

トピックス

層状ペロブスカイト型マンガン酸化物の
電荷・軌道秩序の直接観測村上 洋一*, 川田 肇*, 田中 雅彦*, 小山 一郎*
河田 洋*, 有馬 孝尚**, 守友 浩***, 十倉 好紀*****高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所,
筑波大学物質工学系, *名古屋大学理工学総合研究センター,
****東京大学工学部, アトムテクノロジー研究体Direct Observation of Charge- and Orbital-Ordering
in a Layered-Perovskite-Type ManganiteYouichi MURAKAMI*, Hajime KAWADA*, Masahiko TANAKA*, Ichiro KOYAMA*,
Hiroshi KAWATA*, Takahisa ARIMA**, Yutaka MORITOMO*** and Yoshinori TOKURA****

*Photon Factory, Institute of Materials Structure Science, High Energy Accelerator Research Organization,

**Institute of Materials Science, University of Tsukuba,

***Center for Integrated Research in Science and Engineering Nagoya University,

****Department of Applied Physics, University of Tokyo, JRCAT

Charge- and orbital-ordering in a layered perovskite-type manganite $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$ have been investigated by using synchrotron x-ray diffraction. The alternating pattern of $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ in real space is observed directly by making use of their anomalous dispersion. The first clear evidence of the orbital ordering of eg electrons on Mn^{3+} is also presented based on the measurements of ATS (Anisotropy of the Tensor of Susceptibility) reflection near the Mn K-absorption edge. The present observations indicate that the charge- and orbital-ordering occur simultaneously at a transition-temperature higher than that of the spin-ordering.

1. はじめに

高温超伝導体や重い電子系を代表とする強相関電子系の研究は、現在の物性物理分野における最も重要な研究テーマの一つである。その精力的な研究の中でも、最近特に、ペロブスカイト型マンガン酸化物が注目を集めている。その理由は、負の巨大磁気抵抗効果 (Colossal Magnetoresistance)¹⁾ や磁場誘起構造相転移 (magnetostructural transition)²⁾ などの磁場によって引き起こされる多彩な物性が次々と発見されたからである。このような研究は基礎的な物性物理の研究において重要であるだけでなく、電子機能材料としての工学的な応用において、極めて大きな可能性を持っていることが認識されるようになり、ますます研究に拍車がかかっている。

これらの物性の本質は、マンガン 3d 電子間に働く強い

相関にあると考えられている。銅系高温超伝導体においては、“電荷”と“スピン”の自由度が重要な役割を果たしているが、マンガン系ではさらに“軌道”という新しい自由度が加わることによって、多彩な物性が現れると考えられている。即ち、電子の強相関によって生じる、“電荷”・“スピン”・“軌道”という3つの自由度から生じる“秩序状態”がこれらの物性を支配している。

ここで、“電荷”秩序とは、ドーパされたホールが規則正しく整列した状態である。特にマンガン系においては、ホールはマンガンサイトに入り、 Mn^{3+} と Mn^{4+} が実空間において整列した状態が、電荷秩序相において実現していると考えられている³⁾。一方、“軌道”という自由度は、これまで物性物理において、表舞台に現れることはほとんどなかった。しかし、最近の遷移金属酸化物の精力的な研

* 高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所 〒305-0801 つくば市大穂 1-1
TEL 0298-64-5589 FAX 0298-64-2801 e-mail myouchi@ccpfmail.kek.jp

究を契機として、また一方、f電子系化合物における四重極秩序に関連して、“軌道”自由度の重要性がはっきりと認識されるようになってきた。“軌道”秩序について、ペロブスカイト型マンガン酸化物の Mn^{3+} イオンを例にとって説明する。 Mn^{3+} イオンは6つの酸素原子の作る8面体の中心に位置する。酸素原子による結晶場の効果により、最初5重縮退していたd軌道は、図1に示すように、 t_{2g} 軌道と呼ばれる3重に縮退した軌道 (d_{xy} , d_{yz} , d_{zx}) と、 e_g 軌道と呼ばれる2重に縮退した軌道 ($d_{x^2-y^2}$, $d_{3z^2-r^2}$) に分裂する。 t_{2g} 軌道は酸素原子を避ける方向に軌道が伸びているため、電子の感じるポテンシャルエネルギーは下がる。一方、 e_g 軌道は酸素原子方向に軌道が伸びているため、ポテンシャルエネルギーは上がる。 Mn^{3+} イオンでは、このような電子準位に4個の3d電子を詰めることになる。強い電子間相互作用(クーロン斥力とパウリの原理)のため、エネルギーの低い軌道に一個ずつ、スピンの平行になるように詰まる状態が最も安定になる(Hund規則)。その結果、2重に縮退した e_g 軌道に電子が一個入ることになる。その場合、まず、この電子がそのどちらの軌道に入るのかということ、次に、例えば $d_{x^2-y^2}$ 軌道に入ると仮定すると、系が完全な3次元であれば、 $d_{x^2-y^2}$, $d_{y^2-z^2}$, $d_{z^2-x^2}$ はすべて等価になるので、これらが空間的にどのように配列するかという自由度が残されている。このような自由度を“軌道”の自由度と呼び、それが空間的に揃った状態を“軌道”秩序状態と呼ぶ。

これまでこれらの3つの秩序状態の内、“スピン”秩序は中性子磁気回折実験により直接観測されてきたが、“電荷”、“軌道”の秩序の直接的な観測は非常に困難であった。本稿では、放射光 x線回折のテクニックと、放射光の大きな特徴である、高輝度・エネルギー可変性・偏光特性を十分に利用することにより、“電荷”、“軌道”の秩序の直接的な観測が可能であることを示す。本稿での対象物質は、層状ペロブスカイト型のホールドーブ系 $La_{0.5}Sr_{1.5}MnO_4$ である。まず、セクション2で本系と実験条件についての簡単な紹介を行った後、セクション3で電荷秩序について、セクション4で軌道秩序について述べる。

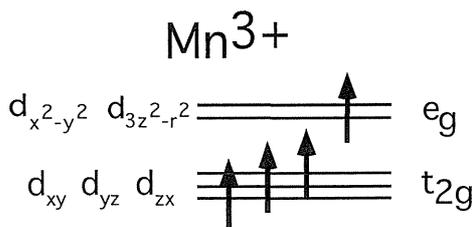


Figure 1. Electronic state of Mn^{3+} in an octahedral oxygen ligand field.

2. $La_{0.5}Sr_{1.5}MnO_4$ と実験条件について

層状ペロブスカイト型マンガン酸化物 $La_{1-x}Sr_{1+x}MnO_4$ の結晶構造を図2に示す。高超伝導体でお馴染みの K_2NiF_4 タイプの層状結晶で、正方晶系である。xの値、即ちLaとSrの相対濃度を変化させることによって、ホールドーブ量を、そのMn-Oの2次元ネットワークを変化させることなく、コントロールすることができる。x=0の時、マンガンの価数はすべて3価であり、x=0.5では、マンガンの平均価数は3.5となる。

守友らは、電気伝導度と帯磁率の一連の測定から、濃度xと温度の相図を報告した⁴⁾。その概略図を描いたものが図3である(正確には参考文献4,5)を参照)。x=0では、 $T_N=110$ K以下の温度で反強磁性体となるが、xを増加させると T_N は急激に減少し、x=0.1を超えた濃度で反強磁性相は消滅する。さらにxを増加させたとき、注目すべきはx=0.5近傍で、約220 K以下の温度で電荷秩序相が存在することが提案された。その後、Sternliebらの中性子核散乱実験により、電荷秩序が起こることにより生じた酸素原子の歪みを検出し、この電荷秩序相の存在を支持した⁵⁾。さらに彼らは、x=0.5の系においては、電荷秩序転移点のさらに低温($T_N=110$ K)で反強磁性相が存在することを中性子磁気散乱の結果から報告した⁵⁾。予想される反強磁性領域を図3の中に示した。このx=0.5の試料 $La_{0.5}Sr_{1.5}MnO_4$ において、この電荷秩序相の存在を、マンガンの価数を調べることにより直接的に観測しようというのが、我々の第一番目の目的であり、さらに、その軌道秩序の検出が第二番目の目的である⁶⁾。

実験は高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・放射光研究施設ビームラインBL-4Cにおいて行われた。偏向磁石からの入射光は2枚のSi(111)フラット結晶により分光され、シリンドリカルミラーをベントさせることにより、水平と垂直方向に集光を行っている。エネルギー

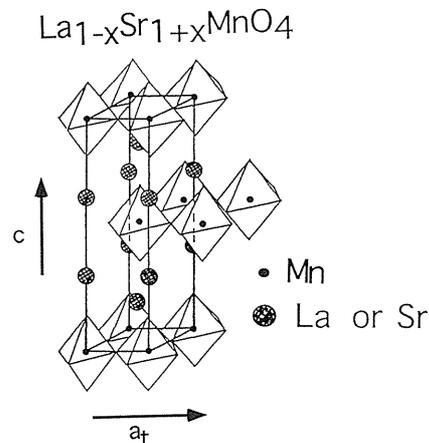


Figure 2. Crystal structure of a layered-perovskite $La_{1-x}Sr_{1+x}MnO_4$.

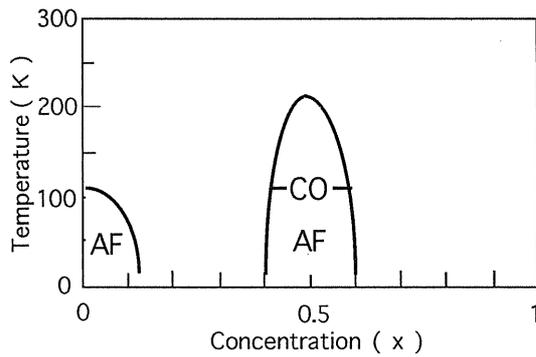


Figure 3. Schematic phase diagram of a layered-perovskite $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{MnO}_4$. AF and CO represent an antiferromagnetic and a charge ordering phase, respectively.

一分解能はマンガンの K 端近傍で約 2 eV である。x 線のエネルギーはマンガンメタルフェイールを用い校正した。単結晶試料 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$ はフローティングゾーン法により成長させられた。ここで示す回折実験は反射法により取られたもので、反射面はダイヤモンドやすりとエメリー紙により注意深く磨かれた。用いた試料サイズは約 $1.5 \times 1.0 \times 2.0$ mm で、モザイク角は約 0.5° であった。結晶は JT 型クライオスタットのコールドヘッドに固定され、6 軸回折計に取り付けられた。

3. 電荷秩序状態の直接的観測

電荷秩序の直接観測には、マンガンの K 吸収端での異常分散項が利用された。一般に、吸収端 (E_A) 近傍において、原子散乱因子は以下のように、書ける。

$$f(E) = f_0 + f'(E) + if''(E) \quad (1)$$

ここで、 E は x 線のエネルギー、 f_0 , f' , f'' はそれぞれ、トムソン散乱因子、異常分散因子の実部と虚部である。図 4 の概略図を示されるように、異常分散因子はエネルギーの関数であり、吸収端近傍で大きく変化する。マンガン 3 価の K 吸収端エネルギー $E_A(\text{Mn}^{3+})$ は、マンガン 4 価の K 吸収端エネルギー $E_A(\text{Mn}^{4+})$ と僅かに異なるだろう。従って、もし本当に Mn^{3+} , Mn^{4+} の空間的秩序が実現しているならば、その電荷秩序による超格子反射強度のエネルギー依存性は吸収端近傍で大きな異常が観測されることが以下のように予想される。

図 5 に Sternlieb らによって提案された、本系の面内での電荷秩序モデルを示す⁵⁾。図中には電荷秩序が起こる前 ($a \times a \times c$) と後 ($\sqrt{2}a \times \sqrt{2}a \times c$) でのユニットセルが示されている。Sternlieb らに従い、電荷無秩序状態でのユニットセルを基に面指数を表すと、電荷秩序による超格子反射 ($h/2, h/2, 0$) の構造因子 F は次のように計算される。

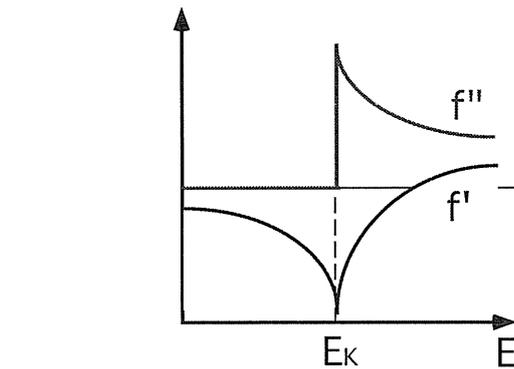


Figure 4. Schematic energy dependence of the real (f') and imaginary (f'') parts of anomalous scattering factor.

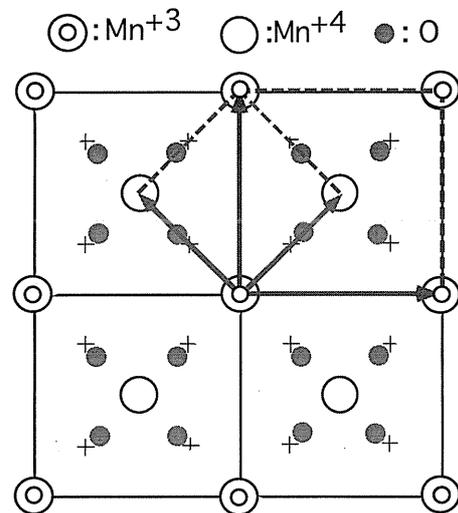


Figure 5. Schematic view of the in-plane charge ordering state proposed by Sternlieb et al.⁵⁾

$$F \propto (f^{3+} - f^{4+}) + i(f''^{3+} - f''^{4+}) + C \quad (2)$$

ここで、 C はエネルギーに依存しない項で、 $(f_0^{3+} - f_0^{4+})$ と酸素原子などの歪みから生じる。即ち、式(2)の第 1, 2 項が吸収端近傍で大きな異常を示すはずである。実際に超格子反射 ($3/2, 3/2, 0$) 積分強度のエネルギー依存性を測定した結果を図 6 に示す。測定温度は電荷秩序転移点よりも十分低い温度 ($T = 29.6$ K) である。予想どおり、吸収端近傍で大きな異常が観測された。このエネルギー依存性はやや複雑な形をしている。これを定量的に説明するために、 Mn^{3+} と Mn^{4+} の異常分散項を求めることを試みた。

異常分散項の虚部は吸収スペクトルと以下の式(3)により直接関係している。

$$f''(E) = (mcE/2e^2ht) \ln(I_0/I) \quad (3)$$

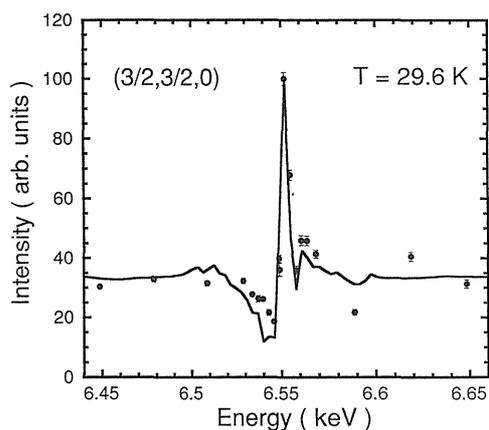


Figure 6. Energy dependence of the charge-ordering superlattice reflection $(3/2, 3/2, 0)$ near the manganese K-absorption edge at $T=29.6$ K. The solid curve is a calculated one based on $f'(E)$ and $f''(E)$ of Mn^{3+} and Mn^{4+} .

ここで、 c は光速、 m は電子の静止質量、 e は電子の電荷、 h はプランク定数、 t は試料の厚み、 I_0 と I はそれぞれ入射、透過x線強度である。図7には、 $LaSrMnO_4$ (Mn^{3+})と $La_{0.5}Sr_{1.5}MnO_4$ (Mn^{3+}, Mn^{4+})の吸収スペクトルから求めた Mn^{3+} と Mn^{4+} の f'' を示している。このように、実際 $E_A(Mn^{4+})$ の方が $E_A(Mn^{3+})$ より約4 eVほど高いエネルギーであることが分かる。また、図7にはこれらの f'' をKramers-Kronig変換することによって求めた f' も示している。ここで、吸収端から離れた測定外の f'' の評価にはCrome, Libermanの計算値が用いられた⁷⁾。この f', f'' を用い、式(2)から超格子反射強度のエネルギー依存性を計算した結果を図6の実線によって示している。実線はよく実験結果と一致している。この結果は、ドーパされたホールはMnサイトにあり、十分低温では実際に Mn^{3+} と Mn^{4+} の空間的に規則正しい配列が実現しているという直接的な証拠である。現在、同様の測定を電荷秩序転移点近傍まで行っており、電荷秩序・無秩序転移に関して興味深い結果が得られつつある。

4. 軌道秩序状態の直接観測

図8に我々が予想した本系の軌道秩序状態モデルを示す。ここに示したスピン秩序はSternliebらにより報告されたものである⁵⁾。このモデルを作るに当たっての仮定は、“軌道の伸びた方向のスピンは平行になる”，というものである。この仮定は、本系に内在すると考えられる二重交換相互作用に基づいている⁸⁾。図9に隣接する Mn^{3+} と Mn^{4+} の間に働く二重交換相互作用を示す概念図を示す。 Mn^{3+} の e_g 電子は Mn^{4+} の e_g レベルに移動することにより、トランスファーエネルギー(t)を得ることができる。その時、先に述べたように、 t_{2g} 電子と e_g 電子間には強いフント結合があるため、 Mn^{3+} と Mn^{4+} のスピンは互

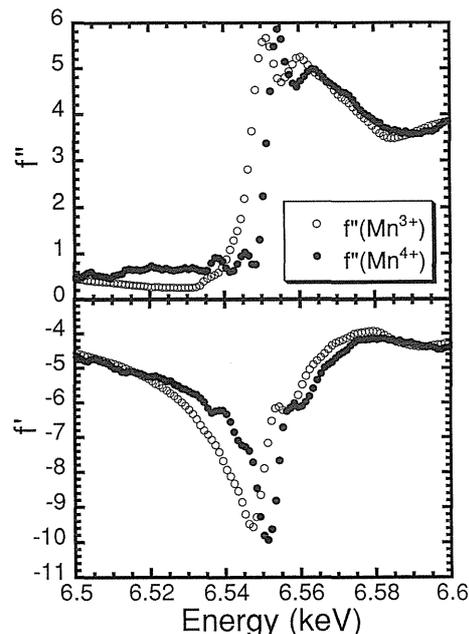


Figure 7. Energy dependence of the anomalous scattering factor f' and f'' of Mn^{3+} and Mn^{4+} .

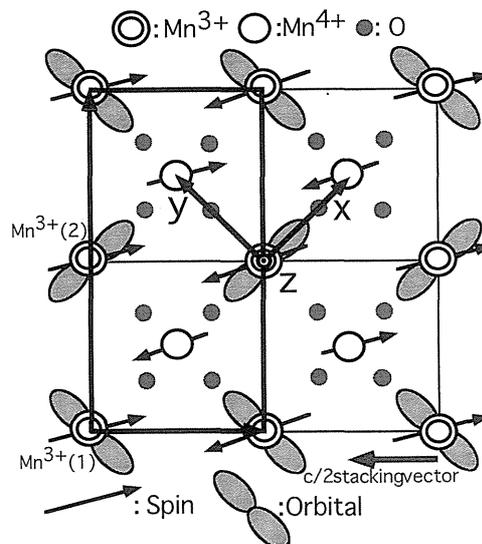


Figure 8. Schematic view of the charge, spin, and orbital ordering in a layered perovskite manganite, $La_{0.5}Sr_{1.5}MnO_4$. The stacking vector along the c -axis is shown in the figure.

いに平行であることが求められる。即ち、 t_{2g} 電子間の超交換相互作用のエネルギーを損しても、 t が十分に大きいならば、 Mn^{3+} と Mn^{4+} 間のスピンは互いに平行になる。実際に、 t が十分に大きい3次元ペロブスカイト型マンガン酸化物においては、このメカニズムによる強磁性相が観測されている。本系においても、スピンが平行になっている Mn^{3+} と Mn^{4+} の間には、二重交換相互作用が働いて

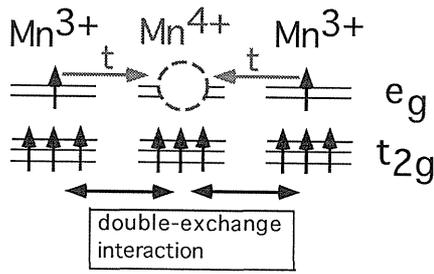


Figure 9. Schematic view of the mechanism of the double exchange interaction.

いるおり、その間では電子の移動が容易になっていると考えられる。この電子の移動を容易にするために、 Mn^{3+} の e_g 電子の軌道は Mn^{4+} の方向に伸びていることが予想される。これが、上記の仮定の根拠である。

この様な軌道秩序が実現すると、それに関与する電子の分布は波動関数の対称性を反映したものになり、球対称から著しくずれる。x線構造解析的な手法を適応すれば、原理的にはこのような電子分布は観測されるはずである。我々は、一方でそのような手法による実験を進めつつあるが、ここでは、やや特殊な ATS (Anisotropy of the Tensor of Susceptibility) 散乱⁹⁾ というものを応用した、軌道秩序の直接観測手法について述べる。ATS 散乱とは、結晶学的な研究の中から発見されたもので、注目する原子の吸収端近傍のエネルギーでのみ、禁制反射が現れるという散乱である。その原因は、現象論的には以下のように考えられている。最初に禁制則を導く時に等価であると考えていた原子が、実はその化学結合の対称性(球対称からのずれ)まで考えると等価でなくなり、その原子の散乱因子は厳密にはスカラーでは表現できず、テンソルとして記述しなければならない。この原子散乱因子の異方性は吸収端近傍で大きくなる。なぜならば、電子分布の球対称からのずれの影響は、異常分散項の大きな異方性を生じるからである¹⁰⁾。その結果、禁制則が吸収端近傍で破れる。

軌道秩序による電子分布の球対称からのずれは、まさにこの ATS 散乱の観測によって捉えることができるだろう。そこで、我々の軌道秩序モデルによって予想される超格子反射の一つである $(3/4, 3/4, 0)$ 反射のエネルギー依存性の測定を行った。その結果を図10に示す。予想されたように、 Mn^{3+} K 吸収端近傍で非常に大きな強度増大が観測された。ピークのエネルギーは Mn^{3+} K 吸収端より 4 eV 高いエネルギーであった。このように ATS 散乱は一種の共鳴散乱である。この共鳴エネルギー値から、この共鳴散乱に利いているのは四重極遷移でなく、双極子遷移であることが推察できる。これに関しては、ATS 散乱の電子論的なメカニズムを後に述べる時、詳しい説明を行う。

さてそれでは、この共鳴散乱が本当に軌道秩序による ATS 散乱であることを確かめるために、以下のような計

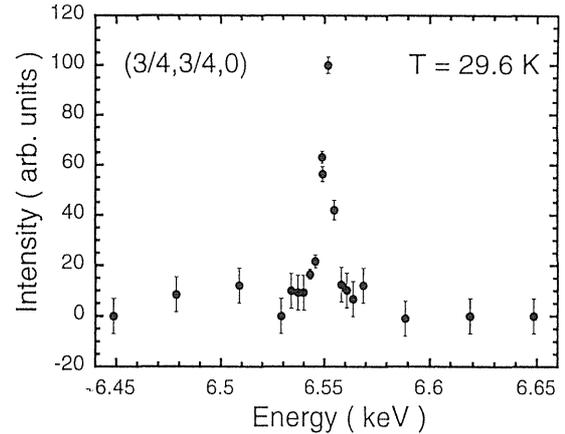


Figure 10. Energy dependence of the orbital-ordering superlattice reflection $(3/4, 3/4, 0)$ near the manganese K-absorption-edge at $T=29.6$ K.

算を行ない¹¹⁾、実験と比較した。まずここでは、そのミクロなメカニズムは考えず、軌道秩序によりマンガンの原子散乱因子に異方性ができたと仮定して、それをテンソルで書くことから始める。図8中央に示すように、xyz 座標系を取り、図8中の $Mn^{3+}(1)$ と $Mn^{3+}(2)$ に対して、それぞれ (y^2-z^2) タイプと (z^2-x^2) タイプの軌道秩序を仮定すると、それぞれの Mn^{3+} に対し、その電子分布の対称性から、軌道の伸びた方向の原子散乱因子を f_{\perp} 、伸びていない方向のそれを f_{\parallel} とすると、以下のように原子散乱テンソルが書ける。

$$\hat{f}_1 = \begin{pmatrix} f_{\parallel} & 0 & 0 \\ 0 & f_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & f_{\perp} \end{pmatrix}, \quad \hat{f}_2 = \begin{pmatrix} f_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & f_{\parallel} & 0 \\ 0 & 0 & f_{\perp} \end{pmatrix} \quad (4)$$

次の面の Mn にも同様の原子散乱テンソルを仮定することにより、本系の構造因子テンソルを計算し、軌道秩序からの超格子反射強度を導くことができる。この軌道秩序による ATS 散乱は2つの大きな特徴を持っている。一つは散乱強度の散乱ベクトル回りの回転(アジマス回転角 ψ : 図11参照)依存性である。通常の球対称電荷分布からの散乱では、アジマス回転によって強度変化は起こらない。しかし、ATS 散乱では、典型的な振動が観測される。もう一つの特徴は、散乱光の偏光状態の変化である。偏光解析用のアナライザー結晶の散乱光回りの回転 ψ_A により、散乱光のシグマ、パイ偏光を区別して測定することができる(図11参照)。図11にこれらの測定を行うための実験装置図の概略を示す。求められた構造因子テンソルから簡単な計算により、超格子反射強度 I の ψ, ψ_A 、ブラック角 θ 依存性は以下ようになる。

$$I(\theta, \psi, \psi_A) \propto (f_{\parallel} - f_{\perp})^2 \cos^2 \theta \sin^2 \psi \sin^2 \psi_A \quad (5)$$

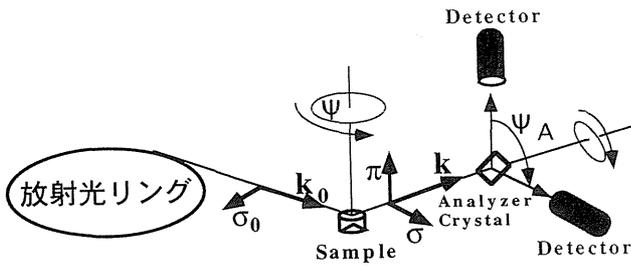


Figure 11. Schematic view of the experimental configuration and the definition of the polarization directions.

この計算結果を図12に示す。この計算結果は、まず、入射x線のシグマ偏光は完全に回転して、散乱x線はパイ偏光になっていること、次に、アジマス回転角依存性は180度の周期を持っていることを示している。

次にこの計算結果に対応する実験結果を述べる。図13は、軌道秩序からの超格子反射 $(5/4, 5/4, 0)$ 強度のアジマス角依存性を示している。この結果は偏光解析は行っていない。予想どおり、典型的な180度周期の振動が観測された。実線は式(5)の計算曲線で、スケールファクターのみをパラメータとして、実験値と極めてよく一致している。一方、偏光解析実験は、 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$ の系に対しては、まだ行えていないが、全く同様の軌道秩序が予想されている LaMnO_3 について詳しく測定した¹²⁾。偏光解析用のアナライザ結晶として、Mn吸収端エネルギーで45°に近い散乱角を持つCu(220)が使われた。その結果、シグマ偏光を持った入射x線は、軌道秩序超格子からの回折により、完全に偏光が変化し、パイ偏光の散乱x線となっていることが分かった。これらの実験結果から、ここで観測した反射は、確かに軌道秩序からのATS散乱であることが明らかになった。これは、軌道秩序を直接的に観測した初めての例である。

上記のように、本実験結果は仮定した軌道秩序に対して大変明快な結果を与えた訳であるが、ここで述べた実験結果からだけでは、軌道秩序状態は完全にはユニークに決まっていないことを注意しておく。我々は $\text{Mn}^{3+}(1)$ と $\text{Mn}^{3+}(2)$ に対して、それぞれ (y^2-z^2) タイプと (z^2-x^2) タイプの軌道秩序を仮定したが、その代わりに、それぞれ $(3y^2-r^2)$ タイプと $(3x^2-r^2)$ タイプの軌道秩序を仮定してみよう。このタイプの軌道秩序は、先に行った二重交換相互作用からの考察を満足するものである。その結果は、 $\text{Mn}^{3+}(1)$ に対して、(4)式の \hat{f}_2 が、 $\text{Mn}^{3+}(2)$ に対して \hat{f}_1 が求められる。即ち、それぞれの Mn^{3+} に対し、 \hat{f}_1 と \hat{f}_2 が入れ替わっただけなので、その後の計算結果はすべて同じになる。従って、これらの2種類の軌道秩序の内どちらが実際に実現しているのか、現在の実験結果からだけでは決定できていない。その決定には、より定量的な超格子からの散乱強度の絶対値測定が必要となるであろう。

さて、ここで軌道秩序からのATS散乱に対して、電子

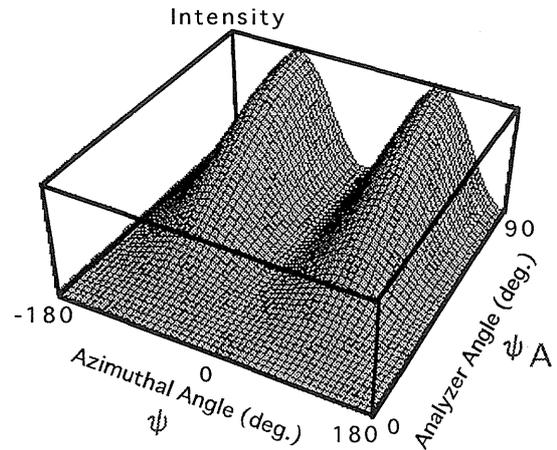


Figure 12. 3D plot of the calculated intensity of the orbital ordering superlattice as a function of the azimuthal angle ψ , and the analyzer angle ψ_A .

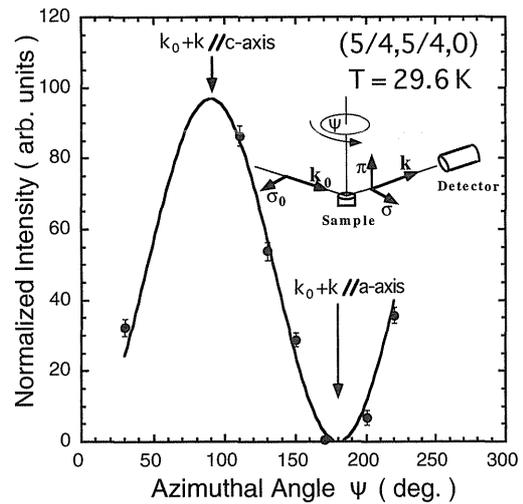


Figure 13. Azimuthal-angle dependence of the intensity of the orbital ordering superlattice reflection $(5/4, 5/4, 0)$ normalized by the fundamental reflection $(1, 1, 0)$ at $E=6.552$ keV, $T=29.6$ K. The solid curve is the calculated intensity of eq. (5).

論的なメカニズムを考えてみよう。これまで報告されたATS散乱において、なぜ、吸収端近傍でこのような異常分散項の大きな異方性が生じるかということは全く分かっていなかった。最近、本研究を契機として、石原氏¹³⁾とM. Blume氏は全く独立に、しかしながら、ほとんど同じアイディアの基に計算を行い、このメカニズムをほぼ解明した。実験から確かなことは、この軌道秩序からのATS散乱(共鳴散乱)は、双極子遷移による中間励起状態を介しているということである。即ち、Mn1sレベルから4pレベルへの励起を考える必要がある。しかし何故、この双極子遷移によってMn3dの軌道秩序が観測できるのか、ということが当初からの我々の疑問であった。彼らのアイ

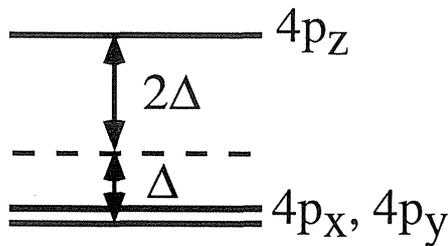


Figure 14. Energy splitting of Mn 4p levels in the orbital ordering state.

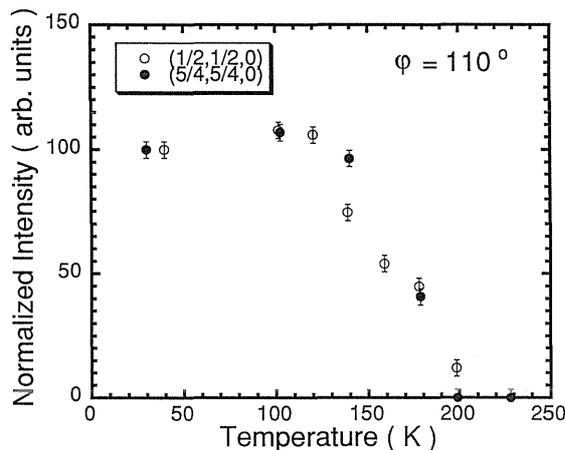


Figure 15. Temperature dependence of the normalized intensity of the charge-ordering superlattice (1/2, 1/2, 0) and the orbital-ordering superlattice (5/4, 5/4, 0) at $E=6.552$ keV, the azimuthal-angle $\phi=110^\circ$.

ディアを一言で述べると，“Mn3d と 4p 間の強いクーロン相互作用が本質的に重要である”ということである。この強い電子相関の結果，Mn3d のある軌道が占有されると，4p レベルが分裂する。例えば， e_g レベルの $(3z^2-r^2)$ の軌道が占められると，図15に示すように，その $4p_z$ レベルは $4p_x, 4p_y$ のレベルに比べエネルギーが高くなる。このような状況の基での励起状態を考え，石原氏は実際に f'' の異方性を導くことに成功した。一方，M. Blume 氏は 4p の分裂巾が共鳴線巾と同程度になれば，共鳴線のエネルギー依存性がダブルピークになることを予想している。

最後に，電荷秩序と軌道秩序のオーダーパラメータの温度依存性について述べる。どのような温度でこれらの秩序が形成されるのか，物性として非常に興味あるところである。図15に，電荷秩序 (1/2, 1/2, 0) 及び軌道秩序 (5/4, 5/4, 0) からの超格子反射強度の温度依存性を示す。明らかに，電荷秩序と軌道秩序は $T=200$ K 近傍から同時に起こっている。先に述べたようにスピン秩序はより低温の $T=110$ K で起こることが中性子回折実験から分かっている。この電荷と軌道の秩序がどのようなメカニズムで協力的に起こるのか，あるいは，どちらかの秩序が主導して他

の秩序を誘発しているのか，非常に興味のあるところである。現在我々は，軌道秩序のメカニズムとして，従来の協力的ヤーンテラー効果の他に強い電子相関の結果生じる効果が重要な役割を果たしていると考えているが，その実証にはより詳細な中性子回折実験による酸素位置の決定が必要である。一方，スピン秩序に関しては，転移温度差から，図8に示すような電荷・軌道秩序状態を舞台として，超交換相互作用と二重交換相互作用の競合により生じていると考えられる。

5. おわりに

$\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$ に関する本研究の結果を以下にまとめる。

1. Mn^{3+} と Mn^{4+} の K 吸収端での異常分散を利用して，その空間的な配列（電荷秩序）を観測した。
2. Mn^{3+} の e_g 電子の軌道秩序状態を ATS 散乱を利用して，初めて直接的に観測した。
3. 軌道秩序による ATS 散乱の電子論的なメカニズムが明らかになった。
4. 本系においては，電荷と軌道の秩序は同じ温度で起こり，さらに低温でスピンの秩序が起こる。

本稿は電荷と軌道の秩序状態の直接観測手法に焦点を絞って書かれた。これらの手法を用いた研究はまさに今始まったばかりである。これらを利用することによって，開拓できる研究領域は少なくないと考えている。特に，“軌道”という自由度から生じる物理には，非常に広範囲の未開拓領域があるように思われる。例えば，軌道のゆらぎ，励起状態（軌道波の分散）の観測はそう遠くない将来実現されるだろう。多くの若い研究者がこれらの研究領域に参入していただけることを期待致します。

謝辞

本研究のアイデアの多くは，遠藤康夫教授（東北大理），廣田和馬博士（東北大理），石原純夫博士（東北大金研），石田興太郎教授（東理大理工），D. Gibbs 博士（BNL），J. Hill 博士（BNL），M. Blume 博士（BNL）との貴重な議論の中から生まれました。心から感謝致します。

参考文献

- 1) Y. Tokura, A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido and N. Furukawa: *J. Phys. Soc. Jpn.* **63**, 3931 (1994); A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido and Y. Tokura: *Phys. Rev. B* **51**, 11103 (1995); Y. Tomioka, A. Asamitsu, Y. Moritomo and Y. Tokura: *J. Phys. Soc. Jpn.* **64**, 3626 (1995).
- 2) A. Asamitsu, Y. Moritomo, Y. Tomioka, T. Arima and Y. Tokura: *Nature* **373**, 407 (1995).
- 3) Y. Tomioka, A. Asamitsu, Y. Moritomo, H. Kuwahara and Y. Tokura: *Phys. Rev. Lett.* **74**, 5108 (1995); Y. Tomioka, A. Asamitsu, H. Kuwahara, Y. Moritomo and Y. Tokura: *Phys. Rev. B* **53**, 1689 (1996); H. Kuwahara, Y. Tomioka, A. Asamitsu, Y. Moritomo and Y. Tokura: *Science* **270**, 961

- (1995).
- 4) Y. Moritomo, Y. Tomioka, A. Asamitsu, Y. Tokura and Y. Matsui: Phys. Rev. B **51**, 3297 (1995).
 - 5) B. J. Sternlieb, J. P. Hill, U. C. Wildgruber, G. M. Luke, B. Nachumi, Y. Moritomo and Y. Tokura: Phys. Rev. Lett. **76**, 2169 (1996).
 - 6) Y. Murakami, H. Kawada, H. Kawata, M. Tanaka, T. Arima, Y. Moritomo and Y. Tokura: to be published in Phys. Rev. Lett.
 - 7) D. T. Cromer and D. Liberman: J. Chem. Phys. **53**, 1891 (1970); D. T. Cromer and D. Liberman: Acta Cryst. A **37**, 267 (1981); S. Sasaki: KEK Report, 88-14, 1 (1989).
 - 8) J. B. Goodenough: Phys. Rev. **100**, 564 (1955).
 - 9) V. E. Dmitrienko: Acta Cryst. A **39**, 29 (1983).
 - 10) D. H. Templeton and L. K. Templeton: Acta Cryst. A **41**, 133 (1985); D. H. Templeton and L. K. Templeton: *ibid.* A **41**, 365 (1985); D. H. Templeton and L. K. Templeton: *ibid.* A **42**, 478 (1986).
 - 11) T. Nagano, J. Kokubun, I. Yazawa, T. Kurasawa, M. Kuribayashi, E. Tsuji, K. Ishida, S. Sasaki, T. Mori, S. Kishimoto and Y. Murakami: J. Phys. Soc. Jpn. **65**, 3060 (1996).
 - 12) Y. Murakami, I. Koyama, M. Tanaka, H. Kawata, T. Arima, Y. Tokura, J. Hill, D. Gibbs, M. Blume, K. Hirota and Y. Endoh: in preparation; BNL・NSLS, ビームライン X22C において行われた.
 - 13) S. Ishihara and S. Maekawa: submitted to Phys. Rev. Lett.

キーワード

強相関電子系

固体中の電子は、長距離力であるクーロン相互作用をお互いに及ぼし合いながら運動している。多くのバンド幅の広い金属においては、そのクーロン相互作用を摂動論的に取り込んだフェルミ液体理論によってよく記述される。しかし、バンド幅に比べクーロン相互作用が大きくなるような系では、他の電子からの相互作用を一体近似として取り扱うことが困難になる。このような系を一般に強相関電子系と呼び、通常の金属とは異なる多くの異常な物性を示す。Mott 絶縁体や重い電子系、そして高温超伝導体は典型的な強相関電子系である。

異常分散

束縛された電子系に、その束縛エネルギーに近いエネルギーを持つ光が入射されたとき、屈折率や散乱能が大きく変化する現象を一般に異常分散と呼ぶ。これは一種の共鳴効果である。x 線が原子によって散乱される場合、式(1)に示すように、通常のトムソン散乱因子 f_0 に異常分散項 $f' + if''$ が付け加わる。K 殻の電子は原子核近くの狭い空間に束縛されているため、 f' , f'' の散乱角依存性はほとんどない。