

軟 X 線 RIXS で探る銅酸化物高温超伝導体の磁気励起

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

長尾辰哉

群馬大学理工学研究科 〒376-8515 群馬県桐生市天神町 1-5-1

最近、分解能の向上に伴い、L 吸収端を用いた共鳴非弾性 X 線散乱 (RIXS) 実験により、銅酸化物高温超伝導体において磁気励起に対応するスペクトルが観測されている。非ドーブ系においては、マグノン励起に対応したスペクトルが X 線の波数に依存して変化するのが見出されている。また、ごく最近超伝導相においても、似たような励起スペクトルが報告されていて、パラマグノン励起に起因すると考えられている。本稿では、磁気励起に関連する RIXS の微視的理論を、最近著者たちによってなされた fast collision approximation を越える理論を中心に解説する。

1. はじめに

物質中の素励起は、物理量の温度依存性や外場への応答を記述するために基本的な概念である。その測定手段の中で、中性子非弾性散乱 (Inelastic Neutron Scattering, 略して INS) は磁気励起の分散関係を得ることができることでよく知られている。最近、高輝度放射光を用いた共鳴非弾性 X 線散乱 (Resonant Inelastic X-ray Scattering, 略して RIXS) が、電荷励起に加えて磁気励起を測定できるようになり、INS と相補的な手段として注目を集めている^{1,2)}。

遷移金属化合物については、K 及び L 吸収端を用いた共鳴が用いられる。共鳴吸収過程を利用することにより、散乱強度に著しい増大を得ることができ、原子サイト及び電子軌道について選択的な励起が可能となる。K 吸収端 RIXS は、1s 内殻電子が X 線を吸収して 4p 伝導バンドに叩き上げられ、引き続きその 4p 電子が X 線を放出して 1s 正孔と再結合する二次の光学過程で記述される [Fig. 1 (a) 参照]。硬 X 線を用いるため、散乱光子の波数変化量 q に対するスペクトル変化が Brillouin・ゾーンの広範な領域で観測可能なため、盛んに研究されている。この場合、磁気 (や電荷) 励起は、中間状態で生成された内殻正孔との相互作用を通して引き起こされるため、4p 電子は直接的な影響を与えていない。光の吸収・放出の過程で電子スピンは変化しないので、スピン・軌道相互作用が効かない Cu の K 端の RIXS ではスピンが保存され、内殻正孔との相互作用の結果として生じる磁気励起はスピンを保存するタイプとなる。

これに対して、本稿の主題である L 吸収端 RIXS は、

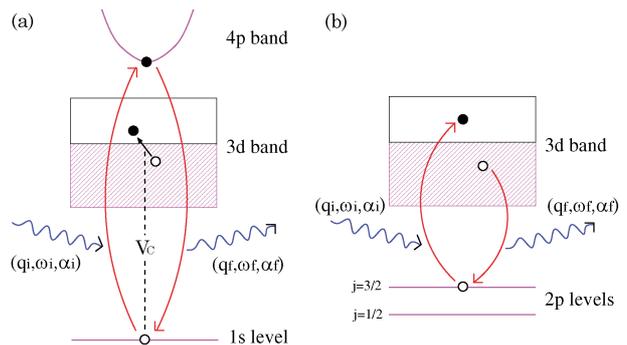


Fig. 1 (Color online) Schematic representation of the RIXS process; (a) K edge and (b) L edge.

2p 内殻正孔と 3d 電子が生成され、引き続き 3d 電子が 2p 正孔と対消滅する過程で記述される [Fig. 1(b)]。3d 電子状態 (バンド) は、光子による散乱が生じる前に既に部分的に占有されているので、励起された電子以外の電子が内殻正孔へと緩和するプロセスが可能となる。L 吸収端では、軟 X 線を用いるため、K 吸収端 RIXS と比べて、波数変化 q は Brillouin・ゾーンの一部に制限されるが、弾性散乱との相対比では良質のデータを提供できる上、3d 電子を直接生成消滅させる点でプローブとしては優れている。より重要なのは、L 吸収端では 1 スピンを反転する磁気励起の観測が可能になる点である。内殻 2p 正孔が感じる中間状態における大きなスピン・軌道相互作用により、2p 状態はスピンと軌道の混合した全角運動量 $J=1/2$ と $3/2$ の L_2 と L_3 吸収端に分裂し、この分裂幅が約 20 eV と大きいので、両者を別々に測定できるためである。光ラマン散乱や K 吸収端 RIXS における磁気励起では、1 ス

ピン反転が通常許されないことを考えると、大変ユニークな手法である。

最近、L 吸収端 RIXS において、エネルギー分解能の向上により、磁気励起に対応する低エネルギースペクトルを分離して観測することが可能になり、銅酸化物高温超伝導体やその母物質においても、実験報告が相次いでいる。非ドーブの系においては、1 スピン反転のみならず 2 スピン反転を伴う磁気励起に対応する特徴的なスペクトルが見られている³⁻⁷⁾。次章では、著者らが局在スピン描像に立脚して開発した手法を解説する。この理論は、いわゆる fast collision approximation (FCA) を越えた扱いとなっており、実験データが示す、波数変化 \mathbf{q} に対する多彩な分散スペクトルの振舞を記述するために、適した枠組であることを実例をもって紹介する。

また、ごく最近、ドーブ系の超伝導相でも、非ドーブ系のものと類似したスペクトルが見られ、超伝導発現における磁気揺らぎの重要性を再認識させるものとして、話題を呼んでいる⁸⁻¹¹⁾。キャリアドーブされた系の 3d 電子は、当然遍歴系として取り扱う必要がある。著者らは、この問題への適用を念頭において、FCA を越えた遍歴系に対する新たな定式化に成功した¹²⁾。第 3 章では、キャリアのドーブされた高温超伝導物質に対する重要な実験結果について紹介し、我々の定式化による解析の可能性などに触れる。

2. 非ドーブ銅酸化物 RIXS スペクトル

非ドーブ系の銅酸化物において、RIXS の磁気励起シグナルが観測されたのは、2 次元反強磁性体 $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ の酸素の K 端の報告が最初である¹³⁾。その後 La_2CuO_4 などで $\text{Cu } K$ 吸収端における実験があった^{14,15)}。スペクトル強度は 300–500 meV 近傍にウエイトがあり、エネルギー解像度は 450 meV 程度と、ギリギリの測定であった。 K 端の励起では、中間状態において内殻 1s 正孔にはスピン・軌道相互作用が効かないため、spin flip を伴う遷移が禁止され、spin conserving な 2 マグノン励起のスペクトルのみが観測にかかるはずで、それは理論によって確認された¹⁶⁻¹⁸⁾。

相前後して解像度は 120–150 meV にまで改善され¹⁹⁾、Braicovich らにより La_2CuO_4 に対し、 Cu の L_3 吸収端のデータが報告された²⁰⁾。結果は明瞭な (スピン波) 磁気励起の分散関係を示し、RIXS によるデータが、INS のデータを補える十分な定量性を備えた域に達したことが明らかになった。その後も関連する実験データは増加の一途を辿るが、以降の話題は理論の説明の後で触れる。

RIXS スペクトルの解析には、2 次の光学過程として表す式がよく用いられる。それによると、波数 \mathbf{q}_i 、エネルギー ω_i 、偏光の方向 α_i をもった入射光子が、電子系との散乱の後、波数 \mathbf{q}_f 、エネルギー ω_f 、偏光の方向 α_f の状態

の光子に散乱される遷移確率は以下のように表される。

$$W(\mathbf{q}_f\alpha_f; \mathbf{q}_i\alpha_i) \propto \sum_{f'} \left| \sum_n \langle f' | A_n \rangle \right|^2 \delta(E_g - E_f + \omega) \quad (1)$$

$$|A_n\rangle \equiv \frac{H_{\text{int}} |n\rangle \langle n| H_{\text{int}} c_{\mathbf{q},\alpha_i}^\dagger |g\rangle}{E_g + \omega_i - E_n + i\Gamma_n}. \quad (2)$$

ここで $q_i \equiv (\mathbf{q}_i, \omega_i)$ 、 $q_f \equiv (\mathbf{q}_f, \omega_f)$ 及び $\omega = \omega_i - \omega_f$ とした。光子の生成演算子は $c_{\mathbf{q},\alpha_i}^\dagger$ である。電子系の基底状態と一般の固有状態をそれぞれ $|g\rangle$ 、 $|f'\rangle$ とし、それぞれのエネルギーを E_g 、 $E_{f'}$ とした。中間状態で内殻に正孔ができた状態とそのエネルギーは、それぞれ $|n\rangle$ 、 E_n と表した。正孔の寿命の逆数に相当するエネルギーの広がりを Γ_n とした。吸収スペクトルの幅から、 L 吸収端では $\Gamma_n \sim 0.3$ eV 程度の値と評価されている。 H_{int} は、内殻電子が光子を吸収して励起されるプロセスと、励起された電子が光子を放出して内殻正孔と再結合するプロセスを記述する相互作用ハミルトニアンである²¹⁾。

この章では非ドーブ系が対象であり、3d 電子状態には局在電子描像が成り立つ。そこでの低エネルギー励起はハイゼンベルグ・ハミルトニアン H_{mag} で記述される。すなわち、 i サイトのスピン演算子を \mathbf{S}_i として、 H_{mag} は

$$H_{\text{mag}} = \sum_{\langle i,j \rangle} J_{i,j} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j, \quad (3)$$

で定義される。交換相互作用 $J_{i,j}$ は、考えている系の次元、連結性などによって値や符号が決まる。銅酸化物では最近接格子間でおおよそ 130 meV 前後が典型的な値である。

磁気励起を引き起こす共鳴に注目すると、Fig. 2 のように、(a) spin-flip と、(b) spin-conserving な過程が考えられる。(2) 式の H_{int} は、内殻正孔位置の 3d 電子と作用し Cu^{2+} サイトにおいて $(2p)^6(3d)^9 \leftrightarrow (2p)^5(3d)^{10}$ の電子配位間の遷移を引き起こす。中間状態では磁性を担う 3d 状態が閉殻となり、局在スピンが消えてしまうことから、中間状態を経由してどのような磁気励起が終状態に残るかを評価することは簡単ではない。著者らは、終状態での磁気励起が内殻正孔位置近傍に局在している点に着目して、射影演算子を導入することにより全系に残る磁気励起の重み

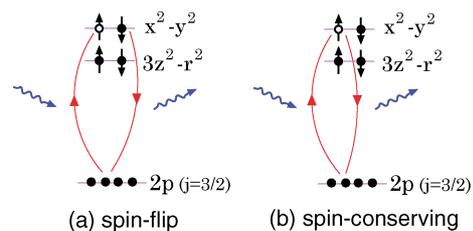


Fig. 2 (Color online) Schematic picture of the magnetic excitation at the Cu L -edge. (a) spin-flip, (b) spin-conserving.

を見積もる定式化を行った²¹⁻²³。以下で粗筋を紹介する。

中間状態でサイト 0 に内殻正孔ができたとする。可能な磁気励起として、(a) spin-flip 過程なら $\mathbf{S}_0|g\rangle$ や、最近接格子点を δ として $\Sigma_\delta \mathbf{S}_\delta|g\rangle$ などがあり得る。(b) spin-conserving 過程なら $|g\rangle$ に比例する項以外に、交換相互作用型の $\Sigma_\delta \mathbf{S}_0 \cdot \mathbf{S}_\delta|g\rangle$ などがある。そこで spin-flip と、spin-conserving なチャンネルに対し、それぞれ

$$\sum_n |A_n\rangle \propto [f_1^{(1)} \mathbf{S}_0 + f_2^{(1)} \sum_\delta \mathbf{S}_\delta + \dots] |g\rangle, \quad (4)$$

$$\sum_n |A_n\rangle \propto [f_1^{(2)} + f_2^{(2)} \sum_\delta \mathbf{S}_0 \cdot \mathbf{S}_\delta + \dots] |g\rangle, \quad (5)$$

と展開できると仮定する。展開係数 $f_n^{(m)}$ は、実際に $\Sigma_n |A_n\rangle$ と、それぞれの励起状態 $\mathbf{S}_0|g\rangle$ などと内積をとることにより、数値的に決めることができる。磁気励起は内殻正孔位置近傍に局在しているため、比較的小さい有限系での計算で誤差は少ないと考えられる。

いったん終状態 $|A_n\rangle$ の中から、基底状態にスピン演算子を作用させた状態を分離して、その係数が求まると、遷移確率(1)式は、スピン演算子の相関関数とそれ以外の因子との積の形にまとめることができる。以降の計算は、無限系のスピン波理論あるいはそれ以上の近似理論を用いて実行できる。形式的には K 吸収端のときと類似の形になるが、この場合、 K 吸収端では禁止されていた、1 マグノン励起 (及び高次の奇数個のマグノン励起) に相当する

$$W(q_f \alpha_f; q_i \alpha_i) \propto (\alpha_f \times \alpha_i)^2 Y^{(1)}(\omega; \mathbf{q}, \omega), \quad (6)$$

$$Y^{(1)}(\omega; \mathbf{q}, \omega) = \int \langle Z^{(1)}(\omega; \mathbf{q}, t) Z^{(1)}(\omega; \mathbf{q}, 0) e^{i\omega t} \rangle dt, \quad (7)$$

が寄与し得る。因子 $(\alpha_f \times \alpha_i)^2$ は、このチャンネルが X 線の偏光を 90 度変えることを表す。ここで

$$Z^{(1)}(\omega; \mathbf{q}) = \sum_j [f_1^{(1)} \mathbf{S}_j + f_2^{(1)} \sum_\delta \mathbf{S}_{j+\delta} + \dots] e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j}, \quad (8)$$

である。2 項目以降は X 線により励起された内殻電子のサイト以外に波及する磁気励起の寄与を表す。原理的には最近接格子点以外の項を加えることもできるが、定量的には最近接格子点かその隣まで見れば十分である。次に spin-conserving のチャンネルに対しては、2 マグノン励起 (及び高次の偶数個のマグノン励起) に相当する

$$W(q_f \alpha_f; q_i \alpha_i) \propto (\alpha_f \cdot \alpha_i)^2 Y^{(2)}(\omega; \mathbf{q}, \omega), \quad (9)$$

$$Y^{(2)}(\omega; \mathbf{q}, \omega) = \int \langle Z^{(2)}(\omega; \mathbf{q}, t) Z^{(2)}(\omega; \mathbf{q}, 0) e^{i\omega t} \rangle dt, \quad (10)$$

が得られる。因子 $(\alpha_f \cdot \alpha_i)^2$ は、このチャンネルが X 線

の偏光を変えないことを表す。ここで

$$Z^{(2)}(\omega; \mathbf{q}) = \sum_j [f_2^{(2)} \sum_\delta \mathbf{S}_j \cdot \mathbf{S}_{j+\delta} + \dots] e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j}, \quad (11)$$

である。これらを計算することにより RIXS の磁気励起スペクトルが得られる。

理論計算の結果を実験データと比較する前に、既存の理論との関連に触れておこう。RIXS の理論計算に伴う難点は、(2)式の振幅 $|A_n\rangle$ を見積もる際に、中間状態が多数存在することに起因する。仮りにこの式のエネルギ一分子母に含まれる中間状態ごとのエネルギーを、ある平均量 \bar{E} で置き換えることが許される場合には、遷移確率の表式が著しく単純な形になる。この置き換え操作は、弾性散乱の際に導入された FCA と類似のもので、例えば、入射 X 線のエネルギー ω_i が、共鳴領域からはるかに外れた状況だったり、内殻正孔の寿命が大変短く、 Γ が大きいとみなす近似 (ultra short core-hole lifetime approximation) などが同等な結果を与える^{24,25}。これらの近似を採用してしまうと、2 マグノン励起などの spin-conserving 過程からの寄与は、微視的には生じないことが示せ、実験結果を説明できない²¹。

以下では 2 次元正方格子上の反強磁性の系に対して我々の理論を適用した結果を示し、実験データとの比較を行う。(4)式や(5)式に現れる射影の重み係数 $f_n^{(m)}$ の値を見積もるために、ハイゼンベルグ・ハミルトニアン(3)式を 3×3 サイトに対して対角化したものを用いた²¹。これらを用いて相関関数を計算する際には、 $1/S$ 展開の手法が採用でき、マグノン間の相互作用の影響を無限系に対して取り込んだ結果が使用できる^{26,27}。RIXS では 2 マグノンは空間的に近い位置に励起されることから、磁気励起のピーク位置や強度にマグノン間相互作用の効果は大きく、この事実はラマン散乱などでも知られている。

マグノン間相互作用には、2 マグノンが 2 マグノンに散乱される項に加え、1 マグノンを消滅させ 3 マグノンを生成させる項が含まれるため、1 マグノンのピークのサテライトとして 3 マグノン励起が生じる。Fig. 3 には Brillouin・ゾーンの対称性の良い点に関して、左に spin-flip チャンネル $Y^{(1)}$ 、右に spin-conserving チャンネル $Y^{(2)}$ のエネルギー・プロファイルを示した。それぞれ 1 マグノン (と 3 マグノン)、2 マグノンの励起スペクトルに対応する。図からどちらの寄与も \mathbf{q} の変化に対し、特徴的な分散を示す様子が見て取れる。左パネルに共通して含まれるスパイク状の強度が 1 マグノン励起のピークを与え、その右側に幅をもって広がった強度が 3 マグノン励起の寄与を表す。1 マグノンと 3 マグノンのスペクトルの幅の違いは、光子から譲り受けるエネルギーと波数がそれぞれ ω, \mathbf{q} のときの過程に生じるエネルギー保存則に起因している。それぞれの場合にエネルギー保存則は、波数 \mathbf{k} の

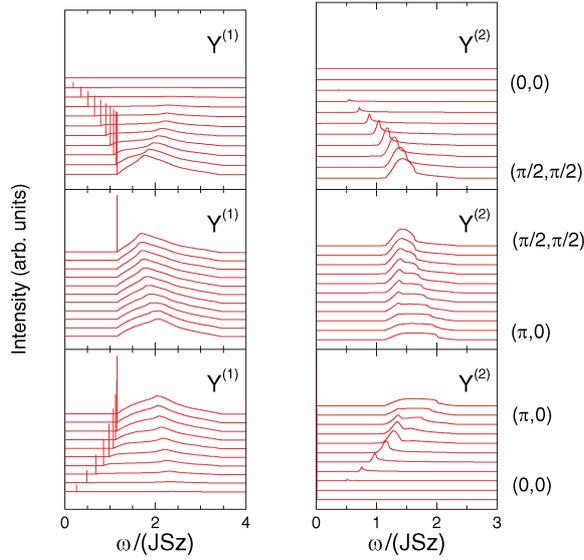


Fig. 3 (Color online) q dependence of $Y^{(1)}(\omega_i; \mathbf{q}, \omega)$ and $Y^{(2)}(\omega_i; \mathbf{q}, \omega)$.

マグノンのエネルギーを $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ とすれば、 $\delta(\omega - \varepsilon_{\mathbf{q}})$, $\delta(\omega - \varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{q} + \mathbf{k} - \mathbf{k}'})$ と表される。前者は明らかに幅をもたず、後者では波数ベクトル \mathbf{k} , \mathbf{k}' の和を伴い、デルタ関数の条件を満たす組み合わせが連続的に生じるため幅を伴う。なお、中段左のパネルでは、1 マグノンのピーク位置がほぼ動かず重なってしまうため、 $\mathbf{q} = (\pi/2, \pi/2)$ の分だけ示した。1 マグノンが支配的とは言え、定量的には 3 マグノンの重みも相応にあることがわかる。

以上を踏まえ、非ドープの二次元反強磁性体 $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ の実験データと比較する。実験の幾何学配置を代入すると [Fig. 4 (a) 参照], σ 偏光に対して $\alpha_i = \alpha_f = (0, -1, 0)$, 及び π 偏光に対して $\alpha_i = (\chi_i^T, 0, \zeta_i^T)$ と $\alpha_f = (\chi_f^T, 0, \zeta_f^T)$ である。ただし、偏光面が散乱面 (ac 面) 内にある偏光を π 偏光、散乱面と垂直 ($\parallel b$ 軸) な偏光を σ 偏光と呼ぶ [Fig. 4 (a)]。実験では散乱光子の偏光を分離するのは困難なので通常入射光子の偏光だけで区別する。それらを σ , π チャンネルと呼べば、RIXS の散乱強度スペクトルは各チャンネルに対し

$$I^\sigma \propto \left(\frac{\chi_f^\pi}{2}\right)^2 Y^{(1)}(\omega_i; \mathbf{q}) + Y^{(2)}(\omega_i; \mathbf{q}), \quad (12)$$

$$I^\pi \propto \left(\frac{\chi_i^\pi}{2}\right)^2 Y^{(1)}(\omega_i; \mathbf{q}) + (\chi_i^\pi \chi_f^\pi)^2 Y^{(2)}(\omega_i; \mathbf{q}), \quad (13)$$

となる。 $q = (\mathbf{q}, \omega)$ とした。一般には 1 マグノン励起の寄与 ($Y^{(1)}$) が支配的であるが、各項の係数を比較すれば、 σ チャンネルでは 2 マグノンの相対強度が大きく成りえることが予想される。

Fig. 4 (b) には $q \parallel (1, 0)$ 方向のデータと比較した結果を示す。エネルギー原点と強度の規格化は、 π 偏光の実験デー

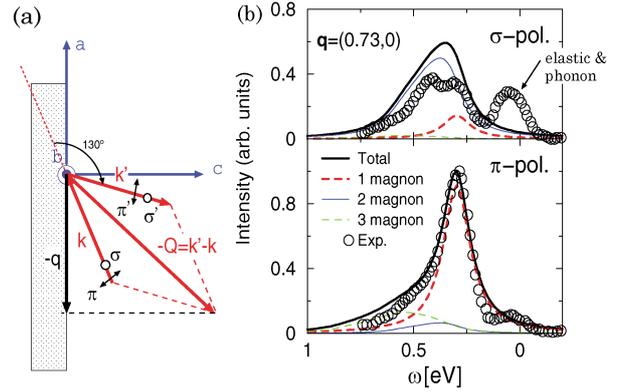


Fig. 4 (Color online) (a) A schematic illustration of the experimental geometry. (b) RIXS spectra of $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ at the $\text{Cu } L_3$ edge with $\mathbf{q} = (0.73, 0)^{21}$. Circles are replotted from the experiment⁴.

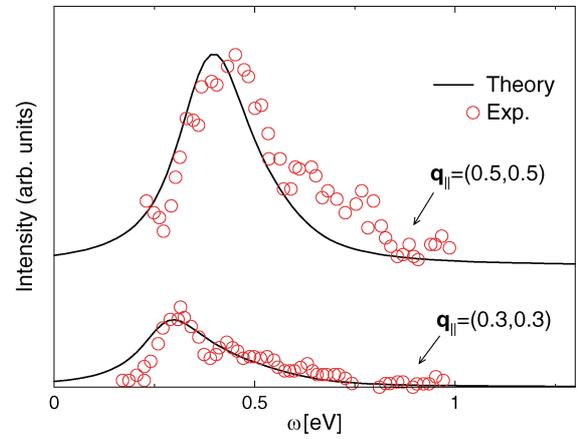


Fig. 5 (Color online) RIXS spectra of La_2CuO_4 at the $\text{Cu } L_3$ edge along $q_{\parallel} = (1, 1)$ direction. Circles are extracted from the experiment⁵.

タに合わせた。計算結果には、実験のエネルギー解像度に合わせ、ローレンツ関数を掛けてある。計算ではベスト・フィットを追求していないことを考えると、実験との一致は満足のいくものといえる。予期された通り、 π チャンネルでは 1 マグノン励起が、 σ チャンネルでは 2 マグノン励起が支配的であることがわかる。さらに、スペクトル形状の非対称性を再現するためには、2 マグノンのみならず、3 マグノンも無視できない寄与をもつ様子も見取れる。

ごく最近、Bisogni らにより、銅酸化物高温超伝導体の母物質 La_2CuO_4 における $\text{Cu } L_3$ 吸収端の磁気励起スペクトルが報告された⁵。2 マグノン励起の寄与を分離したデータのみが示されており、ここでは $Y^{(2)}(\omega_i; \mathbf{q}, \omega)$ と比較する。Fig. 5 に示したように、理論計算の結果は、 \mathbf{q} の変化に伴うピーク位置、相対強度の変化をほぼ捉えている。これらのデータは、 $q \parallel (1, 1)$ に対するもので、Fig. 4 の $q \parallel (1, 0)$ の結果と合わせ、計算結果が色々な波数領域で整合的に実験を再現していることに留意しておく必要が

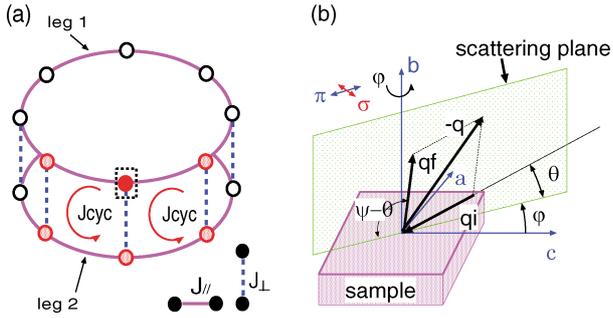


Fig. 6 (Color online) Schematic illustrations of (a) spin ladder model and (b) experimental geometry. In (a), the filled circle represents the core hole site while shaded circles are the sites included in the projected excitations.

ある。ゾーンの広範な \mathbf{q} の値をサーチできるのは、RIXS 実験の利点であるとともに、次章で触れるように、ドーブ系でも広範な \mathbf{q} 域で磁気励起の証拠が観測されているからである。

この章で概説した、射影法を利用して L 吸収端の RIXS 磁気励起スペクトルを解析する手法は、基底状態が長距離の磁気秩序をもつことを前提としていない。そこで、基底状態が長距離秩序をもたない 1 次元系 (Sr_2CuO_3) や、スピナー重項状態が基底状態とされる 2 本足梯子系 ($\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$) に対しても我々の理論を適用してみた^{22,23}。ここでは後者への適用結果について触れる。

$\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ では、Cu イオンが担う磁気自由度は、2 本足梯子系のハイゼンベルグ・ハミルトニアン [(3)式] により良く記述される。交換相互作用としては、梯子内の隣接対 J_{\parallel} 、梯子間の隣接対 J_{\perp} に加えて、リング交換項 J_{cyc} も必要とされており、それぞれの値には 186, 124, 31 meV を採用した²⁸ [Fig. 6(a) 参照]。この系の基底状態は、 $J_{\parallel} = 0$ で、梯子の各段の対が独立の場合には、これらの対がスピナー重項を形成したものになる。一方、 J_{\parallel} が有限値になっても、スピナー重項と断熱的につながった spin liquid 状態が基底状態である。この状態からの磁気励起は、スピナー重項が三重項に入れ替わるもので、これはトリプロン (triplon) 励起と称されている。INS 実験により、磁気励起の分散関係が調べられており、ともにギャップ構造を示す二種類の励起分散が見出された²⁹。これらは Schmidt らの理論により調べられた 1 トリプロン、2 トリプロンの励起スペクトルで説明されている³⁰。

この物質の Cu L_3 吸収端における RIXS の磁気励起スペクトルは、Schlappa らにより観測され、2 トリプロンの分散関係と思われるものが検出されている⁶。この系に対しては、射影の対象として、内殻正孔サイト (例えば Fig. 6(a) の中塗りのマル) に対し、これを含む梯子の段と、両隣の梯子の段に含まれる計 5 サイトのスピナー (図中白抜きマル) が関与する励起までを取り入れた。以降の解析は二次元系に対するものと同様であるが、基底状態

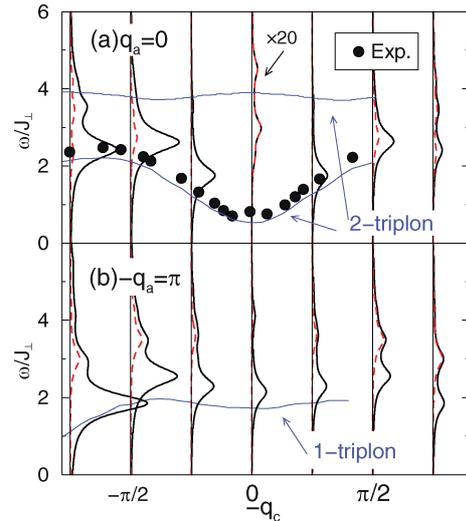


Fig. 7 (Color online) RIXS spectra from $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ at the Cu L_3 edge. Bold solid and broken lines are theoretical results; total intensity and contribution from $Y^{(2)}$, respectively. Circles are replotted from the experiment⁶.

が spin liquid であるため、相関関数を見積もる際に $1/S$ の展開のような手法が使えないので、有限系 (8×2) の計算結果を利用した点が大きな違いである。

Fig. 7(a) には計算結果を示す²³。全体の強度は 1 スピン相関関数 $Y^{(1)}(\omega; q_c, q_a, \omega)$ が決めている。強度の式は、2 次元のときと同じ (12), (13) 式で与えられるが、2 スピン相関関数が相対的に効く領域はずっと狭いようである。 $q_a = 0$ に対するスペクトルのピーク位置は、ゾーン・センターからゾーン境界に向けて高エネルギー側にシフトし、この波数依存性は実験データをよく再現しており、2 トリプロンの分散関係の下限とされるものに対応している。ここで、 q_c, q_a は梯子に沿った方向と垂直な方向の波数の成分である [Fig. 6(b) 参照]。さらに、INS 実験では報告されている²⁹、 $(q_c, q_a) = (0, \pi)$ 近傍の 1 トリプロン励起のギャップが RIXS によっても検出可能かどうか検討してみた。その結果、試料を b 軸の周りに 90 度回転させた実験を行えば [Fig. 6(b) 参照]、今回の実験と同程度の強度のシグナルで、1 トリプロン励起のギャップが観測可能であると結論された [Fig. 7(b)]。1 スピン相関関数 $Y^{(1)}(\omega; q_c, q_a, \omega)$ に含まれる 1 トリプロン励起の寄与によるものである。今後の測定が待たれる。

3. ドーブ銅酸化物 RIXS スペクトル

前章の話題はキャリアがドーブされていない絶縁体に関するものであった。高温超伝導体の超伝導発現機構にスピナー揺らぎが本質的であるか否かが論点にされて久しい。最近、ドーブされた銅酸化物超伝導体の RIXS 実験から、スピナー揺らぎの重要性を示すデータが提供されている。

Le Tacon らにより、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+y}$ や、似た構造をもつ

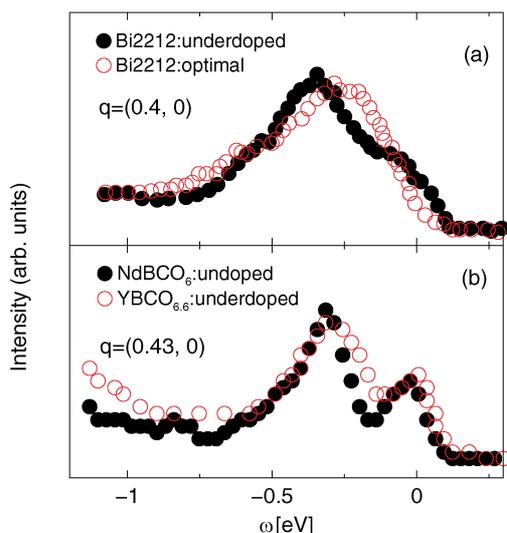


Fig. 8 (Color online) Experimental RIXS spectra at the Cu L_3 -edge: (a) underdoped and optimal doped $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (Bi2212)⁹⁾. (b) Undoped $\text{Nd}_{1.2}\text{Ba}_{1.8}\text{Cu}_3\text{O}_6$ ($\text{NdBCO}_{6.6}$) and underdoped $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.6}$ ($\text{YBCO}_{6.6}$)⁸⁾.

一連の123 family と呼ばれる超伝導物質群において、Cu の L_3 吸収端で磁気励起の RIXS 強度が報告された⁸⁾。また、ごく最近、同様の結果が複数のグループにより $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$, $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{6+\delta}$, $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ においても相次いで報告された⁹⁻¹¹⁾。Fig. 8 にこれらの実験結果の一部を示す。アンダードーブからオーバードープまで、ドーブ量が大きく違う物質群の全てにおいて、観測された磁気励起の強度スペクトルは、ドーブ量の増加により幅こそ広がる傾向があるものの、いずれもほぼ同じピーク位置をもち、同程度の強度を示していた。銅酸化物高温超伝導物質には、パラマグノン励起が共通因子として含まれることを示唆している。その分散がブリルアン・ゾーン全体に広がっていることから、パラマグノン起源の磁気的な相互作用が、高い T_c の主因となることが現象論的には容認されるが⁸⁾、超伝導の発現機構に本質的な役割を果たすかどうかは今後の研究を待たねばならない。なお、これらのドーブ系の結果は、これまで主として INS の結果から導かれた、磁気揺らぎの相関は反磁気秩序の変調ベクトル (0.5, 0.5) 近傍の強度がドーブ量の増加に従って急速に減衰する、という結論と、一見矛盾して見える³¹⁾。この疑問は、RIXS 実験が $\mathbf{q} = (0, 0) \rightarrow (0.5, 0)$ と、INS で見ていたブリルアン・ゾーンの位置と違う領域を見ていることで解消される。

ドーブ系は、当然、遍歴電子系として取り扱う必要があり、d-p 模型、あるいはより一般的に多軌道 tight-binding 模型が適当と考えられる。(1), (2)式に立ち戻って考えると、相互作用している電子系の $|g\rangle$ や $|n\rangle$ を何らかの方法で評価しなければならない。その試みとして、クーロン相互作用に関する弱結合からの展開が考えられる。以前著

者らは、同様の試みを K 吸収端 RIXS に対して行った。Ladder 図形を足し上げる定式化を Keldysh 形式に基づいて行い、電荷励起に対応するスペクトルの定量的説明に成功している^{32,33)}。そこでは、3d 電子の生成と消滅が内殻正孔との相互作用を通して同時に起こるため [Fig. 1(a)], RIXS スペクトルは、密度相関関数の 3d 電子成分に比例する形となった。今の問題の L 吸収端 RIXS において ladder 図形を足し上げると、3d 電子の生成と消滅の間には時間差があるため [Fig. 1(b)], 密度相関関数と異なった形のスペクトル強度の式が得られる。すなわち、密度相関関数に比例する項には、 $\omega_i, \omega, \mathbf{q}$ 依存性を含む余分の因子が掛かることを見出されている¹²⁾。この式は極限として FCA の結果³⁴⁾を含み、より進んだ近似式の出発点になるものと考えられるが、具体的な応用は今後の課題である。

4. 終りに

RIXS による磁気励起の実験結果は、ほんの数年前までの、INS 実験の結果を再現した、という控え目な主張から、現在では、ドーブ系におけるパラマグノン励起の観測のように、RIXS ならではの利点を生かした成果を堂々と喧伝できるようになってきた。ごく近い将来エネルギー解像度がさらに一桁改善されつつあるという楽しみな見通しもある³⁵⁾。それにより弾性ピークやフォノンの寄与などとの分離の精度が向上し、高温超伝導体の発現機構における磁気揺らぎの影響の重要性の議論に、RIXS を発信元とする知見がどんどん蓄積されていくことが期待される。

RIXS データの扱いにおける難点は、共鳴過程を介在するために、スペクトルが何の物理量を反映しているのか不明でなく、その解析に理論の助けを必要とする点である。本稿ではその試みの一端を紹介した。非ドーブ絶縁体相において、局在スピン模型を用いた解析では、多彩なスペクトルを定量的に理解できた。遍歴電子系に対する RIXS スペクトルについての理論はまだ端緒についたばかりで、パラマグノン励起の記述³⁶⁾も今後の研究を待つところが多い。本稿で述べた計算手法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、様々な実験、理論研究者との情報交換が有益でした。特に、M. Grioni 氏 (Lausanne 工科大学)、J. van den Brink 氏 (IFW Dresden) に感謝致します。

参考文献

- 1) L. J. P. Ament *et al.*: Rev. Mod. Phys. **86**, 706 (2011).
- 2) K. Ishii, T. Tohyama and J. Mizuki: J. Phys. Soc. Jpn. **82**, 021015 (2013).
- 3) L. Braicovich *et al.*: Phys. Rev. Lett. **104**, 077002 (2010).
- 4) M. Guarise *et al.*: Phys. Rev. Lett. **105**, 157006 (2010).
- 5) V. Bisogni *et al.*: Phys. Rev. B **85**, 214527 (2012).
- 6) J. Schlappa *et al.*: Phys. Rev. Lett. **103**, 047401 (2009).

- 7) J. Schlappa *et al.*: Nature **485**, 82 (2012).
- 8) M. Le Tacon *et al.*: Nature Phys. **7**, 725 (2011).
- 9) M. P. M. Dean *et al.*: Phys. Rev. Lett. **110**, 147001 (2013).
- 10) M. Le Tacon *et al.*: unpublished, arXiv:1303.3947.
- 11) M. P. M. Dean *et al.*: unpublished, arXiv:1303.5359.
- 12) J. Igarashi and T. Nagao: unpublished.
- 13) Y. Harada *et al.*: Phys. Rev. B **66**, 165104 (2002).
- 14) J. P. Hill *et al.*: Phys. Rev. Lett. **100**, 097001 (2008).
- 15) D. S. Ellis *et al.*: Phys. Rev. B **81**, 085124 (2010).
- 16) T. Nagao and J. Igarashi: Phys. Rev. B **75**, 214414 (2007).
- 17) J. van den Brink: Europhys. Lett. **80**, 47003 (2007).
- 18) F. Forte, L. J. P. Ament and J. van den Brink: Phys. Rev. B **77**, 134428 (2008).
- 19) G. Ghiringhelli *et al.*: Phys. Rev. Lett. **92**, 117406 (2004).
- 20) L. Braicovich *et al.*: Phys. Rev. Lett. **102**, 167401 (2009).
- 21) J. Igarashi and T. Nagao: Phys. Rev. B **85**, 064421 (2012).
- 22) J. Igarashi and T. Nagao: Phys. Rev. B **85**, 064422 (2012).
- 23) T. Nagao and J. Igarashi: Phys. Rev. B **85**, 224436 (2012).
- 24) J. van den Brink and M. van Veenendaal: J. Phys. Chem. Solids **66**, 2145 (2005).
- 25) A. J. P. Ament, F. Forte and J. van den Brink: Phys. Rev. B **75**, 115118 (2007).
- 26) J. Igarashi: Phys. Rev. B **46**, 10763 (1992).
- 27) J. Igarashi and T. Nagao: Phys. Rev. B **72**, 014403 (2005).
- 28) A. Gozar *et al.*: C. Phys. Rev. Lett. **87**, 197202 (2001).
- 29) S. Notbohm *et al.*: Phys. Rev. Lett. **98**, 027403 (2007).
- 30) K. P. Schmidt and G. S. Uhrig: Mod. Phys. Lett. B **19**, 1179 (2005).
- 31) M. Fujita *et al.*: J. Phys. Soc. Jpn. **81**, 011007 (2011).
- 32) T. Nomura and J. Igarashi: Phys. Rev. B **71**, 035110 (2005).
- 33) M. Takahashi, J. Igarashi and T. Nomura: Phys. Rev. B **75**, 235113 (2007).
- 34) E. Kaneshita, K. Tsutsui and T. Tohyama: Phys. Rev. B **84**, 020511(R) (2011).
- 35) W.-G. Yin *et al.*: unpublished, arXiv:1302.1818.
- 36) 守谷 亨: 磁性物理学 (朝倉書店, 2006年).

著者紹介



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終了, 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。



長尾辰哉

群馬大学理工学部・准教授

E-mail: nagao@gunma-u.ac.jp

専門: 物性理論 (固体電子論, X 線分光学)

【略歴】

1991年7月慶応義塾大学大学院理工学研究科博士課程中退, 1991年8月群馬大学工学部助手, 2003年4月同助教授, 2007年4月より現職。

Magnetic excitations probed by resonant inelastic soft x-ray scattering from high- T_c superconducting cuprates

Jun-ichi IGARASHI Faculty of Science, Ibaraki University,
2-1-1 Bunkyo, Mito, Ibaraki 310-8512, Japan

Tatsuya NAGAO School of Science and Technology, Gunma University,
1-5-1 Tenjin-cho, Kiryu, Gunma 376-8515, Japan

Abstract Recently, due to the experimental improvement of the energy resolution, the resonant inelastic scattering (RIXS) spectra originated from the magnetic excitations have been reported at the Cu L-edge from the high- T_c superconducting cuprates. In undoped systems, it is found that the energy profile of RIXS spectrum brought about by the magnon excitation varies its shape depending on the wave number of x-ray. Quite recently, the similar excitation spectra have been reported from the superconducting phase, which are interpreted as the consequence of the paramagnon excitation. A microscopic theory of RIXS accounting for the magnetic excitation developed by the present authors is explained, which is beyond the fast collision approximation.