

解説

# 内殻 X 線吸収における磁気円二色性の最近の研究から

城 健男

大阪大学理学部物理学教室

## Recent studies of magnetic circular dichroism in x-ray absorption

Takeo Jo

Department of Physics, Faculty of Science, Osaka University

Recent developments of experimental and theoretical studies of magnetic circular dichroism in core x-ray absorption spectroscopy are reviewed with an emphasis on soft x-ray region. The usefulness of x-ray magnetic dichroism in probing electronic and magnetic states of magnetic substances is demonstrated by choosing recently measured examples.

### 1. はじめに

物質を透過する光の偏光状態により吸収係数が異なる性質を二色性 (dichroism) と呼ぶ。二色性には、一軸異方性を持つ結晶などで、これを透過する直線偏光の電場ベクトルの方向により吸収係数が異なる直線二色性、また旋光性を示す物質で、左右の円偏光により吸収係数が異なる円偏光二色性 (あるいは円二色性) がある。磁性体や磁場のもとにある物質には明らかに一軸異方性あるいは旋光性が存在するので、この場合特に磁気線二色性あるいは磁気円二色性と呼ぶ。固体物理学において、円偏光を用いた分光が、物質の電子状態・磁気状態に関する情報を得る強力な手段である事は、よく知られている。実際、可視光あるいはその近傍のエネルギー領域では、円偏光を用い多くの磁性体の研究が行なわれてきた<sup>1)</sup>。最近、内殻光吸収を中心に真空紫外線から X 線領域のシンクロトロン放射を用いたスペクトルの偏光依存性

を調べる事を通じて、物質の電子状態に関する知見を得ようとする試みが為されている。本稿では、軟 X 線領域での研究を中心に磁気円二色性を利用した最近の研究を紹介する。

シンクロトロン放射による連続光源を用いて、遷移元素・希土類元素・アクチナイド元素原子を含む電子間相互作用の強い系をはじめとする多くの物質で、価電子あるいは種々の内殻電子を励起する高エネルギー分光の研究が活発に行なわれ、得られたスペクトルを解析する事により、固体中で電子の演じる多体効果、電子状態、種々の相互作用の大きさなど多くの情報が引きだされている事は周知の事である<sup>2-5)</sup>。その中でも内殻電子を励起する分光は、励起の終状態で生じる内殻正孔と価電子との間の相互作用を利用して価電子の状態に関する情報を引き出すと言う特色を持つ<sup>6)</sup>。従って、プローブとしての内殻正孔が内殻軌道の方位量子数とスピんで指定される状態にある事を考え

ると、入射光のスピンの状態（即ち偏光状態）を制御した分光が、磁性体の電子状態の研究に適する事は容易に想像がつく。

固体を構成する原子内の電子間には距離の逆数に比例するクーロン相互作用が働いている。従って、適当な電子配置を仮定して原子内電子に対するハミルトニアン固有状態を求めると、その固有エネルギーは電子間相互作用の大きさ程度に分布し多重項を構成する<sup>7)</sup>。高エネルギー分光では、特に軟X線による内殻励起において、光励起の終状態の電子配置に対する多重項がスペクトルに現われる事が多く、多重項構造として知られており、固体中の原子の電子状態を特定する「指紋」としての役割を果たす事がある<sup>8)</sup>。それと同時に、固体中では、原子内の価電子は周りの原子に移動したり、結晶場を受けたりするので、スペクトルの多重項構造は、与えられた電子配置を持つ原子のそれとは、大なり小なり異なる事が多い。この場合、むしろ両者の差を解析する事により、逆に固体の電子状態に関する情報を引き出すという試みが最近行なわれている<sup>9, 10)</sup>。それでは多重項構造をより有効に利用する研究は他にないのだろうか？ 以下で詳しく述べる軟X線領域での内殻光吸収の磁気円二色性の研究が、この問いに対する一つの答えになっていると筆者は考えている。

## 2. 軟X線領域での磁気円二色性の有用性

物質にエネルギーが50eV程度以上の光を照射すると、光と電子との間の多重極相互作用により、そのエネルギーに応じて、内殻電子は光を吸収し、非占有状態へ励起される。光のエネルギー $\omega$ の関数として吸収強度を見るのが内殻光吸収分光(XAS)である。多くの場合、光による電子の励起は、主に電気双極子遷移によるものであり、以下では特に断わらない限りそれを仮定して話を進める。

さて、磁性体において磁気モーメントを主に担う電子は、遷移元素原子の3d電子、希土類元素原

子の4f電子、アクチノイド元素原子の5f電子のいずれかである。3d, 4f電子を含む系に話を限ると、二色性が顕著でありそれ故に磁性体の電子状態・磁気状態の解明に最も効果的と考えられる光吸収過程  $2p \rightarrow 3d$  ( $\omega = 500\sim 900$  eV),  $3p \rightarrow 3d$  (40~70 eV),  $3d \rightarrow 4f$  (900~1500 eV),  $4d \rightarrow 4f$  (100~200 eV)はいずれも真空紫外線領域から軟X線領域のものである。以下では軟X線領域で磁気円二色性の持つ利点を順を追って議論する。

具体例として、2p内殻から部分的に占有された3d状態への双極子遷移による光吸収(2p XAS)を考えよう。図1に方位量子数 $m_d = -2\sim 2$ , スピン量子数 $s_d = \uparrow, \downarrow$ により指定される10個のd軌道が部分的に占有された状態を模式的に示す。斜線を施した面積が各軌道が占有されている確率を表わすとすると、(a)は非磁性状態、(b)はスピン磁気モーメントだけが存在する場合、(c)はスピン、軌道両磁気モーメントが存在する場合である。一方、双極子遷移により、2p内殻の方位量子数 $m_p$ , スピン $s_p$ を持つ電子が $m_d$ ,  $s_d$ で指定される3d軌道に光励起される確率(振幅の2乗)はClebsch-Gordan係数 $C(1, 2, 1; m_p, m_d, m)$ の2乗に比例し(但し、 $s_p = s_d$ ,  $m = m_d - m_p$ )、 $m = +1$ は左円偏光に、 $m = -1$ は右円偏光に、 $m = 0$ は量子化軸に平行な直線偏光に対応する。図1(d)に遷移確率の $m_d$ 依存性を $m = +1, -1, 0$ のそれぞれに対して示す。 $m = +1$  ( $-1$ )のときには、 $m_d$ が2, 1, 0 ( $-2, -1, 0$ )のそれぞれの軌道への遷移確率の比は6:3:1となり、 $m = 0$ のときには、 $m_d$ が1, 0,  $-1$ のそれぞれの軌道へのそれは3:4:3となる。さらに、2p XASでは光吸収の終状態で作られる2p内殻正孔の強いスピン軌道相互作用により、スペクトルは $2p_{3/2}$ 状態にある正孔に対応するもの( $L_3$ ),  $2p_{1/2}$ に対応するもの( $L_2$ )に分裂するので、図1(e)にそれぞれの場合についての遷移確率の $m_d$ 及び $s_d$ 依存性を示した(スピン軌道相互作用により、今の場合、 $m_d$ 及び $s_d$ に依存する事に注意しよう)。これの大まか

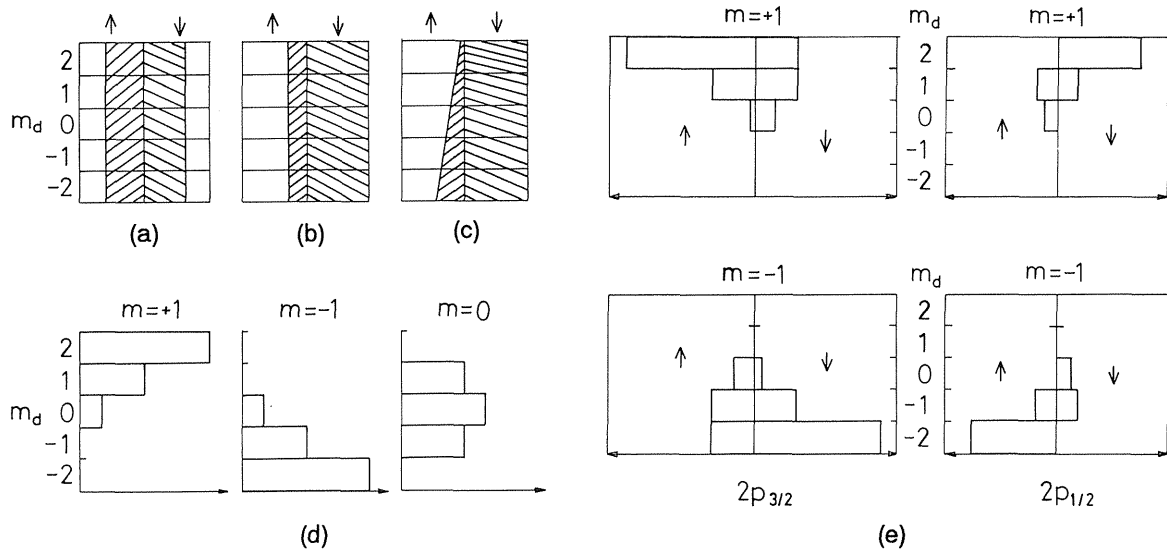


Fig.1 Schematic illustrations of occupied 3d states (shaded area) specified by the azimuthal ( $m_d$ ) and spin quantum numbers ( $s_d$ ) for the paramagnetic state (a) and the ferromagnetic states where only spin (b) and spin and orbital-moment (c) contributes to the magnetization. The  $m_d$  dependence of the  $p \rightarrow d$  dipole transition probability by plus ( $m=+1$ ), minus ( $m=-1$ ) and zero helicity ( $m=0$ ) lights (d) and the  $m_d$  and  $s_d$  dependence of the  $p \rightarrow d$  transition probability for  $2p_{3/2}$  and  $2p_{1/2}$  (e) are also shown.

な様子は、 $2p_{3/2}$ ,  $2p_{1/2}$ での2 p正孔の $m_p$ ,  $s_p$ で指定される状態への分布と(d)の遷移確率を重ね合わせて考えると容易に理解できる。 $m=-1$ のスペクトルから $m=+1$ のそれを差し引いた量で磁気円二色性スペクトルを定義し、図1を参考にして、円二色性の特徴を列挙する。

1) 原子のスピンの軌道両磁気モーメントの微視的で、直接的な測定法になっている事。図1(a), (b), (c)で示された電子分布を持つ3d状態へ、図1(d)で示された確率で遷移が起こる事を考えると、この事は明かである。特に、 $m=0$ のスペクトルと $m=\pm 1$ のスペクトルの平均の差である磁気線二色性と比べると、より効果的である事がわかる。軌道磁気モーメントの巨視的測定法として磁気回転効果によるg-factorの測定を磁性体の磁化測定に例えるならば、微視的測定法である二色性の測定は、中性子散乱、Moessbauer効果、核磁気共鳴などを用いた原子磁気モーメントの測定に例える事ができる。これにより、合金、

多成分化合物中の構成原子のスピ及び軌道磁気モーメントのそれぞれを直接観測する事が可能である。図1により、2p XASについてこの事を具体的に示す。スピン磁気モーメントだけが存在する(b)の場合、(e)で示された遷移確率を考慮すると、 $L_3$ 領域の二色性スペクトルはマイナスとなり、 $L_2$ 領域では反対にプラスとなる事がわかる。強度比は $-1:1$ である(図2の実線を参照)。スピン磁気モーメントだけが存在するとき、円二色性スペクトルを $\omega$ で積分したものは、2p XASに限らず、一般に0になる事に注意しよう。スピン・軌道両磁気モーメントが存在する(c)の場合、上向きスピン状態の $m_d$ が正の軌道の正孔が $m_d$ が負の正孔に比べ多く存在するため、 $L_3$ 領域では $m=+1$ の遷移が(b)の場合に比べより起こりやすくなるのに対し、 $L_2$ 領域では $m=-1$ の遷移がより起こりにくくなる。従って、 $L_3$ 領域の二色性スペクトルはマイナスでより大きくなるのに対し、 $L_2$ 領域のそれは減少する(図2破線を参照)。従って

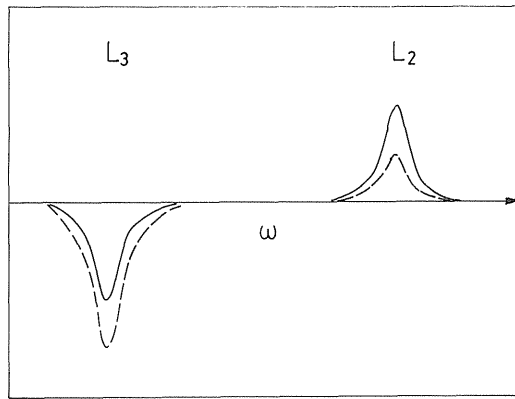


Fig. 2 Schematic illustration of magnetic circular dichroism (MCD) in 2p core - XAS for the ferromagnets where only spin (solid curve) and spin and orbital moment (dashed curve) contribute to magnetization.

上記の事が言える。

2) スペクトルの多重項構造が「指紋」としての役割を果たし信頼度の高い情報が得られる事。前節で述べた電子間相互作用及び前項で議論したスピン軌道相互作用により、スペクトルには種々の構造が存在する。これらは、外殻・内殻のスピン及び軌道状態に依存した相互作用及び図1(d)に示す遷移の選択則により生ずるものがある。従って、多重項構造は、光吸収の初期状態である外殻軌道の占有の対称性が破れている原子の磁気状態を敏感に反映する。この事は、多重項構造がよく観測される希土類化合物及び遷移元素を含む絶縁体において重要である。

3) 無偏光によるスペクトルの解釈で残る電子状態に関する曖昧さを左右の円偏光の差をとる事により除去できる可能性がある事。1970年代以降、スピン解析型光電子放出が、多くの磁性体の電子状態の研究で果たした役割を考えると十分に期待できる事である。

以上、軟X線領域での二色性の有用性をまとめてみた。又、 $\omega$ が5000 eV以上の領域のX線を用いた二色性スペクトルも測定されており、この場合双極子遷移に加えて、四重極遷移もスペクトル

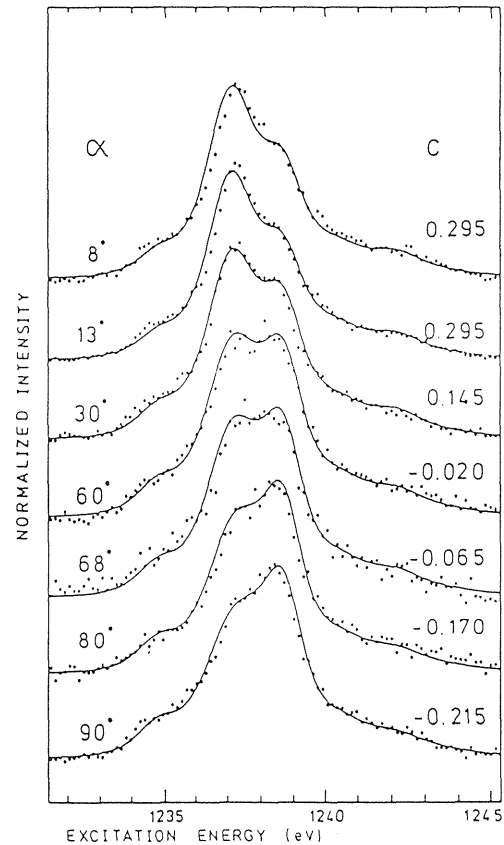


Fig. 3 Observed 3d XAS (M5) spectra of TbIG with varying  $\alpha$ , which is the angle between the electronic polarization vector of x-rays and the magnetization direction. The solid lines are calculations with the parameters of optimum values (after ref. 12).

を解析する上で重要である事が指摘されている。この事については、次の節で簡単にふれる。

### 3. X線を用いた磁気二色性の研究の経過

X線吸収による磁性の研究は、1914年のFormanの実験<sup>11)</sup>以来、多くの試みがなされている。初めて磁気二色性を観測したのは、van der Laan達であり1986年の事である<sup>12)</sup>。彼らは、強磁性体 TbIG中の Tbの 3d内殻光吸収における磁気線二色性を測定し、Tb原子を基底状態で磁化させて計算したスペクトルとよく対応している事を示した。彼らの結果を図3に示す。同じグループのThole<sup>13)</sup>や Goedkoop達<sup>14)</sup>は、この頃から希土類元

素原子の4f殻を磁化させた状態で、 $3d \rightarrow 4f$ 光吸収 ( $3d$  XAS) における磁気線二色性を計算し、それが顕著である事を示している。最近では、Niの表面に蒸着したTb<sup>15)</sup>、Dy<sup>16)</sup>の薄膜やSi上のDy薄膜<sup>17)</sup>に於ける磁気線二色性の実験も報告されTholeやGoedkoop達の計算とよく対応している事が示されている。磁性体に於て、円二色性が線二色性に比べ、より敏感に磁気状態を反映する事を前節で述べた。上記の線二色性の観測が可能となったのは、Tb或はDyの原子磁気モーメントが非常に大きい値を持つという事実による所が大きいと考えられ、原子磁気モーメントが $1 \mu_B$ 前後の多くの磁性体の研究には、円二色性が適している。

円二色性の観測は、 $\omega$ が5000eV以上の光吸収の実験で始まった。1987年Schütz達は強磁性Feの1s XASでそれを観測した<sup>18)</sup>。それ以後、同グループにより強磁性Gd、Tb金属の2s及び2p XAS<sup>19)</sup>、CeからTmまでの強磁性Co化合物中の希土類元素原子2p XAS<sup>20)</sup>、Fe中の不純物Ptの2p XAS<sup>21)</sup>で観測されている。又、Baudalet達によりFe-Nd多層膜中のFeの1s XAS及びNdの2p XAS<sup>22)</sup>、Maruyama達により強磁性Niの1s XAS、Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>BのNd 2p XAS<sup>23)</sup>で円二色性が報告されている。Feの1s XASについては、Schütz達以外のグループによる報告もある<sup>23, 24)</sup>。これらの光吸収では、双極子遷移を仮定する限り、内殻電子はよく局在した遷移元素原子の3d軌道や希土類元素原子の4f軌道へは光励起されず、より非局在化した分極の小さい遷移元素原子の4p、希土類元素原子の5d軌道へ励起される。従って固体効果を見逃した原子に対する二色性の計算は、解析のよい出発点となるとは考えにくい。Ebert達は、このようないくつかの場合について、相対論的效果を取り入れたバンド計算を基にしたスペクトルの解析を行なっている<sup>25-27)</sup>。これに対し、Carra達は、磁性を担う3d或は4f状態の分極が大きいため、 $1s \rightarrow 3d$ 、 $2p \rightarrow 4f$ 四重極遷

移光吸収による二色性への寄与が、上述の分極の小さい状態への $1s \rightarrow 4p$ 、 $2p \rightarrow 5d$ 双極子遷移による寄与と同程度になり得る事を指摘し<sup>28)</sup>、両者を取り入れたGd金属の2p XASの円二色性の解析、Ho 2p XASのそれについて予言を行なっている<sup>29)</sup>。以上述べた $\omega$ が5000eVを越える領域の円二色性の実験及び理論的研究は、固体効果をよく反映した物質の電子状態を対象としているという点で興味ある研究である。しかし、実験が何を意味するかと言う点に関しては、二色性スペクトルの絶対値が小さい事とバンド計算を含む複雑な解析のせいもあり、前節で議論したような直観的な解釈がむずかしいという印象を受ける。

軟X線領域の円二色性に関しては、実験が行なわれる以前からいくつかの理論研究がなされていたので、先にそれを紹介する。1975年ErskineとSternは、強磁性Niのバンド計算の結果に基づき、3p XASで期待される円二色性を議論した<sup>30)</sup>。Goedkoop達は、円偏光軟X線を作るフィルターを見つけると言う観点から、いくつかの希土類元素原子を磁化させた状態で3d XASの円二色性を計算した<sup>31)</sup>。Imadaと筆者は、強磁性体CeRh<sub>3</sub>B<sub>2</sub>を念頭において、Ceの4f軌道と周りの軌道との間の混成を取り入れたモデルに基づき、Ce 4d XAS及び3d XASの円二色性を計算し、この系で指摘されている一軸異方性による結晶場が円二色性に及ぼす影響を議論した<sup>32, 33)</sup>。又、CeからTmまでの+3価の全希土類元素原子を磁化させた状態で、それらの3d XAS及び4d XASの左右の円偏光依存性を計算し、それらの系統的特徴及びその直観的解釈を与えた<sup>34)</sup>。以上述べた理論は、全て光吸収による双極子遷移を仮定している。又希土類元素原子を含む系に対するこれらの計算は、全てスペクトルの多重項構造を考慮したものであり、計算結果は前節で述べたその「指紋」としての役割を具現している。

1990年ChenとSetteのグループは強磁性Niの2p XAS<sup>35)</sup>、強磁性体Co及びFeの2p XAS、フ

ェリ磁性体  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_{12}$ ,  $\text{Fe}_5\text{Gd}_3\text{O}_{12}$ <sup>36)</sup>,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ <sup>37)</sup> の Co 2p XAS, Fe 2p XAS, Gd 3d XAS で円二色性を観測した。日本では, Koide 達が Ni の 3p XAS,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の Fe 3p XAS<sup>38)</sup>, Miyahara 達が Ni の 3p XAS<sup>39)</sup> でそれぞれ円二色性を観測している。これらの実験結果のいくつかについては, 次節で詳しく議論する事にし, 図4に前述の  $\text{Fe}_5\text{Gd}_3\text{O}_{12}$  中の Gd 3d XAS における円二色性スペクトルの実験<sup>36)</sup> と +3 価を仮定した計算<sup>40)</sup> の比較を示す。多重項構造まで含めて, 実験と理論はよく一致している。+3 価の Gd は  $4f^7$  の電子配置を持ち, 基底状態は  ${}^7/2S$  の状態にあるため, 軌道磁気モーメントは存在せず, スピン磁気モーメントだけが原子磁気モーメントを担っているため, 前節で述べた様に, 二色性スペクトルを  $\omega$  で積分したものは 0 になる事に注意しよう。Gd

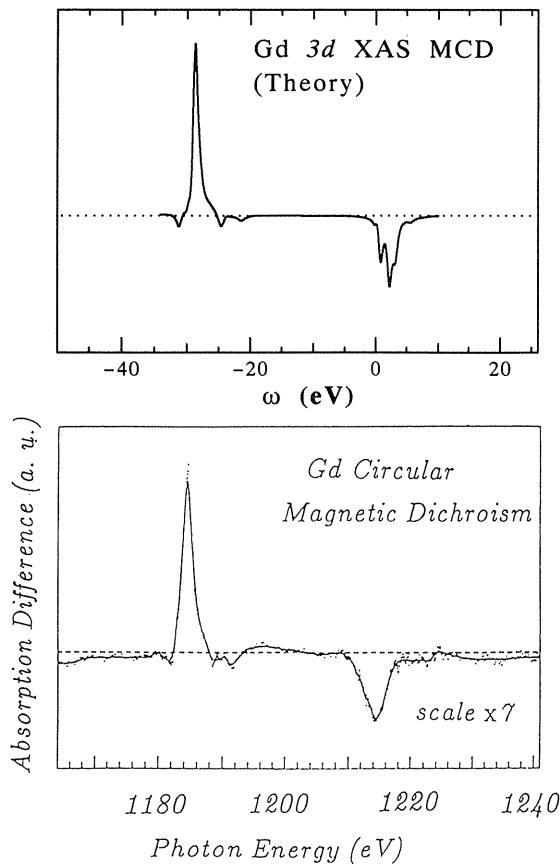


Fig. 4 Calculated MCD in Gd 3d XAS<sup>40)</sup> and observed one in magnetically oriented  $\text{Fe}_5\text{Gd}_3\text{O}_{12}$ <sup>36)</sup>.

の 3d 内殻の強いスピン軌道相互作用により分裂した  $M_3(3d_{5/2})$  領域と  $M_4(3d_{3/2})$  領域で, 二色性スペクトルの符号が逆転するのは, 前節で述べた 2p XAS の  $L_3$  と  $L_2$  領域でスペクトルの符号が逆転するのと同様の理由による (図2参照)。図4には, 4f 軌道と周りの軌道との混成や結晶場のような固体効果は殆ど現われていないが, この事が逆にこの物質中で, Gd の 4f 状態が  ${}^7/2S$  に近い状態にありそれを左右の円偏光軟X線で見ていると言う信頼度の高い証拠になっている。

以上の議論では触れなかった反強磁性体について付け加えておく。Chen と Sette のグループは, 斜方対称性を持つ反強磁性体  $\text{BaCoF}_4$  の Co 2p XAS で線二色性 (磁気モーメントの方向に平行, 垂直な電場ベクトルに対するものの差) の温度変化を測定し, ネール温度の近傍でそれを観測している事から, 磁気線二色性を見ている可能性があるがそうでない可能性もある<sup>41)</sup>。又, 光電子放出の入射光の左右の円偏光による違い (これは広い意味での磁気円二色性と呼べる) が強磁性 Fe の 2p 内殻光電子放出で Baumgarten 達により観測されている<sup>42)</sup>。

#### 4. 軟X線磁気円二色性に関する 2, 3 の話題

前節で述べたように, 軟X線を用いた円二色性の実験は始まって間もないが, 興味あるデータが得られつつあるように思われる。この節では, そのいくつかについて考えてみる。

##### 4. 1 Ni の円二色性

図5に Chen 達<sup>35)</sup> による Ni の左右の円偏光に対する 2p XAS と二色性スペクトルを示す。光吸収による系の角運動量の z 成分の変化  $m$  が  $\pm 1$  の偏光に対する  $L_2$ ,  $L_3$  領域の吸収スペクトルの積分強度を,  $I_+(L_2)$ ,  $I_-(L_2)$ ,  $I_+(L_3)$ ,  $I_-(L_3)$  のように定義すると, 図5の結果は次のようにまとめられる。i)  $R_{\text{XAS}} = (I_-(L_3) + I_+(L_3)) : (I_-(L_2))$

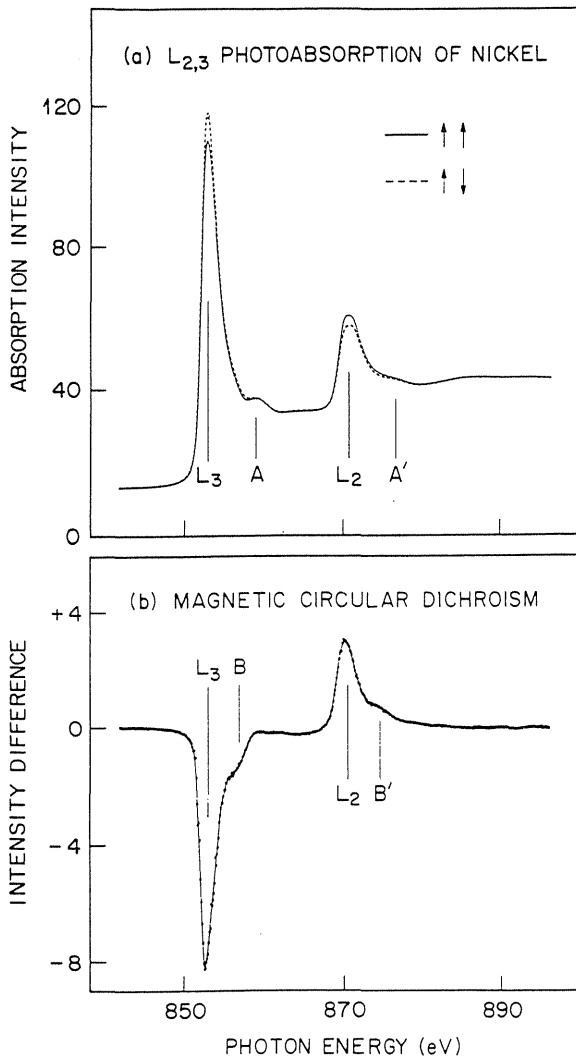


Fig. 5 Observed Ni 2p XAS and MCD in ferromagnetic Ni (after ref. 35).

+I<sub>+</sub>(L<sub>2</sub>) ~ 2.6 : 1. ii) R<sub>MCD</sub> = (I<sub>-</sub>(L<sub>3</sub>) - I<sub>+</sub>(L<sub>3</sub>)) : (I<sub>-</sub>(L<sub>2</sub>) - I<sub>+</sub>(L<sub>2</sub>)) ~ -1.6 : 1. iii) 2p XASは主ピークとそれから約6eV高エネルギー側を中心に位置するサテライトから成る構造を持つのに対し、二色性スペクトルのサテライトは、その主ピークから約4eV高エネルギー側を中心に位置する。即ち、二色性はサテライトピークの高エネルギー側で消滅している。この事はL<sub>2</sub>領域に比べ特にL<sub>3</sub>領域で顕著である。これらの事は、何を意味するのだろうか？

もしNiの3d状態がスピン磁気モーメントだけを持つと仮定しよう (図1 (b)参照) このとき、L<sub>3</sub>と

L<sub>2</sub>の統計的重みを考慮するとR<sub>XAS</sub> = 2 : 1となり、R<sub>MCD</sub> = -1 : 1となる事は前に述べた (図2)。従ってこの仮定は実験を説明しない。この事情は、採用する模型に関係なくNiの3p XASの円二色性を議論したErskineとSternも本質的に同じ事を述べている (図1の不完全3d殻の模式図はバンド模型と局在模型のどちらにも共通するものである事に注意しよう)。ii)の結果がスピン軌道相互作用により生ずる軌道磁気モーメントの存在を意味する事も前に述べた (図2)。又、i)の結果も図1 (c), (e)を見ると軌道磁気モーメントの存在を考慮する事により、容易に定性的な説明がつく。問題はiii)の結果である。

Niの磁化や体積弾性率といったstaticな物理量に関しては、局所密度汎関数法によるバンド計算に基づき説明が成功をおさめている<sup>43)</sup>。しかし、それが、高エネルギー分光で得られるスペクトルのようなdynamicalな量を必ずしも説明できない事はよく知られている<sup>44)</sup>。ここでは、固体のNi中で、Ni原子の電子配置間相互作用を取り入れる一つの模型として、注目する一つのNi原子の3d軌道とそれ以外の周りの軌道を区別し両者の間の混成及びその3d軌道内の電子間相互作用を考慮したものを考えよう。これと同等な模型は、Ceを中心とする希土類化合物や遷移元素化合物の局所的な電子状態・物理量を議論するのによく用いられており、Anderson模型として知られている<sup>6)</sup>。Niに対しこの模型を採用する事の妥当性についての議論は後にし、今、Ni原子の電子状態が混成により3d<sup>10</sup>, 3d<sup>9</sup>, 3d<sup>8</sup>配置の重ね合わせで表わす事ができるとしよう。3d<sup>10</sup>の状態を基準にした3d<sup>9</sup>配置のエネルギーが-0.5~-1.0eV程度、混成を表わす移行積分の大きさが0.6~0.7eV、3d電子間の有効相互作用の大きさが4~5eVである事は、それほど異論のない所である<sup>45)</sup>。これらの値を用いると、3d<sup>10</sup>, 3d<sup>9</sup>, 3d<sup>8</sup>の相対的重みとして、それぞれ約20%, 60%, 20%を得る。3d<sup>9</sup>配置は、スレーター積分で決まる多重項分裂のうち、主に最低エ

エネルギーを持つ多重項 $^3F$ より成る。又、Niの原子磁気モーメントが $0.6 \mu_B$ になるように3dスピンの分子場をかけると、スピン磁気モーメント $0.53 \mu_B$ 、軌道磁気モーメント $0.07 \mu_B$ を得る<sup>46)</sup>。以下では、3d<sup>8</sup>配置が20%程度含まれている事と $0.07 \mu_B$ 程度の軌道磁気モーメントを考慮すると、上記のi~iii)の結果を説明できる事を示す<sup>47)</sup>。

2p XASでは、光吸収の始状態3d<sup>8</sup>は終状態で $2p^5 3d^{10}$ に移行し、3d<sup>8</sup>は $2p^5 3d^9$ に移行する。2p内殻正孔の存在する終状態では、上記の始状態の相互作用に加え内殻正孔と3d電子間の有効相互作用 $U_{pd} = 6\text{eV}$ 、スレーター積分で記述される多重項相互作用を考慮し、 $2p^5 3d^{10}$ と $2p^5 3d^9$ との配置間相互作用に注意して、ハミルトニアン $H$ の固有状態 $|f\rangle$ 、固有エネルギー $E_f$ を求める( $f$ は終状態での固有状態を区別する指標を表わすものとする)。先に議論した光吸収の始状態を $|i\rangle$ 、その固有エネルギーを $E_i$ 、双極子遷移を表わす演算子を $T$ 、( $s = \pm$ は先に議論した $m = \pm 1$ に対応する)とすると、吸収スペクトル $F_s(\omega)$ は

$$F_s(\omega) = \sum_f |\langle f | T_s | i \rangle|^2 \delta(\omega + E_i - E_f)$$

で表わす事ができる。図6に計算で得られた $F_+$ ( $\omega$ )、 $F_-$ ( $\omega$ )及び二色性スペクトル $F_-(\omega) - F_+(\omega)$ を示す。二色性スペクトルの図5で示した実験とこの計算の間の一一致は、上記iii)の結果も含めてよい事がわかる。Niの磁気モーメントに寄与する軌道磁気モーメントが10%程度余りであっても、 $L_3$ 、 $L_2$ 領域の主ピークの二色性の相対的大きさにそれが敏感に反映されている事がわかる。 $L_3$ 、 $L_2$ 領域のそれぞれの主ピークは、主に $3d^8 \rightarrow 2p^5 3d^{10}$ 光吸収過程により生ずるものである。一方それぞれの領域でサテライトが生ずる原因として、2つの機構が考えられる。まず第一に、終状態で $2p^5 3d^{10}$ と $2p^5 3d^9$ の配置間混合により、主ピークの強度の一部が移動して生ずる場合、第二に主ピークを作る $3d^8 \rightarrow 2p^5 3d^{10}$ 過程に加えて、 $3d^8$

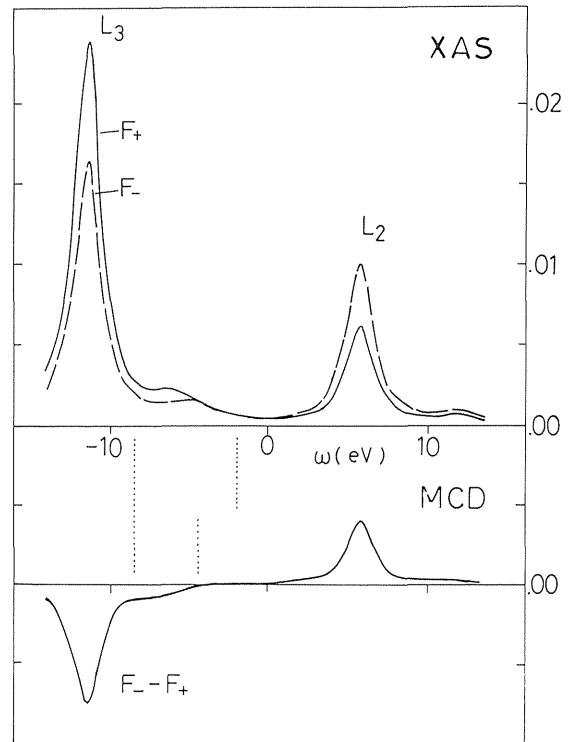


Fig. 6 Calculated Ni 2p XAS and MCD in ferromagnetic Ni (after ref. 47).

$\rightarrow 2p^5 3d^9$ 過程も存在するために生ずる場合である。両方の場合共に、サテライトは $2p^5 3d^9$ 終状態に対応しているが、前者では、始状態で $3d^8$ が存在する必要がないのに対し、後者では、その必要がある。もし仮に前者の機構だけでサテライトが生じているとすると、主ピークの二色性がそのままサテライト領域に移動しサテライトの二色性スペクトルは、サテライトスペクトルそのものと同じエネルギー領域に広がる。これに対し、後者の機構が存在すると、同じ領域に広がる理由がなくなる。では、後者の機構が存在すると何故上記iii)の結果即ちサテライトの高エネルギー側での二色性の消失が起こるのだろうか?

サテライト領域は、主に終状態の $2p^5 3d^9$ 配置の固有状態に対応している事は先に述べた。その高エネルギー側の固有状態には、2p-3d交換相互作用により、2p正孔と3d正孔のスピンが互いに反平行の状態が主に寄与しているのに対し、低エネ



ルギー側の固有状態には、両者のスピンの揃った状態が主に寄与している。 $3d^8 \rightarrow 2p^5 3d^9$  光吸収過程を考えると、前者の終状態は、2つの3d正孔のスピンの互いに反平行で従って円二色性に寄与しない始状態からの遷移により作られるのに対し、後者の終状態は、2つの3d正孔のスピンの互いに平行の従って円二色性に寄与する（主ピークのそれと同じ方向に寄与する）始状態からの遷移により作られ、強磁性状態ではこの遷移の方が他方にくらべ寄与が大きい。又、直観的説明は難しいが、後者の遷移は $L_3$ 領域のサテライトの高エネルギー側で低エネルギー側とは反対の二色性に僅かに寄与する。これらの事は先に述べたサテライトを作る第二の機構の存在により可能となるものであり、これと第一の機構即ち、終状態での $2p^5 3d^{10}$ と $2p^5 3d^9$ の間の配置間混合による寄与が合わさって、図6に示した様に $L_3$ 領域のサテライトの高エネルギー側で二色性の消失したスペクトルが得られ、 $L_2$ 領域でも高エネルギー側で少し二色性が弱められている。これらの事は図5の実験をよく説明している。バンド計算に基づく図5の解析も行なわれているが、iii)の結果は説明できていない<sup>48)</sup>。

同様な計算は、強磁性Niの3p XASについても行なった<sup>49)</sup>。その結果を図7に示す。3p内殻のスピンの軌道相互作用が2p内殻に比べて小さい為、 $M_3$  ( $3p_{3/2}$ ) 及び $M_2$  ( $3p_{1/2}$ ) ピークの間隔は2p XASの場合に比べて小さく一部で重なっているが、それぞれ $L_3$ 、 $L_2$ に対応させて考える事ができる。 $M_3$ 領域で二色性スペクトルが負になり、 $M_2$ 領域で正になるのは、2p XASの場合と同じ理由による。今の場合注意したいのは、Niの3d軌道磁気モーメントの原子磁気モーメント全体への寄与が、一割余りであるにもかかわらず、先に定義した $R_{MCD}$ が-4:1に近く2p XASの場合と大きく異なる事である。この傾向は、内殻のスピンの軌道相互作用が0のとき、3d軌道磁気モーメントが有限である限り二色性スペクトルには負の領域しか存

在しない事を考えると（図1）容易に理解できる。図7の結果は最近のKoide達<sup>38)</sup>及びMiyahara達<sup>39)</sup>の実験と矛盾しない。又、 $M_3$ 、 $M_2$ ピークが部分的に重なるので、2p XASのときに議論した $3d^8$ 配置の重みと二色性スペクトルのサテライト構造の関係は、今の場合はっきりしない。

Niについての話を終える前に、電子状態について若干補足しておこう。注目するNi原子の3d軌道を考え、これと周りの軌道との混成により、強磁性体中でNi原子の電子状態が $3d^{10}$ 、 $3d^9$ 、 $3d^8$ 配置の重ね合わせで表現できると考えた。しかし注目するNi原子の3d軌道の波動関数の裾は、周りのNi原子のWigner-Seitz胞まで広がり、そこではその裾は主にs対称を持つ状態として勘定されてしまうので、ここで考えた $3d^n$ 配置に対し正直にn個のd電子を割り当てる事には無理がある。この事はバンド計算で得られる電子の状態密度曲線を3dバンド上端まで積分してもd電子数が10ではなく9程度である事と関係があり<sup>50)</sup>、 $3d^n$ 配置に対し $0.9n$ ぐらいを割り当てるのが妥当ではないだろう

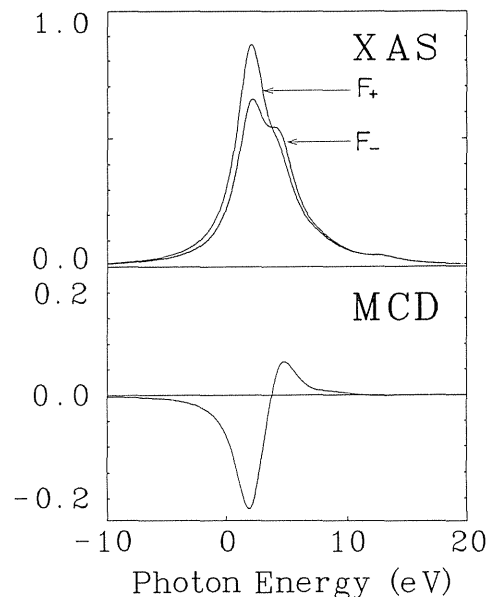


Fig. 7 Calculated Ni 3p XAS and MCD in ferromagnetic Ni (after ref. 49).

か。従ってここで得られたNiの平均のd電子数は8余りとなり、平均の量に関してはバンド計算の結果<sup>51)</sup>と矛盾しない。ここで強調したのは、平均的なd電子数が問題なのではなく、配置間相互作用と言う観点に立ってNiの電子状態考える事の必要性であり、円二色性の実験からNi原子に2つの正孔がクーロン相互作用を及ぼし合って存在する配置が含まれている事が読みとれるという事である。

#### 4. 2 フェリ磁性体 $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ の円二色性

$\text{CoFe}_2\text{O}_4$  は逆スピネル型の構造を持つフェリ磁性体であり、Coは8面体的に酸素に囲まれた位置(8面体位置)に、Feは8面体位置と4面体位置にある。Feの磁気モーメントは、8面体位置と4面体位置で互いにその数が等しく反平行なので、ほぼ打ち消し合い、8面体位置のCoの磁気モーメントが主に磁化に寄与する<sup>52)</sup>。図8にChen-Sette

のグループによる左右の円偏光に対するCo, Fe 2p XAS及び二色性スペクトルを示す<sup>36)</sup>。特にL<sub>3</sub>領域で二色性を含めたスペクトルに多重項構造が顕著に見られる。Coの二色性スペクトルの正負のアンバランスが大きい事から、Coの軌道磁気モーメントがかなりの寄与をしている事が予想できる。又、Feの磁気モーメントの全体の磁化への寄与が殆どないにもかかわらず、二色性が見られる事は、Feが結晶学的に同等でない位置にいるために、結晶場などの違いがそれに反映しているものと想像できる。

Imadaと筆者は、 $\text{Co}^{2+}$  ( $3d^7$ ) 或は $\text{Fe}^{3+}$  ( $3d^5$ ) イオンが結晶場及び分子場のもとに置かれているとして原子の多重項を考慮した計算を行なう事により、上記の実験が意味する事を明かにしようとしている<sup>53)</sup>。光吸収過程 $3d^n \rightarrow 2p^5 3d^{n+1}$ の始状態、終状態のそれぞれに対し固有状態を求め、1)で示した表式を用いる事により、左右の円偏光に

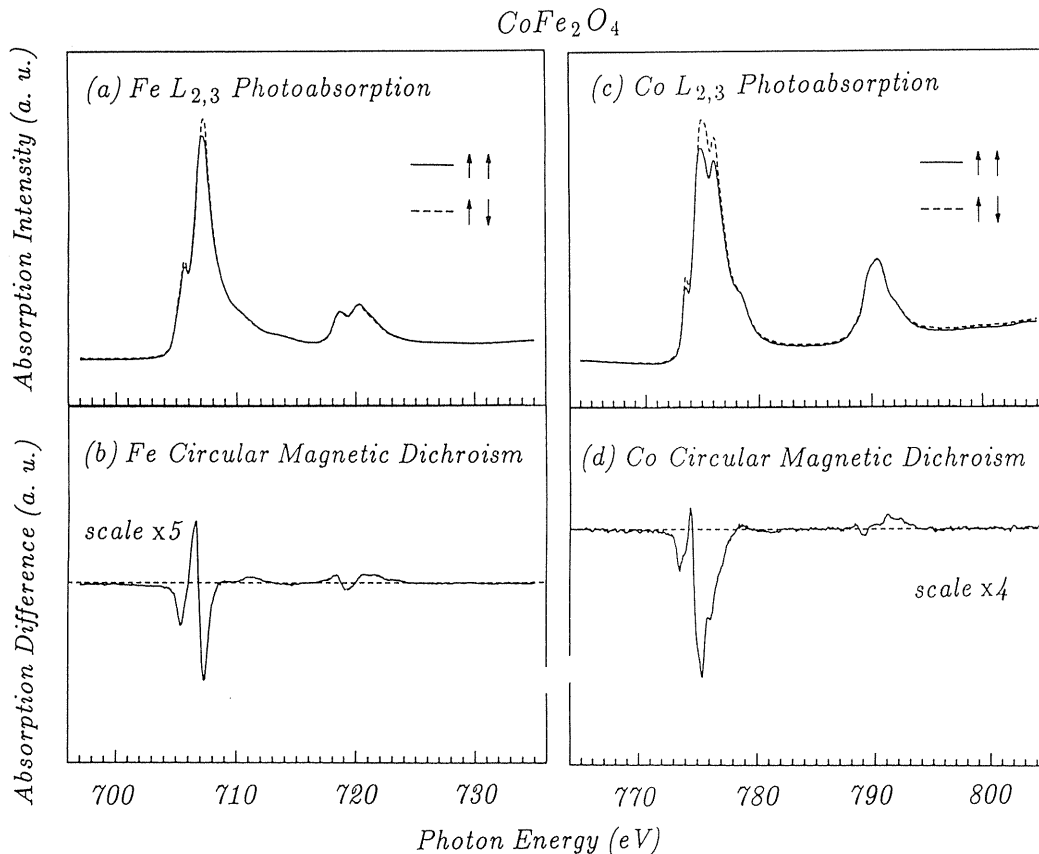


Fig. 8 Observed Co and Fe 2p XAS and MCD in  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (after ref. 36).

対するスペクトルを求める事ができる。スレーター積分, スピン軌道相互作用の値として de Groot 達のもの<sup>54)</sup>を採用し, Co に対し  $10Dq = 0.9\text{eV}$  の 8 面体位置を仮定し, 3d スピンに分子場をかけてスピンモーメント  $3\mu_B$ , 軌道モーメント  $1\mu_B$  程度の基底状態で Co のスペクトルを計算した。得られた二色性スペクトルは, 大体図 8 の実験を再現するが,  $L_3$  領域の多重項構造の一部に不一致が残る。8 面体位置には Fe イオンが共存する結果, Co イオンには少し trigonal な結晶場が働くと言う指摘が Tachiki により為されており<sup>55)</sup>, 温度効果も含めてこの事が二色性に与える影響が調べられた。その結果, 温度効果により実験が説明できる事が示されている。また実験が行なわれた室温付近では, trigonal な結晶場の効果ははっきりしないが, 低温でその効果が現われると言う予言が為されている<sup>53)</sup>。8 面体配置を仮定した基底状態の計算と実験を, 吸収スペクトルそのもので比較する限り, その間の不一致ははっきりしないが, 二色性スペクトルで顕在化するという事実は, 2. で議論した円二色性の有用性を具現していると言えるのではないだろうか。

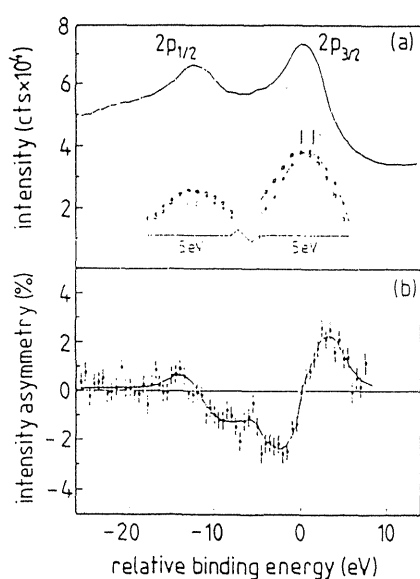


Fig. 9 Observed Fe 2p XPS and MCD in ferromagnetic Fe (after ref. 42).

#### 4. 3 強磁性 Fe 2p XPS の円二色性

図 9 に Baumgarten 達により測定された Fe 2p XPS の磁気円二色性の結果<sup>42)</sup>を示す。  $m = +1$  のスペクトルから  $m = -1$  のそれを引いたものをそれらの和で割った規格化された量が示されている (XAS のときとは逆の定義である事に注意しよう)。  $2p_{3/2}$  領域の低エネルギー側では, それは正となり, 高エネルギー側では負となる。一方,  $2p_{1/2}$  領域では反対に低エネルギー側で負, 高エネルギー側で正となる。即ち, 円二色性のパターンが  $2p_{3/2}$ ,  $2p_{1/2}$  領域で入れ替わっている。この事を図 1 を用いて, XAS の円二色性の場合と同様に直観的に説明しよう<sup>56, 57)</sup>。

Fe の磁気モーメントはスピンが主に担っている事, 又, 光電子放出では, 今の場合  $2p \rightarrow \epsilon d$  ( $2p$  内殻から  $d$  対称性を持つ球面波に近い状態への遷移) が主である事, 光電子と他の固体中の電子との間の相互作用は殆ど無視できるとして, 図 1 (b) と (e) に注目しよう (但しここでは, (e) は  $3d$  軌道ではなく,  $d$  対称性を持つ球面波の状態への遷移確率と解釈する)。  $2p_{3/2}$  領域では,  $m = +1$  の遷移により主に上向きスピンの  $2p$  電子が放出される。終状態で, 上向きスピン  $3d$  正孔と上向きスピン  $2p$  正孔間の交換相互作用により, この遷移は低エネルギー側のスペクトルに主に寄与する。一方,  $m = -1$  の遷移では主に下向きスピンの  $2p$  電子が放出され, 上向きスピン  $3d$  正孔と下向きスピン  $2p$  正孔間の交換相互作用により, この遷移は主に高エネルギー側のスペクトルに寄与する。従って図 9 に示された  $2p_{3/2}$  領域での二色性パターンが理解できる。  $2p_{1/2}$  領域の二色性パターンは, 図 1 (e) から明かなように,  $2p_{3/2}$  領域での  $m = +1$  と  $m = -1$  の役割を入れ換えた議論がそのまま成り立つ事から容易に理解できる。図 9 に示された二色性パターンは, 従って, Fe に限らずスピンが主に磁性を担う強磁性体に共通するものと言える。

上記の議論は, 円偏光を用いたスピン解析型光電子放出が磁性体の電子状態を調べる有力な方法

である事も示している。XASの円二色性が外殻電子の軌道角運動量に敏感であるのに対し、XPSの円二色性がそのスピンの敏感である事も上記の議論は意味しており、それぞれが互いに相補的な役割を果たすものと期待できる。

## 5. おわりに

最近、活発に研究が行なわれ出した真空紫外線からX線領域の磁気二色性の研究を紹介した。特に、軟X線による磁気円二色性は、1990年代にはいり実験データが出始めた極めてホットな話題である。その中から、2, 3の題材を選び、二色性が磁性体のスピン・軌道両磁気モーメントのそれぞれの寄与について直接的な情報を与える事、スペクトルの多重項構造が電子状態・磁気状態を特定する「指紋」としての役割を果たす事、無偏光の実験の解釈に付随する曖昧さを除去し得るものである事を強調した。今後、益々この分野の研究が発展する事を期待する。

## 謝辞

この原稿は、金森順次郎、小谷章雄、五十嵐潤一、赤井久純、今田真、藤森淳、菅滋正、宮原恒昱、小出常晴、圓山裕、小泉昭久、G. A. Sawatzky, J. C. Fuggle, B. T. Tholeの諸氏との討論や共同研究を基盤として書かれたものである。又、C. T. ChenとF. Setteの両氏から未発表の実験データの提供を受けた。上記諸氏の御協力に厚く感謝の意を表わしたい。

## 文献

- 1) 佐藤勝昭著 磁気と光 朝倉書店
- 2) M. Cardona and L. Ley (ed.) *Photoemission in Solids I, II* (Springer Verlag, Berlin, 1978, 1979).
- 3) L. C. Davis, *J. Appl. Phys.* **59**, R25 (1986).
- 4) K. Gschneidner, L. Eyring, and S. Hüfner (ed.),

*Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* (North Holland, Amsterdam, 1987).

- 5) 藤森淳, 固体物理 **25**, 941 (1990).
- 6) J. Kanamori and A. Kotani (ed.) *Core - Level Spectroscopy in Condensed Systems* (Springer - Verlag, Berlin, 1988).
- 7) E. U. Condon and G. H. Shortley, *Theory of Atomic Spectra* (Cambridge University, London, 1959).
- 8) M. Campagna, G. K. Wertheim, and Y. Baer, ref. 2, II, p. 217.
- 9) G. A. Sawatzky, ref. 6, p. 99.
- 10) 城 健男, 今田 真, 日本物理学会誌 **44**, 584 (1989).
- 11) A. H. Forman, *Phys. Rev.* **3**, 306 (1914); *ibid.* **7**, 119 (1916).
- 12) G. van der Laan, B. T. Thole, G. A. Sawatzky, J. B. Goedkoop, J. C. Fuggle, J. - M. Esteve, R. C. Kamatak, J. P. Remeika, and H. A. Dabkowska, *Phys. Rev.* **B34**, 6529 (1986).
- 13) B. T. Thole, G. van der Laan, and G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2086 (1985).
- 14) J. B. Goedkoop, B. T. Thole, G. van der Laan, G. A. Sawatzky, F. M. F. de Groot, and J. C. Fuggle, *Phys. Rev.* **B37**, 2086 (1988).
- 15) J. B. Goedkoop, M. Grioni, and J. C. Fuggle, *Phys. Rev.* **B43**, 1179 (1991).
- 16) R. J. H. Kappert, M. Sacchi, J. B. Goedkoop, M. Grioni, and J. C. Fuggle, submitted to *Surf. Science Lett.*
- 17) M. Sacchi, O. Sakho, and G. Rossi, *Phys. Rev.* **B43**, 1276 (1991).
- 18) G. Schütz, W. Wagner, W. Wilhelm, P. Kienle, R. Zeller, R. Frahm, and G. Materlik, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 737 (1987).
- 19) G. Schütz, M. Knulle, R. Wienke, W. Wilhelm, W. Wagner, P. Kienle, and R. Frahm, *Z. Phys. B: Condens. Matter* **73**, 67 (1988).
- 20) P. Fischer, G. Schütz, and G. Wiesinger, *Solid*

- State Commun. **76**, 777 (1990).
- 21) H. Ebert, B. Drittler, R. Zeller, and G. Schütz, Solid State Commun. **69**, 485 (1989).
- 22) F. Baudelet, E. D. Dartyge, G. Krill, J. P. Kappler, C. Brouder, M. Piecuch, and A. Fontaine, submitted to Phys. Rev.
- 23) H. Maruyama, T. Iwazumi, H. Kawata, A. Koizumi, M. Fujita, H. Sakurai, F. Itoh, K. Namikawa, H. Yamasaki, and M. Ando, J. Phys. Soc. Jpn. **60**, 1456 (1991).
- 24) S. P. Collins, M. J. Cooper, A. Brahmia, D. Laundry, and T. Pitkanen, J. Phys. Condens. Matter **1**, 326 (1989).
- 25) H. Ebert, P. Strange, and B. L. Gyorffy, J. Appl. Phys. **63**, 3055 (1988); J. Phys. (Paris) Colloq. **49**, C8-31 (1988).
- 26) P. Strange, H. Ebert, J. B. Staunton, and B. L. Gyorffy, J. Phys. Condens. Matter **1**, 2959 (1989).
- 27) H. Ebert and R. Zeller, Physica B+C 161B, 191 (1989); Phys. Rev. **B42** 2774 (1990).
- 28) P. Carra and M. Altarelli, Phys. Rev. Lett. **64**, 1286 (1990).
- 29) P. Carra, B. N. Harmon, B. T. Thole, M. Altarelli, and G. A. Sawatzky, Phys. Rev. Lett. **66**, 2495 (1991).
- 30) J. L. Erskine and E. A. Stern, Phys. Rev. **B12**, 5016 (1975).
- 31) J. B. Goedkoop, J. C. Fuggle, B. T. Thole, G. van der Laan, and G. A. Sawatzky, Nucl. Instrum. Methods **A273**, 429 (1988).
- 32) T. Jo and S. Imada, J. Phys. Soc. Jpn. **58**, 1922 (1989); *ibid.* **59**, 1421 (1990); Phys. Scr. **41**, 560 (1990).
- 33) T. Jo, Prog. Theor. Phys. Suppl. No. **101**, 303 (1990).
- 34) S. Imada and T. Jo, J. Phys. Soc. Jpn. **59**, 3358 (1990).
- 35) C. T. Chen, F. Sette, Y. Ma, and S. Modesti, Phys. Rev. **B42**, 7262 (1990).
- 36) F. Sette, C. T. Chen, Y. Ma, S. Modesti and N. V. Smith, AIP Conf. Proc. No. 215, 787 (1990).
- 37) F. Sette, C. T. Chen, Y. Ma, G. Meigs, S. Modesti, and N. V. Smith, APS March Meetings, 1991, N9 2.
- 38) T. Koide, T. Shidara, H. Fukutani, K. Yamaguchi, A. Fujimori, and S. Kimura, to be published in Phys. Rev.
- 39) 武藤, 籠島, 宮原, 小出, 山本, 北村, BL-28 建設グループ, 第4回日本放射光学会年会 (1991), O4-5.
- 40) 文献34の結果を用いた計算.
- 41) C. T. Chen and F. Sette, Phys. Scr. **T31**, 119 (1990).
- 42) L. Baumgarten, C. M. Schneider, H. Petersen, F. Schafers and J. Kirschner, Phys. Rev. Lett. **65**, 492 (1990).
- 43) V. L. Moruzzi, J. F. Janak, and A. R. Williams, *Calculated Electronic Properties of Metals* (Pergamon, New York, 1978).
- 44) 金森順次郎 磁性理論の進歩 守谷亨・金森順次郎編 裳華房 p. 1.
- 45) G. A. Sawatzky, *Auger Spectroscopy and Electronic Structure*, edited by G. Cubiotti, C. Mondio, and K. Wandelt (Springer - Verlag, Berlin, 1989) p. 2.
- 46) ここで得られた Ni の軌道磁気モーメントの大きさは, 最近の相対論的効果を考慮したバンド計算の結果とよく合っている. O. Eriksson, B. Johansson, R. C. Albers, A. M. Boring, and M. S. S. Brooks, Phys. Rev. **B42**, 2707 (1990).
- 47) T. Jo and G. A. Sawatzky, Phys. Rev. **B43**, 8771 (1991).
- 48) C. T. Chen, N. V. Smith, and F. Sette, Phys. Rev. **B43**, 6785 (1991).
- 49) A. Yoshida and T. Jo, J. Phys. Soc. Jpn. **60**, 2098 (1991).

- 50) 赤井, 金森 私信.
- 51) H. Akai, J. Phys. Soc. Jpn. **51**, 468 (1982).
- 52) 津島立郎, 寺西てる夫, 太田恵造 磁性体ハンドブック 近角聡信他編 朝倉書店 p. 607.
- 53) 今田 日本物理学会秋の分科会 (1990, 岐阜) 2pW-12; S. Imada and T. Jo, submitted to J. Magn. Mater. (Proc. of Intl. Conf. Magnetism).
- 54) F. M. F. de Groot, J. C. Fuggle, B. T. Thole, and G. A. Sawatzky, Phys. Rev. **B42**, 5459 (1990).
- 55) M. Tachiki, Prog. Theor. Phys. **23**, 1055 (1960).
- 56) 城, 今田 日本物理学会春の分科会 (1991, 東京) 25pW-17; S. Imada and T. Jo, to be published in J. Phys. Soc. Jpn.
- 57) G. van der Laan, Phys. Rev. Lett. **66**, 2527 (1991).

## きいわーど

### X線磁気二色性

従来, 可視光或はその近傍のエネルギー領域で行なわれていた磁気二色性 (磁化に対する偏光方向の互いに異なる入射光により光吸収スペクトルが異なる性質) を真空紫外線からX線の高エネルギー領域まで拡張したもの, 最近, シンクロトロン放射において, 軌道面から外れた上下方向から光を取り出したり, 磁石を用いて電子を螺旋運動させる事により, 円偏光を含

めて幅広いエネルギー領域で実験が行なわれつつある。磁性体を構成する原子の内, 特定の種類の原子に対し, 入射光のエネルギーに応じて, 種々の内殻光吸収に対し二色性を問題にする事ができる。又, 内殻の強いスピン・軌道相互作用や内殻・外殻電子間相互作用を利用した高エネルギー分光の特性を生かす事ができる。