2009年9月7日
東大・本郷

放射光基礎講習会

先端研究への活用法：回折・散乱による測定

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

講演概要

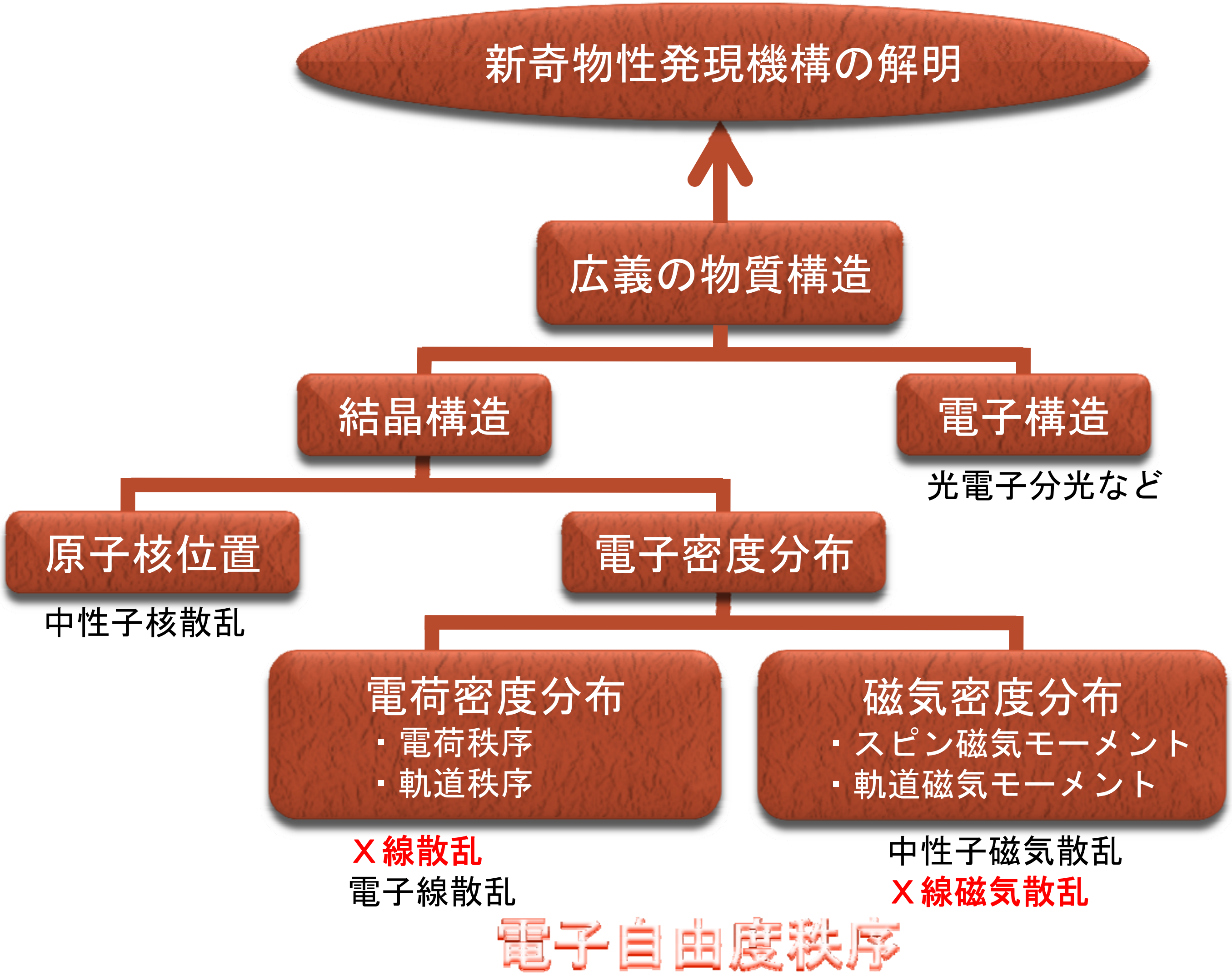
構造物性研究

回折・散乱実験の基礎

電子によるＸ線の散乱：共鳴Ｘ線散乱

電子自由度（電荷・スピン・軌道）秩序の観測

構造物性研究



新奇物性発現機構の解明

広義の物質構造

結晶構造

電子構造

光電子分光など

原子核位置

中性子核散乱

電子密度分布

電荷密度分布
・電荷秩序
・軌道秩序

Ｘ線散乱
電子線散乱

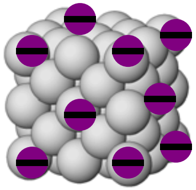
磁気密度分布
・スピン磁気モーメント
・軌道磁気モーメント

中性子磁気散乱
Ｘ線磁気散乱

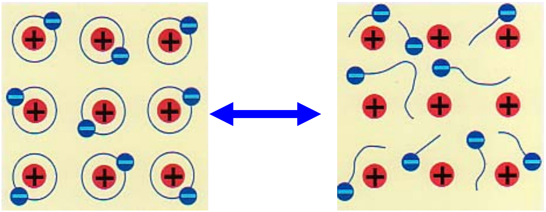
電子自由度秩序

電子の持つ３つの自由度の秩序構造

電荷



電荷秩序

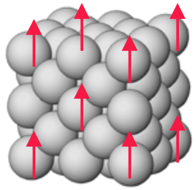


電気が流れない
絶縁体

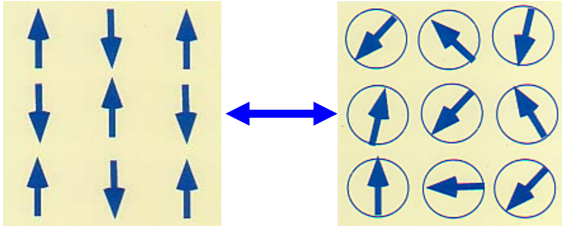
電気が流れる
金属

物質の電気的性質

スピン



スピン秩序

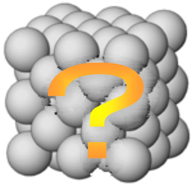


磁石になる
強磁性体・
反強磁性体

磁石にならない
常磁性体

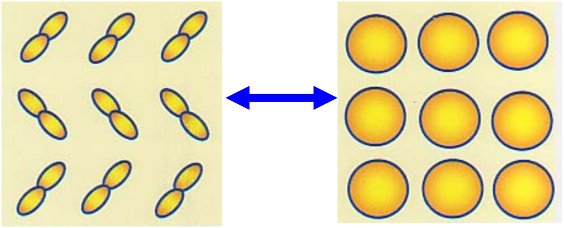
物質の磁気的性質

軌道



軌道秩序

隠れた自由度



強軌道秩序・
反強軌道秩序

軌道無秩序

物質の？？？

原子の中の電子自由度
多極子による理解

電気多極子

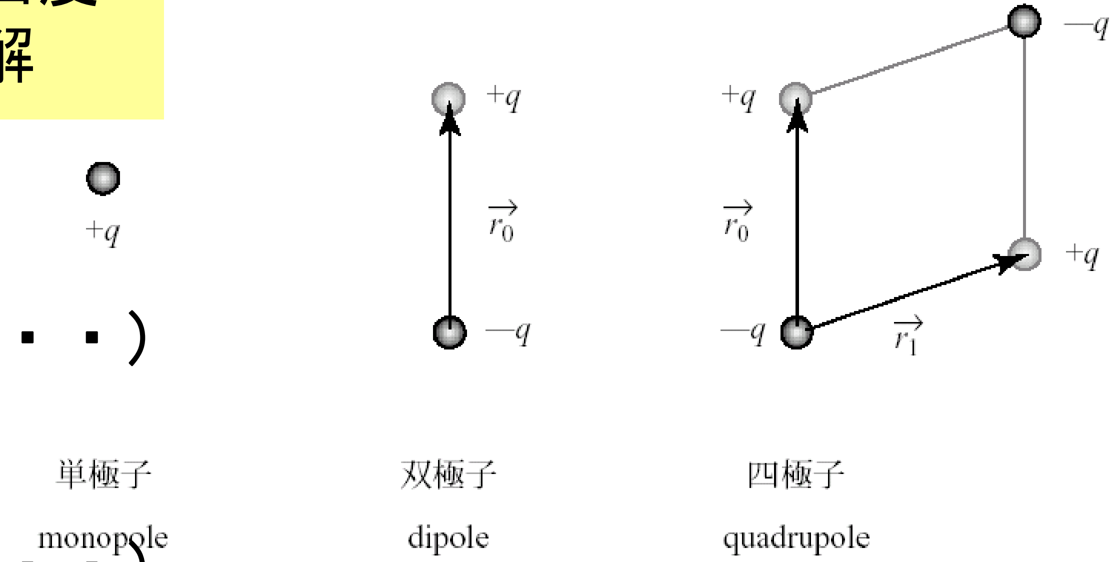
$2^{(2l)}$極子

（単極子、四極子、・・）

磁気多極子

$2^{(2l+1)}$極子

（双極子、八極子、・・）



	電荷	スピン	軌道
ランク	0(スカラー)	1(ベクトル)	2(テンソル)
成分	1	3	5
共役な場	電場	磁場	格子歪み・結晶場
相互作用	クーロン相互作用	双極子相互作用 交換相互作用	Jahn-Teller 相互作用 交換相互作用？
マクロな物性	電気伝導度	磁性	？

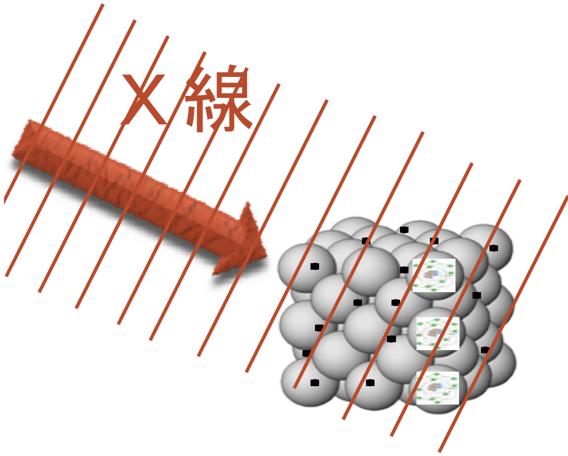
電子によるX線の散乱 1

量子化された電磁場中での電子系のハミルトニアン

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

$$- \frac{e\hbar}{2m^2c^2}\sum_j s_j \cdot E(r_j) \times \left(p_j - \frac{e}{c}A(r_j)\right) + \sum_{k,\lambda}\hbar\omega_k\left(a^+_{k\lambda}a_{k\lambda} + \frac{1}{2}\right)$$

電場　$E(r) = -\nabla\phi(r) - \frac{1}{c}\dot{A}(r)$



$$H = H_0 + H_R + H'$$

$$H_0 = \sum_j \frac{1}{2m}p_j^2 + \sum_{i,j} V(r_{ij}) + \frac{e\hbar}{2m^2c^2}\sum_j s_j \cdot (\nabla\phi_j \times p_j)$$

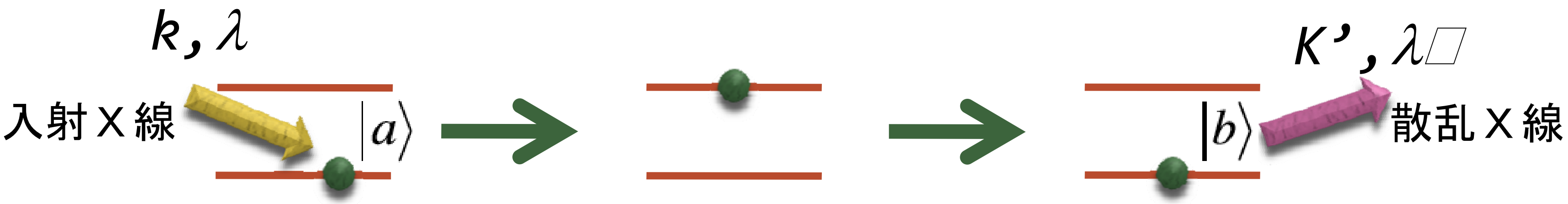
$$H_R = \sum_{k,\lambda}\hbar\omega_k\left(a^+_{k\lambda}a_{k\lambda} + \frac{1}{2}\right)$$

$$H' = \frac{e^2}{2mc^2}\sum_j A^2(r_j) - \frac{e}{mc}\sum_j A(r_j)\cdot p_j - \frac{e\hbar}{mc}\sum_j s_j \cdot [\nabla \times A(r_j)]$$

$$- \frac{e^2\hbar}{2m^2c^4}\sum_j s_j \cdot [\dot{A}(r_j) \times A(r_j)]$$

$$\equiv H_1' + H_2' + H_3' + H_4'$$

電子によるＸ線の散乱２



始状態 $|i\rangle \equiv |a;k,\lambda\rangle$　中間状態 $|n\rangle$　終状態 $|f\rangle \equiv |b;k',\lambda'\rangle$

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より

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

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

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

$$\rho(E_f) = \frac{V \cdot \omega_k^2}{(2\pi)^3 \hbar c^3}, \qquad I_0 = \frac{c}{V}$$ ：入射Ｘ線の光子密度

電子によるX線の散乱３

断面積は，$\left(\hbar\omega/mc^2\right)^2$までのオーダーで

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE}\right)_{\substack{a\to b\\ k\to k'\\ \lambda\to\lambda'}} = \left(\frac{e^2}{mc^2}\right)\left| \begin{array}{l} \left\langle b\middle|\sum_j e^{iK\cdot r_j}\middle|a\right\rangle \varepsilon'\cdot\varepsilon - i\frac{\hbar\omega}{mc^2}\left\langle b\middle|\sum_j e^{iK\cdot r_j}\cdot s_j\middle|a\right\rangle \varepsilon'\times\varepsilon \\ +\frac{\hbar^2}{m}\sum_{c,i,j}\left\{ \begin{array}{l} \dfrac{\left\langle b\middle|\left(\frac{\varepsilon'\cdot p_i}{\hbar}-i\left(k'\times\varepsilon'\right)\cdot s_i\right)e^{-k'\cdot r_i}\middle|c\right\rangle\left\langle c\middle|\left(\frac{\varepsilon\cdot p_j}{\hbar}+i\left(k\times\varepsilon\right)\cdot s_j\right)e^{ik\cdot r_j}\middle|a\right\rangle}{E_a-E_c+\hbar\omega_k-{i\Gamma_c}/{2}} \\ +\dfrac{\left\langle b\middle|\left(\frac{\varepsilon'\cdot p_j}{\hbar}+i\left(k\times\varepsilon\right)\cdot s_j\right)e^{ik\cdot r_j}\middle|c\right\rangle\left\langle c\middle|\left(\frac{\varepsilon'\cdot p_i}{\hbar}-i\left(k'\times\varepsilon'\right)\cdot s_i\right)e^{-ik'\cdot r_i}\middle|a\right\rangle}{E_a-E_c-\hbar\omega_{k'}} \end{array}\right\} \end{array}\right|^2$$

$$\times\delta\left(E_a-E_b+\hbar\omega_k-\hbar\omega_{k'}\right)$$

$|c\rangle$は電子系の中間励起状態

$\varepsilon\equiv\varepsilon_{k\lambda}\,,\quad \varepsilon'\equiv\varepsilon^{*}_{k'\lambda'}\,,\quad K=k-k'$

Γ_cは中間励起状態の寿命の逆数

$\sum_j e^{iK\cdot r_j}$ 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

電子によるX線の散乱4

X線の散乱振幅：原子散乱因子
Atomic Scattering Factor *f*

$$f = \underline{f_{0e} + if_{0m}} + \underline{f'_{e} + if''_{e}} + \underline{f'_{m} + if''_{m}}$$

非共鳴散乱振幅

電気双極子遷移E1
電気四極子遷移E2
による共鳴散乱振幅
（E1-E2遷移も含む）

磁気双極子遷移M1
による共鳴散乱振幅
ー＞小さい

非共鳴X線散乱 $\hbar\omega_k \neq E_c - E_a$ ：　非共鳴条件

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

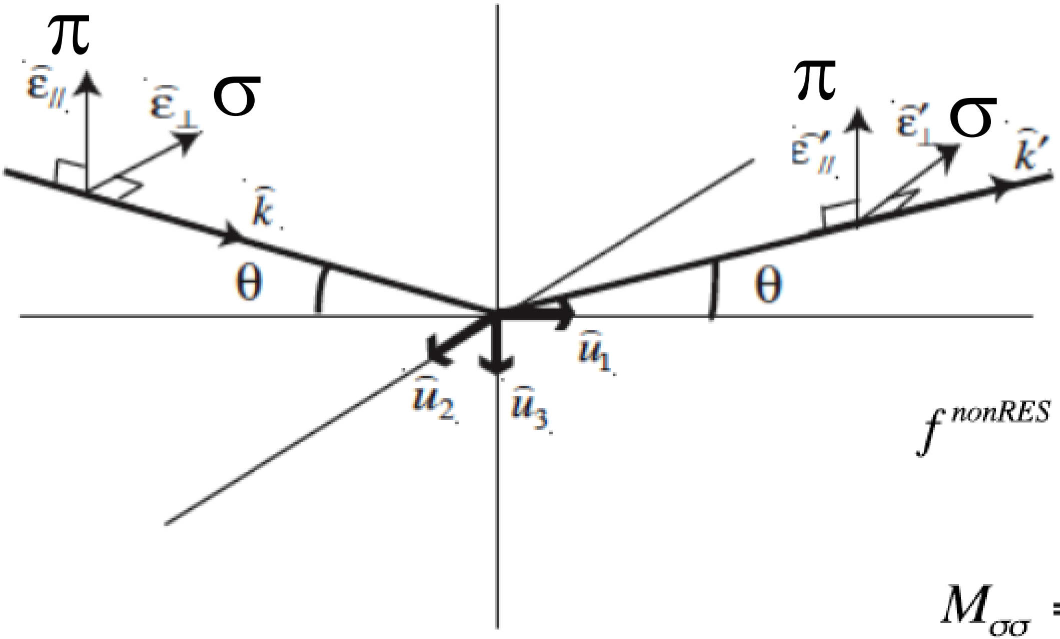
磁気モーメント密度のフーリエ変換

$$\times\delta\left(E_a - E_b + \hbar\omega_k - \hbar\omega_{k'}\right)$$

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

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

非共鳴Ｘ線磁気散乱



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

ここで,

$$M_{\sigma\sigma} = S_2 \sin 2\theta$$

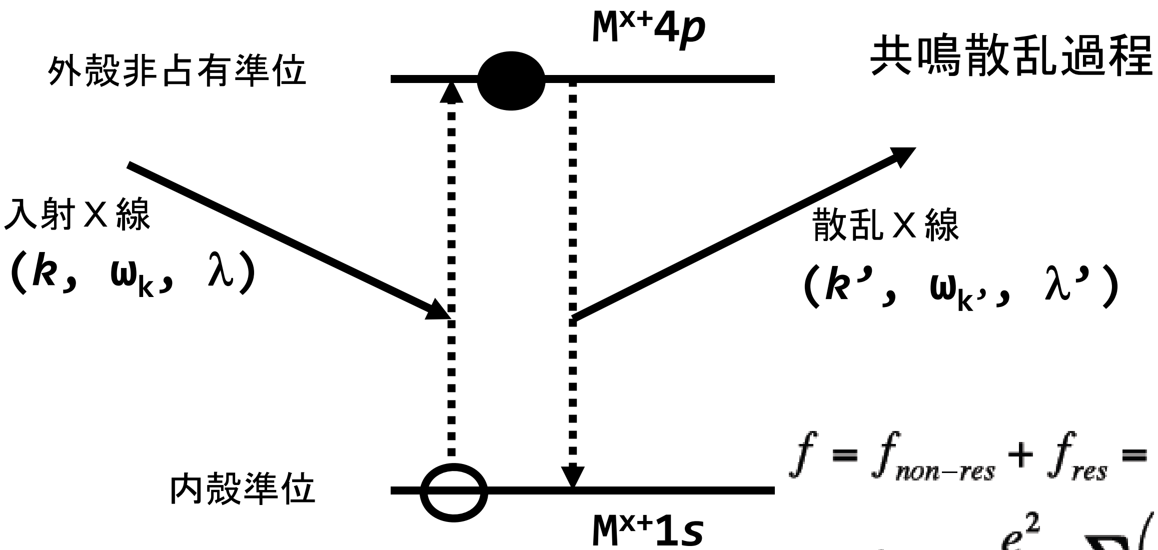
$$M_{\pi\sigma} = -2\sin^2\theta\left[(L_1 + S_1)\cos\theta - S_3\sin\theta\right]$$

$$M_{\sigma\pi} = 2\sin^2\theta\left[(L_1 + S_1)\cos\theta + S_3\sin\theta\right]$$

$$M_{\pi\pi} = \sin 2\theta\left[2L_2\sin^2\theta + S_2\right]$$

軌道磁気モーメントと
スピン磁気モーメントの分離
（Ｌ－Ｓ分離）が可能

共鳴X線散乱



$M^{x+}4p$

外殻非占有準位

入射X線

(*k*, ω_k, λ)

散乱X線

(*k*’, $\omega_{k'}$, λ’)

内殻準位

$M^{x+}1s$

中間励起状態 $|c\rangle$

共鳴散乱過程

$\hbar\omega_k \approx E_c - E_a$ ：共鳴の条件

電流密度演算子

$$J(k) = \sum_j e^{ik\cdot r_j}\left(p_j - i\hbar k \times s_j\right)$$

を使って

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

$$f_{res} = \frac{e^2}{m^2c^2}\sum_c\left(\frac{E_a - E_c}{\hbar\omega}\right)\frac{\langle a|\varepsilon'\cdot J^+(k')|c\rangle\langle c|\varepsilon\cdot J(k)|a\rangle}{E_a - E_c + \hbar\omega - {}^{i\Gamma_c}\!/_2}$$

$e^{ik\cdot r} \approx 1 + ik\cdot r$ と近似することにより

$$f_{res}^{(E)} = -\frac{e^2}{mc^2}\sum_c\frac{m\omega_{ca}^3}{\omega}\sum_{\alpha,\beta}\varepsilon'_\alpha\varepsilon_\beta\sum_{\gamma,\delta}\frac{\left\langle a\left|R_a - \frac{1}{2}iQ_{\alpha\gamma}k'_\gamma\right|c\right\rangle\left\langle c\left|R_\beta + \frac{1}{2}iQ_{\beta\delta}k_\delta\right|a\right\rangle}{\hbar\omega - \hbar\omega_{ca} - {}^{i\Gamma_c}\!/_2}$$

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．

電気双極子(*E1*)，電気四極子(*E2*)演算子

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

*E1*遷移，*E2*遷移，*E1-E2*遷移が一般には現れる．

共鳴X線散乱―電気双極子による散乱―

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

電気双極子(E1)遷移による共鳴散乱振幅

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

$f_{\alpha\beta}$ は3×3の行列で表されるランク2のテンソル

等方的対角成分 $f^{(i)}_{\alpha\beta}$，反対称的非対角成分 $f^{(a)}_{\alpha\beta}$，対称的成分 $f^{(s)}_{\alpha\beta}$

電気単極子（電荷），磁気双極子（スピン），電気四極子（軌道）からの寄与

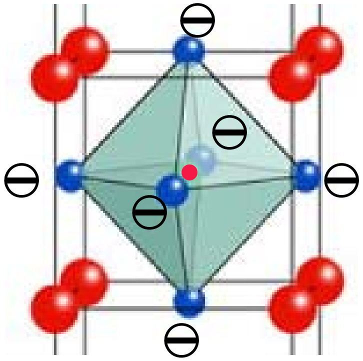
$$f_{res}^{(E1)} = f^{(i)}_{\alpha\beta} + f^{(a)}_{\alpha\beta} + f^{(s)}_{\alpha\beta} = d_0\begin{pmatrix}1 & 0 & 0\\ 0 & 1 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix} - d_1\begin{pmatrix}0 & u_z & -u_y\\ -u_z & 0 & u_x\\ u_y & -u_x & 0\end{pmatrix}$$

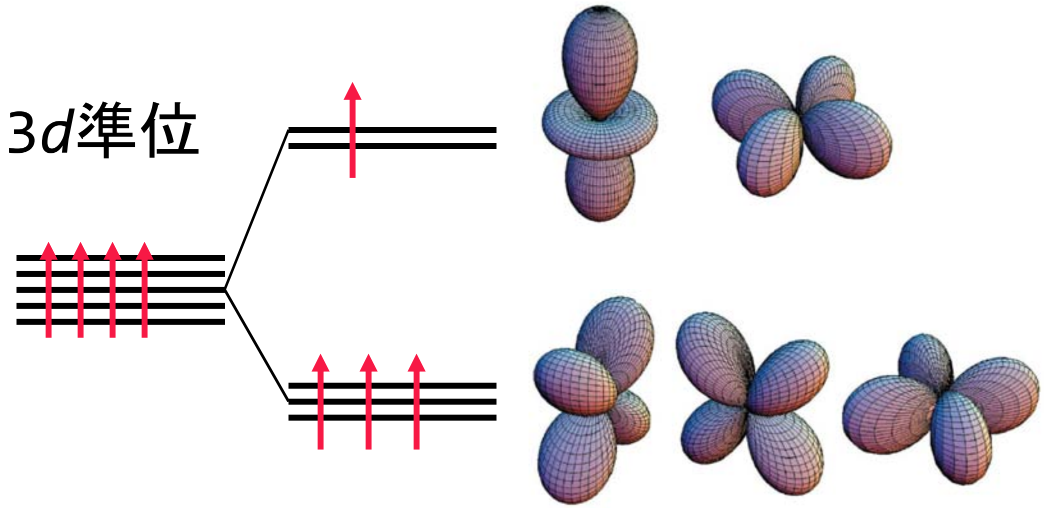
$$+d_2\begin{pmatrix}u_x^2-{}^1\!/_3 & u_xu_y & u_xu_z\\ u_yu_x & u_y^2-{}^1\!/_3 & u_yu_z\\ u_zu_x & u_zu_y & u_z^2-{}^1\!/_3\end{pmatrix}$$

磁気秩序や軌道秩序により原子がある軸のまわりに異方的になったと仮定して，その主軸方向の単位ベクトルを $u=(u_xu_yu_z)$ とする.

Mn酸化物における軌道自由度の秩序

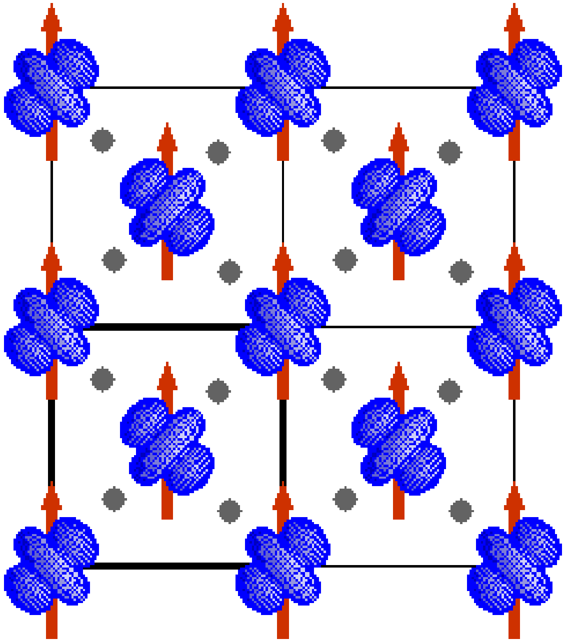
Mn^{3+}イオンの
エネルギー準位





立方対称な結晶場中での電子準位

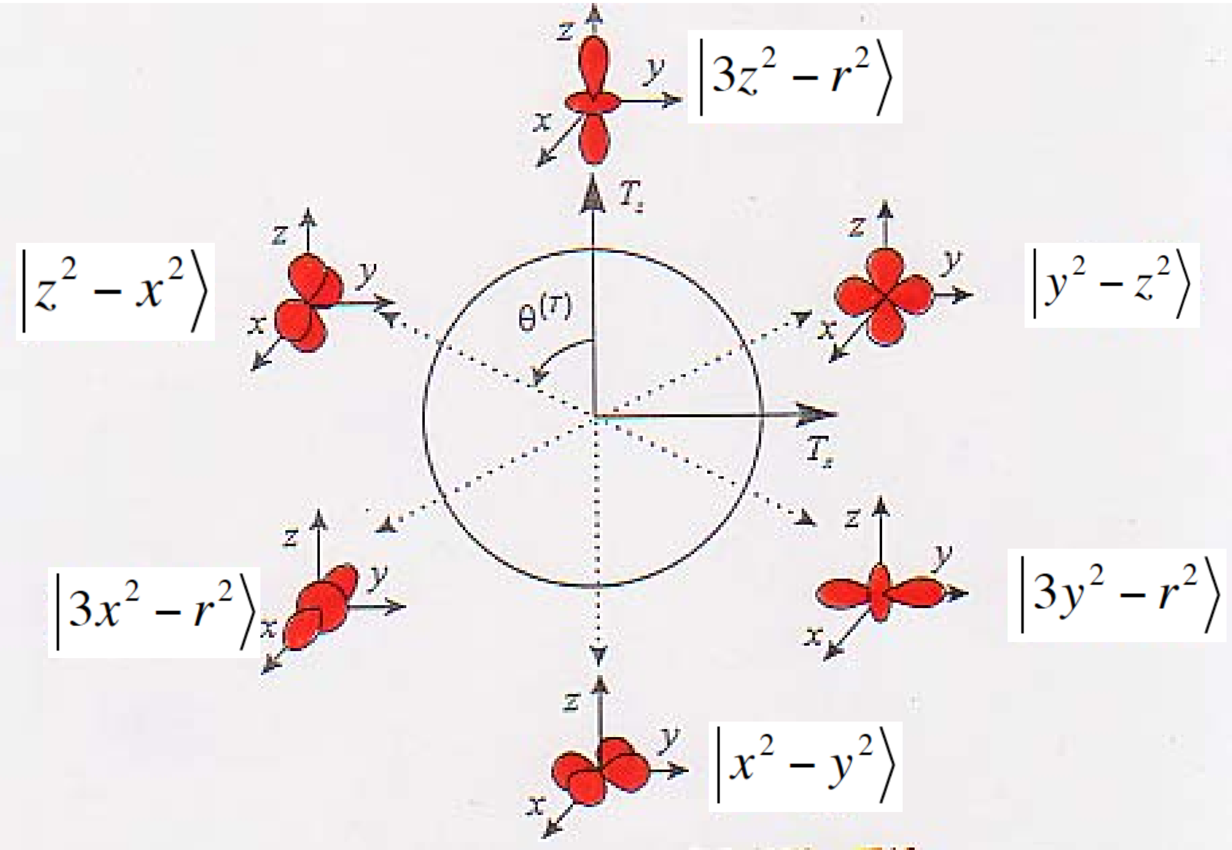
LaMnO$_3$における
Mn^{3+}イオンの
軌道とスピンの秩序



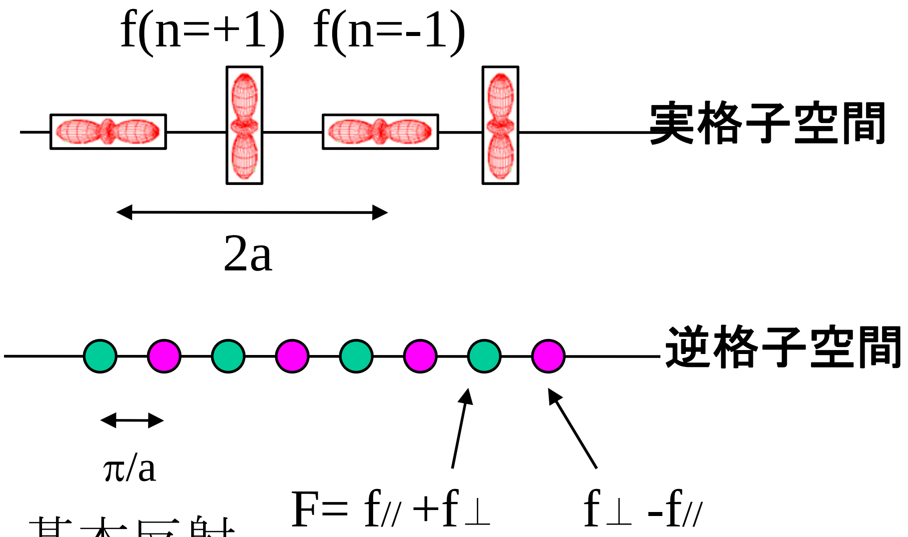
e_g電子における軌道自由度の擬スピン表示

擬スピン表示

擬スピンと軌道の関係



軌道秩序の観測



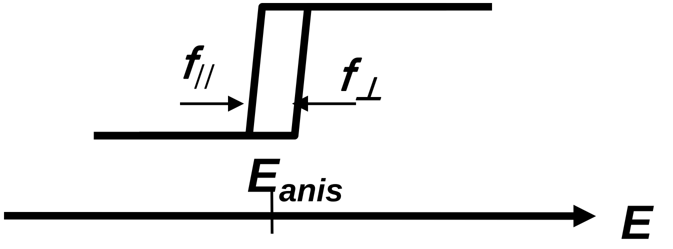
$$\hat{f}(n=+1) = \begin{pmatrix} f_\perp & 0 & 0 \\ 0 & f_\parallel & 0 \\ 0 & 0 & f_\perp \end{pmatrix}$$

$$\hat{f}(n=-1) = \begin{pmatrix} f_\parallel & 0 & 0 \\ 0 & f_\perp & 0 \\ 0 & 0 & f_\perp \end{pmatrix}$$

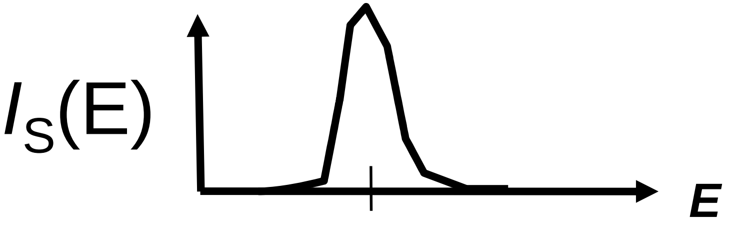
● 基本反射

● 超格子反射

Element Specific



異方性 E_{anis} --> 軌道秩序変数

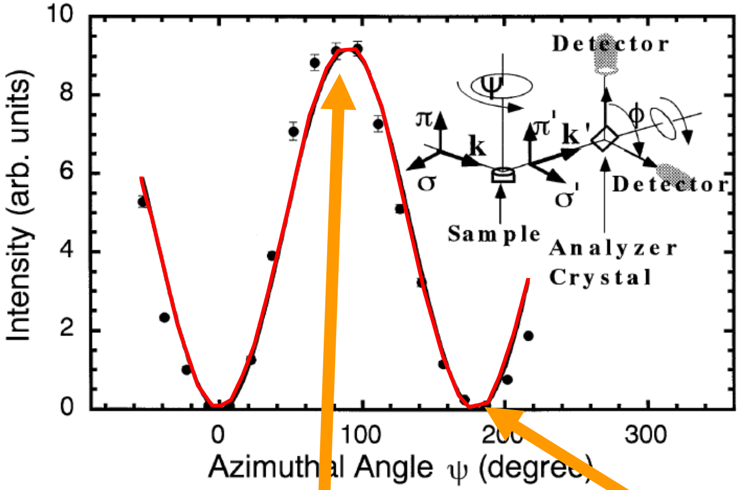


Diffraction + Spectroscopy

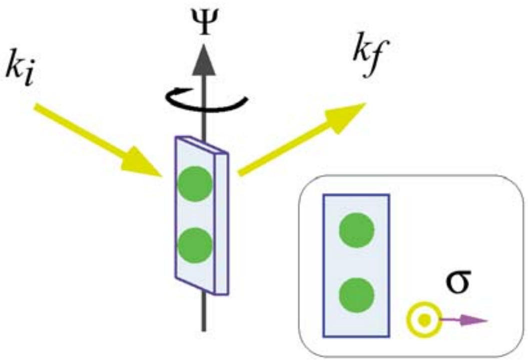
共鳴散乱強度のアジマス角依存性

Near absorption energy

LaMnO$_3$

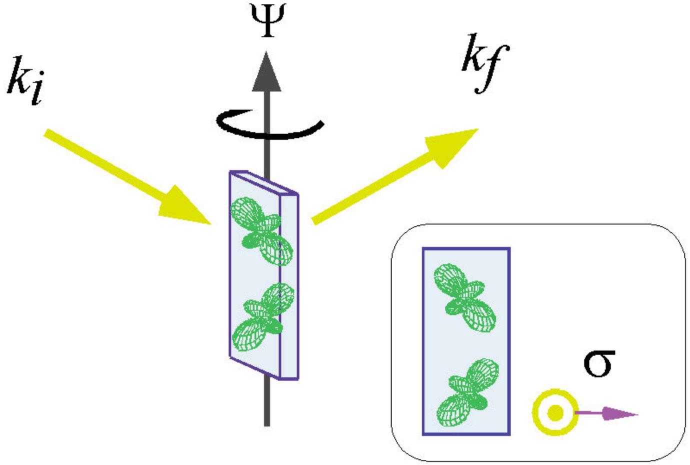


Normal x-ray energy

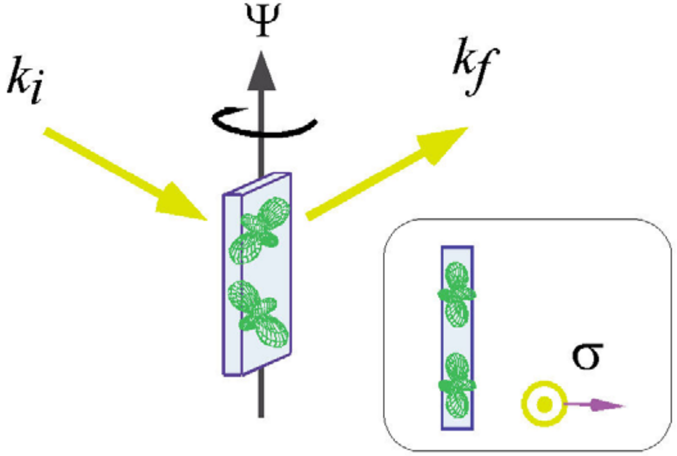


No azimuthal angle dependence

Ψ= 90, 270



Ψ= 0, 180



Y. Murakami, et al., PRL 81, 582 (1998).

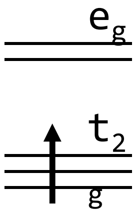
軌道秩序パターンを調べる1

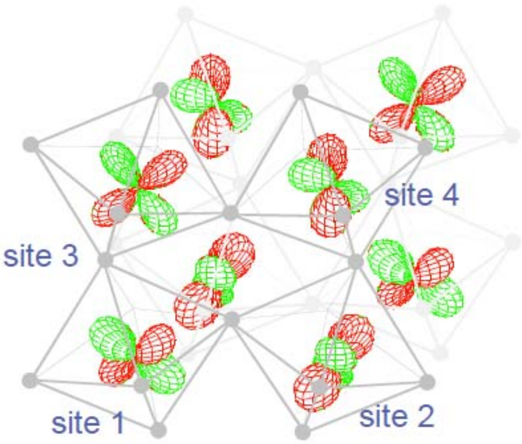
$3d$ t_{2g} electron system

$YTiO_3$

Small Jahn-Teller Distortion

$Ti^{3+}(3d^1)$



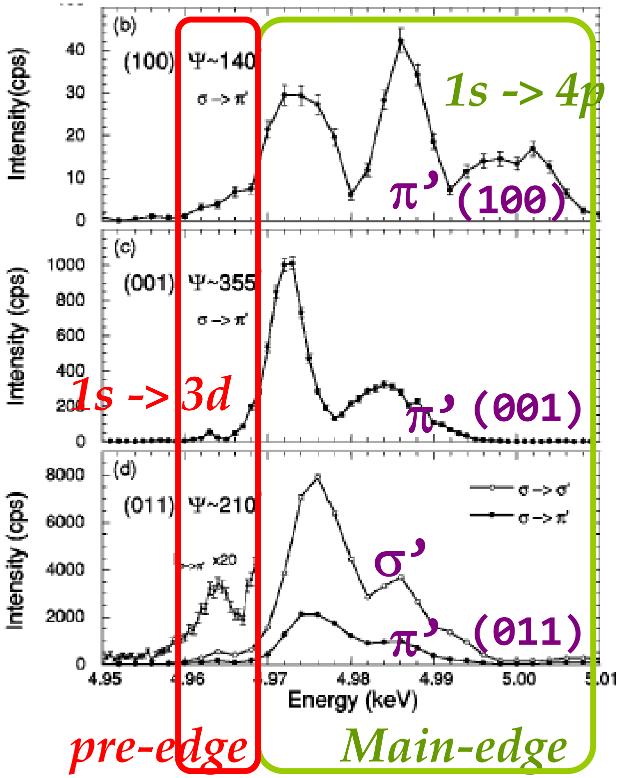


Theory
NMR
PND
SXLD

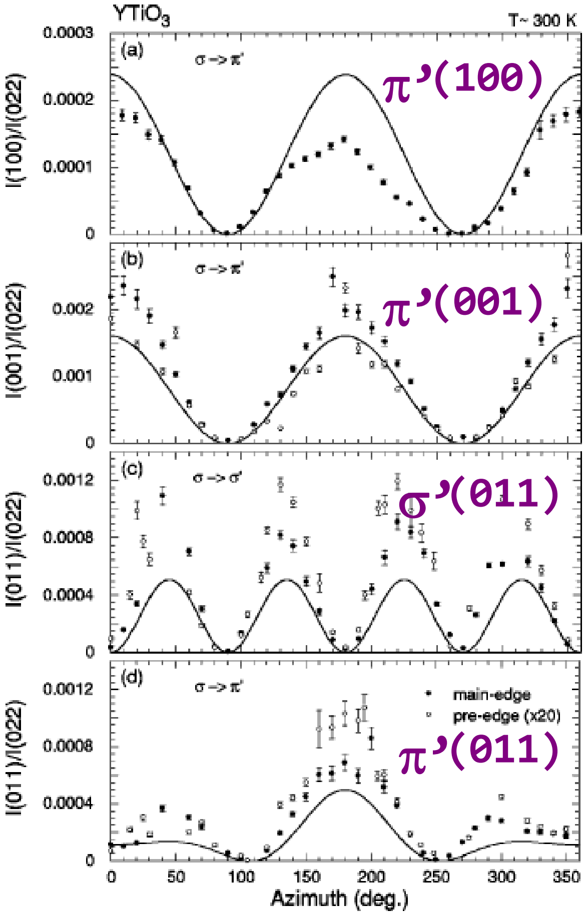
<site 1~4>

$c_1 d_{zx}$-$c_2 d_{xy}$
$c_1 d_{yz}$+$c_2 d_{xy}$
$c_1 d_{zx}$+$c_2 d_{xy}$
$c_1 d_{yz}$-$c_2 d_{xy}$

c_1,c_2 ~ 0.6-0.8



Energy Dependence of RXS

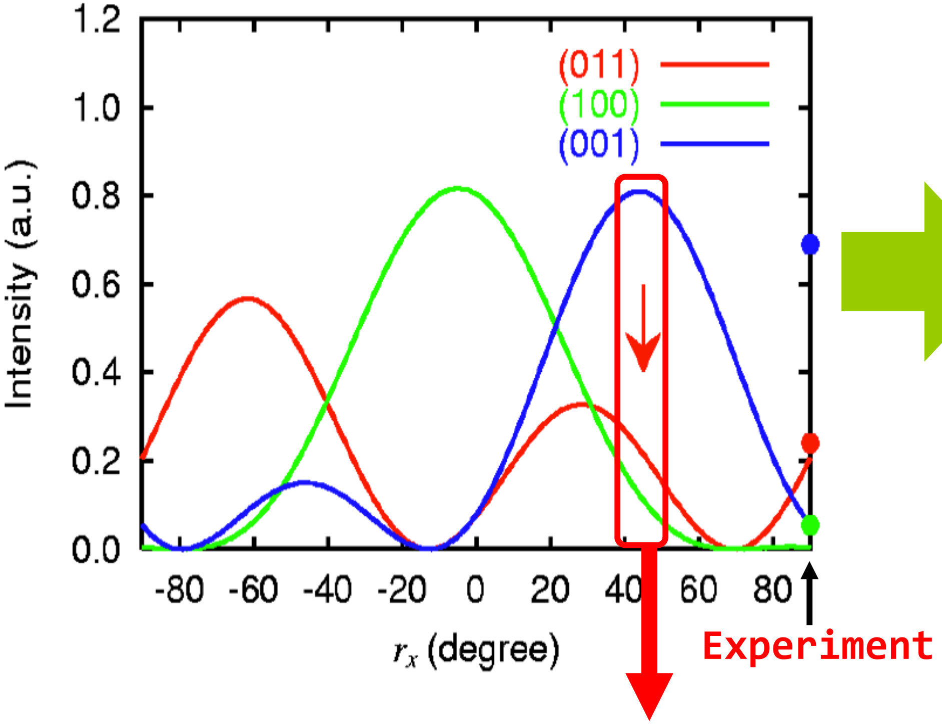


Azimuthal angle and
Polarization dependence
of RXS

H. Nakao et al., PRB **66** (2002) 184419.

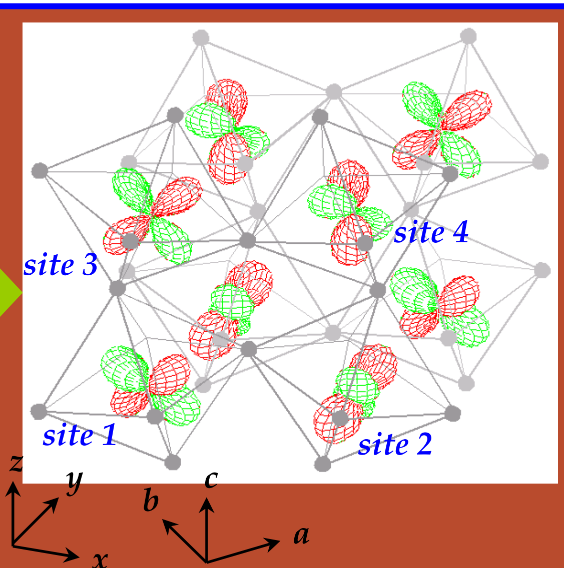
軌道秩序パターンを調べる２

r_x dependence of RXS intensity



$r_x \sim 45°$

Wave function of ordered orbital



$c_1 d_{zx} - c_2 d_{xy}$
$c_1 d_{yz} + c_2 d_{xy}$
$c_1 d_{zx} + c_2 d_{xy}$
$c_1 d_{yz} - c_2 d_{xy}$

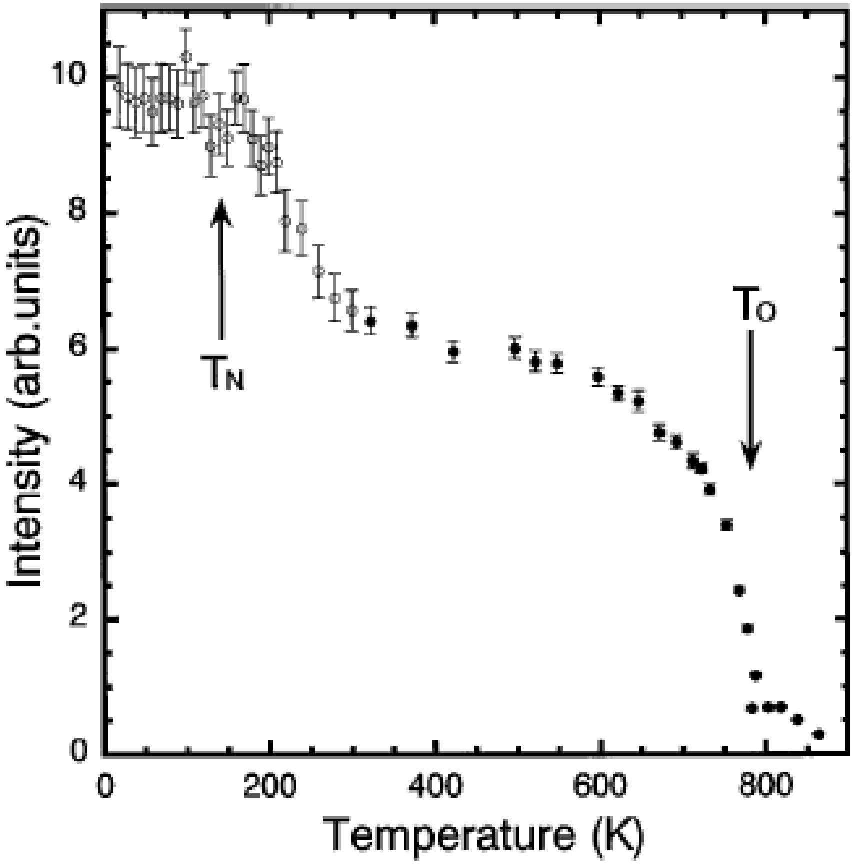
$c_1 = c_2 \sim 0.7$

consistent with theories and previous experiments

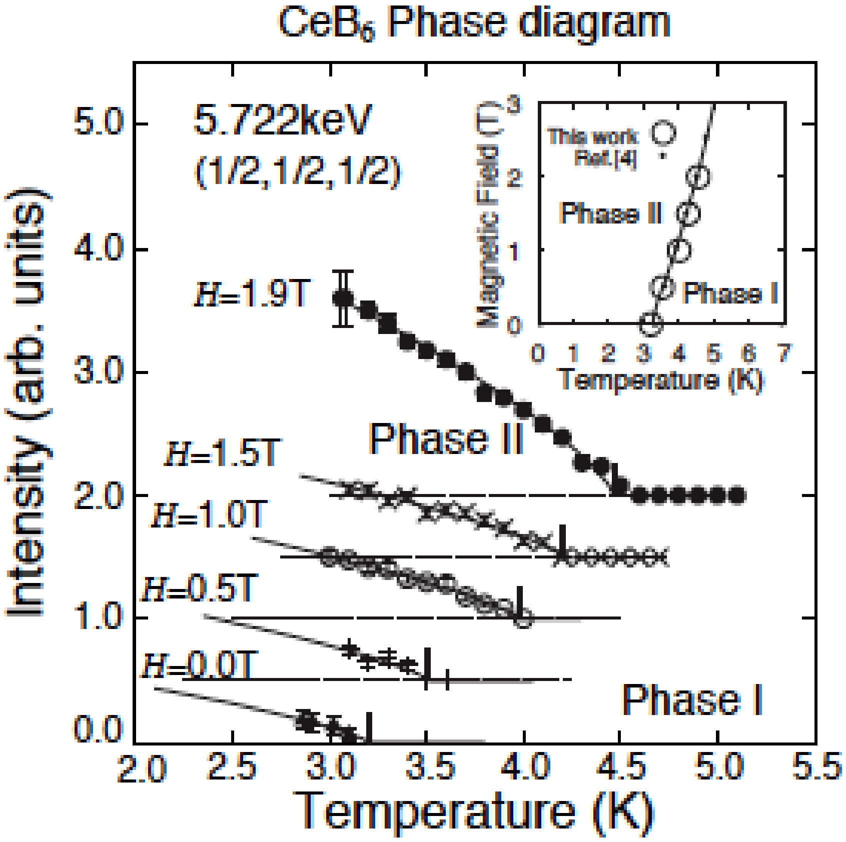
→ ***p-d* Coulomb mechanism**

H. Nakao et al., PRB **66** (2002) 184419.

秩序変数の温度依存性を調べる



$LaMnO_3$



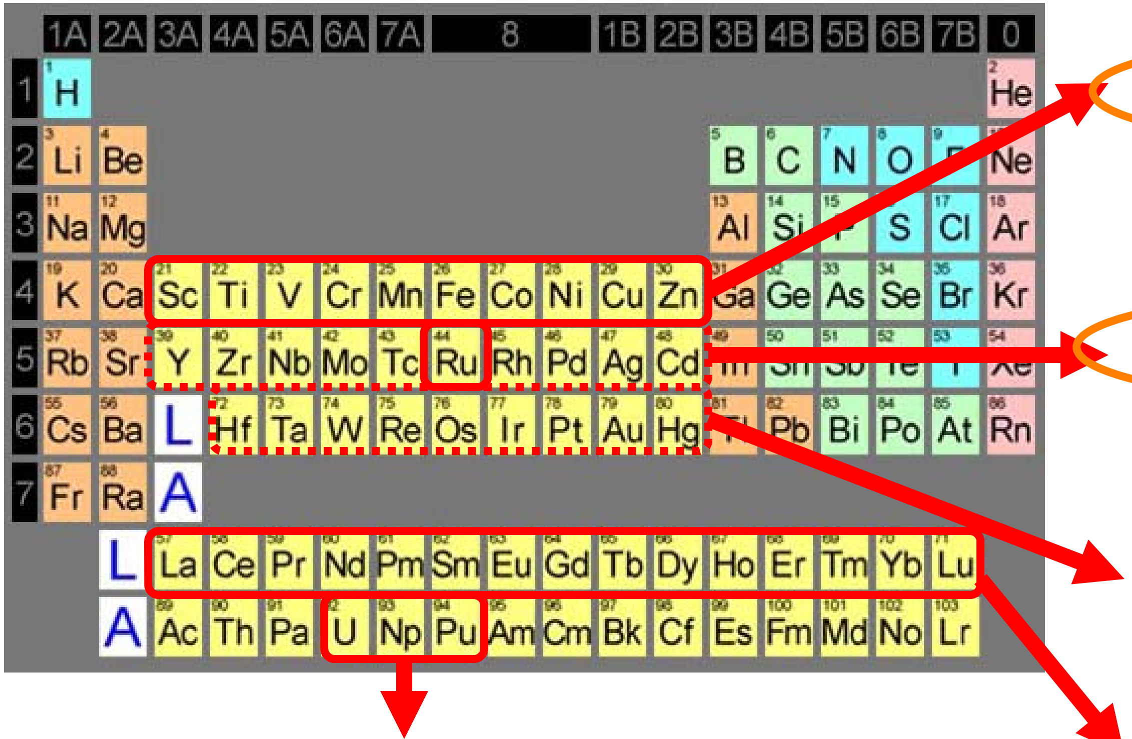
CeB_6

Y. Murakami, et al., PRL 81, 582 (1998).

N. Nakao, et al., JPSJ 70, 1857 (2001).

Resonant X-ray Scattering from Various Compounds

Ordering States of 3*d*, 4*d*, 5*d* orbitals (transition metal compounds)
4*f* orbitals (rare earth compounds)
5*f* orbitals (actinoid compounds)



K-edge (1*s* → 4*p*): Indirect
4.5 keV ～ 9.7 keV: Hard

L-edge (2*p* → 3*d*): Direct
0.4 keV ～ 1.0 keV: Soft

K-edge (1*s* → 5*p*): Indirect
17 keV ～ 27 keV: Hard

L-edge (2*p* → 4*d*): Direct
2.1 keV ～ 3.7 keV

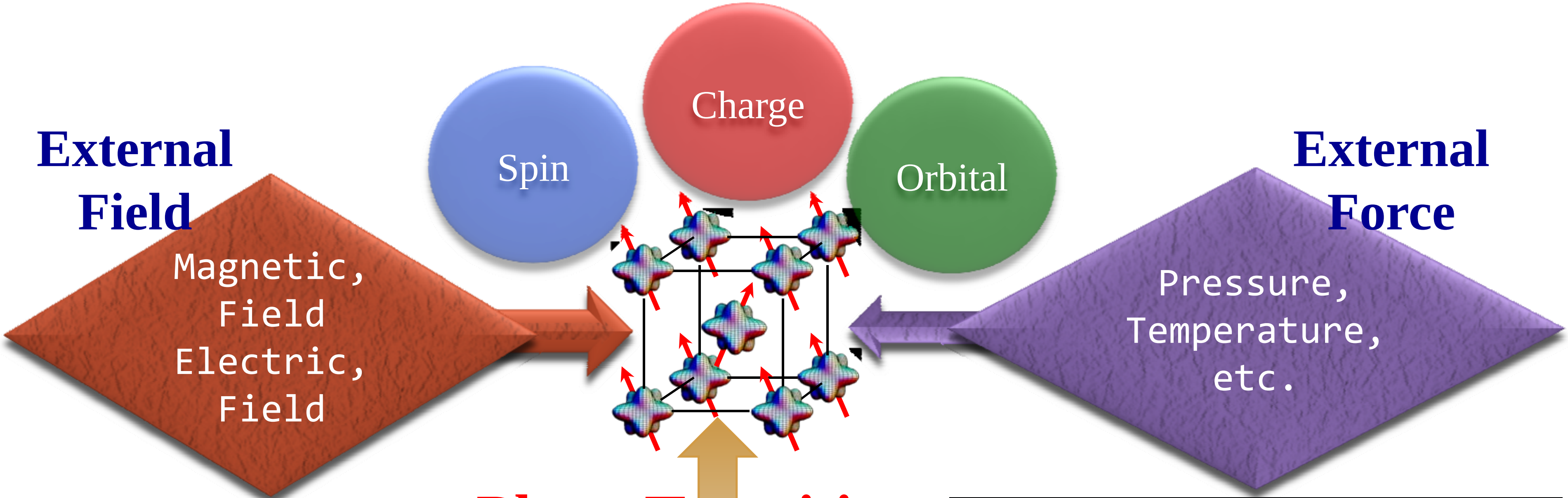
L-edge (2*p* → 5*d*): Direct
9.6 keV ～ 14 keV: Hard

L-edge (2*p* → 5*d*): Indirect
5.5 keV ～ 10 keV: Hard

M-edge (3*d* → 4*f*): Direct
0.8 keV ～ 1.6 keV: Soft

M-edge (3*d* → 5*f*): Direct
3.6 keV ～ 4.0 keV

電子自由度秩序構造と物性



External Field

Magnetic, Field Electric, Field

Spin

Charge

Orbital

External Force

Pressure, Temperature, etc.

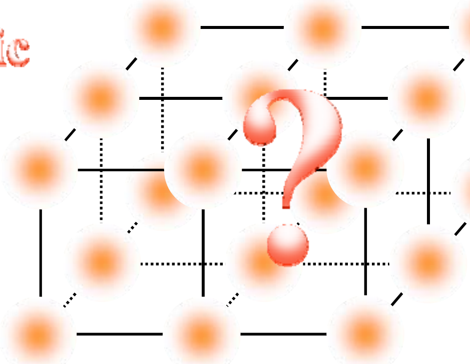
Phase Transition

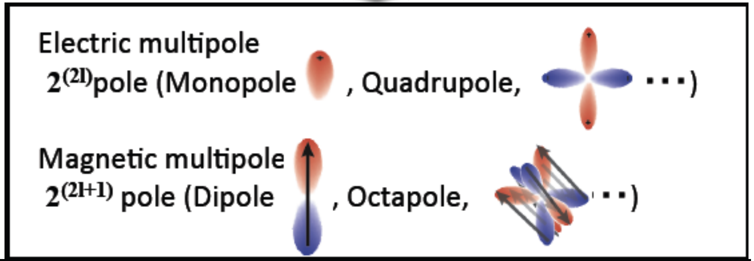
-Symmetry Breaking-

Competing Phases near the phase boundary

Giant Response of Electronic and Magnetic Properties

A new phase emerges under extreme conditions





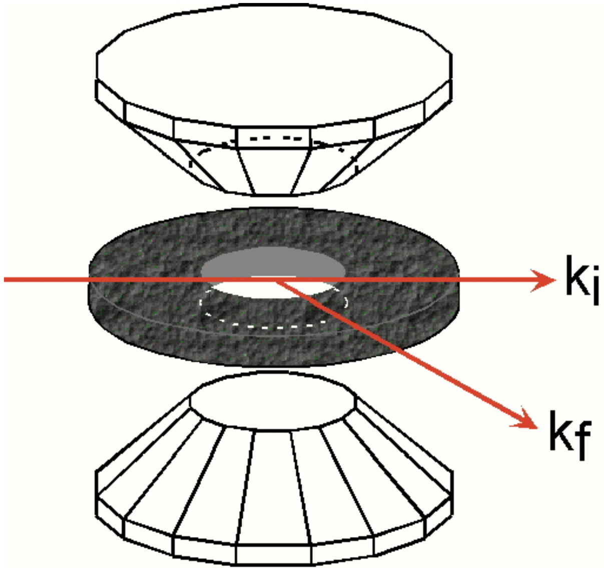
Electric multipole
$2^{(2l)}$pole (Monopole , Quadrupole, ···)

Magnetic multipole
$2^{(2l+1)}$ pole (Dipole , Octapole, ···)

	Monompole (Charge)	Dipole (Spin)	Quadrupole (Orbital)
Rank	0 (Scalar)	1 (Vector)	2 (Tensor)
ber of Elements	1	3	5
Conjugate Field	Electric	Magnetic	Lattice Distortion Crystal Field
Interaction	Coulomb	Dipole Exchange	Jahn-Teller Exchange

極限条件下でのＸ線回折・散乱

高圧力下



ダイヤモンドアンビルセル
＋
ベリリウムガスケット

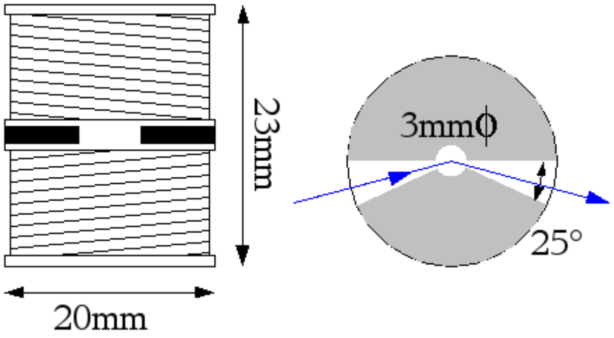
共鳴Ｘ線散乱　$P < 10$ Gpa

大和田（原子力機構）

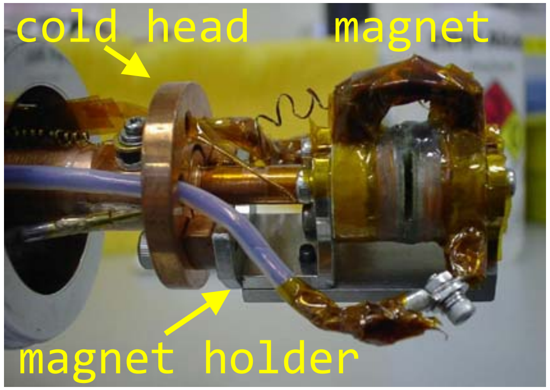
強磁場下

超伝導磁石　H = 8 T　＋　回折計

より強い磁場
パルス磁場



松田・野尻
（東北大金研）
稲見
（原子力機構）



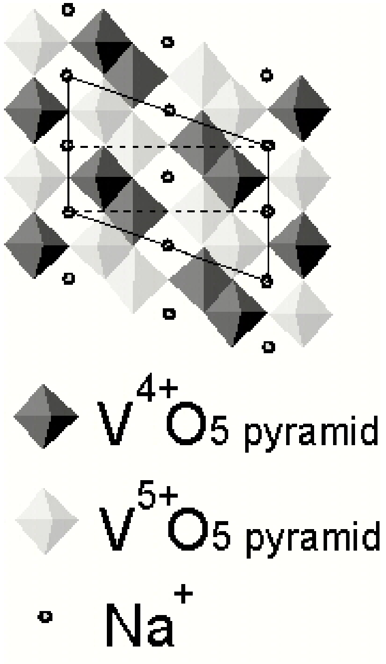
非共鳴Ｘ線散乱

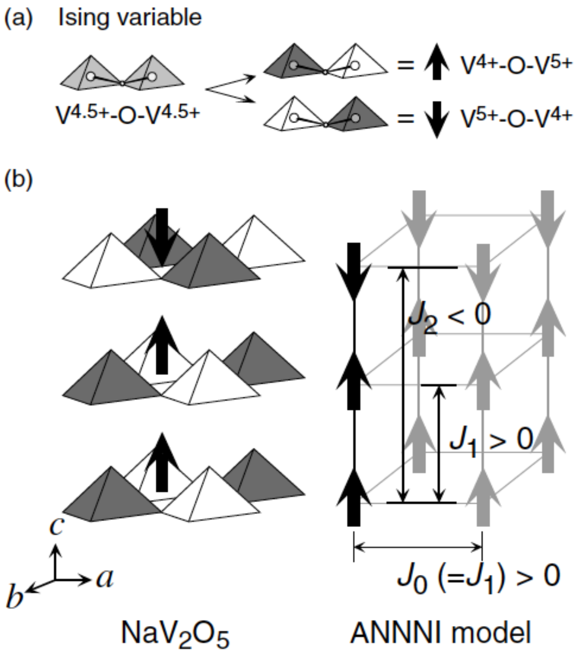
$H < 33T$, $T > 10K$

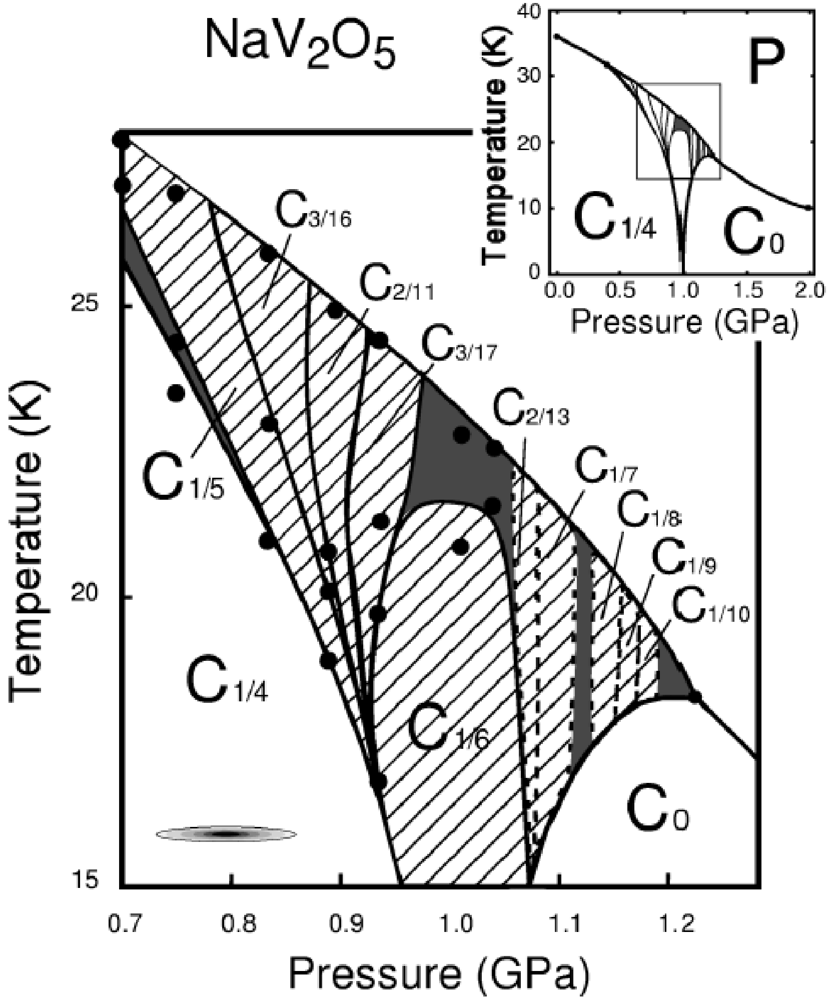
Charge Ordering of NaV_2O_5

Spin-Peierls-like phase transition

Devil's Staircase-type Phases under High Pressure

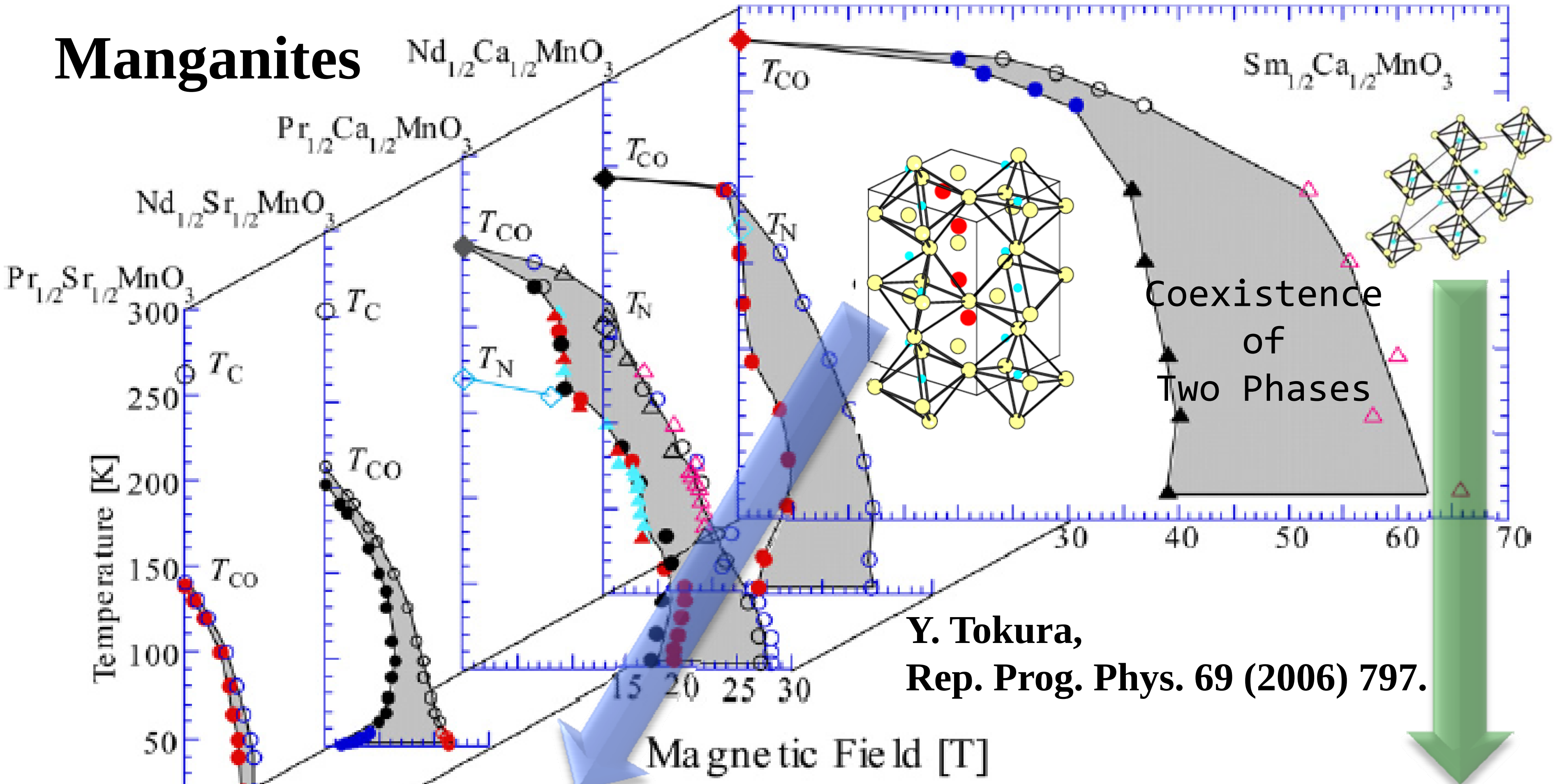




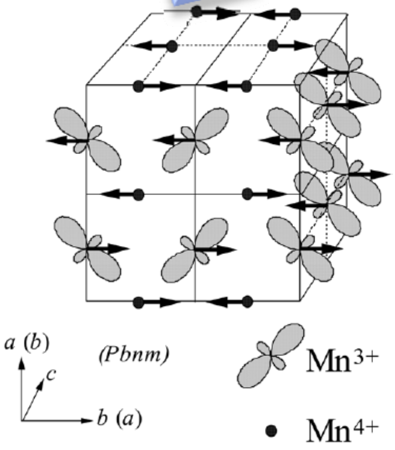


K. Ohwada *et al.* PRL. 87 (2001) 086402, PRL 94 (2005) 106401 .

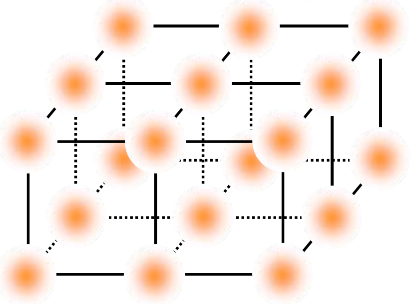
Manganites



Y. Tokura,
Rep. Prog. Phys. 69 (2006) 797.



Colossal Magnetoresistance (CMR)



Charge and Orbital Ordering, Insulator, Antiferromagnet

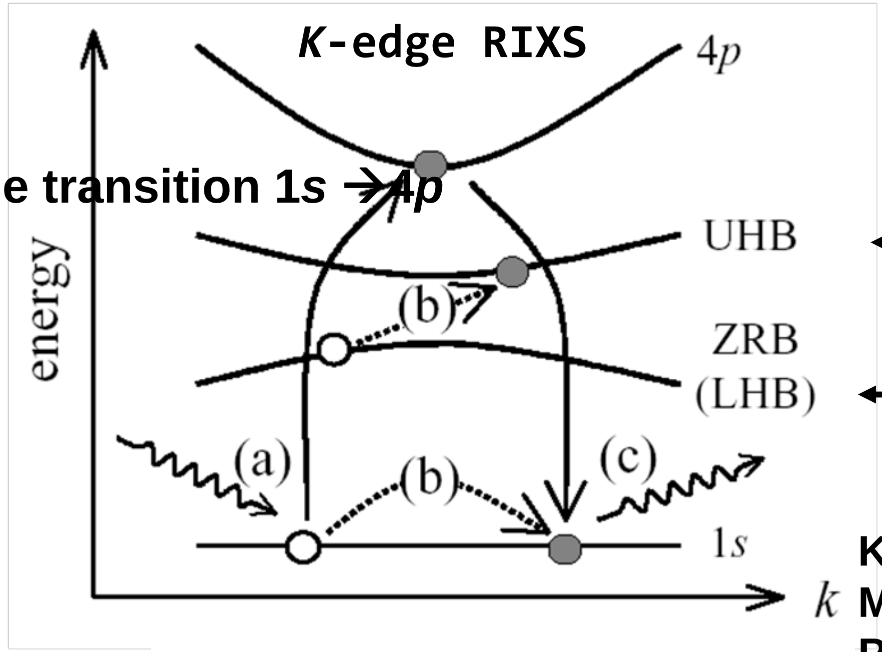
Charge and Orbital Disorder, Metal, Ferromagnet

共鳴非弾性X線散乱

The RIXS is a powerful technique to obtain information
on the momentum dependence of the elementary excitations.

Ex. Charge Transfer excitation
between the transition metal and oxygen

d-d excitation
on the transition metal site



Dipole transition 1*s* →4*p*

RIXS Experiments

Angle-Resolved Photoemission
Spectroscopy Experiments

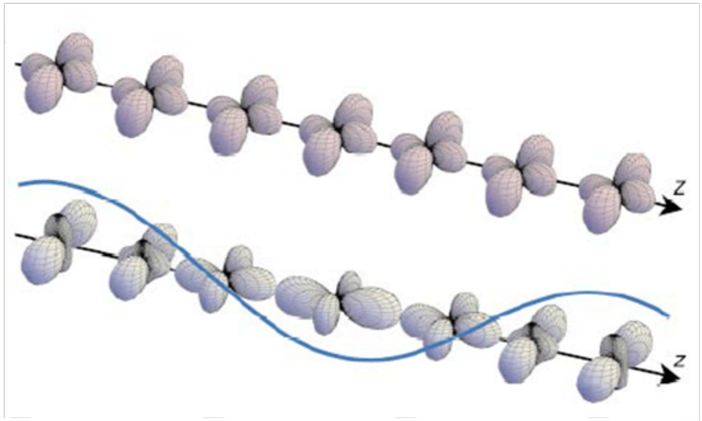
**K. Tsutsui, T. Tohyama, and S. Maekawa,
PRL 83, 3705 (1999).**

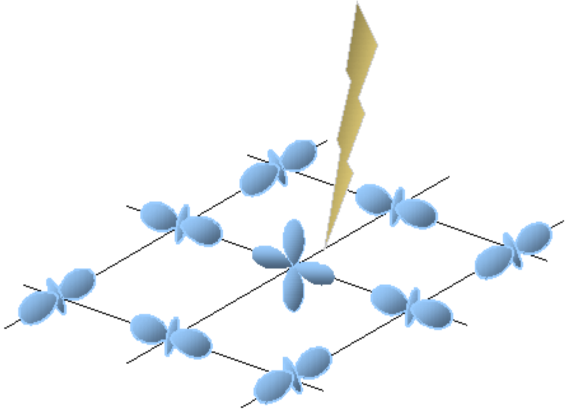
Schematic view of RIXS process in the case of the cuprate

軌道波励起の観測

Collective Orbital Excitation

Individual Orbital Excitation





E. Saitoh, Nature 410, 180 (2001)

by S. Ishihara & S. Maekawa

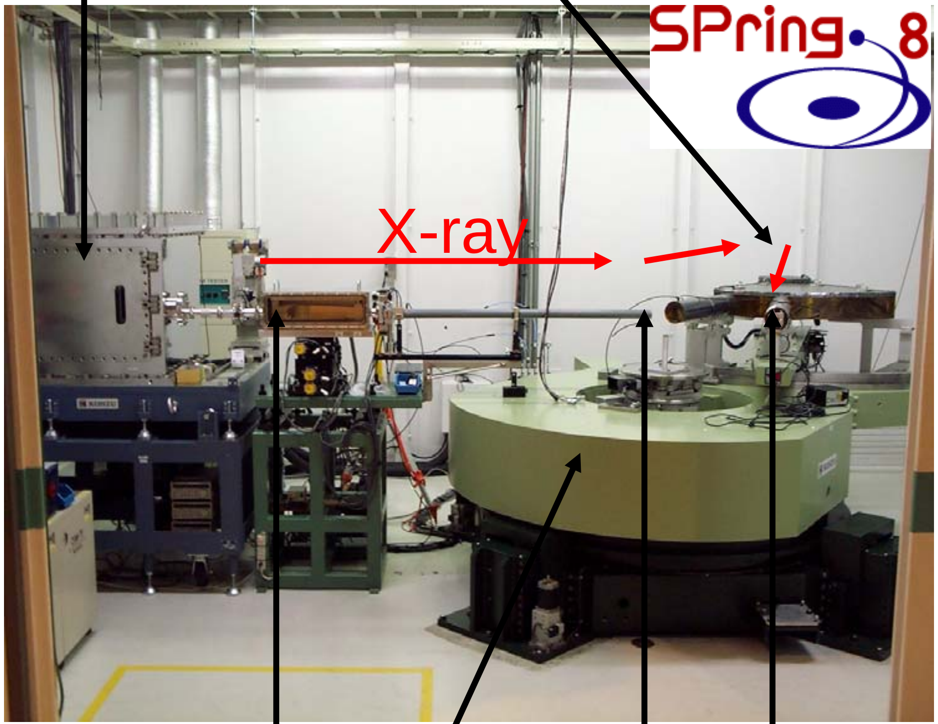
Orbital Wave
cf. Spin Wave

Particle-hole Excitation
cf. Stoner Excitation

in magnetically ordered systems

共鳴非弾性X線散乱装置

BL11XU



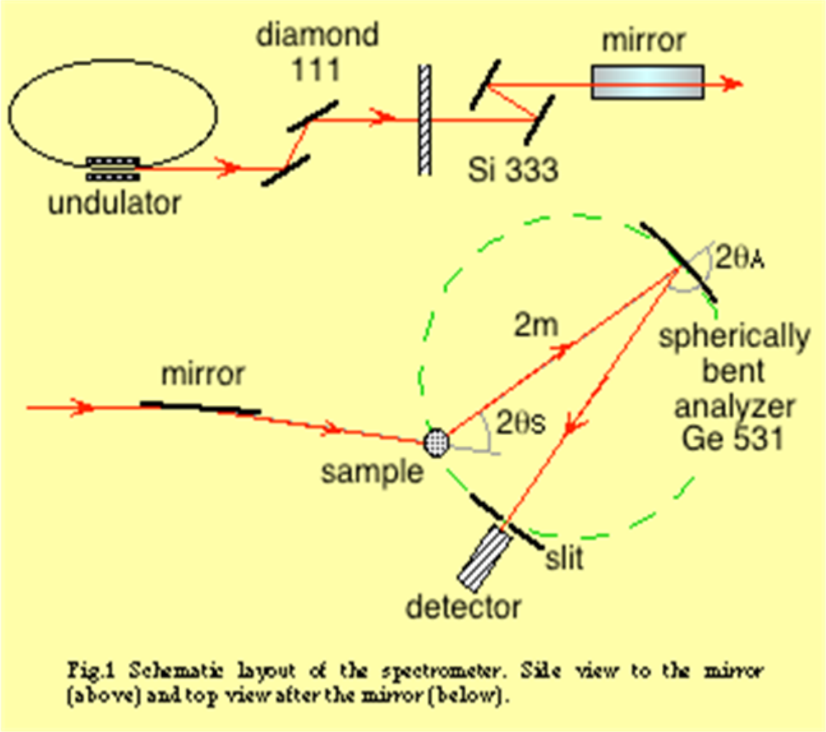
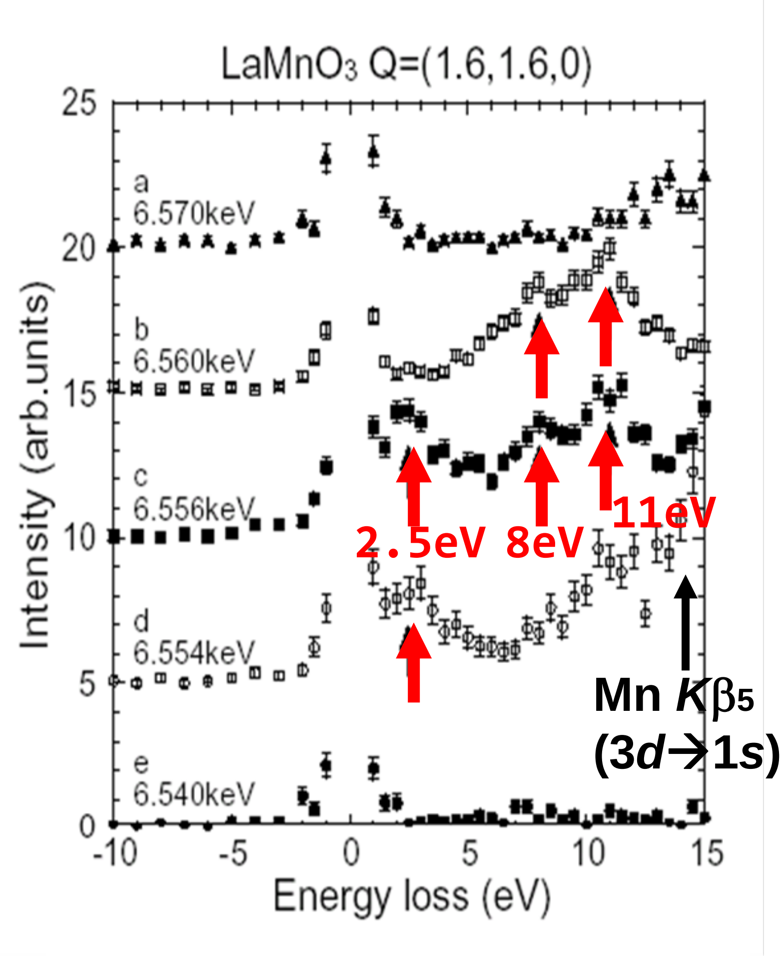


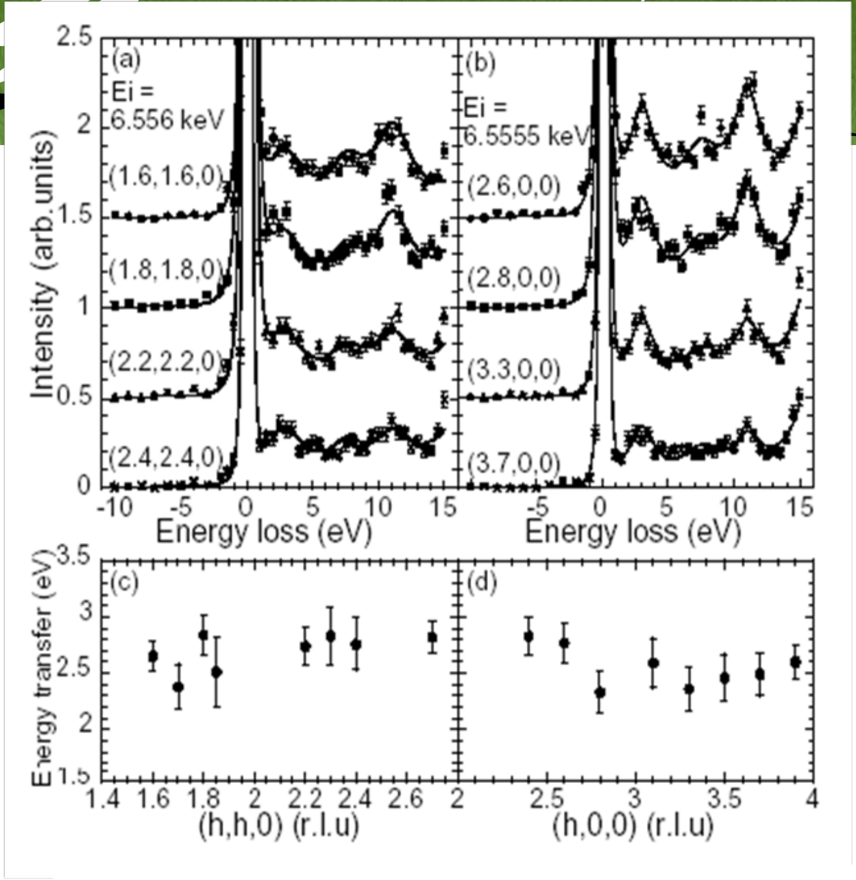
Fig.1 Schematic layout of the spectrometer. Side view to the mirror (above) and top view after the mirror (below).

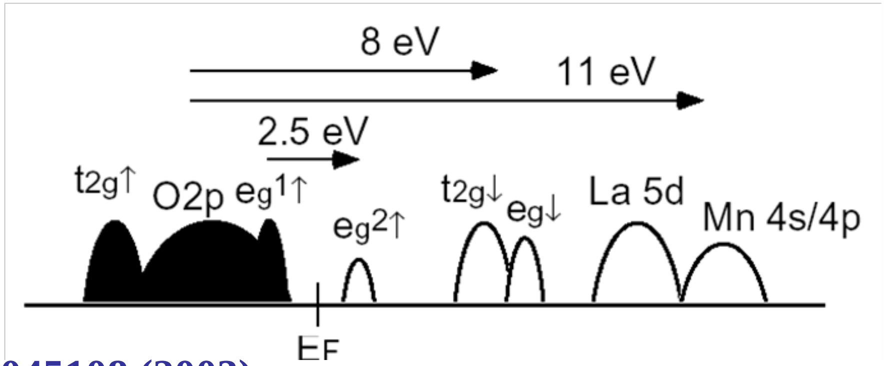
Normal Resolution: 500 meV
High Resolution : 130 meV FWHM

Electronic Excitations in LaMnO$_3$ Observed by RIXS



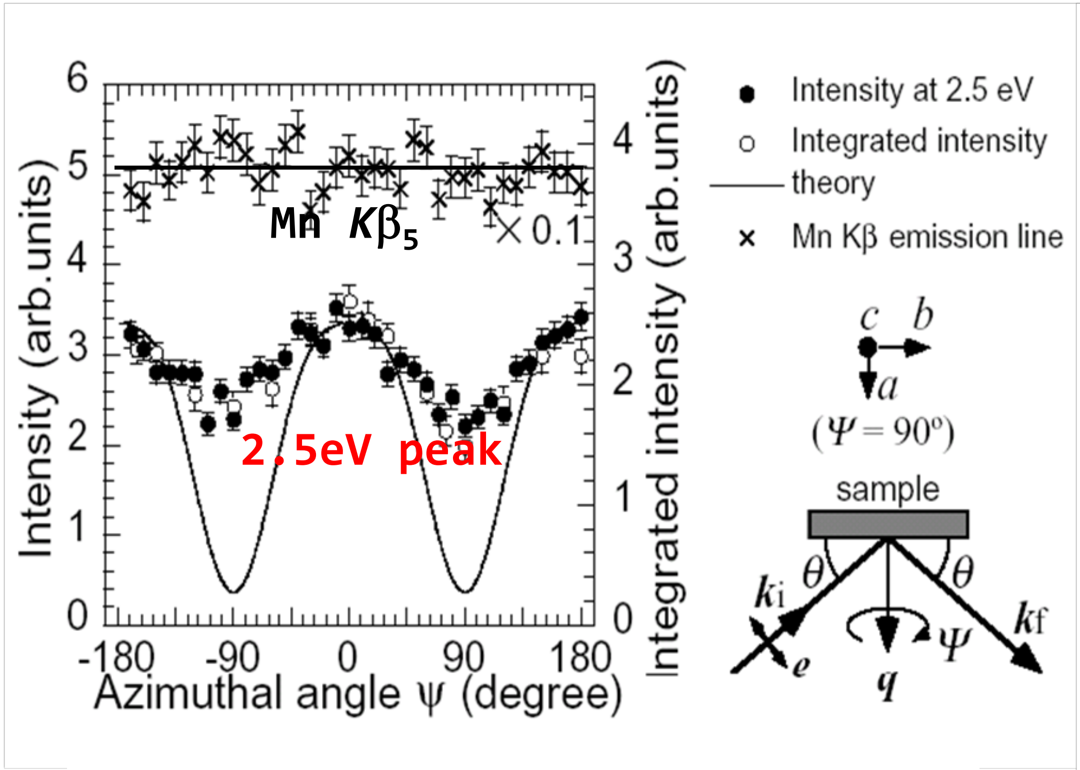
Mn *K*β5 (3*d*→1*s*)

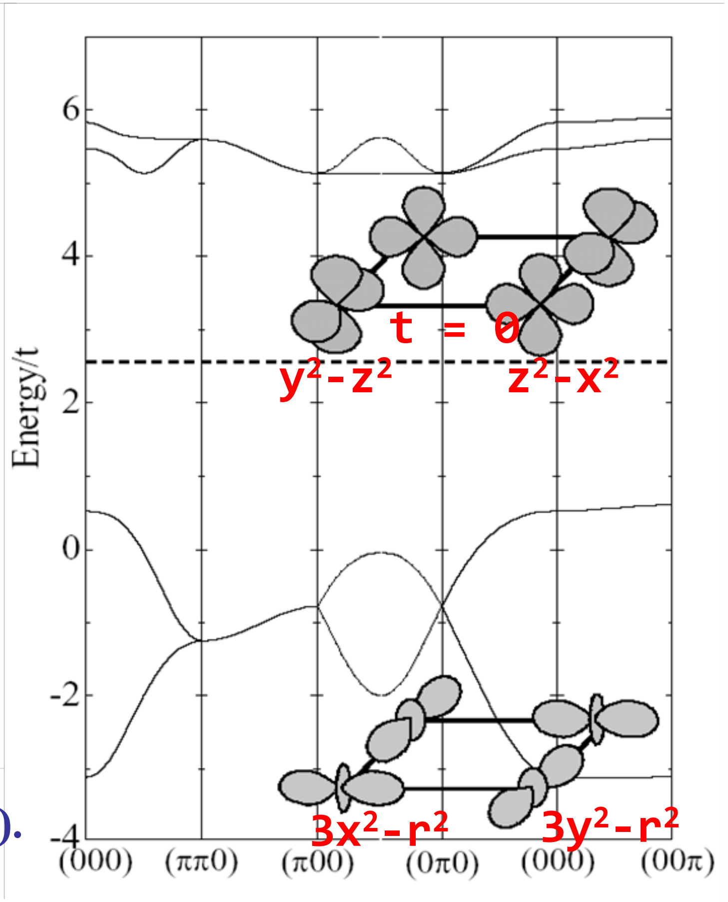




T. Inami, S. Ishihara et. al., Phys. Rev. B 67, 045108 (2003).

Azimuthal angle dependence of the Orbital Excitation and the electronic band structure for $LaMnO_3$



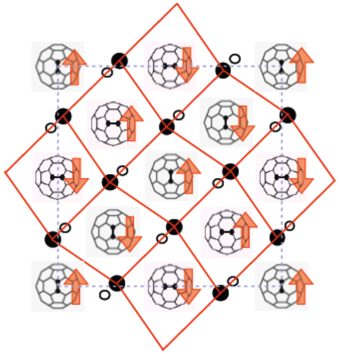


T. Inami, S. Ishihara et. al., Phys. Rev. B 67, 045108 (2003).

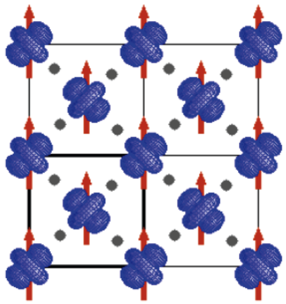
まとめと展望

放射光利用による電子自由度秩序の観測

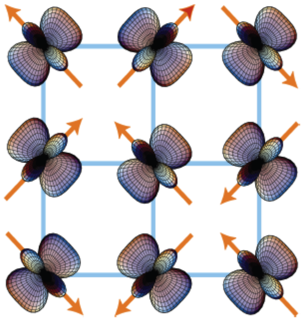
p 軌道
$(NH_3)K_3C_{60}$

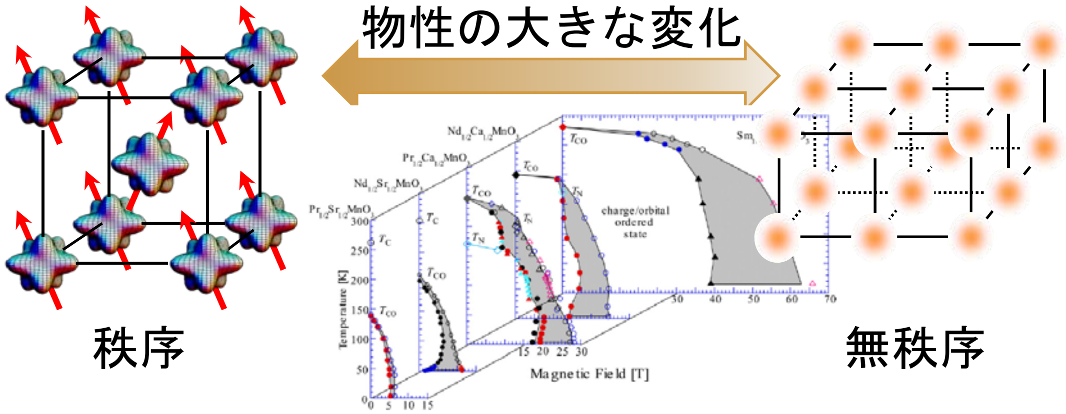


d 軌道
$LaMnO_3$



f 軌道
CeB_6

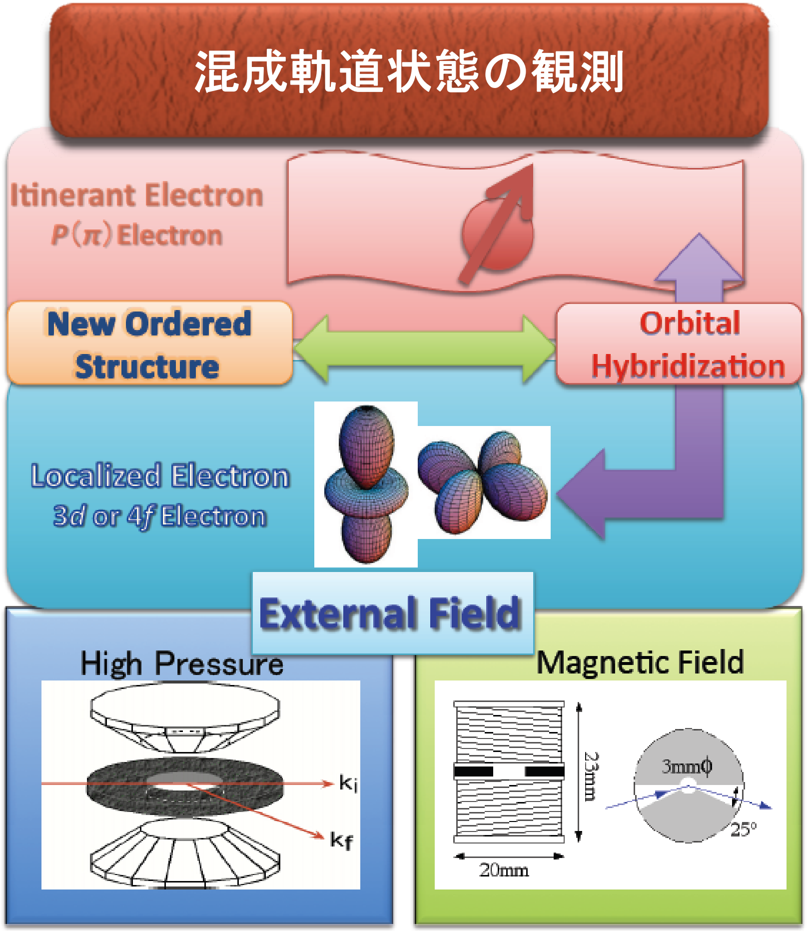




物性の大きな変化

秩序

無秩序



混成軌道状態の観測

Itinerant Electron
***P*(*π*) Electron**

New Ordered Structure

Orbital Hybridization

Localized Electron
***3d* or *4f* Electron**

External Field

High Pressure

Magnetic Field