

内殻光電子線二色性を利用した強相関局在軌道対称性の決定



研究ノート

関山 明*

Determination of localized ground-state orbital symmetry of strongly correlated electron systems by linear dichroism in core-level photoemission

Key Words : Photoemission spectroscopy, Linear dichroism, Multiplet structure
Strongly correlated electron systems, Orbital symmetry

1. はじめに

電子間クーロン相互作用が無視できない強相関 d 電子系や f 電子系においては、結晶中でこれら軌道が並進対称性によりバンド的な性質を有しても、しばしば実空間における軌道対称性が電子物性に重要な役割を果たすことは、高温超伝導体におけるホールの $\text{Cu } 3d_{x^2-y^2}$ 対称性等をみても明らかである。一方で軌道対称性=異方的電荷分布(球対称からのずれ)は結晶場分裂で決定されるが、希土類 $4f$ 電子系では結晶場分裂幅が温度スケールにして数十~数百 K (数~数十 meV) であることが多く、かつ基底状態軌道対称性の確立が実験的に困難なことが大変多いためこの決定自身が重要な研究テーマとなっている。このようななかで、我々は内殻光電子分光を角度分解した状態で測定し、かつ線二色性を観測すると基底状態における軌道対称性を決定できることを明らかにした。そして実際に複数の Yb 化合物においてその決定に成功した [1,2] ので報告する。

2. 原子軌道の光電子放出角度分布

光における偏光という属性は可視光より短波長の真空紫外・X線にも付随する。光によって固体中電子が励起される光電効果を利用した光電子分光は光学過程であるため主として電気双極子遷移にお

る選択則に従う。そして終状態における軌道分布は光電子放出角度分布に反映される。図1に例として s 軌道電子を直線偏光で励起したときの光電子角度分布を示す。偏光の電場方向を z 軸にとると終状態での分布は p_z 対称性をもち、電場方向 (p 偏光配置) の光電子強度は強いが電場に垂直な方向 (s 偏光配置) での光電子強度は著しく抑制される。 p , d 軌道を励起した場合その振舞はより複雑になり、かつ単結晶に対して直線偏光励起すると光電子放出角度分布は磁気量子数にも依存する。この性質を利用すると、後述のように局在性の強い強相関不完全殻を有する単結晶化合物で、不完全殻軌道対称性が決定する異方的電荷分布を反映した光電子スペクトルの線二色性が観測されうる。

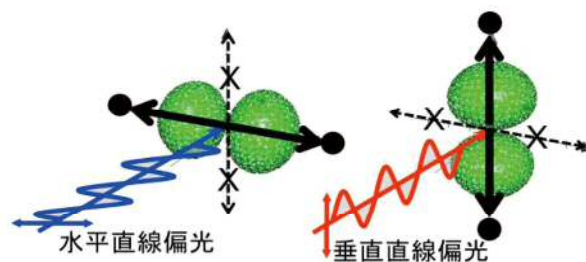


図1: s 軌道電子を直線偏光励起した時の光電子放出角度分布における偏光依存性。

3. 局在 Yb^{3+} イオンの $4f$ 電子状態と多重項

局在性の強い $4f$ 軌道が不完全殻になっている希土類イオンは、 $4f$ 軌道による電荷分布の大半が内殻 $5p$ 軌道のそれよりも内側にある。よって $4f$ 電子状態は固体結晶中でもバンドを形成して遍歴的になるというよりは孤立イオンの性質を保ちやすい。しかし実際には外にしみ出した $4f$ 軌道成分が近接イオンの形成する価電子・伝導電子バンドと混成することで磁気秩序・近藤効果・重い準粒子状態・超伝導・多極子秩序といった多彩な現象が見られる。



* Akira SEKIYAMA

1970年1月生

東京大学大学院理学系研究科物理学専攻
博士課程 (1997年)現在、大阪大学 大学院基礎工学研究科
物質創成専攻 物性物理学領域 教授
(兼理化学研究所放射光科学総合研究セン
ター客員研究員) 博士(理学) 物性物
理学(実験)

TEL: 06-6850-6420

FAX: 06-6850-6420

E-mail: sekiyama@mp.es.osaka-u.ac.jp

これらの現象には局所的な 4f 不完全殻の作る異方的電荷分布が大きく関与しており、それだけに異方的電荷分布を決める 4f 軌道対称性を実験的に解明することが電子物性解明の鍵となる。

固体結晶中希土類イオンの 4f 軌道に入った電子には中心イオンの作るポテンシャルのほかに、他の 4f 電子との間に働く電子間クーロン相互作用・交換相互作用、スピン軌道相互作用、そして最近接イオン（配位子）のポテンシャルによる結晶場ポテンシャルが働く。最後の結晶場ポテンシャルの実態は配位子場の作る本当のポテンシャルよりも 4f 軌道と価電子帯との混成の異方性による 4f 軌道分裂効果の方が大きい、これを結晶場に繰り込むことで混成効果を露に考えずに 4f 電子状態を議論することが可能になる。この 3 者のエネルギースケールは希土類 4f 電子の場合電子間クーロン/交換相互作用が最も大きく、次いでスピン軌道相互作用となり結晶場の効果が最も小さいが、不完全殻 4f 電荷分布の異方性=球対称からのずれは結晶場によって生じる。本稿で紹介する Yb³⁺ イオンの場合 14 個ある 4f 準位のうち 13 個が詰まっている。これは、4f 軌道が全て占有された状態から 1 個ホールができた状態と等価なので電子間クーロン/交換相互作用による準位分裂（LS 結合による多重項分裂）はない。この 4f 準位は図 2 のようにスピン軌道相互作用によって $\Delta_{\text{SOC}} \sim 1.3 \text{ eV}$ だけ分裂し、角運動量 $J = 7/2$ の 4f ホールがエネルギー的に安定になる。8 重縮退している $J = 7/2$ の 4f ホール準位は結晶場によってさらに分裂する。結晶場分裂 Δ_{CEF} がスピン軌道分裂 Δ_{SOC} よりも十分小さいとき角運動量 J は良い量子数として保存し、結晶場分裂した状態は異なる $J_z (= \pm 1/2, \pm 3/2, \pm 5/2, \pm 7/2)$ 状態の線形結合

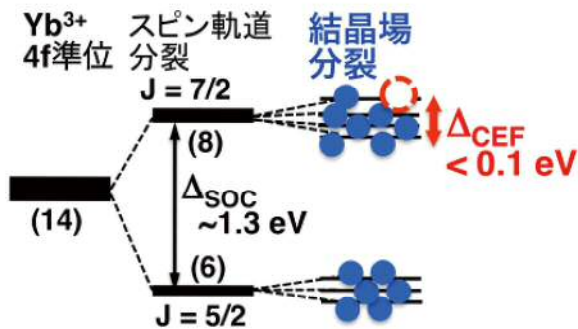


図 2: Yb³⁺ 状態のエネルギー準位 (カッコ内の数字は縮退度を表す)。

で表すことができる (Stevens の等価演算子法 [3])。正方対称中の希土類イオンの場合、 J_z が互いに 4 だけ異なる状態と混じり、それらの線形結合が固有状態になるが、その解は局所的な結晶構造だけでは分からず一意的な予想すら困難である。

さて、内殻電子を励起した内殻光電子スペクトルでは始状態 (低温なら基底状態と近似可能) と光電子終状態のエネルギー差で定義される結合エネルギーにピークが観測される。Yb³⁺ サイトの 3d 内殻電子を励起したときは、4f 準位まで閉殻の状態と比較して 4f 軌道および内殻 3d 軌道にそれぞれ 1 個ずつホールが空いた $3d^9 4f^{13}$ 終状態が観測される。ところが 3d-4f 軌道間の電子間クーロン/交換相互作用はそれぞれの軌道の磁気量子数の組み合わせによって異なる (この効果はハバード模型やアンダーソン模型といった現象論的理論研究では殆どの場合無視して取り扱われる)。そして終状態は始状態の 4f¹³ 状態に 3d ホールを付加した $3d^9 4f^{13}$ 状態であ

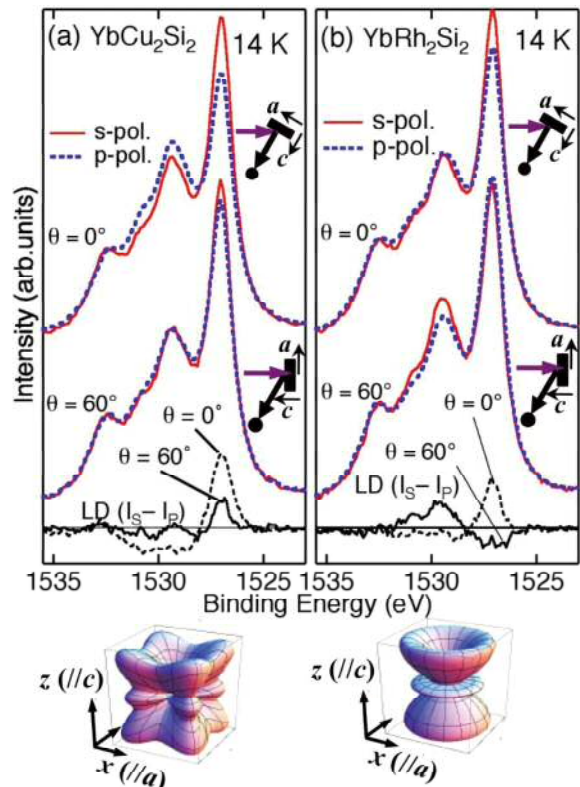


図 3: 正方晶 YbCu₂Si₂ (a) および YbRh₂Si₂ (b) の角度分解 ($\theta = 0^\circ, 60^\circ$) Yb³⁺ 3d_{5/2} 内殻光電子スペクトルおよび s 偏光配置 (図中の実験配置において偏光ベクトルが紙面に垂直) と p 偏光配置 (図中の実験配置において偏光ベクトルが紙面内) のスペクトル強度の差分で定義した線二色性 (LD)。下図は実験解析結果から得られたそれぞれの化合物における Yb³⁺ 4f 電荷分布を表す。

ることから純粋にエネルギー的に安定な $3d^9 4f^{13}$ 基底状態にはならずエネルギーの異なる複数の $3d^9 4f^{13}$ 状態 (多重項) の線形結合で表される。これらのことから Yb^{3+} $3d$ 内殻スペクトルは図3に示すように複数のピークからなる多重項構造となる。

4. 正方晶 Yb 化合物で観測される内殻光電子線二色性と基底状態の決定 [1]

我々は高輝度放射光施設 SPring-8 の理研ビームライン BL19LXU にてダイヤモンド移相子を用いた直線偏光切替による偏光制御硬 X 線光電子分光を開発し測定を進めてきた。導入した光電子分析器が原理的に角度分解測定となっていることから、単結晶 Yb 化合物の内殻光電子スペクトルを測定すると Yb^{3+} $3d_{5/2}$ 内殻光電子スペクトルにおける多重項構造が結晶軸に対する光電子放出角度依存性および偏光依存性をもつことを発見した。図3に正方晶 $YbCu_2Si_2$ [4,5] および $YbRh_2Si_2$ [6] に対する実験結果を示す。この両者は同じ結晶構造だがスペクトル形状の線二色性と放出角依存性が異なる。これらの結果を原子内電子間クーロン/交換相互作用を取り入れ結晶場分裂を考慮した Yb^{3+} イオンにおける線二色性を含む角度分解内殻光電子スペクトル理論計算 [7] で解析することで $4f$ 基底状態が決定できる。実際、 $YbCu_2Si_2$ では $J = 7/2$ の $4f$ 状態のうち、 $J_z = \pm 3/2$ と $\pm 5/2$ が混じった $|\Gamma_7^2\rangle = -0.36|\pm 5/2\rangle + 0.93|\pm 3/2\rangle$ が基底状態であり $YbRh_2Si_2$ では $J_z = \pm 3/2$ のみからなる Γ_7 基底状態にあることが分かった。角度分解内殻光電子線二色性では J_z 成分だけでなく符号まで一意的に決定でき、 $YbCu_2Si_2$ の $4f$ 電荷分布は [111] 方向に伸びていることまで解明できる。

5. 立方晶 Yb 化合物でも観測される内殻光電子線二色性と基底状態決定 [2]

正方晶より対称性の高い立方晶でも電荷分布は結晶場によって球対称からずれる点では変わる事がない。実際我々は立方晶 Yb 化合物でも光電子線二色性を観測し基底状態成功に決定した。図4に近藤半導体 YbB_{12} [8,9] の Yb $3d_{5/2}$ 内殻光電子スペクトル線二色性と理論計算との比較を示す。線二色性そのものは正方晶 Yb 化合物のときよりもはるかに小さいものの有為な線二色性が観測された。理論的には [100] 方向と [111] 方向で線二色性が反転するが、

実験的にも同様に反転していることから観測された線二色性が異方的 $4f$ 電荷分布を反映していることがわかる。得られた線二色性は、その電荷分布が [110] 方向に伸びた Γ_8 基底状態を仮定した理論計算で定量的にも再現されることから Yb^{3+} イオンの電子状態が Γ_8 基底状態にあることを意味する。このことから、我々は測定結果と解析から YbB_{12} における基底状態対称性の実験的な解明に成功したといえる。ここに示したように、高対称の立方対称においても異方的電荷分布を検出できるのが他の実験にはない角度分解内殻光電子線二色性の強み (但しこれはどの内殻軌道電子を励起するかにもより、 $4f$ 軌道対称性を $3d$ 内殻光電子励起で観測することが成功の起因) である。

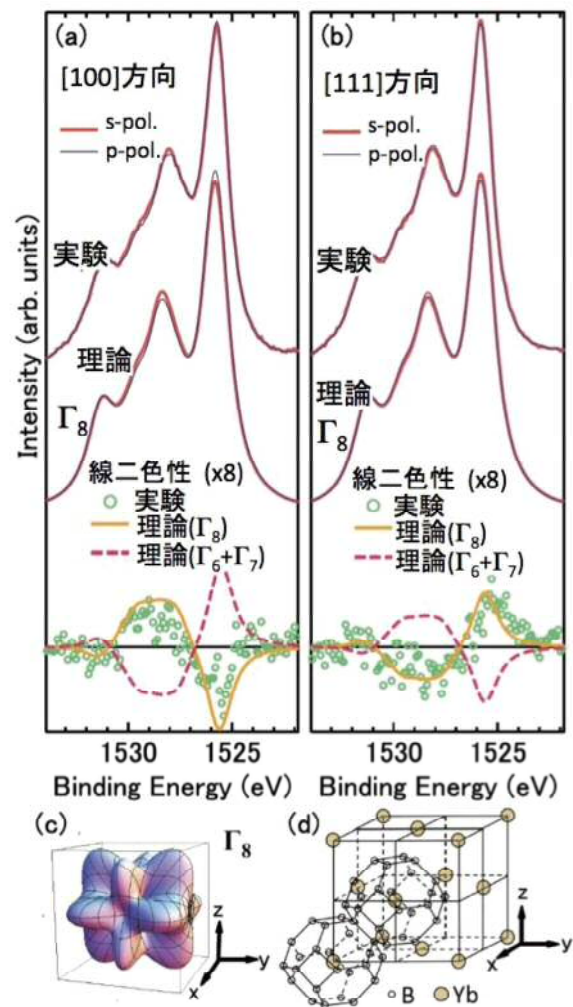


図4: 立方晶 YbB_{12} の角度分解 Yb^{3+} $3d_{5/2}$ 内殻光電子スペクトル、線二色性と Γ_8 基底状態に対する理論計算との比較。(c), (d) はそれぞれ YbB_{12} の基底 (Γ_8) 状態における電荷分布 ([110] 方向に伸びている) と結晶構造。

6. おわりに

本稿で紹介した内殻光電子線二色性による不完全殻軌道電子が作る異方的電荷分布＝軌道対称性の決定は、後から解説されれば有ってしかるべき現象なのだが何十年にわたる光電子分光において我々が初めて発見した、いわば「コロンブスの卵」的なものである。今回、Yb 化合物についての成果を報告したが、この線二色性は局在的な強相関不完全殻軌道による電荷分布が球対称からずれていることに起因しており、決してYb³⁺ イオン固有の特性によるものではない。よって他の局在的な強相関不完全殻を有するイオンでも観測されて然るべきであり、今後本手法が様々な局在イオンにおける基底状態決定に威力を発揮することが期待できる。

参考文献

- [1] T. Mori, S. Kitayama, Y. Kanai, S. Naimen, H. Fujiwara, A. Higashiya, K. Tamasaku, A. Tanaka, K. Terashima, S. Imada, A. Yasui, Y. Saitoh, K. Yamagami, K. Yano, T. Matsumoto, T. Kiss, M. Yabashi, T. Ishikawa, S. Suga, Y. Onuki, T. Ebihara, and A. Sekiyama, *J. Phys. Soc. Jpn.* **83**, 123702 (2014).
- [2] Y. Kanai, T. Mori, S. Naimen, K. Yamagami, H. Fujiwara, A. Higashiya, T. Kadono, S. Imada, T. Kiss, A. Tanaka, K. Tamasaku, M. Yabashi, T. Ishikawa, F. Iga, and A. Sekiyama, *J. Phys. Soc. Jpn.* **84**, 073705 (2015).
- [3] K. W. H. Stevens, *Proc. Phys. Soc. London Sect. A* **65**, 209 (1952).
- [4] N. D. Dung, Y. Ota, K. Sugiyama, T. D. Matsuda, Y. Haga, K. Kindo, M. Hagiwara, T. Takeuchi, R. Settai, and Y. Onuki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **78**, 024712 (2009).
- [5] N. D. Dung, T. D. Matsuda, Y. Haga, S. Ikeda, E. Yamamoto, T. Ishikura, T. Endo, S. Tatsuoka, Y. Aoki, H. Sato, T. Takeuchi, R. Settai, H. Harima, and Y. Onuki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **78**, 084711 (2009).
- [6] O. Trovarelli, C. Geibel, S. Mederle, C. Langhammer, F. M. Grosche, P. Gegenwart, M. Lang, S. Sparn, and F. Steglich, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 626 (2000).
- [7] A. Tanaka and T. Jo, *J. Phys. Soc. Jpn.* **63**, 2788 (1994).
- [8] F. Iga, N. Shimizu, and T. Takabatake, *J. Magn. Magn. Mater.* **177-181**, 337 (1998).
- [9] T. Susaki, Y. Takeda, M. Arita, K. Mamiya, A. Fujimori, K. Shimada, H. Namatame, M. Taniguchi, N. Shimizu, F. Iga, and T. Takabatake, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 992 (1999).

