

## X線共鳴散乱による磁性研究

有馬孝尚

東京大学新領域創成科学研究科物質系専攻 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 埼玉県和光市広沢 2-1

要旨

物質中の磁気モーメントがX線の散乱源となることは30年以上前から指摘されており、また、内殻電子の励起に相当するエネルギー近傍で共鳴増大を示すことも古くから明らかになっていた。一方で、共鳴X線散乱が実際の磁性研究に役に立った例はまだそれほど多くない。真の有効利用が進むためには、類似の磁性研究手法である中性子散乱と比較した際の特徴を理解する必要がある。共鳴X線散乱の特徴を考えると、5d遷移金属やランタニド化合物が重要なターゲットになるはずである。また、今後の大きな方向性として、イメージングや時分割測定を組み込んだ形の8次元観測を目指すべきであろう。

## 1. はじめに

日本放射光学会が設立された1988年を振り返ってみましょう。前年に Bednorz と Müller がノーベル物理学賞を受賞しています。1988年になると金属材料技術研究所の前田氏が初めて100 Kを超える超伝導を報告しています。このように、1988年は日本全体がバブル経済に浮かれる中で、物理の世界は超伝導フィーバーの真っただ中でした。高温超伝導の研究では、超伝導と磁性の関連が興味を中心となりました。超伝導と磁性の関係性については、すでに、 $\text{UBe}_{13}$  や  $\text{UPt}_3$  などの重い電子超伝導体が発見されたところから指摘されていました。しかし、銅酸化物では、反強磁性体へキャリア注入した結果高温超伝導が生じたとみなせるだけに、大きなインパクトがあったのです。高温超伝導体の磁性の研究は、磁化測定と微視的な計測を組み合わせる形で進められました。微視的な計測の代表が、核磁気共鳴/緩和 (Nuclear Magnetic Resonance/Relaxation: NMR) や中性子散乱でした。

その当時のX線による磁性研究はどのような状態だったのでしょうか。私はその現場にいたわけではないのですが、X線磁気散乱はかなり以前に観測されており<sup>1)</sup>、1988年には、すでに共鳴増大が予測、観測されていたようです<sup>2-4)</sup>。もし、X線磁気散乱が本当に役に立つ測定法であったなら、大きな単結晶を作るのが難しかった高温超伝導体の研究において、大活躍していたことでしょう。しかし、実際は違いました。NMRや粉末中性子回折のほうが役に立ったのです。X線磁気散乱は「中性子で見られる磁気超格子反射が放射光でも観測できる場合がある」という状態でした。

現在、磁性研究において最もよく利用される放射光X線測定はX線磁気円二色性 (X-ray Magnetic Circular Dichroism: XMCD) でしょう。XMCDの観測が報告され

たのは、X線磁気散乱より遅く、放射光学会設立の前後のようです<sup>5,6)</sup>。磁化を持つ物質によるX線吸収は、左右円偏光に対して異なります。これがXMCDです。XMCDは磁性イオンの吸収端で共鳴的に増大します。このようなXMCDの有する元素選択的な磁化情報や、スペクトル解析によるスピン角運動量と軌道角運動量の区別などの特徴を活かした磁性研究が3d遷移元素を含む強磁性体について行われています。さらに、近年では、スピネレクトロニクスの隆盛に伴って、スピン分解角度分解光電子分光 (スピン分解 Angle-resolved Photoemission Spectroscopy: スピン分解 ARPES) の重要性が増しています。半導体の教科書では、電子のスピンはエネルギー固有値には無関係で単に縮退度に寄与するのみでした。しかし、スピン軌道相互作用に基づくスピン分裂が様々な固体で重要視されるようになったことから、スピン分解ARPESが重要な測定ツールとしての地位を確立しつつあります。

さて、本稿における主題は、XMCDやスピン分解ARPESではなく、X線共鳴磁気散乱による磁性研究です。高温超伝導体研究でわき役であったX線共鳴磁気散乱が、その後どのように発展したのかを振り返ったうえで、将来展望について個人的な見解を述べます。4年ほど前に本学会誌に「硬X線を用いた強相関電子系の構造物性研究」というタイトルで記事を書かせていただいております<sup>7)</sup>。重なる部分も多いとは思いますが、ご容赦いただければ幸いです。

## 2. X線共鳴磁気散乱の特徴

X線共鳴散乱の将来像を考えるにあたっては、まずその特徴を把握する必要があります。特に、中性子散乱との比較は重要です。電子による電磁波の散乱過程は、電子の個性 (運動量, エネルギー, スピンなど) に依存しないも

のと、依存するものに分けることができます。後者は、電磁波の光子エネルギーが電子の励起エネルギーに近づくと増大します。これを共鳴散乱と呼びます。X線の光子エネルギーは数百から数万 eV と大きいので、内殻原子軌道と非占有の電子軌道との電子遷移と共鳴することになります (Fig. 1)。これが X 線共鳴散乱です。ここで、X 線の光子が  $\pm\hbar$  のスピン角運動量を有していることに注目します。電子が励起された散乱の中間状態では、最初の状態と比べて物質の角運動量が  $\hbar$  変化することになります。特に、円偏光 X 線が入射した場合は、そのヘリシティによって角運動量が増えるか減るかが決まります。ある原子サイトでの散乱を考えると、始状態でその原子の角運動量がゼロであれば、中間状態で角運動量が増える過程も減る過程も同様に生じますが、始状態の角運動量がゼロでなければ、中間状態で角運動量が増える過程と減る過程とは確率や位相が異なることが予想されます。これはちょうど強磁性体における XMCD の原理と共通しています。強磁性体では、特定の構成元素が平均としてスピン角運動量や軌道角運動量を有しています。円偏光 X 線の持つスピン角運動量は、強磁性体の角運動量を増やすか減らすかのいずれかの作用を有することになるため、左右円偏光で X 線の吸収強度が異なります。さらに、吸収スペクトルが異なる結果、屈折率のスペクトルにも左右円偏光で差が生じます。この効果は X 線のファラデー回転 (磁気旋光) として観測されます。

強磁性体における左右円偏光の X 線に対する応答の差は、X 線の吸収や透過だけでなく、X 線の散乱にも反映されます。実際、強磁性体のブラッグ散乱では、左右円

偏光で強度差が生じますし、散乱面に平行や垂直の直線偏光を持つ X 線が入射した場合に、散乱 X 線の偏光が回転する現象もみられます。共鳴磁気散乱は反強磁性体でも生じます。物質中の角運動量の配列が原子の周期と異なる場合は、磁気超格子が作る反射が新たに生じます。

このように考えると、中性子散乱と共鳴 X 線散乱の共通点と差異が明らかになります。まず、両者とも、磁気モーメントの空間変化や時間変化のフーリエ変換に相当する散乱成分を有します。しかし、観測しているものは両者で同じではありません。中性子の磁気散乱は、双極子双極子相互作用によって説明されます。すなわち、物質中の磁束密度の空間分布や時間変化を直接観測しています。一方、X 線の共鳴磁気散乱は、電子の非占有軌道の空間・時間構造を、内殻軌道からの励起によって観測しています。したがって、中性子散乱が磁気モーメントの空間・時間構造の定量的な解析に向いているのに対して、共鳴 X 線散乱は、スピン角運動量や軌道角運動量を含む波動関数の空間・時間構造の情報を得るのに適しているのです。

### 3. X 線共鳴磁気散乱の利用の現状

#### 3.1 3d 遷移金属

磁性体の研究の主役は、3d 遷移金属、およびその化合物です。3d 遷移元素における内殻の構造は  $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6$  となっており、価電子・伝導電子は主に 3d 軌道と 4s 軌道を占有します。硬 X 線領域に対応する電子励起は 1s 電子の励起であり、いわゆる K 吸収端のエネルギー付近で共鳴します。しかし、K 吸収端の X 線共鳴散

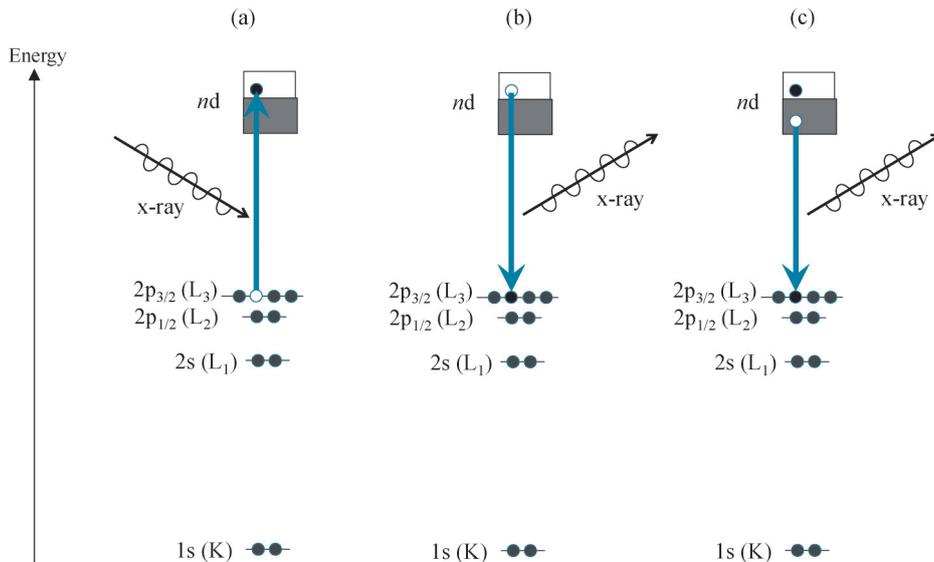


Fig. 1 Processes of resonant X-ray scattering at L<sub>3</sub> edge on a transition metal ion. (a) A 2p electron is excited to a valence state by x-ray irradiation. (b) The excited electron emits an x-ray photon and returns back to the core level (elastic scattering). (c) Another electron is relaxed to the core level by emitting an x-ray photon (inelastic scattering).

乱は、磁性研究にはほとんど使われません。その理由は、二つあります。一つ目は、 $3d$  価電子への励起の振動子強度があまり大きくないことです。電磁波による電子励起の主要項は電気双極子遷移ですから、 $1s$  内殻電子が X 線を吸収すると主に  $p$  軌道へと遷移します。一方、価電子や伝導電子の主要な成分は  $3d$  軌道や  $4s$  軌道ですから、大きな共鳴増大を示さないのです。もう一つは、 $s$  電子が軌道角運動量を持たないことです。 $3d$  遷移金属やその化合物の磁性体では、多くの場合、価電子状態の軌道角運動量が凍結しています。始状態も中間状態も角運動量を有さないのであれば、光子の角運動量が増える過程と減る過程はほぼ等価な確率で生じるでしょう。すなわち、左右円偏光の吸収の差はあまり期待できないのです。

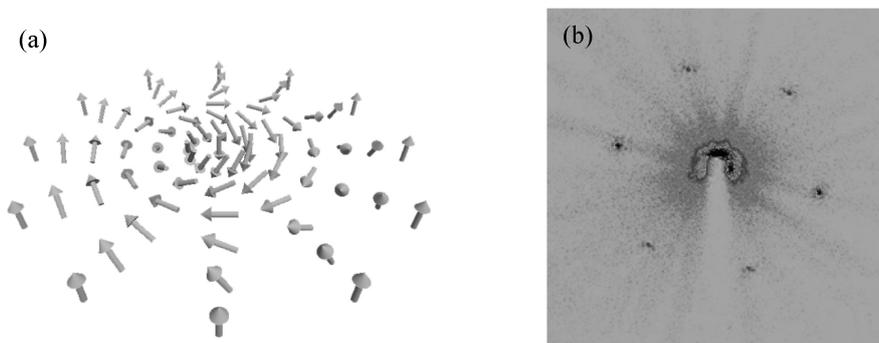
筆者らのグループは、 $3d$  遷移金属の K 吸収端における共鳴散乱を利用した少し変わった磁性研究として、対称性の低いサイトに位置する  $3d$  遷移金属のスピンの状態の観測を試みてきました<sup>8,9)</sup>。遷移金属が 4 つの陰イオンに正四面体的に囲まれる状況は頻繁に現れますが、このサイトは明らかに空間反転対称性を有しません。この場合、価電子波動関数の  $3d$  軌道に  $p$  軌道成分が混ざるので、 $1s$  内殻状態からの電気双極子遷移を顕著に考えることができます。この電気双極子遷移と  $3d$  への電気四極子遷移の干渉効果は基底状態の電子スピンの方向に依存します。この効果は、局所的な極性とスピンの生み出すトロイダル、あるいは、磁気四極子の観測方法として利用することが可能です。私たちはこの点に注目し、スピネル構造を有する酸化物  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  や  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$  の磁気共鳴散乱の測定を行いました。これらの物質の四面体サイトを占める Fe イオンや Mn イオンのもつ磁気モーメントの向きは、フェリ磁性相において一方向に揃います。一方、四面体の向きは隣り合う四面体ごとに逆向きとなります。よって磁気モーメントと空間反転対称性の破れ（正確には電気八極子）の「積」であるトロイダルや磁気四極子も、反強的に整列し、共鳴磁気散乱を生じることが期待され、実際に磁場変調法により観測することができました<sup>8,9)</sup>。

$1s$  軌道の次に位置する軌道は  $2s$  軌道となります。 $2s$  軌

道からの励起は、軟 X 線の領域に入り波長が長くなる以外は、 $K$  吸収端の共鳴効果と同じような特徴を有します。波長が長くなると、ブラッグの法則を満たすことが難しくなるだけで、利点はあまりありません。したがって、 $L_1$  吸収端の共鳴効果を利用した共鳴散乱研究の例はほぼ皆無です。

価電子の波動関数の主な構成要素である  $3d$  軌道や  $4s$  軌道への遷移確率が大きい内殻軌道は、 $p$  軌道となります。 $2p$  軌道からの電子励起は軟 X 線領域に位置します。また、 $3d$  遷移元素の  $2p$  軌道は  $10\text{ eV}$  を超える大きなスピン軌道相互作用を有するため、全角運動量  $J$  が良い量子数となります。励起状態の  $(2p)^5$  は、 $J=3/2$  と  $J=1/2$  に分裂し、それぞれの光子エネルギー位置 ( $L_3$ ,  $L_2$  吸収端) での共鳴効果が期待されます。また、内殻軌道側でスピンと軌道が結合しているため、価電子のスピン角運動量が 0 でなければ、左右円偏光 X 線での励起強度に大きな差が生じます。このことが、大きな XMCD を生じさせています。同様に、共鳴 X 線磁気散乱も十分強いものとなります。ただし、共鳴エネルギーに対応する波長は  $10\text{ \AA}$  を超えており、ブラッグの法則を満たす面間隔はかなり長いものに限られます。遷移金属やその化合物の磁性体でそのような面間隔を持つ磁気秩序はあまり多くありません。その点が、共鳴 X 線磁気散乱の適用範囲を狭めています。

周期の長い磁気超構造の観測には、 $L_3$ ,  $L_2$  吸収端における共鳴磁気散乱を利用することが可能です。このことから、筆者らのグループは近年、共鳴小角散乱を磁気スキルミオンと言われる  $10\text{ nm}$  程度の磁気構造体の観測に用いています<sup>10)</sup>。磁気スキルミオンとは、二次元強磁性体中の局所的な欠陥<sup>11)</sup>で、第二種超伝導体の渦糸と同じように三角格子を組みやすいことが知られています<sup>12,13)</sup>。三角格子状態について共鳴軟 X 線散乱実験を行うと、小角散乱領域に **Fig. 2** に示すような磁気超格子が明瞭に観測されるのです。



**Fig. 2** (a) Magnetic skyrmion. (b) Magnetic superlattice reflections in the magnetic skyrmion triangular lattice phase observed by small-angle resonant soft x-ray scattering. Excerpt from Ref. 10).

### 3.2 ランタニド

ランタニドおよびその化合物は、らせん磁性、永久磁石、磁気光学材料、重い電子系など特徴のある磁性や物性機能を示すため、古くから磁性研究の対象となってきました。ランタニド元素における内殻の構造は  $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(3d)^{10}(4s)^2(4p)^6(4d)^{10}(5s)^2(5p)^6$  となっており、価電子・伝導電子は主に  $4f$  軌道、 $5d$  軌道、 $6s$  軌道を占有します。 $4f$  軌道は  $5s$ 、 $5p$  軌道よりも内側に存在する確率が高いため、一つの原子に局在した磁気モーメントとして振舞うことが多いとされています。一方、 $5d$  や  $6s$  が持つ磁気モーメントは小さなものとなっています。したがって、ランタニドにおける磁性研究では、 $4f$  電子の磁気モーメントの観測が重要になります。 $4f$  状態は、通常、合成スピン角運動量  $S$ 、合成軌道角運動量  $L$ 、および全角運動量  $J$  が良い量子数となります。最低エネルギーにある多重項は孤立イオンでは  $2J+1$  重に縮退していますが、物質中では周囲の原子や電子、および外部磁場からの影響を受けて分裂し、磁性を担います。

ランタニド元素の場合、硬 X 線領域に対応するのは、 $1s$ 、 $2s$ 、および  $2p$  軌道からの励起となります。このうち、 $1s$  や  $2s$  内殻軌道からの励起は  $3d$  遷移元素の場合と同じように利用しにくいものとなっています。これに対し、 $2p$  軌道からの励起、すなわち、 $L_3$ 、 $L_2$  吸収端における X 線散乱は波長が  $2 \text{ \AA}$  程度と無機化合物の回折実験にちょうど良く、さらに、かなり強い共鳴増大を示すことから、磁気構造研究に用いることが可能です。中性子と比較して、元素選択的な磁気配列情報が得られるという特徴を有します。また、 $Gd$ 、 $Eu$ 、 $Sm$  など一部の元素において熱中性子の吸収が強いことや、小さな単結晶でも実験ができることが、X 線散乱法の有効性を相対的に高めています。

ここでは、私たちが行った  $\text{EuMnBi}_2$  の磁気構造解析を例として示します<sup>14)</sup>。この物質は、Fig. 3 に示すように体心正方晶の結晶構造を有し、単位胞内に 4 式量が存在します。 $Eu$  の  $L_3$  吸収端における共鳴散乱実験を行ったところ、 $(0\ 0\ \ell)$  で  $\ell$  が奇数の反射が系統的に観測されました。このことから、磁気秩序が体心の対称性を破っていることがわかります。さらに、 $(0\ 0\ \ell)$  磁気反射強度の  $\ell$  依存性から、磁気秩序パターンが決定されました。磁気モーメントの向きについては、 $(0\ 0\ 11)$  反射と  $(4\ 0\ 1)$  反射の偏光解析から  $c$  軸方向を向いていることが明らかになりました。このようにして、 $Eu$  の磁気モーメントが Fig. 3 の矢印のように配列していることがわかりました。このようにランタニド化合物の場合は、単結晶試料を用いた X 線磁気散乱によって磁気配列を決めることも可能です。

一方で、 $2p$  内殻軌道から  $4f$  軌道への電子遷移は本来電気双極子禁制であり、 $L_3$ 、 $L_2$  吸収端における共鳴散乱過程は単純には理解できません。そのため、波動関数の特定は非常に難しい状況です。また、エネルギー分解能も不足

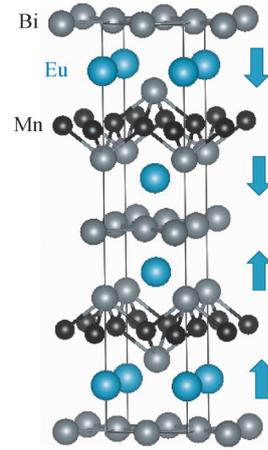


Fig. 3 Crystal structure of  $\text{EuMnBi}_2$ . Arrows indicate the directions of Eu spin moments below 22 K analyzed by x-ray resonant scattering reported in Ref. 14).

しているため、多重項の分裂を決める際には中性子非弾性散乱が用いられています。 $4f$  波動関数を決定するためには電気双極子遷移許容な  $3d$  内殻軌道の利用が考えられるところですが、 $3d$  内殻軌道からの励起は軟 X 線領域に位置するため、ブラッグの法則を満たすことのできる磁気秩序を示す物質はそれほど多くありません。したがって、 $M_{4,5}$  吸収端の共鳴磁気散乱はそれほど利用されていません。

### 3.3 5d 遷移金属

近年、スピン軌道相互作用が強い物質が示す物性・機能が注目を集めています。磁性分野でも、 $5d$  遷移金属を対象とした研究が盛んになっています。特に、 $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  における  $J_{\text{eff}}=1/2$  状態の発見がその契機となりました<sup>15)</sup>。これに関しては、以前本誌でも報告した通り、イリジウムの  $L_{2,3}$  吸収端における X 線共鳴磁気散乱が重要な役割を演じました<sup>7)</sup>。 $2p$  内殻軌道から価電子状態の主成分である  $5d$  軌道への遷移は電気双極子許容であるため、磁気散乱は  $L_{2,3}$  端で顕著な共鳴増大を示します。さらに、 $5d$  遷移金属の  $L$  吸収端は  $10 \text{ keV}$  程度のエネルギー位置にあることから、対応する X 線の波長は  $1 \text{ \AA}$  程度となり、無機固体のブラッグ散乱に適しています。これらのことから X 線共鳴散乱による磁気構造の決定が容易になります。実際、 $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  のほか、 $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ 、 $\text{CaIrO}_3$ 、 $\text{Eu}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  などの  $5d$  遷移金属酸化物の磁気構造は、共鳴 X 線散乱実験によって決められました<sup>16-19)</sup>。

$5d$  遷移金属化合物における X 線共鳴散乱は、磁気構造に関する情報だけでなく、 $5d$  状態のスピン角運動量と軌道角運動量に関する情報も与えてくれます<sup>20)</sup>。これは、ちょうど、 $2p$  吸収端の XMCD がスピン角運動量と軌道角運動量の分離に用いられるのと同様の原理によっています。 $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  では、 $L_3$  吸収端で大きな共鳴増大が見られたのと

対照的に、 $L_2$  吸収端ではほとんど共鳴増大が見られませんが、このことから、6つの酸素に囲まれた  $Ir^{4+}$  イオンが近似的に、スピンと軌道が結合した  $J_{\text{eff}}=1/2$  と呼ばれる状態を取っていることが明らかになったのです。

磁気秩序が物質の対称性を破る場合は、必然的に二つ以上の安定な状態が生じ、しばしば磁気ドメインが形成されます。共鳴 X 線散乱はこのようなドメインの可視化にも威力を発揮します。筆者らのグループは、ミラーを用いて集光した円偏光 X 線の共鳴散乱を用いて  $Cd_2Os_2O_7$  や  $Eu_2Ir_2O_7$  の反強磁性体のドメイン可視化に成功しました<sup>21)</sup>。これらの酸化物では、Os あるいは Ir は、正四面体を構成要素とするパイロクロア型のネットワークを形成しています。各正四面体の頂点に位置する 4 つの磁気モーメントは正四面体の中心を向く (all-in) か、あるいは正四面体の外側を向く (all-out) かになっています。この all-in/all-out 型の磁気秩序は時間反転対称性を破っており、2 つの磁気安定状態が存在するため、反強磁性ドメインが出現するのです。二種類のドメインで、共鳴散乱に存在する磁気項と非磁気項の干渉の位相が反転するために、円偏光 X 線回折顕微鏡法によるイメージングが可能となったのです。

## 4. 将来展望

### 4.1 磁気励起の観測

ここまでは、X 線を用いた静的な磁気構造について述べてきました。物質の性質を知るためには、励起構造の研究も欠かせません。磁性研究の場合も、磁気励起の観測は大変重要です。磁気励起の観測において、現在の主役は、中性子の非弾性散乱です。磁気モーメントの時間変化、例えば、秩序状態であればスピン波励起の研究に用いられています。非弾性中性子散乱に対応する X 線の測定手法は非弾性 X 線散乱です。非弾性散乱はさらに、非共鳴か共鳴かに分けられ、この二つでは全く異なる装置が用いられます。磁性研究という観点からは、非共鳴の非弾性散乱の信号は非常に弱いことが予想されるため、実際上用いられる可能性があるのは、共鳴非弾性 X 線散乱 (RIXS) とい

うことになるでしょう。すでに、Fig. 1 に示したように、RIXS は、X 線を吸収して内殻電子が励起される過程と、空いた内殻準位への価電子の緩和に伴う X 線の発光過程の組み合わせとしてとらえることができます。始状態と終状態を比べると、価電子が励起しています。磁気モーメントの励起も価電子の励起の一種ですから、原理的には RIXS による観測が可能です。実際、高温超伝導体に関連した銅酸化物系で銅の  $L_3$  吸収端の RIXS が行われ、スピン波の分散関係が得られています<sup>22)</sup>。とはいえ、X 線の光子エネルギーは  $3d$  遷移金属の  $L_3$  吸収端でも  $400 \text{ eV}$  以上ありますので、 $100 \text{ meV}$  の分解能を達成しようとするだけで、相対エネルギー分解能 ( $E/\Delta E$ ) が  $4000$  を超える必要があります。中性子非弾性散乱では、入射中性子のエネルギーを容易に  $\text{meV}$  オーダーとすることができるため、単なるエネルギーの高分解能化では勝負になりません。共鳴非弾性 X 線散乱は波動関数の励起、例えば、遷移金属化合物における軌道励起波などの検出で活躍するものと考えています。

では、磁気励起の観測には今後ももっぱら中性子が使われるのでしょうか。中性子の非弾性散乱では、大強度パルス中性子源とチョッパー型の分光器の組み合わせにより、移行エネルギーと移行運動量の 4 次元空間における大量のイベントデータが取得されるようになりました。また、現在でも非弾性散乱測定に中性子のスピン解析を組み入れた実験は行われていますし、近い将来には、その技術が、チョッパー型分光器にも応用されると考えられます。これらの方法で、各磁気励起における磁気モーメントの揺らぐ方向を決めることができます。より低エネルギーの磁気励起を観測するため中性子スピンエコー測定技術もさらに進化するでしょう。したがって、通常磁気励起の測定をわざわざ放射光を用いて行う利点はあまりないと考えられます。放射光の特性を活かすならば、レーザー光照射等の瞬間的な外場印加や THz 電磁波の照射によって引き起こされる磁気励起を実時間軸上で観測するための時分割測定技術の高めるべきでしょう (Fig. 4)。放射光光源はパルス中性子源と比べてパルス幅が大変短いため、現在でもピコ秒以上のあらゆる時間領域での測定が可能です。可視・

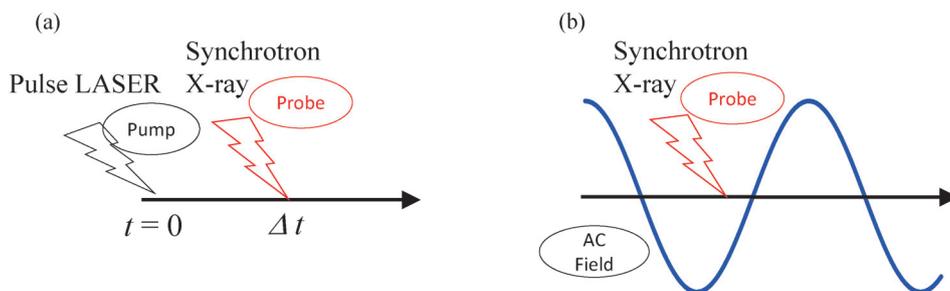


Fig. 4 (Color online) Time-resolved x-ray scattering measurements of excitations induced by (a) pulse-laser irradiation and (b) ac field.

赤外光の測定分野では、すでに、波長の長いスピン波の伝搬を時分割磁気光学イメージングで動画化する技術が開発されつつあります<sup>23)</sup>。近い将来、放射光 X 線共鳴散乱の時分割測定を用いて、反強磁性体の磁気ガンマ点や、強磁性体のゾーン端などの波数の大きな磁気励起の伝搬の様子が、動画として得られるようになるでしょう。

#### 4.2 8次元観測

従来の物性物理学の主要な対象は結晶であり、空間的な周期性と時間的な周期性を持つと近似できる場合が多く、それに対応して、運動量（より正確には結晶運動量）とエネルギーを量子数と考える方法が有効でした。バンド計算、角度分解型光電子分光、中性子非弾性散乱は、その典型例です。20世紀の半導体技術は、まさに、そのような固体物理学の成果の産物でしょう。しかし、高度に集積された高速動作素子や、生物やソフトマター等に代表されるエネルギー散逸系などの観測においては、位置と時間の特定が必要となります。このような背景から、今後、放射光の測定は、位置、運動量、時間、エネルギーの8次元空間で行われるようになるだろうと予想しています<sup>7)</sup>。位置と運動量、時間とエネルギーはフーリエ変換の関係にありますから、これで8次元というのは、理屈の上からは妙な感じを受けるかもしれませんが、しかし、例えば、私たちが音楽を聴いているときは、明らかに、音（周波数領域情報）の時間変化と捉えているのです。

典型的な8次元観測としては次のようなものが考えられます。X線をミラーやゾーンプレートで微小領域に絞りこむことで測定対象位置を特定し、また、放射光のパルス特性を活かして時分割測定を行います。入射 X 線と散乱 X 線、あるいは光電子の波数とエネルギーを測定することにより、物質との運動量とエネルギーの移行量が測定できます。集光点と試料の相対関係やパルスのタイミングを掃引することで、空間変化や時間変化を測定することができます。このような方法により8次元観測が可能になります。さらに、入射波と散乱波のスピン状態（偏光）の解析を行うことにより、角運動量を加えた9次元での観測も可能となります。角運動量情報は、磁性研究にとって、大変重要です。

ただし、この観測方式では、位置や時間の軸に関する掃引を行うため、全体としてはかなりの時間がかかることとなります。しかも、空間分解能や時間分解能を上げれば上げるほど、全測定時間は増加していきます。必要な情報をどのように取得するかについて、これまで以上に吟味が必要となります。

#### 4.3 磁気イメージング

X線イメージングに関しては、青木先生と高橋先生が専門家の立場から記事を書かれていますので、ここでは、磁気イメージングに関する将来展望に簡単に触れます。磁

気イメージングは、磁化の空間分布の測定と、反強磁性のドメイン分布の測定に分けられます。磁化の空間分布の測定は、強磁性体の磁区の研究における需要が大きいため、古くより様々な方法が行われてきました。放射光を用いる方法としては、集光した X 線による XMCD 顕微法や円偏光励起による PEEM がすでに実用段階に達しています。どちらも XMCD の応用となりますが、前者では入射 X 線の照射位置で空間分解を行うのに対し、後者では光電子の放出位置で空間分解を行います。

これらに比べて、共鳴散乱を用いた磁気イメージングはまだ開発段階です。この分野の先駆けとなったのは、Eisebitt らによる軟 X 線磁気ホログラムです<sup>24)</sup>。一般的に、散乱パターンから実空間像を得るためには位相情報の回復が必要となります。彼らは、参照孔からの回折との干渉を用いて位相回復に成功しました。

筆者らのグループは、近年、参照孔の代わりにアパーチャーを用いて10 nm オーダーの磁気超構造のイメージングに取り組んでいます<sup>25)</sup>。

一方、反強磁性体のドメイン構造のイメージングは比較的最近の要請です。特に、21世紀に入り、マルチフェロイクス（磁気強誘電体）の研究が盛んになるにつれ、ドメイン壁の運動や、トポロジカルな欠陥が興味を持たれるようになってきました。すでに述べたように、5d 遷移金属化合物では、L 吸収端における磁気散乱の共鳴増大を利用することで、集光ビームによる走査型のイメージングが行われています。ただし、集光ビームを用いる方式は、所要時間が長く温度等の変動に弱いこと、時間・空間分解能を上げようとする放射線損傷の問題が深刻になることなど、根本的な問題が存在します。集光ビームを用いないイメージングが可能であれば、それに越したことはありません。反強磁性、あるいは、より一般的には電荷秩序等も含めた移行運動量が大きな領域でのレンズレスイメージングは、今後、大いに発展させるべき技術分野だと考えています。

## 5. 終わりに

本稿では、一部の物質において、X線共鳴磁気散乱が中性子散乱と相補的に用いられるような役に立つ観測手法になってきた現状を紹介するとともに、将来の方向性について私見を述べました。特に、イメージングや時分割測定を組み込んだ形の8次元観測へと移っていくことを期待しています。

本稿は、多くの方々との共同研究から得られた知見に基づいて書いたものです。特に、十倉好紀氏、大隅寛幸氏、高田昌樹氏、高木英典氏、山崎裕一氏、Victor Ukleev 氏との議論が参考になっています。ここに謝意を表します。

## 参考文献

- 1) F. de Bergevin and M. Brunel: Phys. Lett. **39A**, 14 (1972).
- 2) M. Blume: J. Appl. Phys. **57**, 3615 (1985).
- 3) K. Namikawa, M. Ando, T. Nakajima and H. Kawata: J. Phys. Soc. Jpn. **54**, 4099 (1985).
- 4) M. Blume and D. Gibbs: Phys. Rev. B **37**, 1779 (1988).
- 5) G. Schütz, W. Wagner, W. Wilhelm, P. Kienle, R. Zeller, R. Frahm and G. Materik: Phys. Rev. Lett. **58**, 737 (1987).
- 6) G. Schütz, R. Wienke, W. Wilhelm, W. Wagner, R. Frahm and P. Kienle: Physica B **158**, 284 (1989).
- 7) 有馬孝尚: 放射光 **27**, 290 (2014).
- 8) M. Matsubara, Y. Shimada, T. Arima, Y. Taguchi and Y. Tokura: Phys. Rev. B **72**, 220404R (2005).
- 9) M. Matsubara, Y. Shimada, K. Ohgushi, T. Arima and Y. Tokura: Phys. Rev. B **79**, 180407R (2009).
- 10) Y. Yamasaki, D. Morikawa, T. Honda, H. Nakao, Y. Murakami, N. Kanazawa, M. Kawasaki, T. Arima and Y. Tokura: Phys. Rev. B **92**, 220421 (R) (2015).
- 11) A. N. Bogdanov and D. A. Yablonskii: Sov. Phys. JETP **68**, 101 (1989).
- 12) S. Mühlbauer, B. Binz, F. Jonietz, C. Pfleiderer, A. Rosch, A. Neubauer, R. Georgii and P. Boni: Science **323**, 915 (2009).
- 13) X. Z. Yu, Y. Onose, N. Kanazawa, J. H. Park, J. H. Han, Y. Matsui, N. Nagaosa and Y. Tokura: Nature **465**, 901 (2010).
- 14) H. Masuda, H. Sakai, M. Tokunaga, Y. Yamasaki, A. Miyake, J. Shiogai, S. Nakamura, S. Awaji, A. Tsukazaki, H. Nakao, Y. Murakami, T. Arima, Y. Tokura and S. Ishiwata: Sci. Adv. **2**, e1501117 (2016).
- 15) B. J. Kim, H. Ohsumi, T. Komesu, S. Sakai, T. Morita, H. Takagi and T. Arima: Science **323**, 1329 (2009).
- 16) J. W. Kim, Y. Choi, Jung-ho Kim, J. F. Mitchell, G. Jackeli, M. Daghofer, J. van den Brink, G. Khaliullin and B. J. Kim: Phys. Rev. Lett. **109**, 037204 (2012).
- 17) J. Yamaura, K. Ohgushi, H. Ohsumi, T. Hasegawa, I. Yamauchi, K. Sugimoto, S. Takeshita, A. Tokuda, M. Takata, M. Udagawa, M. Takigawa, H. Harima, T. Arima and Z. Hiroi: Phys. Rev. Lett. **108**, 247205 (2012).
- 18) K. Ohgushi, J. Yamaura, H. Ohsumi, K. Sugimoto, S. Takeshita, A. Tokuda, H. Takagi, M. Takata and T. Arima: Phys. Rev. Lett. **110**, 217212 (2013).
- 19) H. Sagayama, D. Uematsu, T. Arima, K. Sugimoto, J. J. Ishikawa, E. O'Farrell and S. Nakatsuji: Phys. Rev. B **87**, 100403R (2013).
- 20) S. Fujiyama, H. Ohsumi, K. Ohashi, D. Hirai, B. J. Kim, T. Arima, M. Takata and H. Takagi: Phys. Rev. Lett. **112**, 016405 (2014).
- 21) S. Tardif, S. Takeshita, H. Ohsumi, J. Yamaura, D. Okuyama, Z. Hiroi, M. Takata and T. Arima: Phys. Rev. Lett. **114**, 147205 (2015).
- 22) L. Braicovich, L. J. P. Ament, V. Bisogni, F. Forte, C. Aruta, G. Balestrino, N. B. Brookes, G. M. De Luca, P. G. Medaglia, F. Miletto Granozio, M. Radovic, M. Salluzzo, J. van den Brink and G. Ghiringhelli: Phys. Rev. Lett. **102**, 167401 (2009).
- 23) Y. Hashimoto, S. Daimon, R. Iguchi, Y. Oikawa, Ka Shen, K. Sato, D. Bossini, Y. Tabuchi, T. Satoh, B. Hillebrands, G. E. W. Bauer, T. H. Johansen, A. Kirilyuk, T. Rasing and E. Saitoh: Nature Commun. **8**, 15859 (2017).
- 24) S. Eisebitt, J. Lüning, W. F. Schlotter, M. Lörger, O. Hellwig, W. Eberhardt and J. Stöhr: Nature **432**, 885 (2004).
- 25) V. Ukleev, Y. Yamasaki, D. Morikawa, N. Kanazawa, Y. Okamura, H. Nakao, Y. Tokura and T. Arima: Quantum Beam Sci. **2**, 3, (2018).

## 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。現在, 理化学研究所創発物性科学研究センターを兼務。

# Resonant X-ray scattering for studying magnetism

**Taka-hisa ARIMA** Department of Advanced Materials Science, University of Tokyo, Kashiwanoha 5-1-5, Kashiwa  
RIKEN Center for Emergent Matter Science, Hirosawa 2-1, Wako

**Abstract** It has been understood for more than thirty years that magnetic moments in matter scatter x-ray. The resonant enhancements of the magnetic scattering near the core levels have been also well known. Nonetheless, useful resonant x-ray scattering studies on magnetism in matter were rather rare yet. The particularities of x-ray scattering different from neutron scattering should be recognized for useful x-ray scattering studies of magnetism. For example, magnetic materials containing 5d transition elements or lanthanide elements can be good targets. The eight-dimensional observation including imaging or time-resolved measurements will become a main objective in this field.