

遷移金属化合物における共鳴非弾性 X 線散乱の理論

野村拓司

日本原子力研究開発機構放射光科学研究ユニット

〒679-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1

五十嵐潤一

茨城大学理学部

〒310-8512 茨城県水戸市文京 2-1-1

高橋 学

群馬大学大学院工学研究科

〒376-8515 群馬県桐生市天神町 1-5-1

要旨 最近、高輝度放射光を利用することにより、遷移金属化合物などのいわゆる相関の強い電子系における電子励起スペクトルが観測されている。特に、硬 X 線領域での遷移金属 K 吸収端における共鳴非弾性 X 線散乱 (RIXS) 実験により、光子の波数変化に依存した励起スペクトルが観測されている。本稿では、最近著者たちによって作られた RIXS の微視的理論を解説する。そこでは、散乱スペクトルが遷移金属 d 電子の動的密度相関関数に関係付けられることが重要である。幾つかの遷移金属酸化物で観測されているスペクトルの形状およびその波数依存性が半定量的に説明される。

1. はじめに

共鳴非弾性 X 線散乱 (Resonant Inelastic X-ray Scattering, 略して RIXS という) は、内殻電子が入射 X 線を吸収して共鳴的に励起され、その後 X 線を放射しつつ緩和する現象である。高輝度放射光を用いた RIXS 実験によって、固体における素励起の研究が盛んに行われている¹⁾。RIXS が優れている点は、共鳴吸収過程を利用することで散乱スペクトルの著しい増大を得ることができ、励起過程を精密に研究できる可能性があること、また原子サイトおよび電子軌道について選択的に励起が可能であること、固体表面の電子状態に影響されずにバルクの電子状態を観測できることなどである。硬 X 線領域の RIXS では、散乱による X 線の波数変化を系統的に調べることによって、励起スペクトルの波数依存性すなわち分散関係を調べることも可能である。

一般に RIXS によって観測される励起過程は入射 X 線の波長や対象とする固体の電子状態によってさまざまであるが、本稿では $3d$ 遷移金属の K 吸収端における RIXS に限り、以下で RIXS といえばこれを指すものとする。ここで K 吸収端とは、 $3d$ 遷移金属の内殻 $1s$ 電子を $4p$ 伝導バンドへ共鳴励起させる X 線のエネルギーに対応する。ここで具体的にこれまで観測されたスペクトルの例を示す (Fig. 1)。Fig. 1 は銅酸化物高温超伝導体の母物質である La_2CuO_4 の銅 K 吸収端における RIXS スペクトルである。特徴的な 2 ピーク構造が観測されている。スペクトル形状が散乱による X 線光子の波数変化 \mathbf{q} に依存しているのがよく分かる。これまでの遷移金属酸化物に対する RIXS 実験では、銅²⁻¹⁴⁾やマンガン¹⁵⁾、ニッケル^{14,16,17)}の K 吸収端を用いた測定が行われ、スペクトルに特徴的な

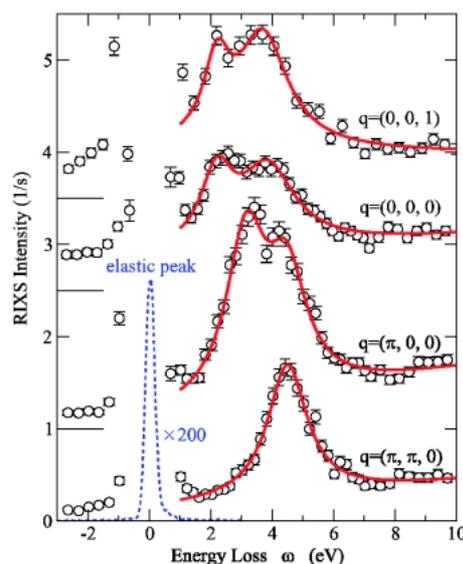


Fig. 1 RIXS spectra in La_2CuO_4 , replotted from ref. 6). The vertical and horizontal axes represent RIXS intensity and the energy loss of the photon, respectively. \mathbf{q} is the momentum change of the x-ray photon by the scattering. Baselines for each spectrum are offset vertically for clarity.

波数依存性が観測されてきた。本会誌においても小谷章雄氏や石井賢司氏による解説がすでに掲載されている^{18,19)}。

銅酸化物高温超伝導体に代表される相関の強い電子系の物性は、現代の固体物理学のもっとも重要な研究テーマである。電子相関の効果 (電子がクーロン相互作用によって互いに避けあう効果) によって、体系的な描像では定性的にさえ説明できない現象が数多く存在する。基底状態の理論的記述も現在の物性理論の重要な課題だが、励起過程に関する理論は今後よりいっそう詳細に研究されるべき課題

である。著者たちは、相関の強い電子系における RIXS の研究意義はこの点にあると考えている。

RIXS スペクトルの解析は強相関電子系の理論研究と関連して、物性理論の興味深い問題となる。これまでの理論的研究では、対象とする固体の局所的な電子構造を反映した少数の格子点からなる模型を用いて、ハミルトニアンを数値的に対角化することで励起スペクトルが計算されてきた²⁰⁻²³)。このような方法は、電子相関の効果を近似なしに厳密に取り扱うことができる一方で、ごく単純な模型にしか適用できない。現実的で複雑な電子構造を持つ物質を取り扱うことは事実上不可能で、実験結果と比較できる計算を実行できない場合が多い。また、離散的な粗い波数点でのスペクトルしか計算できないという不利点がある。かくして、電子相関は近似的に扱うけれども、現実的で複雑な電子構造を持つ物質にも適用可能で、実験結果を再現できる理論的枠組みを開発することが必要になる。最近筆者たちは、これを可能にする理論的枠組みを提案した²⁴⁻²⁶)。これによれば、RIXS スペクトルは密度相関関数の遷移金属 d 電子成分 ($Y_d(\mathbf{q}, \omega)$ とする) に関係付けられる。その結果、荒っぽく言えば、RIXS スペクトルの波数依存性は $Y_d(\mathbf{q}, \omega)$ の \mathbf{q} 依存性になっている。以下の節では、筆者たちの理論を解説し、具体的に銅酸化物やニッケル酸化物におけるスペクトルがどのように説明されるか示す。

2. 共鳴非弾性 X 線散乱の理論

RIXS における励起過程について物理的な考察からはじめよう。Fig. 2 に RIXS の過程の模式図を示す。まず、入射 X 線 (波数: \mathbf{q}_i , 振動数: ω_i , 偏極: \mathbf{e}_i) によって遷移金属原子サイトの内殻 $1s$ 電子が $4p$ 状態へ共鳴的に励起される(i)。一般に $4p$ 状態は空間的に広がっているが、 $1s$ 状態にできた正孔は空間的にきわめて強く局在している。したがって、内殻にできた正孔によってフェルミ準位近傍の電子が散乱される。ここで対象としている遷移金属化合物では、フェルミ準位近傍の電子状態は遷移金属 d 軌道とそれに混成するバンドによって支配される。したがって、 d 電子がフェルミ準位をこえて散乱され、電子正孔対が生じることになる(i)。このとき、遷移金属サイトの $1s$ 軌道と d 軌道間のクーロン相互作用 V_{1s-d} が重要な役割を果たしている。(i)で生じた d 電子系の励起が緩和される前に、 $4p$ 軌道に励起されていた電子が $1s$ 軌道へ帰還する。このとき再び X 線 (波数: \mathbf{q}_f , 振動数: ω_f , 偏極: \mathbf{e}_f とする) が放射される(ii)。一般にエネルギー・運動量保存則から、(i)の散乱で d 電子系の励起に費やされたエネルギーおよび運動量は、光子のエネルギー損失および波数変化に等しく、それぞれ $\omega = \omega_i - \omega_f$, $\mathbf{q} = \mathbf{q}_i - \mathbf{q}_f$ に等しい。結局、光子のエネルギー損失 ω と運動量変化 \mathbf{q} への依存性を系統的に調べることによって、 d 電子系の励起スペクトル

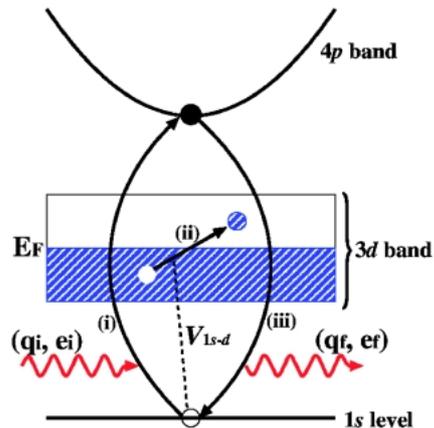


Fig. 2 Schematic picture of the RIXS process.

ルが間接的に得られることになる。ここで、上記とは異なる過程の寄与は小さいと考えられる。たとえば、フォノンが内殻正孔を遮蔽してしまう過程も挙げられるかも知れないが、 $1s$ 正孔の寿命が極めて短くフォノンが追従できないので、この過程は無視してよいであろう。 $4p$ 電子以外の価電子が $1s$ 準位の正孔を埋める過程も、寄与は小さく無視してよいであろう。

上記の議論によって、Fig. 2 にあげた過程の散乱振幅を計算することで RIXS スペクトルが得られる。X 線と電子の相互作用は次の相互作用ハミルトニアン H_x によって記述される:

$$H_x = \sum_{\mathbf{q}\mathbf{e}} \tilde{H}_x(\mathbf{q}, \mathbf{e}) c_{\mathbf{q}\mathbf{e}} + \text{h.c.}, \quad (1)$$

$$\tilde{H}_x(\mathbf{q}, \mathbf{e}) = \sum_{\mathbf{k}\sigma} w(\mathbf{q}, \mathbf{e}) p'_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma} s_{\mathbf{k}\sigma}. \quad (2)$$

ここで、 $s_{\mathbf{k}\sigma}$, $p'_{\mathbf{k}\sigma}$ は波数 \mathbf{k} , スピン σ を持った $1s$, $4p$ 電子の消滅演算子、 $c_{\mathbf{q}\mathbf{e}}$ は波数 \mathbf{q} , 偏極 \mathbf{e} の X 線光子の消滅演算子であり、h.c. は直前の項のエルミート共役項を表す。また、

$$w(\mathbf{q}, \mathbf{e}) = -\frac{e}{m} \left(\frac{2\pi}{|\mathbf{q}|} \right)^{\frac{1}{2}} \langle 4p | e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \mathbf{e}\cdot\mathbf{p} | 1s \rangle \quad (3)$$

である。Nozières や Platzman を参考にしてスペクトルが計算できる^{27,28})。数学的な詳細は文献²⁶)を参照していただくとして概要だけ述べる。初期状態として基底状態 $|0\rangle$ にある電子系が、時刻 t_0 までに波数 \mathbf{q}_i , 偏極 \mathbf{e}_i の入射 X 線光子を吸収して、別の波数偏極の X 線光子を放出する確率振幅は、 H_x について 2 次の摂動論で計算できる。それを $|\psi(t_0)\rangle$ とすれば、時刻 t_0 における波数 \mathbf{q}_f , 偏極 \mathbf{e}_f の X 線光子の総数は $N_f(t_0) = \langle \psi(t_0) | c_{\mathbf{q}_f\mathbf{e}_f}^\dagger c_{\mathbf{q}_f\mathbf{e}_f} | \psi(t_0) \rangle$ である。RIXS スペクトルは単位時間あたりに生成される光子の個数なので、 $N_f(t_0)$ の t_0 微分をとり、光子の生成消滅

演算子を縮約することによって次の表式を得る。

$$W(\mathbf{q}, \mathbf{e}_i; \mathbf{q}_f, \mathbf{e}_f) = \int_{-\infty}^{\infty} du' \int_{-\infty}^{u'} dt' \int_{-\infty}^0 dt \times e^{i\omega_i(t'-t)} e^{-i\omega_f u'} S(t, 0; \mathbf{u}', t'), \quad (4)$$

$$S(t, \mathbf{u}; \mathbf{u}', t') = \langle 0 | \tilde{H}_x(t'; \mathbf{q}_i, \mathbf{e}_i) \tilde{H}_x(\mathbf{u}'; \mathbf{q}_f, \mathbf{e}_f) \times \tilde{H}_x(\mathbf{u}; \mathbf{q}_i, \mathbf{e}_i) \tilde{H}_x(t; \mathbf{q}_i, \mathbf{e}_i) | 0 \rangle. \quad (5)$$

ここで、 $\tilde{H}_x(t; \mathbf{q}, \mathbf{e})$ は $\tilde{H}_x(\mathbf{q}, \mathbf{e})$ の相互作用表示である。式(5)の時間変数 t, \mathbf{u} は $|\psi(t_0)\rangle$ から生じ、それぞれ電子系が X 線光子を吸収、放出する時刻に対応する²⁷⁾。時間変数 t', \mathbf{u}' は $\langle \psi(t_0) |$ から生じ、X 線光子の吸収放出過程を時間反転して得られる過程での時間変数と解釈することもできる²⁷⁾。式(4)が最も一般的な RIXS スペクトルの表式であるが、これを厳密に計算することはまだできない。そこで、以下の仮定および近似を行う。1) $4p$ 軌道は空間的に広がっているため、 $4p$ 電子とその他の電子との相互作用は無視する。2) $1s$ 軌道は空間的局在性が極めて強いので、完全にフラットなバンドで記述する。3) $3d$ 軌道も空間的局在性が強いので、 $1s$ 正孔との間にはクーロン相互作用 V_{1s-d} がはたらく。これを Born 近似 (V_{1s-d} について最低次の摂動論) で扱う。3)の近似については La_2CuO_4 を具体例として正当性が確認されている²⁶⁾。これらの仮定の元で式(4)の時間変数に関する積分を実行すると次の表式を得る。

$$W(\mathbf{q}, \mathbf{e}_i; \mathbf{q}_f, \mathbf{e}_f) = 4 \left| V_{1s-d} \sum_{\mathbf{k}} \frac{w(\mathbf{q}_i, \mathbf{e}_i) w(\mathbf{q}_f, \mathbf{e}_f)^*}{\gamma(\omega_i; \mathbf{k}) \gamma(\omega_f; \mathbf{k})} \right|^2 \times Y_d(\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_f, \omega_i - \omega_f), \quad (6)$$

$$\gamma(\omega; \mathbf{k}) = \omega + \varepsilon_{1s} + i\Gamma_{1s} - \varepsilon_{4p}(\mathbf{k}). \quad (7)$$

ここで、 ε_{1s} 、 Γ_{1s} はそれぞれ $1s$ 電子のエネルギー、 $1s$ 正孔の減衰率、 $\varepsilon_{4p}(\mathbf{k})$ は $4p$ バンドのエネルギーである。 $Y_d(\mathbf{q}, \omega)$ は d 電子の動的密度相関関数で、 d 電子の密度演算子を $\rho_{d\mathbf{q}}$ とすれば、次の関数の時間 t に関するフーリエ変換である。

$$Y_d(\mathbf{q}, t) = \langle \rho_{d\mathbf{q}}(t) \rho_{d-\mathbf{q}}(0) \rangle. \quad (8)$$

ここで $\langle \dots \rangle$ は基底状態での期待値か熱統計平均をとることを意味する。物理的には、入射 X 線によって導入された $1s$ 正孔が局在した試験電荷の役割を果たし、それに対する d 電子系の応答が観測されることになるので、応答関数 (相関関数) が現れるのである。標準的な線形応答理論から自然に予想される結果である。揺動散逸定理を用いると、 d 電子の電荷感受率 $\chi_d(\mathbf{q}, \omega)$ と関連付けることもできる。

$$Y_d(\mathbf{q}, \omega) = 2(1 - e^{-\omega/T})^{-1} \text{Im} \chi_d(\mathbf{q}, \omega + i0). \quad (9)$$

RIXS スペクトルが動的密度相関関数に関係付けられることは、他のグループによっても示されている²⁹⁾。

式(6)を見よう。 $4p$ バンドの端に対応する波数を \mathbf{k}_0 とすれば、入射 X 線光子のエネルギー ω_i が K 吸収端近傍、すなわち $\omega_i \approx \varepsilon_{4p}(\mathbf{k}_0) - \varepsilon_{1s}$ を満たすとき、 $\gamma(\omega_i; \mathbf{k})$ が小さくなるので、RIXS スペクトルが共鳴的に増大することがわかる。また、光子のエネルギー変化 $\omega = \omega_i - \omega_f$ の関数としてのスペクトルの「ボケ」は、内殻正孔の寿命 Γ_{1s} ではなく、むしろ $Y_d(\mathbf{q}, \omega)$ の「ボケ」によって支配される。別の言い方をすれば、 d バンドにおける電子励起の寿命によって支配されることが見てとれる。以下の節では、具体的な遷移金属化合物の電子構造を考慮して、相関関数 $Y_d(\mathbf{q}, \omega)$ を計算することで RIXS スペクトルを求め、実験結果との比較を行う。

3. 擬二次元銅酸化物： La_2CuO_4

層状ペロブスカイト構造の銅酸化物は、Fig. 3(a)のように、Cu-O からなる 2 次元的構造を有している。高温超伝導の研究と関連して、電子構造が詳しく研究されてきた。それによれば、フェルミ準位近傍の電子状態は銅 $3d_{x^2-y^2}$ 軌道とそれに混成する Cu-O 面内の酸素 $2p$ 軌道によって支配されている。そこで、これらの軌道だけを考慮した次の「 dp 模型」によって電子構造を再現しよう。

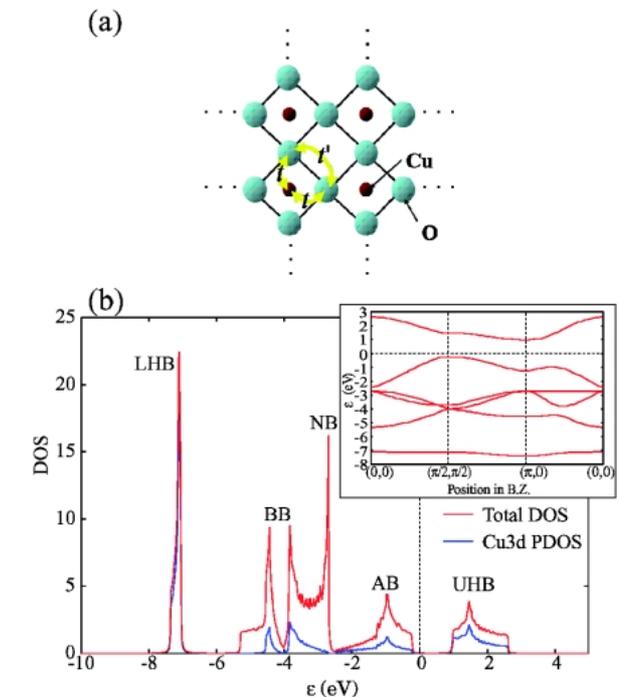


Fig. 3 (a) Schematic picture of the Cu-O plane. (b) Electronic structure of the Cu-O plane: Total and Cu3d partial density of states. Inset shows the band dispersion curves.

$$\begin{aligned}
H_d = & \sum_{\mathbf{k}\sigma} \varepsilon_d d_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger d_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\mathbf{k}\ell\ell'\sigma} \zeta_{p_\ell p_{\ell'}}(\mathbf{k}) p_{\mathbf{k}\ell\sigma}^\dagger p_{\mathbf{k}\ell'\sigma} \\
& + \sum_{\mathbf{k}\ell\sigma} (\zeta_{d p_\ell}(\mathbf{k}) d_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger p_{\mathbf{k}\ell\sigma} + \text{h.c.}) \\
& + \frac{U}{N} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\mathbf{q}} d_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^\dagger d_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^\dagger d_{\mathbf{k}} d_{\mathbf{k}'}. \quad (10)
\end{aligned}$$

ここで、 $d_{\mathbf{k}\sigma}$ と $p_{\mathbf{k}\ell\sigma}$ [$d_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger$ と $p_{\mathbf{k}\ell\sigma}^\dagger$] は運動量 \mathbf{k} 、スピン σ をもつ $\text{Cu}3d_{x^2-y^2}$ と $\text{O}2p_\ell$ 電子 ($\ell=x, y$) に関する消滅 [生成] 演算子である。分散関係は $\zeta_{d p_\ell}(\mathbf{k}) = 2it \sin \frac{k_x}{2}$, $\zeta_{p_\ell p_{\ell'}}(\mathbf{k}) = \varepsilon_p = 0$, $\zeta_{p_\ell p_{\ell'}}(\mathbf{k}) = \zeta_{p_\ell p_{\ell'}}(\mathbf{k}) = 4t' \sin \frac{k_x}{2} \sin \frac{k_y}{2}$ で遷移積分は第一原理計算から決められたものを用いる³⁰⁾: $t=1.3$ (eV), $t'=0.65$ (eV)。クーロン相互作用についても第一原理計算から見積もられたものと概ね同じ値を用いる³⁰⁾: $U=11$ (eV)。 ε_d については、次段落で現れる $\varepsilon_d^{\text{HF}}$ の値を通して決める。

モット絶縁体の反強磁性基底状態の記述には、平均場近似 (Hartree-Fock 近似, 以下 HF 近似) がよい出発点になる³¹⁾。そこで、HF 近似を適用して、 d 電子の一粒子準位および反強磁性磁気モーメントを決めると、 $\varepsilon_d^{\text{HF}} = \varepsilon_d + U n_d / 2 = -0.7$ (eV) (n_d は d 電子数の平均値), $m=0.46 \mu_B$ になる。この基底状態の電子構造を Fig. 3 (b) に示す。状態密度のウェイトとして、まず下部ハバードバンドに対応するもの (LHB), 上部ハバードバンドに対応するもの (UHB) がある。それから、電荷移動型絶縁体であることを反映して、Cu-O 間の結合 (BB), 非結合 (NB), 反結合 (AB) 状態が存在する。なお、AB バンドはしばしば Zhang-Rice バンドと呼ばれるものに対応する。

HF 近似で記述された基底状態に対して、動的密度相関関数を計算することにより RIXS スペクトルが計算できる。ここで、今度は励起過程における電子相関効果を扱うために、乱雑位相近似 (Random Phase Approximation, 以下 RPA) を適用する。RPA は金属磁性における電子相関効果を扱う常套的手段である³¹⁾。数学的な説明は省略するが、物理的には、電子と正孔の対が裸の斥力 U で多重散乱する過程のみを取り出すことに対応する。また結果として、さまざまな波数 \mathbf{q} のモードが互いに結合する効果を見逃し、各モードが独立に電子間斥力によって繰り返されることになる。金属磁性の理論において非常にしばしば帯磁率の波数依存性をよく再現し、以下で見るように RIXS スペクトルにおいても正しい波数依存性を導く。

いま、 $4p$ バンドの構造を 2次元 cosine バンドと仮定し、入射光子のエネルギーを共鳴条件を満たすように固定する: $\omega_i = \varepsilon_{4p}(0) - \varepsilon_{1s}$ 。この仮定は、入射 X 線エネルギー依存性を議論しない範囲では問題がない。Fig. 4 に RIXS スペクトルの計算結果を示す。Fig. 4 には RPA による電子相関効果を考慮した場合 (赤線) としない場合 (青線) の両方の結果を示している。RPA をしない場合は、単純なバンド間遷移による励起だけを考えることに対応する。

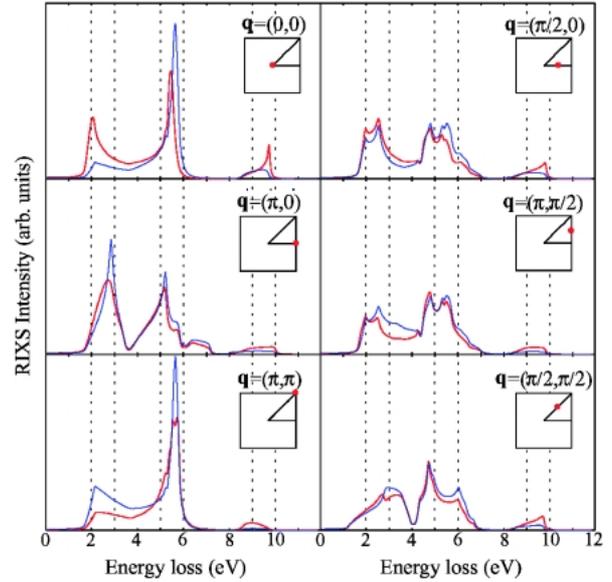


Fig. 4 Calculated RIXS spectra for various photon momentum transfers. Red and blue curves are the results with and without the RPA correction, respectively.

スペクトルの主なウェイトは $\omega \approx 2$ (eV) と $\omega \approx 5$ (eV) 付近に現れ、2 ピーク構造を示す。これは、Fig. 1 の実験結果の 2 ピーク構造に対応する。実験では高いエネルギーの方のピークは $\omega \approx 4$ (eV) 付近にあり、計算結果よりも約 1 eV だけ低エネルギーにきているが、これは用いた模型の電子構造の精密さが高いエネルギー領域ほど悪くなるからであろう。ピーク位置のより精密な再現には、高エネルギーまで精密な電子構造を用いる必要がある。

2 ピーク構造の起源は自然に次のように理解される。Fig. 3 で反結合バンド AB から上部ハバードバンド UHB への電子の励起が 2 eV 付近のピーク、結合バンド BB から UHB への電子の励起が 5 eV 付近のピークに対応する。

波数によってスペクトルの形状や強度が変化するのは、バンドにおける銅 d 電子の占有状況に本質的に関係する。あるバンド j における d 電子 [d 正孔] の部分占有数を波数 \mathbf{k} の関数として $n_{d.e.}(j, \mathbf{k})$ [$n_{d.h.}(j, \mathbf{k})$] とすると、バンド j からバンド j' への波数 \mathbf{q} だけ変化する主要な励起過程の振幅は $n_{d.e.}(j, \mathbf{k}) n_{d.h.}(j', \mathbf{k} + \mathbf{q})$ という積因子を含む²⁵⁾。銅 d 軌道と酸素 p 軌道の混成の度合いはバンドと波数に依存するので、 $n_{d.e.}(j, \mathbf{k})$ と $n_{d.h.}(j, \mathbf{k})$ は j と \mathbf{k} に依存する。波数 \mathbf{k} における d 電子の占有数 $n_{d.e.}(j, \mathbf{k})$ が低いか、波数 $\mathbf{k} + \mathbf{q}$ における d 正孔の占有数 $n_{d.h.}(j', \mathbf{k} + \mathbf{q})$ が低ければ、それらの積は小さくなりスペクトル強度への寄与が小さくなる。散乱スペクトルに寄与するためには、初期状態の波数 \mathbf{k} の状態に d 電子成分の占有が必要であると同時に、散乱される先の波数 $\mathbf{k} + \mathbf{q}$ の状態に d 電子成分の空席が必要であるということである。もしブリルアンゾーン内の広い領域の \mathbf{k} でこの寄与が小さければ、 \mathbf{k} 積分

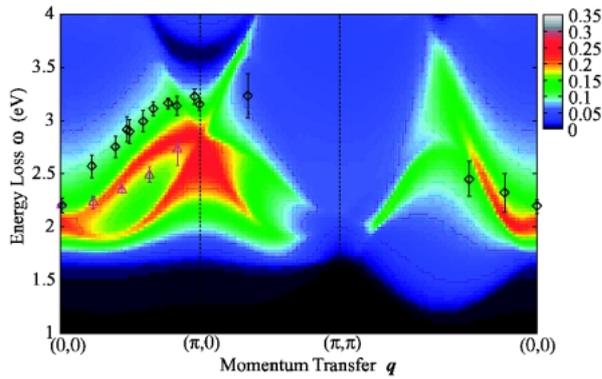


Fig. 5 Color plot of the calculated RIXS intensity along the symmetry lines of the first Brillouin zone. Diamonds with errorbars: experimental peak positions by Kim et al.,⁶⁾ triangles with errorbars: experimental peak positions by Collart et al.¹⁴⁾

の結果、スペクトルの強度が抑えられることになる。

$\omega \approx 2$ (eV) 付近のスペクトルウエイトの振舞いに着目しよう。実験 (Fig. 1) で見られるように $\mathbf{q} = (0, 0)$ から $\mathbf{q} = (\pi, 0)$ に向けてピーク的位置が高エネルギー側へシフトする。また、 $\mathbf{q} = (\pi, \pi)$ ではウエイトが著しく抑えられ、ピークが消える。この振る舞いは、計算結果で再現されている (Fig. 4)。RPA をしない場合と比較することによって、ピークが著しく抑えられるのには電子相関の効果が必要であることが分かる。Fig. 5 には、実験結果^{6,14)} で得られたピーク位置と計算によるスペクトル強度を重ねて示した。 $\mathbf{q} = (0, 0)$ から $\mathbf{q} = (\pi, 0)$ の間でのピーク位置は、計算では実験の結果よりも少し低いエネルギーに見積もられているが、波数依存性はよく反映されている。

4. 擬一次元銅酸化物

Sr_2CuO_3 , SrCuO_2 , CuGeO_3 といった銅酸化物においても銅 K 吸収端における RIXS スペクトルの観測が行われた^{5,8,11)}。これらの物質では Cu-O からなる鎖状構造がフェルミ準位近傍の電子構造を支配している。これらの物質についても前節とまったく同様な手順で RIXS スペクトルを解析することができる。

4.1 角共有型: Sr_2CuO_3 , SrCuO_2

角共有型の擬 1 次元銅酸化物とは、Fig. 6(a) に描かれたように Cu-O 四辺形を角を共有するようにつないだ鎖状構造をもつ物質である。具体的には Sr_2CuO_3 などである。 SrCuO_2 も電子構造的には角共有型とみなしてよい。

前節と同様に dp 模型を用いて、フェルミ準位近傍の電子構造を再現する。模型のパラメータは第一原理計算の結果³²⁾ を参考にして、 $t_1 = 1.45$ (eV), $t_2 = 1.8$ (eV), $t' = 0.7$ (eV), $\varepsilon_{O(2)p} - \varepsilon_{O(1)p} = 0.5$ (eV), $U = 11$ (eV) とする。HF 近似を適用して、 d 電子の一粒子準位および反強磁性磁気

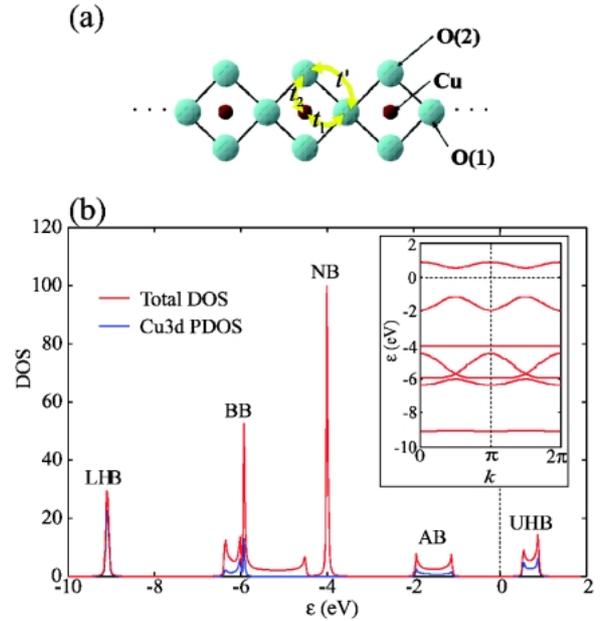


Fig. 6 (a) Schematic picture of the corner-sharing Cu-O chain. (b) Electronic structure of the corner-sharing Cu-O chain: total and Cu3d partial density of states. Inset shows the band dispersion curves.

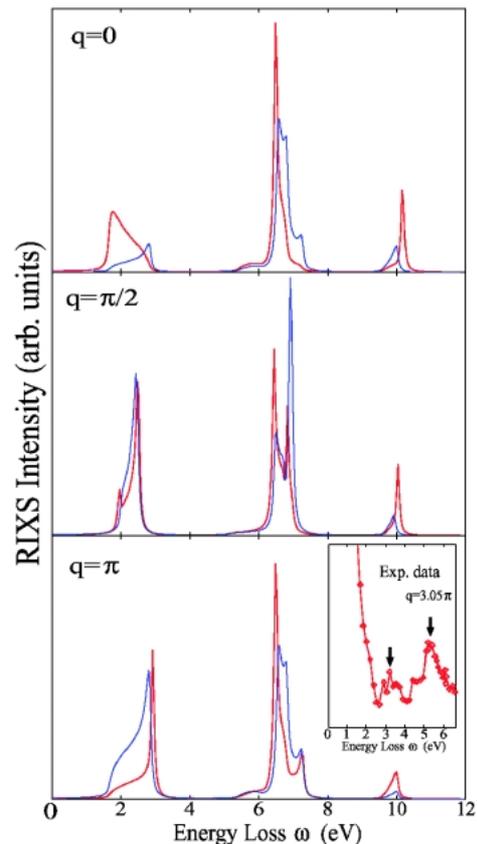


Fig. 7 Calculated RIXS spectra for three momentum transfers. Red and blue curves are results with and without the RPA correction, respectively. Inset shows an experimental spectrum read from ref. 5).

モーメントを決めると、 $\varepsilon_{d_{xy}}^{HF} - \varepsilon_{0(1)p} = -0.5$ (eV), $m = 0.43 \mu_B$ になる。Fig. 6(b)に電子構造を示した。

計算されたRIXSスペクトルをFig. 7に示す。主なスペクトルのウエイトは、 $\omega \approx 2 \sim 3$ (eV) と $\omega \approx 6.4$ (eV) 付近に現れ、2ピーク構造を示す。この2ピーク構造は実験でも観測されている(実験では2~3 eV と5.6 eVである⁵⁾)。2ピーク構造の起源は前節の2次元的な場合と同じである。反結合バンド AB から上部ハバードバンド UHB への電子の励起が2~3 eV 付近のピーク、結合バンド BB から UHB への電子の励起が6.4 eV 付近のピークに対応する。

Fig. 6で酸素の非結合状態 NB が $\varepsilon = -4$ (eV) にするどい状態密度を持っているが、この状態から UHB への遷移は RIXS スペクトルにはないことに注意したい。これは、Cu3d 部分状態密度(青線)を見れば分かるように、NB 状態に Cu3d 軌道成分がまったく含まれていないからである。Cu3d 軌道成分を含まない状態は、銅サイトに波動関数の振幅を持たないので、1s 正孔によって摂動をうけないため、RIXS スペクトルに反映されないのである。RIXS の原子軌道選択性の現れである。

スペクトルの形状は電子相関の効果によって修正を受けている。特に2 eV のピークは q が0から π へ変化するのにもなって3 eV までシフトするが(Fig. 7 赤線)、これは電子相関の効果によることが分かる。6.4 eV 付近の高エネルギーのウエイトの形状も波数 q 依存性を示すが、ピークの位置自体はあまり波数 q 依存性を示さず、実験結果^{5,11)}と整合する。

2 eV 付近の低エネルギーのスペクトルの振る舞いをみよう。Fig. 8には、実験結果^{5,8)}で得られたピーク位置と計算によるスペクトル強度を重ねて示した。ピーク位置が $q = \pi$ に向けて高エネルギー側へシフトしていくことが再現

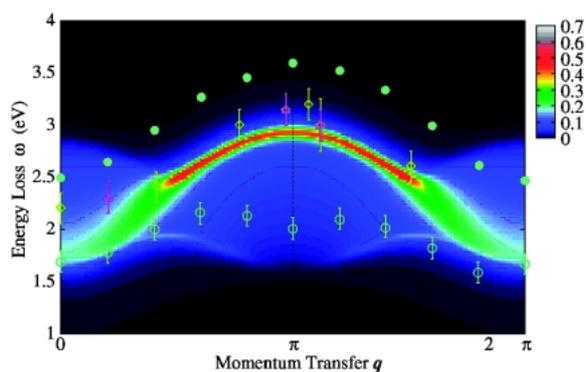


Fig. 8 Color plot of RIXS intensity along the Cu-O chain. Symbols are experimental results. Diamonds with errorbars: intensity peak positions in SrCuO₂ by Hasan et al.,⁵⁾ triangles with errorbars: peak positions in Sr₂CuO₃ by Hasan et al.⁵⁾ Filled circles: peak positions in SrCuO₂ by Kim et al.,⁸⁾ empty circles with errorbars: onset energies of RIXS spectra in SrCuO₂ by Kim et al.⁸⁾ Data points out of the region $0 \leq q < 2\pi$ in refs. 5) and 8) are pulled back into the region by using 2π periodicity.

される。全体としてピーク位置の q 依存性は正弦関数的な形状を示しているが、これは電子相関を考慮して初めて説明できる。計算されたピーク位置について、Hasan たちの実験結果⁵⁾とは概ね一致は良い。Kim たちの実験結果⁸⁾とを比べるとすれば、約0.5 eV 程度低いエネルギーに見積もっていることになる。もし模型のパラメーターをわずかに変化させてフェルミ準位における絶縁体ギャップの大きさを少し大きくしておく、より完全な一致を得ることができる。スペクトルの低エネルギー側の立ち上がり位置(Onset)の波数 q 依存性も理論計算で概ね再現されている。

4.2 辺共有型: CuGeO₃

辺共有型の擬1次元銅酸化物とは、Fig. 9(a)に描かれたようにCu-O四辺形を辺を共有するようにつないだ鎖状構造をもつ物質である。具体的にはCuGeO₃などである。

前節と同様に dp 模型を用いて、フェルミ準位近傍の電子構造を再現してから RIXS スペクトルを計算する。ただし、Cu3d 軌道については $d_{x^2-y^2}$, d_{xy} 軌道を、酸素 2p 軌道については p_x , p_y 軌道を考慮した dp 模型を用いる。以下のSlater-Kosterパラメーターをとる。 $V_{pd\sigma} = -1.6$ (eV), $V_{pd\pi} = -0.65$ (eV), Cu-O鎖に平行な方向へは $V_{pp\sigma} = 0.5$ (eV), $V_{pp\pi} = -0.25 V_{pp\sigma}$, Cu-O鎖に垂直な方向へは $V_{pp\sigma} = 0.7$ (eV), $V_{pp\pi} = -0.25 V_{pp\sigma}$ ととる。またCu-O-Cu角は $\eta = 99^\circ$ とする。 $U = 10.5$ (eV)。 d 軌道間のクーロン積分は、 $U' = U - 2J$, $J = 1$ (eV) である。 $\varepsilon_{p_x} = 0$ (eV), $\varepsilon_{p_y} = -0.6$ (eV), HF 近似を適用して、 $\varepsilon_{d_{x^2-y^2}}^{HF} = \varepsilon_{d_{xy}}^{HF} = 0$ (eV) となるように $\varepsilon_{d_{x^2-y^2}}$, $\varepsilon_{d_{xy}}$ を決め、反強磁性磁気モーメントは

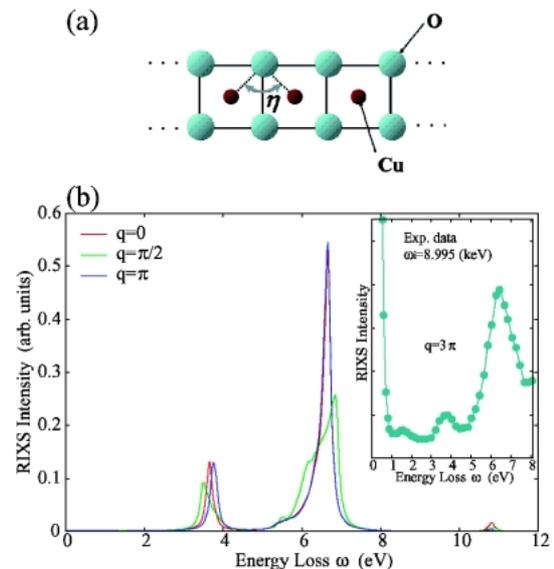


Fig. 9 (a) Schematic picture of the edge-sharing Cu-O chain. (b) RIXS spectra calculated for three photon momentum transfers. Inset shows an experimental spectrum for CuGeO₃, read from ref. 11).

$m = 0.75 \mu_B$ となる。

Fig. 9(b)に RIXS スペクトルの計算結果を示す。スペクトルの主なウエイトは $\omega = 3.5$ (eV) 付近と $\omega = 6.5$ (eV) 付近に現れ、実験結果¹¹⁾とよく一致する。前出の角共有型の銅酸化物と異なり、ピークの位置は波数依存性が小さい。これは、 η が90度に近いため銅サイト間の電子の遷移確率が小さいからである。別の言い方をすると Cu3d バンドの有効的な幅が小さいからである。

5. NiO

典型的な三次元反強磁性絶縁体である NiO に対して、RIXS スペクトルが測定され、その運動量依存性が報告されている¹⁷⁾。このスペクトルの定量的記述をめざして、上の定式化に基づいて、詳細なモデルを用いた計算を行った³³⁾。Ni の 3d 軌道と O の 2p 軌道全部を、Ni 位置では 3d 軌道間のクーロン相互作用 (F^0, F^2, F^4 のスレーター積分で記述される) を考慮した、multi-orbital tight-binding model を用いる。飛び移り積分等はバンド計算をもとにきめられる。RIXS スペクトルを与える式(6)において、共鳴因子を与える部分はバンド計算の 4p 状態密度を用いて計算を行う。また、 $Y_d(\mathbf{q}, \omega)$ は、今の場合、全スピン-軌道からの寄与に拡張して考えればよい。

Fig. 10 に、HF 近似によるスピン-軌道分解した Ni3d 部分状態密度を示した。これまでも説明したように 3d 軌道成分から RIXS スペクトルが生じているので、3d 成分を抜き出して示した。非占有状態は、ほとんど minority spin の e_g 状態である。上のことから、RIXS で内殻正孔ポテンシャルによって電荷励起が形成されるときにはスピンと軌道は変えないので、主に minority spin の e_g 占有状態からの励起であることがわかる。価電子帯上部を占める大きな t_{2g} 状態密度は RIXS スペクトルにほとんど寄与せず、 $-5 \sim 0$ eV 領域にひろがる小さな minority spin の e_g 状態密度がスペクトルに寄与することになる。

ここで電子相関の効果について少し付け加える。光電子放出実験で得られる 1 電子スペクトルには価電子帯の下 (~ -9 eV) に HF 近似ではえられないサテライトピークが観測されていて、電子相関効果を取り入れた理論で解析されている³⁴⁾。サテライトの存在とあいまって、価電子帯の底付近で 1 電子状態は大きな変更を受ける。しかしながら、価電子帯の上部 ($-4 \sim 0$ eV) では、バンドギャップを正しく与えるように調節した F^0 の値を用いた HF 近似の計算でおおむねよく記述される。それ故、RIXS スペクトルへの影響は小さいと考えられる。

Fig. 11 に RIXS スペクトルの計算結果を実験¹⁷⁾と比較して示した。入射 X 線のエネルギーは、実験に対応して、1s 準位から 4p 状態密度のピークへの励起に対応するようにとった。エネルギー損失の関数として見た時の 4-6 eV に見られるスペクトル強度は、運動量が Γ 点から離れて

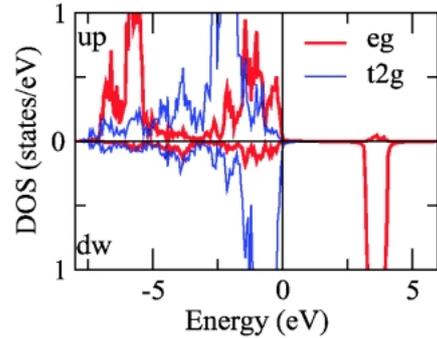


Fig. 10 Spin-resolved density of states projected onto Ni 3d e_g and t_{2g} states. The energy zero is at the top of the valence band.

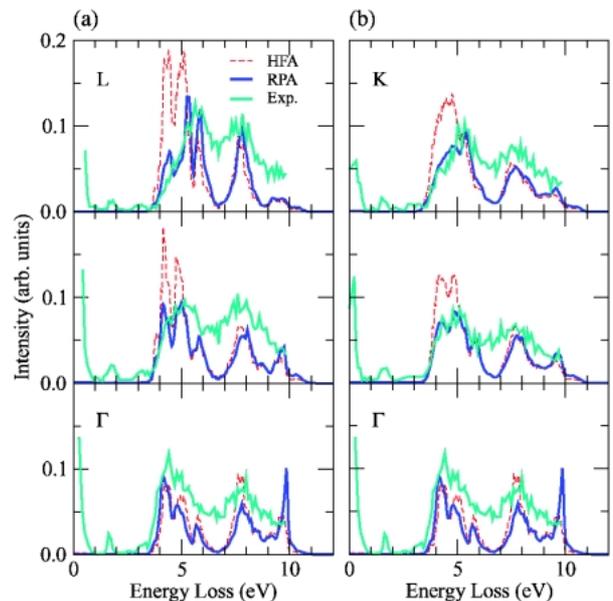


Fig. 11 RIXS spectra as a function of energy loss from NiO. Momentum transfer is along the symmetry lines: (a) $\Gamma-2\pi/a$ (0.25, 0.25, 0.25)-L and (b) $\Gamma-2\pi/a$ (0.25, 0.25, 0)-K. The incident photon energy is tuned to excite the 1s electron to the peak of the 4p density of states. The broken (red) and solid (blue) lines are the results of the HFA and RPA, respectively. The dotted (green) lines represent the experimental data by Ishii et al.¹⁷⁾

ブリリアンゾーン境界に向かうにつれて、その重心あるいはピークが高エネルギー方向に動いているように見える。計算では、RPA による補正がゾーン境界に近づくにつれて大きくなり、実験の変化がよく再現されるようになる。これに対して、6-9 eV に見られるスペクトルは、運動量が変化しても目立った変化を示さない。以上の RPA まで考慮した連続スペクトルの計算結果は、実験を定量的にもよく再現しており、この系の電荷励起は HF 近似+RPA によってよく記述されること、ならびに、考えている機構及び定式化が妥当であることをはっきりと示している。

6. 終りに

本稿では、遷移金属 K 吸収端における共鳴非弾性 X 線散乱について理論的立場から解説した。そこでは特に、散乱スペクトルが遷移金属 d 電子の動的密度相関関数に結び付けられることが重要であり、これを評価することにより、実験結果で得られているスペクトルの形状、波数依存性が説明された。具体的に銅酸化物、NiO におけるスペクトルの波数依存性を再現した。中性子散乱実験で動的磁気相関関数 $S(\mathbf{q}, \omega)$ が直接観測されるのは良く知られている。RIXS では、共鳴因子がかかる点を除けばこれと非常に似た状況であって、動的密度相関関数が観測されるのである。

本稿で詳細に議論されなかった問題について述べる。まず第一に、スペクトルの入射 X 線エネルギーと偏極依存性がある。これを議論するためには、式(6)から分かるように $4p$ バンドの詳細な構造、とくに部分状態密度の精密な計算結果が必要である。これは第一原理計算に基づいて計算する必要がある。この問題は現在進行中であり、今後の発展にゆだねられる。第二に、ドーパした銅酸化物の場合を扱わなかった。これは、ドーパした銅酸化物の基底状態の電子構造を広いエネルギー領域 (10 eV ぐらい) にわたって精密に記述できる理論計算方法がないからである。これは現在、相関の強い電子系におけるもっとも難しい問題のひとつである。

本稿で述べた計算手段で今後たくさんの遷移金属化合物における RIXS が解析されることを期待している。

本研究を遂行するにあたり、他の研究者との情報交換が有益でした。特に、石井賢司(日本原子力研究開発機構)、石井啓文 (SPring-8)、菅滋正 (大阪大学)、Young-June Kim (Toronto 大学) の各氏に感謝致します。なお、本研究の数値計算の大部分は京都大学基礎物理学研究所の計算機 (SX8) を用いて行われました。

参考文献

- 1) 優れたレビューとして A. Kotani and S. Shin: Rev. Mod. Phys. **73**, 203 (2001). より最近のレビューとして A. Kotani: Eur. Phys. J. B **47**, 3 (2005).
- 2) J. P. Hill, C.-C. Kao, W. A. L. Caliebe, M. Matsubara, A. Kotani, J. L. Peng and R. L. Greene: Phys. Rev. Lett. **80**, 4967 (1998).
- 3) P. Abbamonte, C. A. Burns, E. D. Isaacs, P. M. Platzman, L. L. Miller, S. W. Cheong and M. V. Klein: Phys. Rev. Lett. **83**, 860 (1999).
- 4) M. Z. Hasan, E. D. Isaacs, Z.-X. Shen, L. L. Miller, K. Tsutsui, T. Tohyama and S. Maekawa: Science **288**, 1811 (2000).
- 5) M. Z. Hasan, P. A. Montano, E. D. Isaacs, Z.-X. Shen, H. Eisaki, S. K. Sinha, Z. Islam, N. Motoyama and S. Uchida: Phys. Rev. Lett. **88**, 177403 (2002).
- 6) Y. J. Kim, J. P. Hill, C. A. Burns, S. Wakimoto, R. J. Birgeneau, D. Casa, T. Gog and C. T. Venkataraman: Phys. Rev. Lett. **89**, 177003 (2002).
- 7) Y. J. Kim, J. P. Hill, S. Komiyama, Y. Ando, D. Casa, T. Gog and C. T. Venkataraman: Phys. Rev. B **70**, 094524 (2004).
- 8) Y. J. Kim, J. P. Hill, H. Benthien, F. H. L. Essler, E. Jeckelmann, H. S. Choi, T. W. Noh, N. Motoyama, K. M. Kojima, S. Uchida, D. Casa and T. Gog: Phys. Rev. Lett. **92**, 137402 (2004).
- 9) K. Ishii, K. Tsutsui, Y. Endoh, T. Tohyama, K. Kuzushita, T. Inami, K. Ohwada, S. Maekawa, T. Masui, S. Tajima, Y. Murakami and J. Mizuki: Phys. Rev. Lett. **94**, 187002 (2005).
- 10) K. Ishii, K. Tsutsui, Y. Endoh, T. Tohyama, S. Maekawa, M. Hoesch, K. Kuzushita, M. Tsubota, T. Inami, J. Mizuki, Y. Murakami and K. Yamada: Phys. Rev. Lett. **94**, 207003 (2005).
- 11) 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**, 081101 (2005).
- 12) L. Lu, G. Chabot-Couture, X. Zhao, J. N. Hancock, N. Kaneko, O. P. Vajk, G. Yu, S. Grenier, Y. J. Kim, D. Casa, T. Gog and M. Greven: Phys. Rev. Lett. **95**, 217003 (2005).
- 13) L. Lu, J. N. Hancock, G. Chabot-Couture, K. Ishii, O. P. Vajk, G. Yu, J. Mizuki, D. Casa, T. Gog and M. Greven: Phys. Rev. B **74**, 224509 (2006).
- 14) E. Collart, A. Shukla, J. P. Rueff, P. Leininger, H. Ishii, I. Jarrige, Y. Q. Cai, S. W. Cheong and G. Dhalenne: Phys. Rev. Lett. **96**, 157004 (2006).
- 15) 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 (2003).
- 16) C.-C. Kao, W. A. L. Caliebe, J. B. Hastings and J.-M. Gillet: Phys. Rev. B **54**, 16361 (1996).
- 17) H. Ishii: private communications.
- 18) 小谷章雄: 放射光 **18**, 223 (2005).
- 19) 石井賢司: 放射光 **18**, 347 (2005).
- 20) K. Tsutsui, T. Tohyama and S. Maekawa: Phys. Rev. Lett. **83**, 3705 (1999).
- 21) K. Tsutsui, T. Tohyama and S. Maekawa: Phys. Rev. B **61**, 7180 (2000).
- 22) K. Tsutsui, T. Tohyama and S. Maekawa: Phys. Rev. Lett. **91**, 117001 (2003).
- 23) K. Okada and A. Kotani: J. Phys. Soc. Jpn. **75**, 044702 (2006).
- 24) T. Nomura and J. Igarashi: J. Phys. Soc. Jpn. **73**, 1677 (2004).
- 25) T. Nomura and J. Igarashi: Phys. Rev. B **71**, 035110 (2005).
- 26) J. Igarashi, T. Nomura and M. Takahashi: Phys. Rev. B **74**, 245122 (2006).
- 27) P. Nozières and E. Abrahams: Phys. Rev. B **10**, 3099 (1974).
- 28) P. M. Platzman and E. D. Isaacs: Phys. Rev. B **57**, 11107 (1998).
- 29) J. van den Brink and M. van Veenendaal: J. Phys. Chem. Solids **66**, 2145 (2005); Europhys. Lett. **73**, 121 (2006).
- 30) M. S. Hybertsen, M. Schlüter and N. E. Christensen: Phys. Rev. B **39**, 9028 (1989).
- 31) 守谷 亨: 磁性物理学 (朝倉書店, 2006年).
- 32) R. Neudert, S. L. Drechsler, J. Malek, H. Rosner, M. Kielsch, Z. Hu, M. Knupfer, M. S. Golden, J. Fink, N. Nucker, M. Merz, S. Schuppler, N. Motoyama, H. Eisaki, S. Uchida, M. Domke and G. Kaindl: Phys. Rev. B **62**, 10752 (2000).
- 33) M. Takahashi, J. Igarashi and T. Nomura: cond-mat/0611656, to be published in Phys. Rev. B **75**.
- 34) M. Takahashi and J. Igarashi: Phys. Rev. B **54**, 13566 (1996).

● 著者紹介 ●

**野村拓司**

日本原子力研究開発機構・研究員

E-mail : nomurat@spring8.or.jp

専門：物性理論（固体電子論，超伝導，磁性，X 線散乱）

【略歴】

1998年3月京都大学理学部卒業，2003年3月京都大学大学院理学研究科博士課程修了，2003年4月日本原子力研究所・研究員，2005年10月より現職

**高橋 学**

群馬大学大学院工学研究科・准教授

E-mail : mtakahas@phys.sci.gunma-u.ac.jp

専門：物性理論（固体電子論，X 線分光学）

【略歴】

1993年3月大阪大学大学院理学研究科後期課程修了，1993年4月東北大学金属材料研究所・助手，1995年5月群馬大学工学部・講師，1997年11月群馬大学工学部・助教授，2007年4月より現職

**五十嵐潤一**

茨城大学理学部・教授

E-mail : jigarash@mx.ibaraki.ac.jp

専門：物性理論（固体電子論，磁性理論，X 線分光学）

【略歴】

1978年大阪大学大学院基礎工学研究科博士課程修了，1979年2月大阪大学理学部助手，1991年12月同講師，1992年4月群馬大学工学部助教授，1993年4月同教授，2002年4月日本原子力研究所主任研究員，2004年4月より現職

Theory of Resonant Inelastic X-Ray Scattering in Transition-Metal Compounds

Takuji NOMURASynchrotron Radiation Research Center, Japan Atomic Energy Agency,
1-1-1 Kouto, Sayo, Hyogo 679-5148, Japan**Jun-ichi IGARASHI**

Faculty of Science, Ibaraki University, Mito, Ibaraki 310-8512, Japan

Manabu TAKAHASHI

Faculty of Engineering, Gunma University, Kiryu, Gunma 376-8515, Japan

Abstract Recently, electronic excitation spectra have been observed in strongly correlated electron systems such as transition-metal compounds, by utilizing the highly brilliant synchrotron radiation. Among them, momentum dependent excitation spectra are observed in resonant inelastic x-ray scattering (RIXS) experiments at the transition-metal absorption K -edge in the hard x-ray regime. The microscopic theory of RIXS constructed recently by the present authors is explained. An essential point is that RIXS spectrum is closely related to the dynamical density correlation function of correlated transition-metal d electrons. Spectral shapes and momentum dependence observed in several transition-metal oxides are semiquantitatively explained.