

## 硬 X 線を用いた強相関電子系の構造物性研究

有馬孝尚

東京大学新領域創成科学研究科 〒277-8561 千葉県柏市柏の葉 5-1-5

理化学研究所創発物性科学研究センター 〒351-0198 埼玉県和光市広沢 2-1

■要旨

強相関電子系では、電子が遍歴と局在の二面性を併せ持つ。価電子が局在すると、電子が持つ電荷・軌道・スピンの自由度がしばしば空間変調を示す。放射光 X 線の散乱実験を行うことにより、内殻電子からの励起共鳴を利用した散乱分光測定、全電子の密度分布の精密測定、原子配列の精密測定などを通じて、価電子の粗密（電荷）、軌道、スピンの空間配列に関する情報を得ることができる。このような利点から、放射光 X 線散乱実験は、強相関電子系の電子状態を研究する上で、重要な測定手法として認識されるようになった。今後は、電荷および磁気モーメントの相関に関して、逆格子空間、エネルギー空間だけでなく、微小な実空間領域や、ごく短い時間領域における測定が可能になり、「八次元測定」への道が拓けるだろう。

## 1. はじめに： 物性科学における構造研究の重要性

ラウエ、ブラッグ親子、寺田らによる X 線結晶学の幕開け以降、多くの結晶について原子の配列（結晶構造）が調べられてきました。原子の空間的な配列は、物質の性質を論じる上で最も基本的な情報の一つですから、自然科学の多くの分野において、X 線による結晶構造の解析は重要な手法であり続けています。物性科学においても、構造研究の重要性は言うまでもありません。実際、物質合成の現場において、X 線回折は最も汎用的な試料評価手法の一つとなっています。また、新しい固体物質が得られた際には、結晶構造を X 線回折によって調べます。

本稿では、このような評価手法としてではなく、より高度化した構造物性研究の手法としての X 線回折研究を取り上げます。物質の性質を決定する要因としては原子の配列が重要だと述べました。原子を原子核と電子に分けて考えると、物質の性質に直接関与しているのは、電子の空間分布やエネルギー状態です。特に、原子核から比較的離れて存在する価電子が重要な役割を担っています。高度な構造物性研究では、結晶中の単なる原子の配列のみでなく、価電子の個性も計測の対象とします。放射光光源の質の向上が、このような計測を可能にしてきました。

固体物理の教科書は、周期ポテンシャル中を運動する電子が結晶運動量  $\hbar\mathbf{k}$  とエネルギー  $\varepsilon$  を固有値として持つことを教えます。この固有状態で記述される電子は結晶全体に広がっており、その位置は不確定です。この「ブロッホの定理」をもとにバンド理論が構築され、固体の電子状態の理解に役立ってきました。バンド理論では、電子間の相互作用は平均化され、結晶と同じ周期をもつポテンシャルに組み込まれます。シリコン等の半導体や、アルミニウム

等の金属では、バンド計算によって得られる電子状態によって物質の性質が理解できます。一方、電子間の相互作用が強くなると、電子間の相互作用を周期ポテンシャルで取り扱うことが難しくなります。二つの電子間の相互作用は、本来、電子の相対位置の関数なので、狭い空間に局在した波動関数を考えるほうが取り扱うのに有利です。希ガスなどの分子性結晶や塩化ナトリウムなどのイオン結晶では、価電子を局在描像で取り扱うことが適当だと考えられます。

現実の固体は、価電子が遍歴的な物質と局在的な物質の二種類に完全に分かれるわけではありません。その中間的な物質は、しばしば、強相関電子系と呼ばれます（Fig. 1）。バンド描像から導かれる金属と、局在電子描像が適当な絶縁体の中間状態に位置する強相関電子系では、何らかの外場で金属と絶縁体の間を移り変わることがあります。これが、金属絶縁体転移です。また、遍歴と局在の中間的な状態になりやすい軌道として遷移元素の  $d$  軌道や  $f$  軌道が挙げられます。 $d$  軌道や  $f$  軌道が部分的に占有された場合、電子間の相互作用を小さくするために、スピン角運動量が打ち消さないような電子配列が好まれます。その結果、原子が磁気モーメントを有し、磁性を発現させます。このように、強相関電子系は、金属絶縁体転移や磁性を示しやすい物質群です。その他に、強相関電子系は、イオン伝導性や触媒作用などの点でも注目されています。すなわち、強相関電子系は、応用面からも興味深い物質群です。本稿では、金属絶縁体転移と磁性に着目して、強相関電子系の研究における X 線回折の役割を紹介します。

## 2. 共鳴法と非共鳴法

X 線回折では、価電子に着目して測定する方法と、全

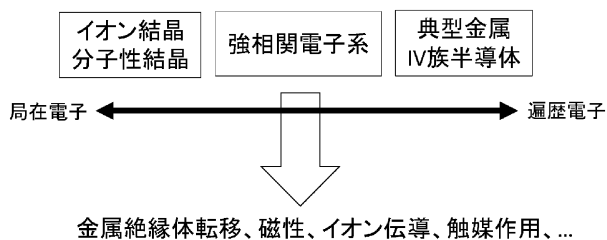


Fig. 1 Valence electrons in the strongly correlated electron systems are sometimes itinerant and sometimes localized.

電子を分け隔てなく測定する方法があります。前者の場合は、X線の共鳴吸収を利用します。硬X線の光子エネルギーは3 keVを超えますから、それに共鳴する電子励起は内殻軌道からのものに相当します。試料に入射するX線の光子エネルギーと波数ベクトルと偏光状態をうまく選ぶことで、特定元素の特定の始状態の電子を特定の終状態へと選択的に励起することができます。励起された電子が再び内殻軌道に戻れば、同じ光子エネルギーを持つX線が放射されます。これがX線の弾性散乱過程として観測されます<sup>1,2)</sup>。始状態である内殻準位は自明であることが多いので、弾性散乱過程の振幅は、主に終状態となる軌道の電子占有に敏感です。X線の共鳴吸収・放出過程に寄与する原子の空間配列を反映して、共鳴回折現象が生じます。こうして内殻電子の共鳴吸収を利用することで価電子の空間配列に関する情報を得ることができます。これが共鳴X線散乱の基本原理です。

遷移金属のd電子に関する空間配列を調べる場合には、2p軌道から非占有のd軌道への原子内電子遷移が用いられます。Table 1に示す通り、チタンから銅までの3d遷移元素の場合、このエネルギー差(L<sub>III</sub>吸収端エネルギー)は454 eVから933 eVとなります。ジルコニウムから銀までの4d遷移元素の場合、2.22 keVから3.35 keVとなります。いずれの場合も、共鳴吸収を起こすには軟X線が必要となります。さらには、炭素、窒素、酸素、フッ素の2p軌道や、珪素、燐、硫黄、塩素の3p軌道についても、1s軌道とのエネルギー差が3.5 keVよりも小さく、共鳴散乱には軟X線が必要となります。軟X線の共鳴散乱は、硬X線領域と比べて実験上の難易度が高くなります。また、X線の波長λ、面間隔d、散乱角2θの間に成り立つブラッグの法則

$$2d \sin \theta = \lambda \quad (1)$$

を満たすような面間隔dがかなり大きく、適用可能な固体の種類に限られます。詳しくは、本特集の和達氏の記事をご覧ください。

ハフニウムから金までの遷移元素の5d電子や、ゲルマニウムから臭素にかけての4p電子を共鳴散乱で調べる場

Table 1 Energies of absorption edges for a direct measurement of valence electrons by resonant x-ray scattering<sup>3)</sup>.

元素	吸収端	エネルギー [keV]	波長 [Å]
C~F	K	0.284~0.697	43.7~17.8
Si~Cl	K	1.84~2.82	6.73~4.40
Ti~Cu	L <sub>III</sub>	0.454~0.933	27.3~13.3
Ge~Br	K	11.1~13.5	1.12~0.92
Zr~Ag	L <sub>III</sub>	2.22~3.35	5.58~3.70
Sn~I	L <sub>I</sub>	4.46~5.19	2.78~2.39
Ce~Yb	M <sub>V</sub>	0.884~1.53	14.0~8.11
Hf~Au	L <sub>III</sub>	9.56~11.9	1.30~1.04
Tl~Bi	L <sub>I</sub>	15.3~16.4	0.81~0.76

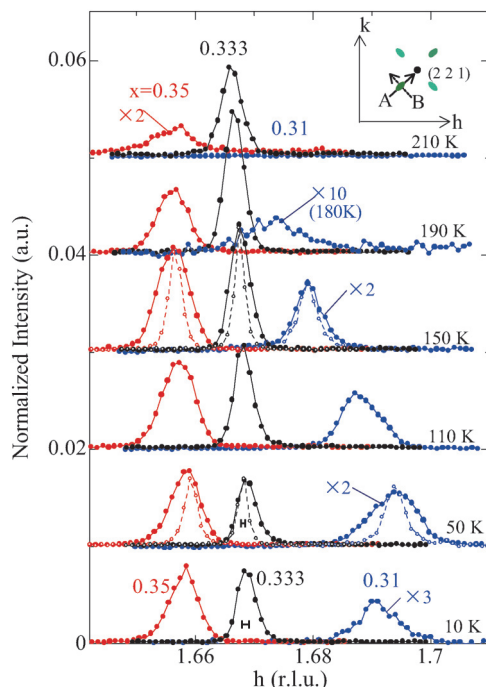
合は、硬X線を用いることができます。なお、ランタニド元素の4f電子を調べる場合は、本来なら、電気双極子許容の3d-4f遷移を用いたのですが、エネルギー差が小さく軟X線領域になってしまいます。そのため、硬X線領域のL<sub>II,III</sub>端での共鳴散乱もよく利用されます。ただし、L<sub>II,III</sub>端では、2p-5d電気双極子遷移と2p-4f電気四重極子遷移が生じ、4f軌道の占有状態は、双方に影響を与えます。このため、結果の解釈も複雑になります。

共鳴X線散乱法は、一般に、価電子の情報が増幅されて得られるという利点を有しますが、それゆえに定量性が損なわれます。したがって、定量的な情報が得たい場合は、全電子を分け隔てなく測定するために、共鳴効果を軽減した弾性散乱実験(非共鳴X線回折)が必要となります。非共鳴X線回折では、電子密度分布のフーリエ級数の各係数が各散乱ベクトルに対応するブラッグ反射点での散乱振幅に比例します。したがって、数多くのブラッグ反射について回折強度を測定することで、固体中の電子密度の空間分布を詳細に求めることができます。全電子密度分布の情報から価電子の密度分布の情報を抜き出すためには、極めて正確な情報が求められるため、なるべく多くの反射点について強度を測定する必要があります。測定可能な反射は、ブラッグの法則(式(1))によって、 $d > \lambda/2$ という制限を受けます。多くの指数での反射強度を測るためには、波長λは短いほど良いことがわかります。実験室系の結晶構造解析では、モリブデンのK<sub>α1</sub>線(17.37 keV)がよく用いられますし、放射光では10 keV以上の光子エネルギーを持つX線が使われます。SPring-8では、30 keV以上の光子エネルギーを用いることも珍しくありません。一方で、短い波長のX線を用いると、エwald球が大きくなります。そのため、多重散乱の影響が避けられなくなります。これらの効果を含めて解析するには、動力学的回折理論が必要となります。多重散乱を考慮した精密電子密度分布解析は、X線結晶学が今後挑むべき課題だと思われる。

### 3. 電荷整列の観測

強相関電子系はときに金属と絶縁体の間での転移を示しますが、その機構は多種多様です。絶縁体化機構の一つに、電荷の整列と呼ばれるものがあります。単純なバンド描像によると、単位胞あたりの価電子数が偶数でない物質は、金属になるはずですが、しかし、電子系と格子系の相互作用や電子間のクーロン相互作用が大きくなると、価電子の多い原子サイトと少ない原子サイトが空間的に配列することがあります。これが電荷整列です。電荷整列相は、多くの場合、半導体、あるいは絶縁体的な電気伝導を示します。

電荷整列の検出には、従来から、X線回折や電子回折が活躍してきました。ある原子サイトの価電子が1つ増加すると、まわりの原子の価電子をより遠ざけようとして、結合長が長くなります。これは、固体化学の世界では、イオン半径の価数依存性として広く知られています。同種元素が価電子の多い原子サイトと少ない原子サイトに分かれて、それが結晶中で周期的に配列すると、結晶構造にも同じ周期の変調が生じます。非共鳴X線回折は、この周期変調を検出するのに適した手法の一つです。Fig. 2は、 $K_2NiF_4$ 構造の層状ニッケル酸化物 $La_{2-x}Sr_xNiO_4$ 単結晶を用いた放射光X線回折の例です<sup>7)</sup>。電荷整列が不整合



**Fig. 2** (Color online) Temperature dependence of the profile of an x-ray superlattice reflection in a single crystal of  $La_{2-x}Sr_xNiO_4$ . The profiles shown by solid lines were measured along  $(h h 1)$  (line A in the inset). The Q resolution is shown below a peak for  $x=0.333$  at 10 K. The profiles shown by dotted lines were measured along line B in the inset with a Q resolution shown at 50 K. Excerpt from<sup>7)</sup>.

であり、その波数が組成  $x$  および温度によって変化する様子が明確に観測されています。

このように放射光X線回折は電荷整列の周期を決めるのに役立ちます。ただし、価電子数の変調の大きさを定量的に知ることは困難が伴います。電子密度分布自体は、非常に精密なX線構造解析によって、かなりの精度で決めることができるようになってきました。しかし、隣り合う2つの原子の価電子は通常重なりを持ちます。これを実験的に切り分けることができないため、各原子の価電子数を決定することもできないのです。一方、固体化学では、結合長の情報から、Bond Valence Sum という解析方法によって価数を評価する方法がよく用いられます。X線回折は電子回折と比べて多重散乱の効果がたいへん小さく、高い精度で原子配列を求めることができます。こうして得られた精密な結合長の情報から、価数を評価できるのです。Bond Valence Sum による価数評価の実際については、文献<sup>8,9)</sup>に詳しい記載があります。

電荷整列は、さまざまな物質群の物質科学研究で注目を浴びています。たとえば、層状の銅酸化物では、元素置換などによって銅イオンの形式価数を+2からずらすことによって高い臨界温度を持つ超伝導が発現することが知られています。ところが、注入されたホールが結晶中で列を形成して並ぶことがあります。このようなホールのストライプと超伝導との関係性が注目を集めています<sup>4)</sup>。有機分子性結晶の電気伝導体でも、多くの物質で電荷整列相が見いだされ、注目されています<sup>5)</sup>。6s軌道に平均として1つの価電子を持つタリウム、鉛、ビスマスの化合物では、形式的に  $6s^0$  のサイトと  $6s^2$  のサイトに分かれる現象がしばしば見られます。このような価数のスキップは、特異な電気伝導や熱膨張の開拓に利用されています<sup>6)</sup>。

### 4. 軌道整列の観測

d軌道やf軌道にはそれぞれ10個、および14個の電子を収容することができます。そのエネルギーは、結晶中のポテンシャルやスピン軌道相互作用によって分裂していきませんが、縮退が完全には解けないことがよくあります<sup>1)</sup>。そのように縮退した軌道を持つ結晶では、被占有軌道の空間配列が規則的になることがあります。これを軌道の整列と称します。軌道整列は電気伝導性に影響を与えます。典型的な例として、以下、ペロブスカイト型マンガン酸化物系を取り上げます。マンガンの平均価数が+3.5に近いような一連のペロブスカイト型マンガン酸化物では、磁場印加に伴って数倍にも及ぶ巨大な抵抗減少が見られることがあります。この現象は磁場に誘起された絶縁体金属転移であることがわかっています<sup>10)</sup>。数多くのマンガン酸化物系物質に対して放射光X線回折実験が行われ、低磁場の絶

<sup>1)</sup> ここでは、時間反転操作で結ばれるクラマース対以外の縮退を考えている。



緑体相における電荷と軌道の整列が明らかになっています。

ペロブスカイト型類緑構造のマンガン酸化物では、各マンガンイオンは6個の酸素イオンに囲まれています。酸素配位子の方向に直交座標の  $x, y, z$  の各軸を取ると、酸素イオンの影響によって、 $xy, yz, zx$  軌道のエネルギーが相対的に下がり、 $x^2-y^2$  軌道と  $3z^2-r^2$  軌道のエネルギーが相対的に上がります。これを配位子場分裂と呼びます。絶縁体相では、形式価数が+3価と+4価のマンガンが交互に並びます。さらに、+3価のマンガンイオンには配位子場分裂とフント結合の結果、軌道の自由度が残ります。 $Mn^{3+}$  イオンの  $d$  軌道には4個の電子が収容されますが、フントの規則に従ってスピンを揃えると、 $xy, yz, zx$  軌道だけでは軌道が足りません。残りの一つの電子が  $x^2-y^2$  軌道と  $3z^2-r^2$  軌道の線形結合で作られる軌道を占めることになります。この軌道が規則的に配列することで絶縁体化するのです。

軌道整列は、物質を絶縁体化させるだけでなく、さまざまな物性に異方性をもたらします。ある原子において、縮退した軌道のうちの一部が電子に占有されると、その原子が結晶中で持っていた対称性が低下します。すなわち、原子が新たな異方性を獲得します。異方的な原子が空間的に整列すると、結晶全体も新たな異方性を獲得します。層状マンガン酸化物系では、各層内で同じ方向を向いた軌道がストライプ状に並びます。その結果、光学応答が、軌道ストライプに平行な方向と垂直な方向とで大きな異方性を持ちます。この異方性は、偏光顕微鏡写真等で観測することができます。このような例を Fig. 3 に示します<sup>11)</sup>。

軌道整列状態は、電荷整列と同様に X 線構造解析によって検出することができます。縮退した軌道のうちどれかの軌道が占有されると、電子分布の対称性が低くなりま

す。その結果、まわりの原子との結合長に異方性が現れます。これは Jahn-Teller 歪と言われるものです<sup>13)</sup>。各サイトにおいて電子に占有された軌道が空間的に整列すると、原子配列にも変調が現れます。これは Jahn-Teller 転移として知られているものにほかなりません<sup>14)</sup>。非共鳴 X 線回折は、Jahn-Teller 歪を検出する上で大変有力な手法です。実際、マンガン酸化物系では、ゼロ磁場下の結晶構造について X 線や中性子の回折実験が盛んに行われました。

Fig. 4 には、形式価数が+3.5となるようなマンガン酸化物における結晶構造解析を行った例を示します。最後の一つの電子が占める軌道は、

$$\phi_1(\mathbf{r}) = R_{3d}(r) \sqrt{\frac{5}{16\pi}} \frac{3z^2 - r^2}{r^2} \quad (2)$$

と

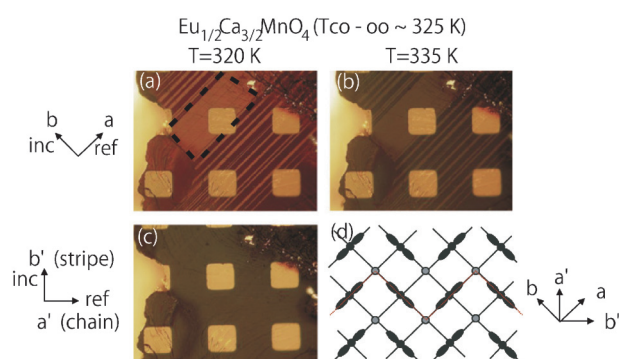


Fig. 3 (Color online) Polarized-microscopy observation of an orbital-ordered manganate crystal. Twin domains are clearly visualized as a contrast image arising from the optical anisotropy. Squares in each panel are gold films evaporated on the surface. Excerpt from<sup>11)</sup>.

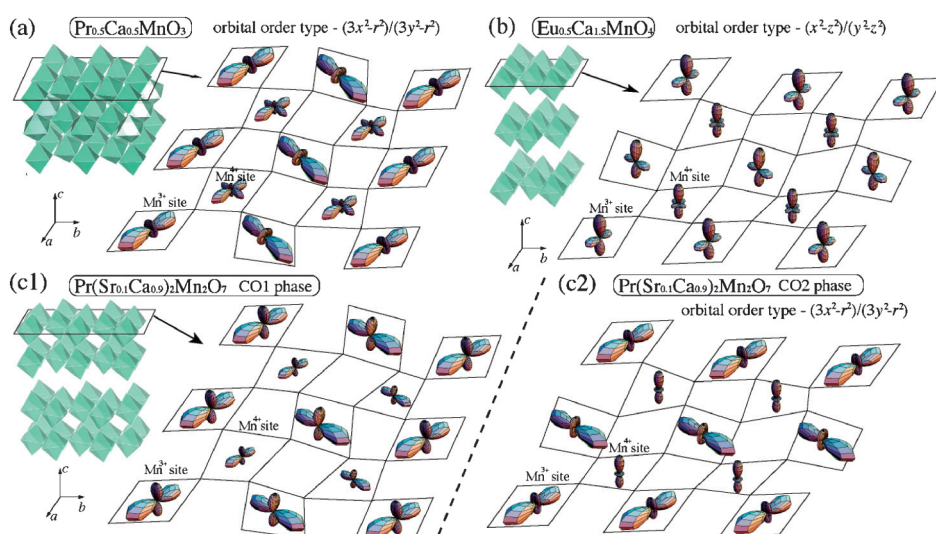


Fig. 4 (Color online) Orbital order patterns in perovskite-related manganese oxide compounds deduced from the crystal structures. The occupied  $e_g$  orbital is schematically drawn. (a)  $Pr_{1/2}Ca_{1/2}MnO_3$ . (b)  $Eu_{1/2}Ca_{3/2}MnO_4$ . (c) High-temperature (left) and low-temperature (right) charge-orbital ordered phases in  $PrCa_{1.8}Sr_{0.2}Mn_2O_7$ . Excerpt from<sup>12)</sup>.

$$\phi_2(\mathbf{r}) = R_{3d}(r) \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \frac{x^2 - y^2}{r^2} \quad (3)$$

の線形結合ですから、パラメータ  $\theta$  を用いて、 $\phi_1 \cos \theta + \phi_2 \sin \theta$  と書き表すことができます。一方、Jahn-Teller 歪みは、通常、 $x, y, z$  軸方向の Mn-O の結合長の相対変化をそれぞれ  $u_x, u_y, u_z$  として、

$$Q_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(u_x - u_y) \quad (4)$$

$$Q_3 = \frac{1}{\sqrt{6}}(2u_z - u_x - u_y) \quad (5)$$

という直交する二つの変形モードの線形結合で表されます。これらの表記を用いると、電子格子相互作用のエネルギーは、

$$-A(Q_3 \cos 2\theta - Q_2 \sin \theta) \quad (6)$$

のように書けます。実際の物質では、 $Q_2$  と  $Q_3$  を結晶構造解析から求めることができます。係数  $A$  が大きいと仮定すると、式(6)を用いて軌道の形を推測することができます (Fig. 5)。

ここまで、結晶構造解析の結果から整列した被占有軌道の形を推測する方法を紹介してきました。このような間接的な方法ではなく、軌道占有を直接観測することはできないのでしょうか。まず考えられるのは、電子密度分布を求める方法です。しかし、この方法は常にうまくいくとは限りません。隣り合う二つの原子の価電子が切り分けられない以上、片側の原子の価電子の異方性を定量化することもできないのです。誤解が生じないように付け加えておきますと、電子密度分布自体には意味があるのですが、共有結合性を無視してイオン模型で単純に解釈することが難しいのです。

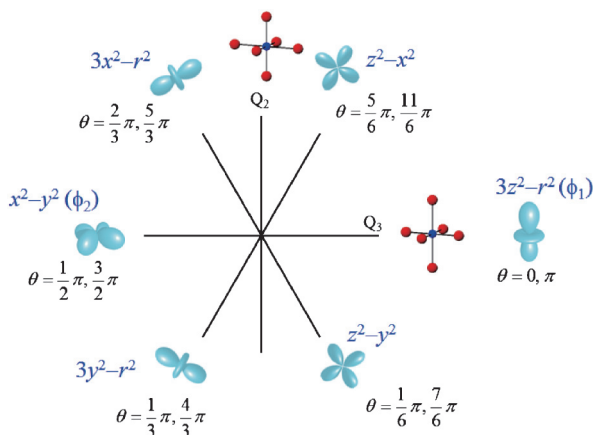


Fig. 5 (Color online) Jahn-Teller distortion represented by  $Q_2$  and  $Q_3$  and the  $3d$  orbitals stabilized under the distortion.

次に考えられるのは、共鳴 X 線散乱を用いる方法です。電荷軌道整列状態にある様々なマンガン酸化物について、マンガンの K 吸収端で軌道整列に伴う共鳴散乱が観測されました<sup>15)</sup>。ただし、マンガンの K 吸収端における主な電子遷移過程は  $1s \rightarrow 4p$  であるため、空の  $3d$  軌道の直接観測にはなっていません。空の  $3d$  軌道を直接観測するためには、 $2p$  電子の励起に相当する  $L_{III}, L_{II}$  吸収端を利用する必要があります。 $L_{II,III}$  吸収端での共鳴 X 線散乱は有力な手法ですが、一方で、波長がおよそ  $20 \text{ \AA}$  と長いために、周期の長い軌道整列でないとブラッグ条件を満たせません。そのため、適用可能な物質は限られます。

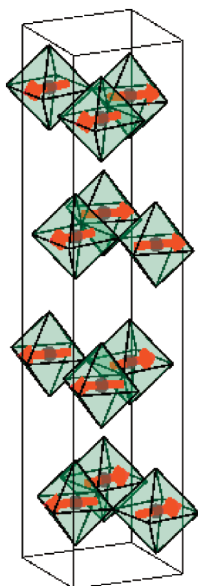
## 5. 磁気秩序の観測

物質の磁気的な性質を理解する上で、磁気モーメントの空間配列様式 (磁気構造) は最も基本的な情報です。磁性の教科書には、代表的な磁気構造として強磁性、反強磁性、フェリ磁性等が掲載されています。さらに、これらの単純な磁気構造のほかに、らせん磁性などに代表される複雑な配列パターンを示す磁性体もあります。磁性体の性質を調べるとき、まず磁化の温度変化や磁場変化を調べます。しかし、これらの情報だけでは、磁気構造を完全に決めることはできません。より直接的な磁気構造の決定手法として、一般的には、中性子回折や核磁気共鳴 (NMR) が用いられます。さらに、ミュンヘン中間子のスピン回転 ( $\mu\text{SR}$ ) から磁気構造に関する情報が得られます。

では、X 線による磁性研究にはどのような意義があるのでしょうか。X 線が電子のスピン角運動量や軌道角運動量によって散乱されることは、以前から知られていました<sup>16)</sup>。実際に色々な磁性体で X 線磁気散乱が観測されました。しかし、上記の磁性研究手法をしのぐ側面がないと、物性研究や素子開発の場面で有用な道具にはなりません。特に、同じ回折手法である中性子との比較は常に意識すべきです。

X 線回折の優位点の一つは、スピン角運動量と軌道角運動量の分離です。中性子回折では、スピンによる磁気モーメントと軌道運動による磁気モーメントの区別は困難です。一方、X 線では、非共鳴散乱においても共鳴散乱を生じさせます<sup>17,18)</sup>。したがって、これらの成分の切り分けが重要な場合には、X 線磁気回折法は貴重な情報を与えます。

例として、最近、注目を集めているイリジウム酸化物系について簡単に触れます。スピン角運動量と軌道角運動量の関係は、孤立原子では、分光学的に良く調べられていて、フントの規則で理解されています。ランタニド系列の元素では、孤立原子に近い状態が実現していて、磁気モーメントは基本的にスピンと軌道の合成角運動量  $J$  で理解することができます。一方、 $3d$  遷移金属の化合物では、各

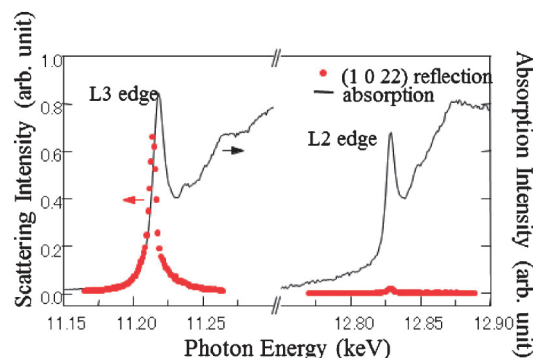


**Fig. 6** (Color online) Magnetic structure in  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  determined by x-ray magnetic scattering. The direction of the magnetic moment at each Ir ion is indicated by an arrow in an octahedron representing  $\text{IrO}_6$ . Sr atoms are omitted.

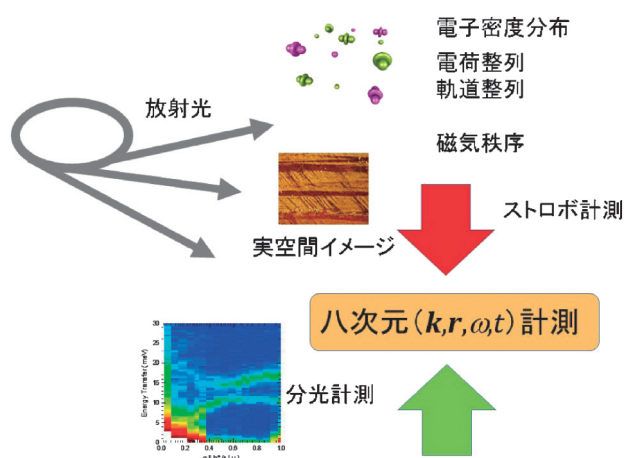
原子の磁気モーメントは基本的にスピン角運動量で理解することができる。これが磁気教科書に書いてあります<sup>19)</sup>。その理由は、配位子場と比べて、スピン軌道相互作用が小さいことにあります。配位子場によって球対称性が大きく破れることで軌道角運動量が凍結し、スピン軌道相互作用は摂動として  $g$  値等に影響を与える程度の役割しか担いません。しかし、イリジウム酸化物系では、スピン軌道相互作用が大きくなり摂動で扱える範囲を超えます。 $\text{K}_2\text{NiF}_4$  型構造を有するイリジウム酸化物  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  における磁気散乱の強度の光子エネルギー依存性を測定した結果を **Fig. 7** に示します。この物質は、230 K 付近に磁化率の異常が見られ、それより低温で反強磁性秩序を有することが予想されます。X 線磁気散乱実験を行ったところ、230 K 以下で多くの磁気反射が観測されました。この結果から、磁気配列が **Fig. 6** のように決まりました。

さらに、磁気反射 (1 0 22) の強度の X 線の光子エネルギー依存性を調べました。**Fig. 7** に示すように、 $L_{\text{III}}$  端では強く観測される磁気信号が  $L_{\text{II}}$  端ではほとんど観測されないことがわかりました。この強度比は、大きな軌道角運動量の存在を仮定しないと説明できません<sup>20)</sup>。

さらに、非共鳴磁気散乱の強度が入射 X 線の偏光方向にどのように依存するかを調べた結果で、軌道角運動量がスピン角運動量の 5 倍程度もあることがわかりました<sup>21)</sup>。これらの結果は、イリジウム酸化物系では、スピン角運動量と軌道角運動量の差  $J_{\text{eff}}$  がよい量子数となっていることを示唆しています。現在、この電子状態に基づいた特異な巨視的量子状態の実現を目指して、様々な研究が行われています。このように、 $5d$  遷移金属化合物の磁性



**Fig. 7** (Color online) Spectra of the intensities of x-ray absorption and (1 0 22) magnetic scattering in  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  at around Ir  $L_{\text{II,III}}$  absorption edges. The magnetic reflection shows a large resonant enhancement only at the  $L_{\text{III}}$  edge. Excerpt from<sup>20)</sup>.



**Fig. 8** (Color online) Expected progresses in synchrotron x-ray studies on strongly correlated electron systems.

研究には、X 線回折が大いに役立つそうです。

X 線の利点として、必要とする試料が小さくて済むことや、苦手とする元素がないこと等も言われてきました。確かに、単結晶中性子回折では X 線と比べれば大きな単結晶が必要です。しかし、現在では、1 ミリ角を切る単結晶でも中性子回折の測定が可能です。さらに、粉末での磁気散乱測定となると、X 線は中性子に全くかないません。中性子をよく吸収する元素の存在はどうでしょうか。確かに、Cd, Sm, Eu, Gd などは熱中性子での散乱測定に向いていません。しかし、原子核による中性子吸収断面積は、大まかに中性子の速さに反比例しますから、パルス中性子源を利用すれば、速い中性子の磁気的な散乱が測定できます。個人的には、これらの点は、今後、X 線の利点として特段に強調されるべきではないように思います。

## 6. 集光ビームの利用

X 線回折が中性子回折に比べて有する別の優位点とし



て、集光性や可干渉性の良さが挙げられます。放射光 X 線を数マイクロンのサイズに絞ることは容易ですし、サブマイクロンサイズの集光も実用的な段階に入りつつあります<sup>22)</sup>。集光ビームを用いれば、ビームサイズ程度の空間分解能で結晶の特定の部分の電子状態を知ることができます。さらに、試料を動かしながら集光ビームの回折強度を測定すれば、X 線回折を走査型プローブのように用いることも可能となります。この手法は、ひずみの空間分布の解析によく用いられていますが、強相関電子系における電荷整列、軌道整列、磁気秩序の組織観察にも威力を発揮するはず<sup>23)</sup>。強相関電子系では、相互作用の競合の結果、複数の電子相のエネルギーが拮抗することがあります。この擬似的なエネルギー縮退は、しばしば、相分離状態を出現させます。また、電荷、軌道、磁気モーメントの空間配列によって結晶の対称性が低下する場合は、必然的に双安定性が出現します。双安定性は、一般的に、多分域状態の原因となります。相分離状態や多分域状態はいずれも空間的に不均一な状態です。これらの状態に外部から刺激を与えると、空間分布が比較的容易に変わります。これは物質の巨大な外場応答や記憶効果に直結します。このような外場応答の研究を行う上では、空間的な不均一状態のイメージングが重要になってきます。さらに、その分布が外場によってどのように変化するかを直接観測することができれば大変有用です。集光された放射光 X 線ビームは、そのような情報を与えてくれるはず<sup>24)</sup>。

## 7. 終わりに：構造物性研究の今後

X 線構造解析の原理自体は完全に確立されています。しかし、光源や検出器の技術革新によって、構造解析は今後も進歩することが可能です。物性の立場から最も期待されるのは価電子の観測です。価電子観測の今後の具体的な方向性は、極論すれば、より小さな領域を、より短時間で測定することだと思われます。現在、半導体集積デバイスには、10 nm の加工技術が使われています。また、デバイスの動作周波数は、半導体プロセッサでもギガヘルツを超えていますし、光スイッチでは 100 GHz が視野に入っています。これに対応しようとするならば、10 nm オーダーの空間分解能や、10 ps の時間分解能が必要になります。ここまでくれば、0.01 Å<sup>-1</sup> 分解能での逆格子空間測定や、サブ meV 分解能でのエネルギー空間測定ともつながりますから、非弾性散乱や各種の分光と統一的な理解ができるようになります。

逆格子空間測定の立場から、今後の発展が期待されている方法論に各種のコヒーレント散乱があります<sup>24,25)</sup>。周期性がない対象の構造研究を行う上では、プローブである波のほうの可干渉性が大変重要になります。強相関電子系では、時間変化は問題にはならないけれども空間的な不均一が物性発現に重要となる場合がしばしば出現します。可干

渉性が高く、しかも、光子数の時間変動が少ないような X 線源を用いることが可能になれば、強相関電子系の構造物性科学は飛躍的に進むものと考えられます。強相関電子系を研究する上では、磁気モーメントをより精密に見ることに力を注ぐ必要があります。現在、X 線による磁性研究で、本当に実地的なツールとして使われる段階にあるのは、X 線磁気二色性 (XMCD) とそれを展開した各種計測法に限られています。X 線磁気回折や核共鳴散乱にも、 $Q=0$  における測定である XMCD と同じようなツールとなることが望まれています。

電子密度と磁気モーメント密度の空間配列を微小領域・短時間で測定することで、価電子の八次元空間測定に近づきます。八次元空間測定とは、Fig. 8 に示す通り、伝統的な構造物性の方法論である逆格子 ( $\mathbf{k}$ ) 空間での測定を微小領域 ( $\mathbf{r}$ )、かつ短時間 ( $t$ ) で測定し、さらに非弾性散乱等で分光測定 ( $\omega$  空間) の要素を取り入れることを意味します。このような測定が実現すれば、計算機科学の高度化と相まって、物質開発・物性研究の分野に革命的な進歩が生じます。さらに、生命科学分野などへの波及効果も測り知れません。今は夢物語かもしれませんが、しかし、過去 100 年間の結晶学の発展を顧みると、100 年後には夢ではないかもしれないという期待もまた膨らむのです。

## 参考文献

- 1) H. Wagenfeld: Phys. Rev. **144**, 216 (1966).
- 2) M. Blume: J. Appl. Phys. **57**, 3615 (1985).
- 3) B. L. Henke, E. M. Gullikson, J. C. Davis: Atomic Data and Nuclear Data Tables, **54**, 181 (1993).
- 4) S. A. Kivelson *et al.*: Rev. Modern Phys. **75** 1201 (2003).
- 5) 電荷整列や電荷密度波に関する最近のレビューとして、P. Monceau: Advances in Physics **61**, 325 (2012).
- 6) M. Azuma *et al.*: Nature Commun. **2**, 347 (2011).
- 7) K. Ishizaka, T. Arima, Y. Murakami, R. Kajimoto, H. Yoshizawa, N. Nagaosa, Y. Tokura: Phys. Rev. Lett. **92**, 196404 (2004).
- 8) I. D. Brown and D. Altermatt: Acta Crystallogr., Sect. B, **41**, 244 (1985).
- 9) N. E. Brese and M. O'Keeffe: Acta Crystallogr., Sect. B, **47**, 192 (1991).
- 10) Y. Tokura and N. Nagaosa: Science **288**, 462 (2000).
- 11) Y. S. Lee, T. Arima, Y. Tokunaga, J. P. He, Y. Kaneko, Y. Tokura: J. Mag. Mag. Mat. **310**, 763 (2007).
- 12) D. Okuyama, Y. Tokunaga, R. Kumai, Y. Taguchi, T. Arima, Y. Tokura: Phys. Rev. B **80**, 064402 (2009).
- 13) H. A. Jahn and E. Teller: Proc. Roy. Soc. (London) A **161**, 220 (1937).
- 14) J. D. Dunitz and L. E. Orgel: J. Chem. Phys. Solids **3**, 20 (1957).
- 15) Y. Murakami *et al.*: Phys. Rev. Lett. **80**, 1932 (1998).
- 16) レビューとして、例えば、S. W. Lovesey: J. Phys. C **20**, 5625 (1987).
- 17) M. Blume and D. Gibbs: Phys. Rev. B **37**, 1779 (1988).
- 18) J. P. Hannon, G. T. Trammell, M. Blume, D. Gibbs: Phys. Rev. Lett. **61**, 1245 (1988).
- 19) 例えば、金森順次郎「磁性」、培風館 (1969).
- 20) B. J. Kim, H. Ohsumi, T. Komesu, S. Sakai, T. Morita, H.

- Takagi, T. Arima: *Science* **323**, 1329 (2009).
- 21) S. Fujiyama, H. Ohsumi, K. Ohashi, D. Hirai, B. J. Kim, T. Arima, M. Takata, H. Takagi: *Phys. Rev. Lett.* **112**, 016405 (2014).
- 22) O. Hignette *et al.*: *Review of Scientific Instruments* **76**, 063709 (2005).
- 23) P. G. Evans *et al.*: *Science* **295**, 1042 (2002).
- 24) S. Eisebitt *et al.*: *Nature* **432**, 885 (2004).
- 25) J. M. Rodenburg *et al.*: *PRL* **98**, 034801 (2007).

## 著者紹介



### 有馬孝尚

東京大学・新領域創成科学研究科・教授

E-mail: arima@k.u-tokyo.ac.jp

専門：物質科学

#### 【略歴】

1988年東京大学大学院工学系研究科修士課程修了，1994年博士（理学）。東レ株式会社高分子研究所，東京大学理学部助手，東京大学工学系研究科助手，筑波大学物質工学系助教授，東北大学多元物質科学研究所教授を経て，2011年4月より現職。2007年4月より理化学研究所兼務。

# X-ray scattering studies of strongly correlated electron system

**Taka-hisa ARIMA** Department of Advanced Materials Science, University of Tokyo, Kashiwa 277-8561, Japan  
RIKEN Center for Emergent Matter Science, Wako 351-0198, Japan

**Abstract** Valence electrons in strongly correlated electron systems are sometimes itinerant and sometimes localized. When they are localized, spatial modulations of charge, orbital, and spin degrees of freedom often arise. Synchrotron x-ray scattering measurements can provide information about the spatial arrangement of charges, orbitals and spin moments through scattering spectroscopies of core-electron excitations and precise analyses of spatial distribution of total electron density as well as atoms, and hence are regarded as a useful tool for studying the electronic states in strongly correlated electron systems. In future, spatial and temporal correlation of charge and magnetic moment may be measured as a function of not only reciprocal space and energy space but also real space and real time, which will open the door to the "eight-dimensional measurements".