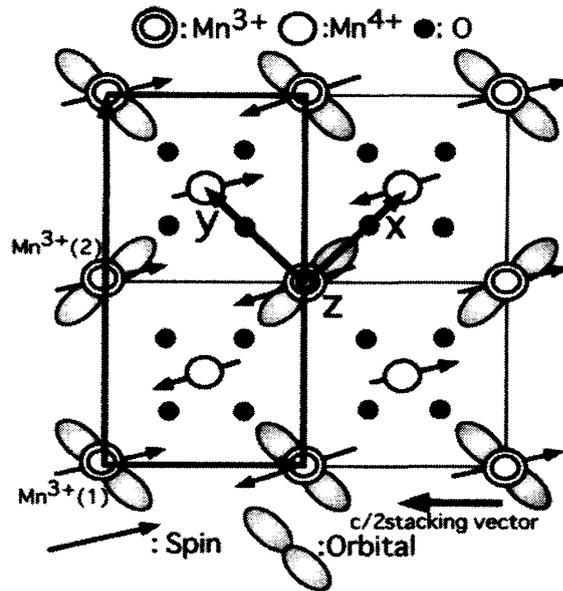


図4 層状ペロブスカイト構造をもつ  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$  の電荷・スピン・軌道状態の模式図。

$\text{Mn}^{3+}$ イオンは二重丸， $\text{Mn}^{4+}$ イオンは一重丸，酸素イオンは黒丸で書かれている．また， $\text{Mn}$  イオンのスピン秩序状態は矢印で， $\text{Mn}^{3+}$ イオンの軌道秩序状態は楕円により示されている．<sup>9)</sup>

具体例として，層状ペロブスカイト型マンガン酸化物  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$  の例について述べる．結晶系は高温超伝導でおなじみの  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  タイプの正方晶系である．電気抵抗の測定から， $T = 220$  K 以下の温度で電荷および軌道秩序が存在することが示唆され，その後，中性子回折実験により酸素原子の歪みが観測され，この Mn 価数（以後， $\text{Mn}^{3+}$ と  $\text{Mn}^{4+}$ と書く）の秩序相，すなわち電荷秩序相の存在が裏付けられた．この電荷秩序相の観測に共鳴 X 線散乱法が適用された<sup>9)</sup>．上に述べたように， $\text{Mn}^{3+}$ の  $K$ 吸収端エネルギーは， $\text{Mn}^{4+}$ のそれと僅かに異なる．もし  $\text{Mn}^{3+}$ ， $\text{Mn}^{4+}$  の空間的秩序が実現しているならば，その電荷秩序による超格子反射強度のエネルギー依存性は吸収端近傍で大きな異常が観測されることが予想される．図4に，本系において直接観測された面内での電荷・スピン・軌道秩序状態を示す．電荷および軌道の無秩序状態でのユニットセル単位格子をもとに面指数を表すと，電荷秩序による超格子反射  $(h/2, h/2, 0)$  の構造因子  $F$  は次のように計算される．

$$F = (f'_{3+} - f'_{4+}) + i(f''_{3+} - f''_{4+}) + c \quad (15)$$

ここで  $f'_{3+}$ ， $f''_{3+}$ ， $f'_{4+}$ ， $f''_{4+}$  はそれぞれ， $\text{Mn}^{3+}$ ， $\text{Mn}^{4+}$  の異常分散項， $c$  はエネルギーに依存しない項で，主に酸素原子の歪みから生じる．吸収端近傍では (15) 式の第1項と第2項が大きな値を持つ異常を示すはずである．実際に測定された超格子反射  $(3/2, 3/2, 0)$  の強度のエネルギー依存性を図5に示す． $f''_{3+}$  と  $f''_{4+}$  はそれぞれ  $\text{LaSrMn}^{3+}\text{O}_4$  と  $\text{Sr}_2\text{Mn}^{4+}\text{O}_4$  の吸収スペクトルから求められ，それらを Kramers-Kronig 変換することによって  $f'_{3+}$  と  $f'_{4+}$  が求められる．これらの異常分散項を (15) 式に代入して，散乱強度を求めたものが図5の実線であり，実験

結果をよく説明している。この結果は、ドーパされたホールが Mn サイトにあり、十分低温では実際に  $Mn^{3+}$  と  $Mn^{4+}$  が空間的に規則正しく配列しているという証拠であると考えられる。しかしながら、必ずしも電荷は 1 電子単位で秩序している保証はなく、より小さな電荷が平均して各 Mn サイトに分布しているという可能性は残されている。このような電荷秩序は、マンガン酸化物で観測される巨大磁気抵抗効果と深い繋がりがあることがわかってきた。すなわち、高い電気抵抗を持つ相ではこのような電荷秩序が発達しており、磁場中で電気抵抗が下がった相では、電荷秩序が融解している状態であることが明らかになってきている。

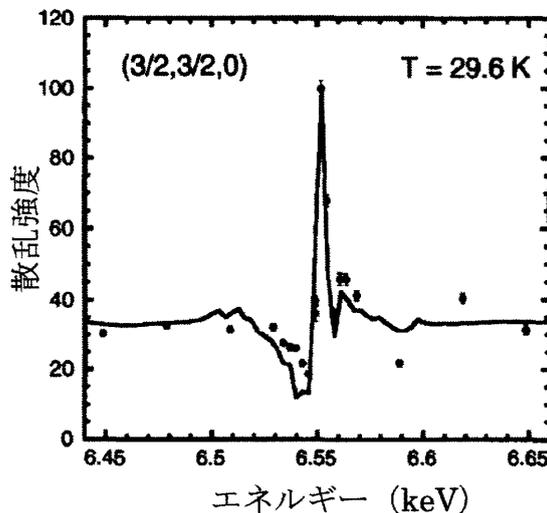


図5  $La_{0.5}Sr_{1.5}MnO_4$ における電荷秩序からの超格子反射(3/2,3/2,0)の Mn K吸収端近傍でのエネルギー依存性. <sup>9)</sup>

### 3-2. 磁気秩序

磁性は典型的な量子力学的効果であり、多くの場合、電子相関効果が本質的な役割を演じている。この 20 年間、X線磁気散乱法を用い多くの磁性研究が行われてきた。一方で磁気構造やその励起を調べるという点では、長い間、中性子磁気散乱法が中心的な役割を担ってきたことは間違いない。中性子磁気散乱法は十分に成熟したテクニックとなつてからすでに 50 年を超え、磁性研究の中心的なツールとなっている。このセクションでは、磁気散乱を利用した研究では先輩にあたる中性子磁気散乱との相補性を述べた後、実際に X線磁気散乱を用いて磁気構造を決定した研究例を述べる。その後、共鳴 X線散乱を用いた先端的な磁性研究を紹介する。

#### \* X線磁気散乱と中性子磁気散乱

我々は物質の磁性を研究するにあたって、多くの実験手段を駆使する。大雑把に述べると次のような研究の流れが考えられる。まず新物質において、磁化・帯磁率・比熱・電気（磁気）抵抗などのバルクの物性測定から興味深い振る舞いが発見される。次に、NMR・ $\mu$ SR・メスbauer測定といったローカルなプローブを用いた研究により、磁気モーメントの密度分布が求

められ、発見された新物性の起源が推測される。そして最終的に中性子磁気散乱により磁気モーメントの空間相関が決定され、新物性の大枠が理解される。もちろん実際にはこれらの研究はほぼ同時に進行し、一方で電子構造に関する様々な実験が合わさって、物性の理解が進むということになる。X線磁気散乱は磁性研究の最終兵器である中性子磁気散乱と同じ役割を担うと期待されるが、ある面においては中性子散乱を凌ぐ活躍を演じる場合もある。

第2世代放射光源から第3世代放射光源へと放射光源特性の画期的な発展に伴い、この10年間での放射光を利用した磁性研究の発展には目覚ましいものがある。特に、X線磁気散乱を利用した磁性研究では、X線散乱分野の研究者の中に多くの物性物理・化学の研究者が加わり、そのポテンシャルを十分に発揮するようになり、多くの面で中性子磁気散乱と肩を並べるまでに成長してきた。しかしながら今後X線の輝度がいくら向上しても、X線が中性子に完全に置き換わるということは考えにくい。以下に述べるような両者の特徴を活かした相補的利用が望ましい<sup>10)</sup>。

X線磁気散乱の定性的長所としては次の2点が挙げられる。

1. 共鳴磁気散乱<sup>11)</sup>による元素選択性：注目する磁性原子の吸収端にエネルギーを合わせることで、その原子からのみの情報を引き出すことができる。
2. 軌道とスピンの磁気モーメントの分離観測：非共鳴磁気散乱においては、軌道磁気モーメントとスピン磁気モーメントからの散乱は、その偏光状態が異なることを利用して、両者を独立に観測することができる<sup>3, 12)</sup>。中性子磁気散乱では、両者は同じ中性子スピン偏極状態を示すので、両者を区別して観測することは難しい。

次に定量的長所としては次の3点がある。実験ではこの恩恵にあずかることが多い。

1. 高い空間分解能：発散の非常に小さい入射X線を利用できるため、通常中性子磁気散乱に比べ、約1桁以上空間分解能を高くすることができる。この特徴を活かし、長周期磁気構造の決定や臨界点近傍での長距離磁気相関に関する研究が行われている<sup>13)</sup>。
2. 微小試料でも測定可能：入射X線を通常  $0.5\text{mm}^2$  以下の面積まで容易に集光することができるため、試料サイズを小さくできる。大きな単結晶の育成が困難な系に対して有効であるだけでなく、低温・高圧・強磁場などの極限条件下における小さな試料スペースでの実験が可能である。
3. 無視できる消衰効果：散乱断面積が小さいことの裏返しではあるが、消衰効果が全く現れない。従って、完全結晶に近い物質の定量的な反射強度の評価時に、やっかいな消衰効果補正を行う必要がない。これを利用し、磁気秩序変数を消衰効果の補正なしに直接求めることができるので、臨界現象の研究において信頼性の高いデータを得ることができている<sup>14)</sup>。

次の2点に関しては、X線と中性子の特徴をうまく活かしながら相補的に利用することが望ましい。

1. 測定困難な元素：中性子磁気散乱においては、非干渉性散乱や吸収断面積の大きな、水素、バナジウムやいくつかの稀土類元素を含む化合物においては、測定が大変困難になる。一方、X線磁気散乱においては、特に固有の苦手な元素があるわけではないが、原子番号の大きな元素では、電荷からの散乱が大きくなり、磁性電子からの散乱は相対的には小さくなる。

2. 表面とバルクからの情報：X線と中性子の物質による吸収の違いを比較すると、X線は表面近傍から情報のみを取り出し、中性子は cm サイズの試料全体から情報を得ることができる。X線のこの特徴は、通常の回折実験では不便な事もあるが、表面磁性や人工格子磁性体の研究では逆にその威力を発揮する。特に全反射法を用いることにより、表面近傍からの情報を得ることもできる。ただし、最近では 80 keV 以上の高エネルギー X 線を利用することもでき、この場合には、すぐれた透過力により上記の事は当てはまらない。

最後に次の2点に関しては、X線磁気散乱は中性子磁気散乱と比べ劣っている。これらの点を改善しようと下記のような努力がなされている。

1. 微小な磁気散乱強度：X線磁気散乱強度は電荷散乱強度に比べ、圧倒的に小さい。これは、実際の測定上、大変な困難を伴う。一方、中性子磁気散乱は核散乱と比べ同程度の強度を持つ。このため、現時点においては、全く未知の試料の磁気構造の決定から、X磁気散乱法のみを用いて行うことは得策ではない。大枠を中性子磁気散乱によって知った後、上記の特徴を活かした研究をX線磁気散乱によって行うことが望ましい。もちろん、上記の項目にあるような中性子磁気散乱ではどうしても測定できない物質系に対してはこの限りではなく、そのような系はX線磁気散乱法による格好のターゲットとなる。しかしながら、昨今の放射光輝度は短期間に大きく増大しており、このような状況は近い将来変わってくるかもしれないが、現状としてこの問題に対処するためには次の2つの方法がある。(1) 電荷と磁気散乱の分離観測：電荷と磁気からの散乱X線では、その偏光状態が違うことを利用して、偏光解析を行うことにより、それらの散乱を分離して観測することができる。これにより電荷散乱のバックグラウンドから磁気散乱を取り出すことができる。(2) 共鳴磁気散乱による強度増大：稀土類やアクチノイド系においては、数桁に及ぶ強度の増大が観測されており、磁気臨界散乱や表面磁性からの微小な散乱も観測することができる。

2. 非弾性磁気散乱：スピン波励起などの磁気的な低エネルギー励起の観測は、中性子非弾性散乱の最も得意とするところである。X線散乱でも最近では meV の分光が可能になってきたが、スピン波の分散をX線磁気ブラッグ散乱によって観測することは、その強度不足から近い将来には不可能であろう。

#### \* X線磁気散乱による磁気構造解析

X線による磁気構造解析の研究例はそれほど多くあるわけではないが、微小試料や中性子吸収の大きい元素を含んだ試料に対して、その磁気構造を調べるために利用されている。また、

共鳴磁気散乱による元素選択性の長所は複数の磁性イオンを含む場合、あるいは後に述べるように非磁性イオンに磁気分極が発生するような場合にはその威力を発揮する。ここでは具体的な実験配置と実際に用いられる数式を示し、研究例を紹介する。

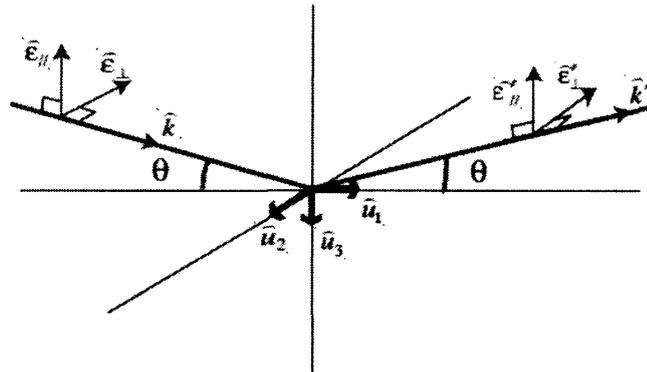


図6 入射、散乱X線の波数ベクトル $\hat{k}, \hat{k}'$ 、偏光ベクトル $\hat{\epsilon}, \hat{\epsilon}'$ の定義。偏光ベクトル $\hat{\epsilon}_{\perp}, \hat{\epsilon}'_{\perp}$ は $\hat{k}$ と $\hat{k}'$ の張る散乱面に垂直、 $\hat{\epsilon}_{\parallel}, \hat{\epsilon}'_{\parallel}$ は散乱面に平行なベクトル、 $\hat{u}_i$ は磁気構造を表すときの基本ベクトルである。

X線磁気散乱による磁気構造の決定においては、散乱X線の偏光解析が重要な役割を果たす。放射光X線回折実験において多くの場合用いられる直線偏光に対して、図6に示すように入射・散乱X線の波数ベクトル、偏光ベクトルを定義すると、非共鳴X線磁気散乱の散乱振幅は次のように表される<sup>2, 3)</sup>。

$$f^{nonRES} = -i \frac{\hbar\omega}{mc^2} \begin{bmatrix} M_{\sigma\sigma} & M_{\pi\sigma} \\ M_{\sigma\pi} & M_{\pi\pi} \end{bmatrix} \quad (16)$$

ここで、

$$\begin{aligned} M_{\sigma\sigma} &= S_2 \sin 2\theta \\ M_{\pi\sigma} &= -2 \sin^2 \theta [(L_1 + S_1) \cos \theta - S_3 \sin \theta] \\ M_{\sigma\pi} &= 2 \sin^2 \theta [(L_1 + S_1) \cos \theta + S_3 \sin \theta] \\ M_{\pi\pi} &= \sin 2\theta [2L_2 \sin^2 \theta + S_2] \end{aligned} \quad (17)$$

$S_i, L_i$ はそれぞれ図6の中の $\hat{u}_i$ 方向のスピン磁気モーメントと軌道磁気モーメントの成分を表す。非共鳴条件においては、磁気散乱のみがX線の偏光を回転させることができるので、偏光解析を行うことにより、電荷散乱から磁気散乱を分離抽出することができる。また、(16, 17)式を利用して実験条件を工夫すると、軌道磁気モーメント  $L$  とスピン磁気モーメント  $S$  を分離して求めることができる。

一方、磁性イオンの双極子遷移による共鳴X線磁気散乱の散乱振幅は次のように表される<sup>8)</sup>。

$$f^{RES} = -i(\hat{\epsilon}' \times \hat{\epsilon}) \cdot \hat{z} F^{(1)} + (\hat{\epsilon}' \cdot \hat{z})(\hat{\epsilon} \cdot \hat{z}) F^{(2)} \quad (18)$$

$$F^{(1)} = (3/4k)[F_{11} - F_{1-1}] \quad (19)$$

ここで,

$$F^{(2)} = (3/4k)[2F_{10} - F_{11} - F_{1-1}]$$

$k$ は入射X線の波数,  $\hat{z}$ は磁性イオンの磁気モーメント方向の単位ベクトル,  $F_{LM}$  ( $L$ は電気2 $L$ 重極遷移を,  $M$ は角運動量の変化 ( $\Delta M = 0 \pm 1$ )を表す)は次式で与えられる.

$$F_{LM} = \sum_{\alpha, \eta} \left[ \frac{p_{\alpha} p_{\alpha}(\eta) \Gamma_x(\alpha M \eta; EL) / \Gamma(\eta)}{x(\alpha, \eta) - i} \right] \quad (20)$$

ここで,  $|\alpha\rangle$ は初期の基底状態を,  $|\eta\rangle$ は内殻準位にホールを作り非占有準位に電子を上げた励起状態を表す.  $p_{\alpha}$ は初期状態が $|\alpha\rangle$ であるイオンの確率を与え,  $p_{\alpha}(\eta)$ は $|\alpha\rangle$ から励起準位 $|\eta\rangle$ への遷移確率を与える.  $\Gamma_x(\alpha M \eta; EL)$ は $|\eta\rangle$ から $|\alpha\rangle$ への電気2L極(EL)遷移による放射エネルギー幅を,  $\Gamma(\eta)$ は励起状態 $|\eta\rangle$ からのすべての緩和により生じる全放射エネルギー幅(1~10 eV程度)を表す.  $x(\alpha, \eta) = [E(\eta) - E(\alpha) - \hbar\omega] / [\Gamma(\eta)/2]$ は共鳴エネルギーからのずれを $\Gamma(\eta)/2$ 単位で表している. (18)式第1項は磁気モーメントの方向に依存しており, 反強磁性体においては磁気反射の第1次サテライトピークを与え, 強磁性体においては, 磁気円二色性を与えるものである. 偏光状態は,  $\hat{\epsilon}_{\perp}$ はすべて $\hat{\epsilon}'_{\parallel}$ に,  $\hat{\epsilon}_{\parallel}$ は $\hat{\epsilon}'_{\perp}$ と $\hat{\epsilon}'_{\parallel}$ の両方に変化することが分かる. (18)式第2項は,  $\hat{z}$ の2乗に比例するので磁気モーメントの反転では影響を受けない. らせん磁性体においては, この項は第0次と第2次のサテライトピークを与える. 偏光状態は部分的に回転し,  $\hat{\epsilon}_{\perp}$ と $\hat{\epsilon}_{\parallel}$ はそれぞれ $\hat{\epsilon}'_{\perp}$ と $\hat{\epsilon}'_{\parallel}$ の両方に変化する. このような偏光ベクトルを基底とした双極子遷移による共鳴X線磁気散乱振幅の行列要素表示は, 次式で与えられている<sup>4)</sup>.

$$f_{E1}^{RES} = -iF^{(1)} \begin{pmatrix} 0 & \hat{k} \cdot \hat{z} \\ -\hat{k}' \cdot \hat{z} & (\hat{k}' \times \hat{k}) \cdot \hat{z} \end{pmatrix} + \left[ \frac{F^{(2)}}{1 - (\hat{k}' \cdot \hat{k})^2} \right] \times \begin{pmatrix} \left[ (\hat{k}' \times \hat{k}) \cdot \hat{z} \right]^2 & \left[ \hat{k}' \cdot \hat{z} - (\hat{k} \cdot \hat{k}') \hat{k} \cdot \hat{z} \right] \hat{k}' \times \hat{k} \cdot \hat{z} \\ \left[ (\hat{k} \cdot \hat{k}') \hat{k}' \cdot \hat{z} - \hat{k} \cdot \hat{z} \right] \hat{k}' \times \hat{k} \cdot \hat{z} & (\hat{k} \cdot \hat{k}') \left[ (\hat{k} \cdot \hat{z})^2 + (\hat{k}' \cdot \hat{z})^2 \right] - \left[ 1 + (\hat{k} \cdot \hat{k}')^2 \right] \left[ (\hat{k} \cdot \hat{z})(\hat{k}' \cdot \hat{z}) \right] \end{pmatrix} \quad (21)$$

四極子遷移による共鳴X線磁気散乱振幅の行列表示はやや複雑になるので文献4)を参照いただきたい.

磁気モーメントの方向決定の試みは, 初期のものとして Detlefs らによる  $RNi_2B_2C$  ( $R$ =希土類元素)に関する一連の研究がある<sup>15, 16)</sup>.  $RNi_2B_2C$  ( $R$ =Tm, Er, Ho, Dy)は,  $T_c = 10$  K程度の転移点を持つ超伝導体として注目を集めた物質である. 特に, ある温度領域において, 磁性と超伝導の共存が見られその関連性が議論された. この物質系の一つとして, 超伝導は示さないが興味ある磁気構造を持つ  $GdNi_2B_2C$  について, 共鳴磁気散乱と非共鳴磁気散乱により磁気構造が決定された<sup>15)</sup>.  $GdNi_2B_2C$ は  $T_N = 19.4$  K以下で波数ベクトル  $q_a = 0.55 a^*$ を持つ非整合

反強磁性体となる。彼らはこの構造から生じる数点のサテライトピークの反射強度を共鳴・非共鳴条件において測定し、その波数依存性を磁気構造モデルと比較することにより、磁気モーメントの方向を決定した。

引き続き、Watsonらはより複雑な磁気構造をもつ希土類金属 Nd の磁気構造解析を試みた<sup>17)</sup>。Nd は *c* 軸方向に ABA'CABA'C・・・という積み重なり周期を持つ2重最密六方構造をとっている。A, A'層は上下の層を見ると面心立方構造に似た局所環境をもち、B, C層は最密六方構造に似た局所環境もつため、2種類のNdサイト（立方サイトと六方サイト）が存在することになる。NdのL<sub>2</sub>吸収端での双極子遷移を利用した共鳴X線磁気散乱により、これら2種類のサイトを区別することができる。測定が行われた *T* = 10 K では、Ndは複雑な磁気構造を持ち、多磁区構造が試料中に発生しているが、この研究ではX線の侵入距離が短いために、単磁区構造の部分だけを観測することができている。彼らは96個の磁気散乱ピーク強度を、磁気構造モデルから計算される散乱強度と比較することにより、この物質の複雑な磁気構造を決定することに成功した。ただし、磁気モーメントの大きさの決定に際しては、一つのサイトのある成分を中性子磁気散乱により求められた値に等しいとおくことにより、他のモーメントの大きさを決定した。この結果、六方サイトのNdに関しては磁気モーメントの方向と大きさが中性子散乱の結果とほぼ一致した。一方、立方サイトのNdに関しては、磁気モーメントが中性子散乱から求められたものの約半分しかなく、一致が悪いことが指摘された。これは、共鳴散乱の励起状態として5*d*レベルが使われているが、励起された5*d*電子と4*f*電子との相互作用がサイトにより違う可能性を示唆している。このような問題点は残っているが、これらの一連の研究により、中性子磁気散乱と同様に、X線磁気散乱による磁気構造決定の可能性が現実のものとなり、中性子磁気散乱では決定できないような試料や条件下において、その磁気構造を決定できるようになったことは大きな進歩である。

#### \* 軟X線を用いた共鳴X線磁気散乱

軟X線を用いた磁気円二色性の先駆的実験は約20年も前に行われ<sup>18)</sup>、その後、磁気円（線）二色性を用いた実験は磁性研究に重要な情報を与え続けてきた。一方最近、軟X線を利用した共鳴X線散乱が注目を集めている。磁性界面のラフネス、磁気ドメイン、多層膜での磁気的カップリングなどについて興味深い実験が行われている。その中でも特に興味深いものは、マンガ氧化物のスピン・軌道秩序や高温超伝導体中でのホール秩序など、強相関3*d*電子系における電子状態に関する研究である。共鳴X線散乱振幅は、すでに述べたように式(18)、(19)で与えられるが、3*d*電子系において軟X線を用いる利点は、L吸収端(2*p*→3*d*)のエネルギーを利用できるため、中間励起状態として磁性を担う3*d*レベルを観測できる点である。この利点により、直接的に磁性電子(3*d*電子)の情報を得ることができるだけでなく、共鳴散乱強度も通常のK吸収端を利用する散乱強度に比べ、圧倒的な増大が期待できる。ただし、共鳴X線散

乱は分光だけでなく回折を行うため、ブラッグの回折条件： $2d\sin\theta = n\lambda$ を満たす必要がある。通常、 $3d$ 電子系の  $L$  吸収端での X 線の波長  $\lambda$  は、 $1.3 \sim 2.8 \text{ nm}$  程度であるので（エwald球がとても小さい）、回折条件を満たすためには、反射面間隔  $d$  は  $0.65 \sim 1.4 \text{ nm}$  以上でなければならない。これはかなりの長周期構造であるが、磁気秩序や軌道秩序は長周期構造を持つことも多いので、様々な物質系への適用を考えることができる。通常の X 線回折とは違い軟 X 線は空気などによる吸収が大きいので、試料・回折計・検出器をすべて真空チェンバー中に入れて実験を行う必要があるので、実験条件として制約を受けることも多いが、軟 X 線共鳴散乱は重要なツールとして定着しつつある。ここでは、最近注目を集めているマンガン酸化物に関する軟 X 線共鳴散乱を利用した磁気秩序の観測例を紹介する。

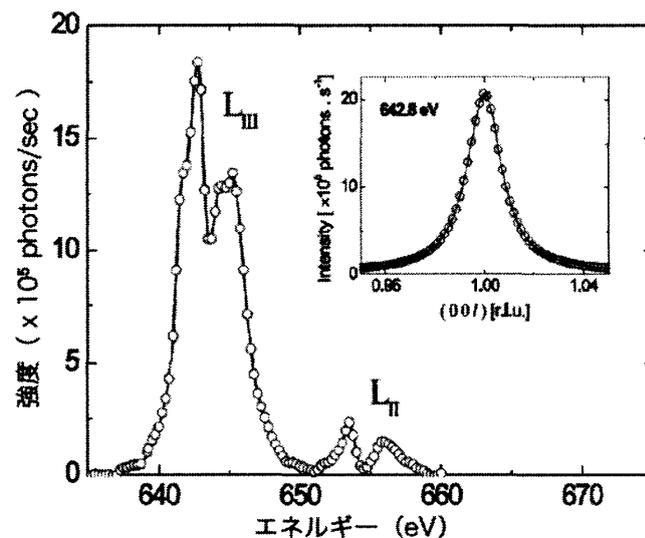


図7 反強磁性体  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  ( $x = 0.475$ ) における  $T = 83 \text{ K}$  での  $(001)$  磁気散乱ピークのエネルギー依存性。挿入図は、 $L_3$  共鳴エネルギー  $E = 642.8 \text{ eV}$  における、 $(001)$  方向のピークプロファイル。<sup>19)</sup>

$\text{MnO}_2$  層が2層ずつ単位となり積み重なったマンガン酸化物  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  ( $x = 0.475$ ) を対象として、 $\text{Mn } L$  吸収端を用いて軟 X 線磁気回折実験が行われた<sup>19)</sup>。この実験が、軟 X 線を用いた初めての単結晶磁気 X 線回折実験である。この物質の室温での格子定数は、 $0.387 \times 0.387 \times 2.01 \text{ nm}$  と  $c$  軸方向には十分に長い周期を持つため、軟 X 線回折が可能となる。また、上述のように吸収が大きいため、本当にバルクの情報を検出できるかどうか検証する必要がある。実際、この系のように比較的重い元素からなる物質においてさえ、回折線幅から数十  $\text{nm}$  の領域は観測されることが明らかになった。図7は  $\text{Mn } L_2, L_3$  吸収端近傍での反強磁性反射  $(001)$  のエネルギー依存性を示しており、共鳴条件において莫大な信号強度増大が観測された。結晶構造からこの反射は禁制反射であるので、観測された信号は純粋な共鳴磁気散乱であると考えられる。ここで測定された共鳴磁気散乱は、式(19)から分かるように  $\text{Mn } 3d$  電子の

軌道分極に由来するものである。挿入図は、 $L_2$  吸収端共鳴エネルギーに入射 X 線エネルギーを固定し、(001) 方向にスキャンしたときの共鳴散乱強度を示している。ピークの形はローレンツ型によく合い、線幅は(002)反射の2倍に広がっている。また、共鳴散乱強度の温度依存性が測定された結果、磁気転移点は  $T_N = 180$  K であり、高エネルギー X 線を用い測定された電荷秩序超格子強度が最大値となる温度にほぼ等しいことが分かった。

マンガン酸化物では、Mn  $K$  吸収端を利用した共鳴 X 線散乱による軌道秩序観測が、巨大磁気抵抗効果との深い関連もあり、大いに注目された<sup>9)</sup>。しかし、 $K$  吸収端では励起状態として結晶中にかなり広がった Mn  $4p$  状態を使うため、軌道秩序の起こっている局在した Mn  $3d$  状態とどのように結合しているのかという問題が議論された。このような研究の流れから、直接的に軌道秩序している Mn  $3d$  状態を励起状態に使う  $L$  吸収端での共鳴 X 線散乱が行われ、ほぼ同時に複数のグループからの報告がなされた<sup>20-22)</sup>。得られたスペクトルを理論計算と比較することにより、軌道秩序に起因すると思われる共鳴散乱を特定することに成功している。またこれらの実験においては、 $K$  端の測定からだけでは困難であった、軌道秩序の起こしている波動関数のタイプに関する議論することができ、軟 X 線共鳴散乱の威力が十分に発揮されている。最近では、軟 X 線 ( $3d$  電子の  $L$  吸収端) を利用した磁気線二色性からも、軌道秩序の明確な証拠が得られている<sup>23, 24)</sup>。このように、軟 X 線を利用した様々な放射光実験により、 $3d$  電子状態を直接研究することができるようになった。マンガン酸化物だけでなく、銅酸化物やニッケル酸化物における電荷秩序など興味深い実験が続々と報告されるようになってきている。

#### \* 非磁性イオンからの共鳴 X 線磁気散乱

すでに述べたように共鳴 X 線磁気散乱の大きな特徴の一つは、注目する原子のある特定の軌道状態に敏感なことである。観測したい原子の吸収端のエネルギーに入射 X 線のエネルギーを合わせることにより、莫大な強度の増大が観測されている。例えば、共鳴散乱強度と非共鳴散乱強度の比は、アクチノイド元素の  $M$  吸収端では、 $10^5 - 10^6$  に及ぶ。一方、希土類元素の  $L$  吸収端では、 $10^1 - 10^2$ 、遷移金属元素の  $K$  吸収端では、 $10^0 - 10^1$  程度である。もちろんこれらはいずれも磁性イオンである。しかし最近、ウランの金属間化合物において、非磁性イオンの吸収端においても共鳴 X 線磁気散乱が観測されたとの報告が相次ぎ、注目を集めている。UPtGe における Pt  $L_3$  吸収端<sup>25)</sup> や Ge  $K$  吸収端、UGa<sub>3</sub> における Ga  $K$  吸収端<sup>26)</sup>、UAs における As  $K$  吸収端<sup>26)</sup> での共鳴 X 線散乱がその例である。ここでは、UGa<sub>3</sub> の例を紹介する。

UGa<sub>3</sub> は、 $T_N = 67$  K 以下の温度で遍歴型の反強磁性体となることが中性子回折実験より分かっていた。U サイトに局在した磁気モーメントの大きさは約  $0.8 \mu_B$  で、 $Q_0 = (1/2, 1/2, 1/2)$  の波数を持っている。当初、U  $M_{4,5}$  端での共鳴 X 線磁気散乱が行われ、共鳴エネルギーでの  $10^5$  倍もの散乱強度の増大が観測され、 $T_N$  以下で U 磁気モーメントは波数  $Q_0$  を持って反強磁性長距離秩序を示すことが明らかにされた。引き続き、入射エネルギーを Ga  $K$  吸収端に変えたとき、同

じ波数  $Q_0$  において約  $10^3$  倍もの共鳴散乱強度の増大が観測された. 図 8 (a) は  $T = 10 \text{ K}$  での  $(7/2, 7/2, 7/2)$  反射の Ga  $K$  吸収端近傍でのエネルギー依存性を示している. 偏光成分としては,  $\epsilon_{\perp} \rightarrow \epsilon'_{\parallel}$  の偏光変化を持っている成分のみを取り出している ( $\sigma \rightarrow \pi$  成分). 共鳴エネルギー ( $E = 10.365 \text{ keV}$ ) と点線で示された蛍光 X 線強度のエネルギー依存性から, この共鳴散乱は電気双極子遷移によるものであることが分かる. 図 8 (b) は, 共鳴エネルギーにおける  $[111]$  方向のピークプロファイルを示している. 偏光が変化しない成分 ( $\sigma \rightarrow \sigma$ :  $\epsilon_{\perp} \rightarrow \epsilon'_{\perp}$  に対応) と偏光が回転した成分 ( $\sigma \rightarrow \pi$ ) の両方が示されており, この共鳴 X 線散乱は ( $\sigma \rightarrow \pi$ ) チャンネルだけを持っていることが分かる. この偏光特性より, 式 (2 1) からこの散乱が電気双極子遷移 ( $1s \rightarrow 4p$ ) による共鳴 X 線磁気散乱であると考えることができる. また, 共鳴散乱強度の温度依存性が測定され, ほぼ中性子回折実験から求められた U 原子による中性子磁気散乱の結果と一致することが分かった. 即ち, ここで観測された Ga  $4p$  の分極は U の磁性と深く関連のあることが分かる.

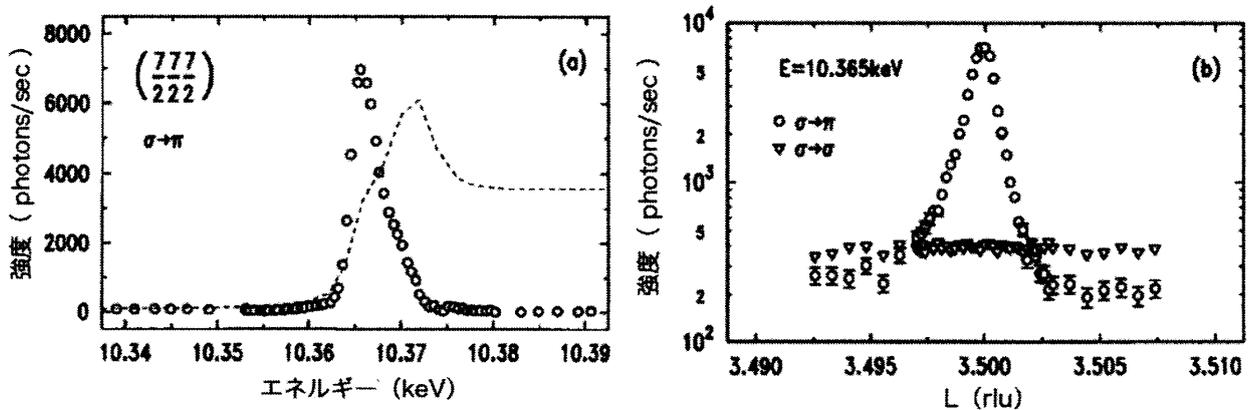


図 8 UGa<sub>3</sub>における Ga  $K$  吸収端における共鳴 X 線磁気散乱. (a)  $(7/2, 7/2, 7/2)$  反射において  $\epsilon_{\perp} \rightarrow \epsilon'_{\parallel}$  ( $\sigma \rightarrow \pi$ ) の偏光変化を持っている成分のエネルギー依存性. (b) 共鳴エネルギー  $E = 10.365 \text{ keV}$  における  $[111]$  方向のピークプロファイル. 偏光が変化しない成分 ( $\sigma \rightarrow \sigma$ ) と偏光が回転した成分 ( $\sigma \rightarrow \pi$ ) の両方が示されている. <sup>26)</sup>

このような非磁性イオンの吸収端での共鳴散乱強度増大の原因は理論的にも研究が進められた<sup>27)</sup>. バンド構造計算に基づいた理論より, スピン軌道相互作用を考慮すると, Ga  $4p$  バンドの非占有状態における大きな軌道分極が, 隣接する U  $5f$  軌道分極により生じることが示された. このとき, Ga  $4p$  軌道と U  $5f$  軌道は強く混成を起こしている. ここで注意すべきことは, この混成効果において重要な役割を果たすのは, Ga に隣接する U  $5f$  の軌道分極であり, スピン分極ではないことである. このことは, Ga  $4p$  状態と U  $5f$  状態におけるスピン軌道相互作用をそれぞれ入れない場合についてバンド計算を行い, 共鳴散乱強度を計算することにより確かめられた. その結果, U  $5f$  状態のスピン軌道相互作用を無視したときには, 共鳴散乱強度が激減す

るのに対し、Ga 4p 状態のスピ軌道相互作用を無視したときには、ほとんど共鳴散乱強度の変化はなかった。すなわち、Ga K吸収端において共鳴散乱が生じる道筋は、まず、U スピン間の相互作用によりスピ分極が U 5f状態に生じ、次に、スピ軌道相互作用を通じ U 5fの軌道分極が生じ、さらに、Ga 4p 軌道と U 5f軌道の強い混成により隣接する Ga 4p の軌道を分極させる、その結果、軌道分極に敏感である共鳴 X線磁気散乱が生じた（(19) 式参照）、ということになる。この機構は、これまでよく観測されてきた、3d 電子系における K 吸収端での共鳴 X線磁気散乱とは異なっている。ここでは、4p 軌道分極は隣接する 3d 軌道分極からの影響ではなく、自分のサイトでの 4p スピ分極によりスピ軌道相互作用を通じて生じるものであると考えられている。このような機構で Ga K 吸収端での共鳴散乱が起こるとすると、その共鳴線幅は Ga 4p 軌道と U 5f軌道の混成状態によることになり、重要な情報を含んでいることになる。

さて、非磁性イオンの吸収端における共鳴散乱の重要性は、上述したような散乱機構の解明にのみあるのではない。これまでの磁性研究においては、磁性イオンにのみ注目し、非磁性イオンにはその磁気分極に注意を払って来なかった。ここで示されたようにバンド混成により非磁性イオンサイトにも磁気分極が生じるということになれば、その研究対象は大きく広がることになる。今後、いわゆる非磁性イオンの磁気分極を利用したおもしろい基礎研究や、さらには応用研究への道が開けていくことが予想される。

### 3-3. 軌道秩序

強相関電子系においては、電荷やスピンの自由度と共に重要であると考えられている自由度として、軌道の自由度というものがある。この自由度は、これまで物性物理において、表舞台に現れることはほとんどなかった。しかし、最近の遷移金属酸化物の研究や、f電子系化合物における多極子秩序の研究に関連して、軌道自由度の重要性がはっきりと認識されるようになってきた。ここでは軌道秩序系の典型物質と考えられる LaMnO<sub>3</sub> を例に取り、軌道秩序の観測の例を示す<sup>28)</sup>。

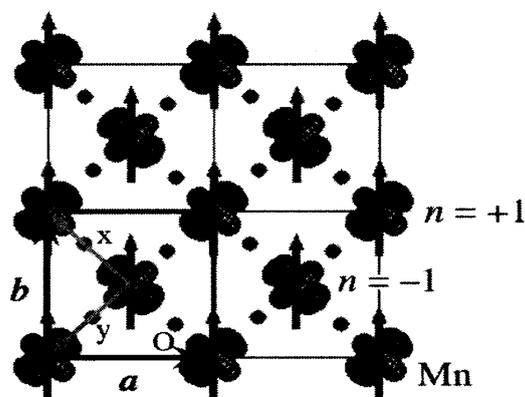


図9 LaMnO<sub>3</sub>におけるスピ軌道秩序の模式図。2種類の副格子 (n=±1) からなる軌道秩序が実現している。<sup>28)</sup>

LaMnO<sub>3</sub>のMn<sup>3+</sup>イオンは6つの酸素原子の作る8面体の中心に位置する。酸素原子による結晶場の効果により、最初5重縮退していたd電子軌道は、t<sub>2g</sub>軌道と呼ばれる3重に縮退した軌道(d<sub>xy</sub>, d<sub>yz</sub>, d<sub>zx</sub>)と、e<sub>g</sub>軌道と呼ばれる2重に縮退した軌道(d<sub>3z<sup>2</sup>-r<sup>2</sup></sub>, d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>)に分裂する。t<sub>2g</sub>軌道は酸素原子を避ける方向に軌道が伸びているため、電子の感じるポテンシャルエネルギーは下がる。一方、e<sub>g</sub>軌道は酸素原子方向に軌道が伸びているため、ポテンシャルエネルギーは上がる。Mn<sup>3+</sup>イオンでは、このような電子準位に4個の3d電子を詰めることになる。ここで強い電子間クーロン相互作用のため、スピンの平行になるように詰まる状態が最も安定になる(フント結合)。その結果、2重に縮退したe<sub>g</sub>軌道に電子が1個入ることになる。この場合、電子がそのどちらの軌道に入るのかという自由度が残されている。このような自由度を軌道の自由度と呼び、それが空間的に揃った状態を軌道秩序(軌道整列)状態と呼ぶ。図9に、LaMnO<sub>3</sub>において観測された軌道秩序状態を示す。X線構造解析的な手法を適応すれば、原理的にはこのような電子分布は観測されるはずであるが、軌道秩序に関与している電子数は各Mn当たり高々1個なので、その観測は容易ではない。ここでは、ATS(anisotropy of the tensor of susceptibility)散乱というものを利用した軌道秩序の観測手法について述べる。ATS散乱とはある構成原子の吸収端近傍のエネルギーでのみ、禁制反射位置に反射強度が現れる散乱である。禁制則を導く時に等価であると考えていた原子が、何らかの原因で等価でなくなるからである。このとき、その原子の散乱因子は3節で導出したようにテンソルとして表現しなければならない。なぜならば、吸収端近傍では電子分布の球対称からのずれが原子散乱因子の異常分散項に大きな異方性を生じるからである。共鳴散乱の原子散乱テンソルを表す(13)式の中の対称的成分 $f_{\alpha\beta}^{(s)}$ の中にこの情報が含まれることになる。

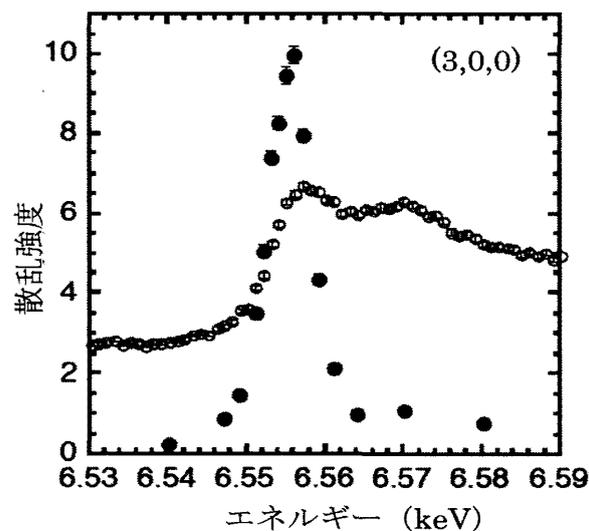


図10 LaMnO<sub>3</sub>におけるMn K吸収端近傍での(3,0,0)反射の共鳴散乱強度のエネルギー依存性(黒丸)。蛍光X線強度(白丸)も示されている。<sup>28)</sup>

軌道秩序が起こっていない状態では、 $(h, 0, 0)$  反射や  $(0, k, 0)$  反射 ( $h, k$ : 奇数) は禁制反射となる。しかし、軌道秩序による ATS 散乱があれば、Mn の  $K$  吸収端近傍でのみこれらの禁制反射位置に散乱強度が観測されるはずである。禁制反射の一つである  $(3, 0, 0)$  反射の Mn の  $K$  吸収端近傍での散乱強度のエネルギー依存性を、図 10 に黒丸で示した。白丸は蛍光強度のエネルギー依存性である。予想されたように Mn の  $K$  吸収端近傍で非常に大きな強度増大が観測された。この共鳴エネルギー値は、Mn1s 軌道から Mn4p 軌道への遷移エネルギーに対応している。従って、この共鳴散乱は Mn1s から Mn4p への双極子遷移によって起こっていると推察できる。

この共鳴散乱が本当に軌道秩序による ATS 散乱であるかどうかを確かめるために、その散乱強度を計算してみよう。ここではミクロな散乱機構は考えず、軌道秩序により Mn の原子散乱因子に異方性ができたと仮定して、それをテンソルで書くことから始める。図 9 に示すように、xyz 直交座標系を取り、図中の  $Mn^{3+}(n=+1)$  と  $Mn^{3+}(n=-1)$  に対して、それぞれ  $d_{3x^2-r^2}$  型と  $d_{3y^2-r^2}$  型の軌道秩序を仮定する。それぞれの  $Mn^{3+}$  に対し、その電子分布の対称性から、軌道の伸びた方向の原子散乱因子を  $f_{\parallel}$ 、伸びていない方向のものを  $f_{\perp}$  とすると、 $n = \pm 1$  の Mn イオンに対して以下のような原子散乱テンソルが書ける。

$$f_{n=-1:3x^2-r^2} = \begin{pmatrix} f_{\parallel} & 0 & 0 \\ 0 & f_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & f_{\perp} \end{pmatrix}, \quad f_{n=1:3y^2-r^2} = \begin{pmatrix} f_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & f_{\parallel} & 0 \\ 0 & 0 & f_{\perp} \end{pmatrix} \quad (16)$$

この原子散乱テンソルを使って系の結晶構造因子テンソルを計算し、軌道秩序からの反射強度を導くことができる。その結果、この軌道秩序による ATS 散乱は二つの大きな特徴を持っている事が分かった。散乱 X 線の偏光状態の変化と散乱強度の散乱ベクトル回りの回転 (azimuthal: アジマス) 角依存性である。

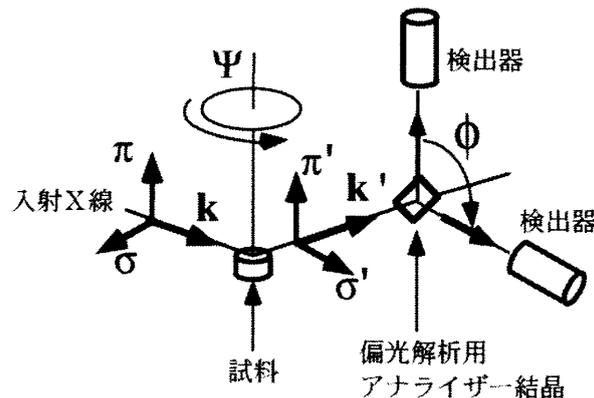


図 11 共鳴 X 線散乱実験における実験配置図。入射・散乱 X 線の偏光は、それぞれ、散乱面に垂直なものを  $\sigma, \sigma'$ 、散乱面内にあるものを  $\pi, \pi'$  と呼ぶ。アジマス角  $\Psi$ 、偏光解析結晶の散乱 X 線まわりの回転を  $\phi$  で表す。

実験装置図の概略を図 1 1 に示し、X線の偏光解析について説明する。入射X線と散乱X線の偏光状態を、それぞれ、 $\sigma$ 、 $\pi$ 偏光と $\sigma'$ 、 $\pi'$ 偏光で表す。アジマス回転角を $\Psi$ 、偏光解析用のアナライザー結晶の散乱X線回りの回転角を $\phi$ で表す。放射光を生成している電子リングの軌道面内からのX線は直線偏光しており、ほとんど $\sigma$ 偏光状態になっている。試料によって散乱されたX線の偏光状態を調べるために、偏光解析装置の結晶には、使用するエネルギーでブラック角が45度近いもの、すなわち散乱X線が偏光解析用アナライザー結晶により90度方向に回折させられるものを選ぶ。これによって、散乱面内に検出器を置くと( $\phi = 0$ 度)、 $\sigma'$ 偏光のみを検出でき、散乱面に垂直に検出器を置くと( $\phi = 90$ 度)、 $\pi'$ 偏光のみを検出できる。

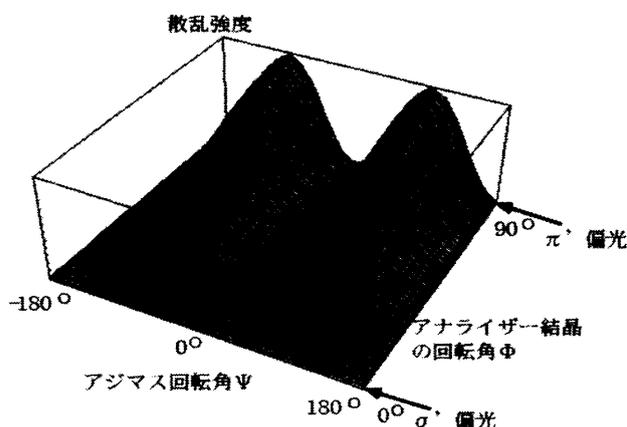


図 1 2 LaMnO<sub>3</sub>(3,0,0)反射の共鳴散乱強度の偏光・アジマス角依存性 (計算結果)。

散乱強度の原子散乱テンソルに基づいた計算結果より、 $(h, 0, 0)$ 反射 ( $h$ : 奇数) の計算強度は、試料からのブラック角 $\theta$ 、アジマス角 $\Psi$ 、アナライザー結晶角 $\phi$ の関数として、

$$I(\hat{\theta}, \psi, \phi) \propto (f_{\parallel} - f_{\perp})^2 \cdot \cos^2 \hat{\theta} \cdot \sin^2 \psi \cdot \sin^2 \phi \quad (17)$$

となる。ここで、LaMnO<sub>3</sub>の  $c$  軸が散乱面内にあるときを $\Psi = 90$ 度とした。この散乱強度を、 $\Psi$ と $\phi$ の関数として図 1 2 に示す。この結果から、この系での軌道秩序からの散乱X線の偏光状態は、完全に $\sigma$ 偏光から $\pi'$ 偏光に回転することが分かる。また、アジマス回転角依存性は典型的な2回対称性を示し、入射X線の電場ベクトルが  $c$  軸に平行になったときに散乱強度が完全にゼロになる。なお、通常の球対称電荷分布からの散乱では、アジマス回転による強度変化は起こらないし、偏光状態も散乱過程において変化しない。図 1 3 は、共鳴エネルギー6.555 keVにおける(3, 0, 0)反射 $\pi'$ 偏光成分のアジマス角依存性を示している。実線は図 1 2 の $\pi'$ 偏光での計算曲線を表している。スケールファクターのみをパラメータとしたが、実験値と極めてよく一致している。これらの散乱強度の偏光とアジマス角依存性の実験結果は、この系において図 9 に示したような軌道秩序が実際に起こっていることを示す強い証拠である。このように、共鳴X

線散乱法を用いて共鳴エネルギーにおける偏光-アジマス角の散乱強度マップを求め、予想される軌道状態からの計算と比較することによって、軌道状態を推測することができる。

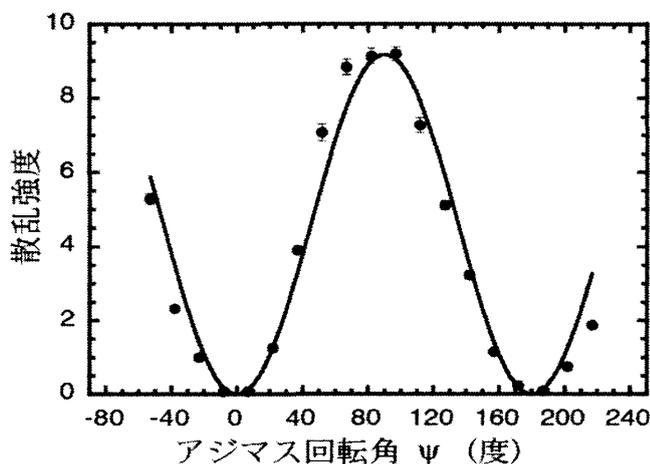


図 1.3 LaMnO<sub>3</sub>(3,0,0)反射の共鳴散乱強度の偏光-アジマス角依存性.  $E = 6.555$  keV における  $\pi'$  偏光成分の実験結果. <sup>28)</sup>

このような軌道秩序状態は、電子移動に大きな異方性をもたらし、系の電氣的・磁氣的物性を支配することになる。従って、共鳴X線散乱実験は物性発現機構を考える上で重要な情報を提供する。また、この共鳴散乱強度の温度依存性や圧力依存性を測定することにより、軌道状態の秩序変数の温度・圧力・磁場変化を比較的容易に測定することができる点は、本手法の大きな利点である。本手法は遷移金属化合物だけでなく、希土類金属化合物にも広く適用され、多くの成果が生み出されてきている<sup>27)</sup>。ただし、この共鳴X線散乱を引き起こすミクロな機構は、まだ十分解明されているわけではなく、現在でも議論が続いている。特に、3d 電子系においては、観測している 4p レベルが 3d レベルの軌道状態とどのように関連しているのかについて、これまで 2 つの機構が提案されている。一つは、3d 電子と 4p 電子間のクーロン相互作用に起因するもの、もう一つは、Mn<sup>3+</sup>などの遷移金属イオンを取り囲む酸素八面体の歪みによるバンド効果である。便宜的に、前者をクーロン機構、後者を Jahn-Teller 機構と呼ぶ。3d 電子の軌道秩序によって分裂する Mn 4p<sub>x,y,z</sub> 軌道の相対的な準位に対しては、クーロン機構と Jahn-Teller 機構は互いに競争的に働く。どちらの機構が、吸収端近傍での原子散乱因子の異常分散項の異方性の主たる原因となっているのだろうか。最近の研究によると、どちらの機構が優勢となるかは、物質系に強く依存しており、3d 遷移金属化合物の e<sub>g</sub> 電子系では、Jahn-Teller 機構が<sup>29)</sup>、t<sub>2g</sub> 電子系<sup>30)</sup> や希土類化合物 (4f 電子と 5d 電子の間の相互作用)<sup>6)</sup> ではクーロン機構が主として働いていることが分かってきた<sup>31)</sup>。

最後に、共鳴X線散乱を利用した軌道秩序研究における最近の発展を箇条書きにまとめる。

1. 軌道秩序状態の定量的決定：複数の共鳴X線散乱強度を比較することにより、より定量的

- に軌道状態を決定することができるようになってきた<sup>30)</sup>.
2. 強軌道秩序状態の観測：本節では軌道状態が交替している反強軌道秩序を想定したが、すべてのサイトで同じ軌道状態を持つ強軌道秩序に関しても、共鳴X線散乱干渉法という新しい実験手法を駆使することによって観測できるようが可能になってきた<sup>32, 33)</sup>.
  3. 高次の多極子秩序の観測：本節では四極子秩序としての軌道秩序状態を議論したが、八極子などの高次多極子秩序が考えられ、その実験的証拠が共鳴X線散乱により与えられた<sup>34, 35)</sup>.
  4. 共鳴軟X線散乱による軌道秩序の観測：軟X線を利用することにより、3d遷移金属酸化物のL吸収端の共鳴X線散乱を観測できるようになり、直接的に3d軌道状態を検出できるようになってきた。これにより、上記のような複雑な散乱メカニズムに関する議論を行う必要がなくなった。ただし、エネルギーが低いので観測できる超格子反射が少なくなるので、観測する物質系が限られてくるという短所もある<sup>20, 21, 22)</sup>.
5. おわりに

本稿では、X線と物質中の電子の相互作用からはじめて、原子の共鳴散乱振幅を導き、それを利用した電荷秩序、磁気秩序、軌道秩序の観測について述べた。ここで紹介した共鳴X線散乱は弾性散乱にのみ限られてきたが、最近では共鳴非弾性X線散乱 (Resonant Inelastic X-ray Scattering: RIXS) を利用した、様々な電子励起状態に関する研究も行われるようになってきた。特に、軌道秩序系においては軌道励起 (軌道波) を観測する試みもあり<sup>36)</sup>、今後ますます発展のできる実験手法となるだろう。さらには放射光源の進歩によって、これまで実験的に困難であった時分割した共鳴X線散乱 (パルス性の利用) や、コヒーレントX線を利用した共鳴X線散乱 (コヒーレント性の利用) も今後は観測が可能となってくるだろう。これらの実験によって拓ける新しい科学領域は、ハードマターだけでなくバイオ・ソフトマターにも広がる可能性があり、非常に広大なものであると考えている。

新しい物性研究の展開には、2つのルートが考えられる。1つのルートは新しい物理を内在する物質系の発見である。もう一つのルートは、新しい実験装置・実験手法の発展あるいは計算機の進歩や理論計算手法の開発である。構造物性研究の分野では、放射光・中性子・中間子といったプローブは大型装置を必要とし、その発生源の建設予定は、二十年から三十年前から計画されるのが普通であるが、現在の日本はとても恵まれた状況にある。放射光では世界最高性能のSPring-8をはじめとする多くの放射光施設があり<sup>37)</sup>、中性子・ミュオンではJ-PARCでの利用研究が開始したところである<sup>38)</sup>。この好機を捕らえ、多くの若手研究者がこれらの量子ビームを駆使して、新しい構造物性研究を開拓して行かれることを期待している。

参考文献

- 1) Leonard I. Schiff, Quantum Mechanics, McGRAW-HILL, Chapter 11, 13, 14 (1955).
- 2) M. Blume, J. Appl. Phys. **57**, 3615 (1985).
- 3) M. Blume and Doon Gibbs, Phys. Rev. B **37**, 1779 (1988).
- 4) J. P. Hill and D. F. McMorrow, Acta Cryst. A **52**, 236 (1996).
- 5) M. Blume, Resonant Anomalous X-Ray Scattering, Theory and Applications, G. Materlik, C. J. Sparks, and K. Fischer (Eds.) Elsevier Science, 495 (1994).
- 6) T. Matsumura, D. Okuyama, N. Oumi, K. Hirota, H. Nakao, Y. Murakami, and Y. Wakabayashi, Phys. Rev. B **71**, 012405 (2005).
- 7) T. Matsumura, N. Oumi, K. Hirota, H. Nakao, Y. Murakami, Y. Wakabayashi, T. Arima, S. Ishihara, and Y. Endoh, Phys. Rev. B **65**, 094420 (2002).
- 8) J. P. Hannon, G. T. Trammell, M. Blume, and Doon Gibbs, Phys. Rev. Lett. **61**, 1245 (1988).
- 9) Y. Murakami, H. Kawada, H. Kawata, M. Tanaka, T. Arima, Y. Moritomo, and Y. Tokura, Phys. Rev. Lett. **80**, 1932 (1998).
- 10) S. W. Lovesey and S. P. Collins, “X-Ray Scattering and Absorption by Magnetic Materials”, Oxford Series on Synchrotron Radiation 1 (Oxford Science Publications).
- 11) K. Namikawa, M. Ando, T. Nakajima, and H. Kawata, J. Phys. Soc. Jpn. **54**, 4099-4102 (1985).
- 12) Doon Gibbs, R. R. Harshman, E. D. Isaacs, D. B. McWhan, D. Mills, and C. Vettier, Phys. Rev. Lett. **61**, 1241 (1988).
- 13) Doon Gibbs, D. E. Moncton, K. L. D'Amico, J. Bohr, and B. H. Grier, Phys. Rev. Lett. **55**, 234 (1985).
- 14) A. I. Goldman, K. Mohanty, G. Shirane, P. M. Horn, R. L. Greene, C. J. Peters, T. R. Thurston, and R. J. Birgeneau, Phys. Rev. B **36**, 5609 (1987).
- 15) C. Detlefs, A. I. Goldman, C. Stassis, P. C. Canfield, B. K. Cho, J. P. Hill, and D. Gibbs, Phys. Rev. B **53**, 6355-6361 (1996).
- 16) C. Detlefs, A. H. M. Z. Islam, A. I. Goldman, C. Stassis, P. C. Canfield, J. P. Hill, and D. Gibbs, Phys. Rev. B **55**, R680-683 (1997).
- 17) D. Watson, W. J. Nuttall, E. M. Forgan, S. C. Perry, and D. Fort, Phys. Rev. B **57**, R8095-8098 (1998).
- 18) G. van der Laan, B. T. Thole, G. A. Sawatzky, J. B. Goedkoop, J. C. Fuggle, J. Esteva, R. Karnatak, J. P. Remeika, and H. A. Dabkowska, Phys. Rev. B **34**, 6529-6531 (1986).

- 19) S. B. Wilkins, P. D. Hatton, M. D. Roper, D. Prabhakaran, and A. T. Boothroyd, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 187201 (2003).
- 20) S. B. Wilkins, P. D. Spencer, P. D. Hatton, S. P. Collins, M. D. Roper, D. Prabhakaran, and A. T. Boothroyd, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 167205 (2003).
- 21) S. S. Dhesi, A. Mirone, C. De Nadai, P. Ohresser, P. Bencok, N. B. Brookes, P. Reutler, A. Revcolevschi, A. Tagliaferri, O. Toulemonde, and G. van der Laan, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 056403 (2004).
- 22) K. J. Thomas, J. P. Hill, S. Grenier, Y-J. Kim, P. Abbamonte, L. Venema, A. Rusydi, Y. Tomioka, Y. Tokura, D. F. McMorrow, G. Sawatzky, and M. van Veenendaal, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 237204 (2004).
- 23) D. J. Huang, W. B. Wu, G. Y. Guo, H. -J. Lin, T. Y. Hou, C. F. Chang, C. T. Chen, A. Fujimori, T. Kimura, H. B. Huang, A. Tanaka, and T. Jo, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 087202 (2004).
- 24) F. Iga, M. Tsubota, M. Sawada, H. B. Huang, S. Kura, M. Takemura, K. Yaji, M. Nagira, A. Kimura, T. Jo, T. Takabatake, H. Namatame, and M. Taniguchi, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 257207 (2005).
- 25) D. Mannix, S. Coad, G. H. Lander, J. Rebizant, P. J. Brown, J. A. Paixao, S. Langridge, S. Kawamata, and Y. Yamaguchi, *Phys. Rev. B* **62**, 3801 (2000).
- 26) D. Mannix, A. Stunault, N. Bernhoeft, L. Paolasini, G. H. Lander, C. Vettier, F. de Bergevin, D. Kaczorowski, and A. Czopnik, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 4128-4131 (2001).
- 27) K. Hirota, N. Oumi, T. Matsumura, H. Nakao, S. Wakabayashi, Y. Murakami, and Y. Endoh, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 2706 (2000).
- 28) Y. Murakami, J. P. Hill, D. Gibbs, M. Blume, I. Koyama, M. Tanaka, H. Kawata, T. Arima, Y. Tokura, K. Hirota, and Y. Endoh, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 582 (1998).
- 29) T. Kiyama, Y. Wakabayashi, H. Nakao, H. Ohsumi, Y. Murakami, M. Izumi, M. Kawasaki, and Y. Tokura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **72**, 785-788 (2003).
- 30) H. Nakao, Y. Wakabayashi, T. Kiyama, Y. Murakami, M. v. Zimmermann, J. P. Hill, Doon Gibbs, S. Ishida, Y. Taguchi, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **66**, 184419 (2002).
- 31) Y. Murakami, H. Nakao, T. Matsumura, K. Ohsumi, *J. Mag. Mag. Mater.* **310**, 723-729 (2007).
- 32) H. Ohsumi, M. Kubota, Y. Murakami, T. Kiyama, H. Nakao, Y. Wakabayashi, Y. Konishi, M. Izumi, M. Kawasaki, and Y. Tokura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **72**, 1006-1009 (2003).
- 33) M. Kubota, Y. Murakami, M. Mizumaki, H. Ohsumi, N. Ikeda, S. Nakatsuji, H. Fukazawa, and Y. Maeno, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 026401 (2005).
- 34) J. A. Paixao, C. Detlefs, M. J. Longfield, R. Caciuffo, P. Santini, N. Bernhoeft, J. Rebizant, and G. H. Lander, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 187202 (2002).

35) D. Mannix, Y. Tanaka, D. Carbone, N. Bernhoeft, and S. Kunii, Phys. Rev. Lett. **95**, 117206 (2005).

36) T. Inami, T. Fukuda, J. Mizuki, S. Ishihara, H. Kondo, H. Nakao, T. Matsumura, K. Hirota,  
Y. Murakami, S. Maekawa, and Y. Endoh, Phys. Rev. B **67**, 045108 (2002).

37) <http://pfwww.kek.jp/links/sr.html>

38) <http://j-parc.jp/>