

# 遷移金属強磁性体における X 線磁気円偏光発光の研究

野村拓司

量子科学技術研究開発機構 放射光科学研究センター 〒679-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1

小出明広<sup>1</sup>

量子科学技術研究開発機構 放射光科学研究センター 〒679-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1

小林弘樹<sup>2</sup>

兵庫県立大学大学院理学研究科 〒678-1297 兵庫県赤穂郡上郡町光都 3-2-1

稲見俊哉

量子科学技術研究開発機構 放射光科学研究センター 〒679-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1

## 要旨

物質の磁気状態によって、それと相互作用する光の偏光状態が変化する現象を磁気光学効果という。放射光 X 線による磁気光学効果を利用した磁性体の研究には X 線磁気円二色性 (XMCD) に代表されるように既に30年以上の歴史があるが、本稿では2017年に初めて確認された新しい X 線磁気光学現象である「X 線磁気円偏光発光 (XMCPE: X-Ray Magnetic Circularly Polarized Emission)」について解説する。まずはじめに、強磁性金属鉄に対して行われた実験を解説し、次にそれを解析した理論の研究を解説する。実験結果と理論解析の結果を通して、金属性と強磁性をともに担う鉄  $d$  電子の励起が XMCPE スペクトルに顕著に反映されることが明らかとなる。

## 1. はじめに

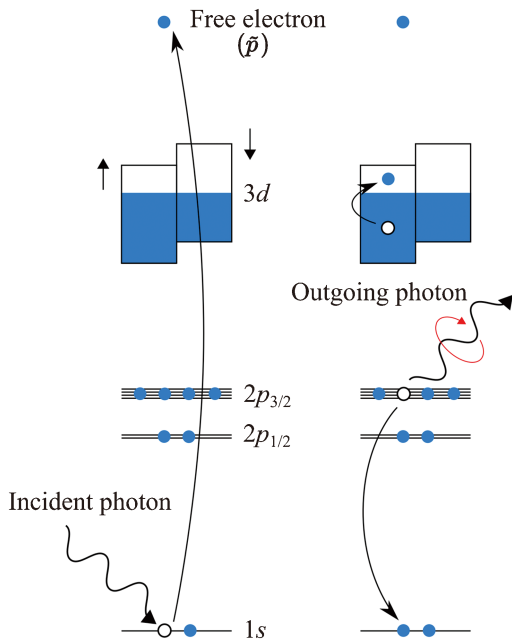
初等的な量子力学で学ぶように、孤立した原子では、その原子核に束縛された電子が高いエネルギーの原子軌道から低いエネルギーの原子軌道へ遷移する際に、特定のエネルギーの X 線を放出する。この X 線は、エネルギーがその元素によって異なり、特性 X 線と呼ばれる。原子が固体を構成している場合を考えると、外殻に近い電子軌道は近接原子と共有結合を形成したり、バンドを形成するため、一般に原子軌道とはかけ離れた状態となるが、原子深部の  $1s$  軌道や  $2p$  軌道などの内殻軌道は依然として原子軌道と同様に原子に局在した電子軌道と考えてよい。このため、高エネルギーの放射光 X 線による内殻励起を用いた発光現象では、孤立原子の場合と概ね同じエネルギー値の特性 X 線が観測される。本稿で取り扱う「X 線磁気円偏光発光 (XMCPE: X-Ray Magnetic Circularly Polarized Emission)」は、一言でいえば、次のように述べるができる。「強磁性体を構成し磁気分極を担う磁性原子からの特性 X 線は円偏極している」。著者の一人の稲見は、2017年に SPring-8 において、強磁性金属鉄を対象にその  $K\alpha$  発光 ( $2p \rightarrow 1s$  遷移) で XMCPE を観測した<sup>1,2)</sup>。我々の認識する限り、これが XMCPE の初めての実験的観測である。遷移金属の特性 X 線と言えば、Cu  $K\alpha$  線 (8.048

keV) や Mo  $K\alpha$  線 (17.5 keV) などが X 線回折実験でよく用いられていておなじみである。それにもかかわらず、強磁性体においてそれが円偏極している事実が最近まで実験で確認されていなかったのは意外なことである。

Fig. 1 に遷移金属の  $K\alpha$  発光における XMCPE の過程を模式的に示す。はじめに入射した X 線光子によって、内殻  $1s$  状態にホールを生成しておく (Fig. 1 左)。続いて、 $2p$  電子が主に双極子遷移則にしたがってホール状態を埋める。この時、特性 X 線が放出されるわけであるが、これが円偏極していることを観測するのである (Fig. 1 右)。ここで本質的なことは、内殻  $2p$  準位 (スピン軌道相互作用によって、 $2p_{1/2}$  および  $2p_{3/2}$  に分裂している) が、強磁性を主に引き起こしている  $3d$  電子のスピン分極を電子間クーロン相互作用 (交換相互作用) を通じて感じていることである。つまり、 $2p$  準位は、もともとスピン軌道相互作用で分裂している上で、さらに磁気的に分極している。内殻  $2p$  準位が磁気分極していることは、例えば、 $2p$  準位の光電子分光 (XPS) において磁気円二色性 (MCD) や線二色性 (MLD) が観測されていることから理解される<sup>3-5)</sup>。もし、 $2p$  準位が磁気的に分極していなければ、内殻  $2p$  準位の XPS で MCD や MLD が観測されることを説明するのは困難であろう。強磁性体での  $2p$  準位の磁気分極という事実を踏まえれば、 $K\alpha$  発光の XMCPE 現象もそれほど理解が困難な現象ではないと思われるかもしれない。しかし、すでに述べたように、発光の円偏極が実験ではじめて確認されたのは最近であった。また、次節以降で

<sup>1</sup> 現所属：株式会社ダイセル

<sup>2</sup> 量子科学技術研究開発機構・連携大学院生



**Fig. 1** (Color online) Schematic representation of XMCPPE for  $K\alpha$  emission in  $3d$  transition-metal ferromagnets. In the ferromagnetic state, broad  $3d$  bands are polarized in spin. Free photo-excited states are denoted by  $\bar{p}$ . Circularly polarized photons are emitted in the final state. Electron excitations on the  $3d$  bands are possible in the final state. Reproduced from Ref. 7) with the permission of APS.

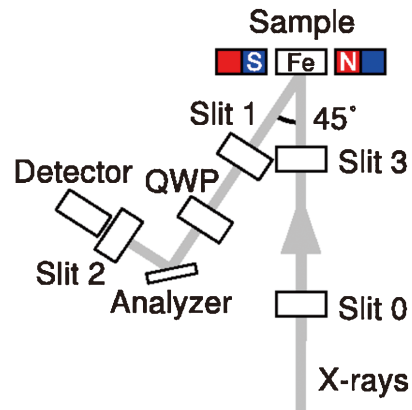
説明するように、 $2p$  電子がただ  $1s$  準位へ遷移する発光強度だけでは、実験スペクトルを十分よく説明することはできない。電子間のクーロン相互作用による多体効果が現れていることを以下で見る事ができる。

本稿では、まず強磁性金属鉄に対して行われた実験を次節で解説し、その後の節で、実験結果を理解するために構築した理論を概説する。最近の発展として、 $L$  殻からの光電子放出に伴う XMCPPE の理論についても触れる。

## 2. XMCPPE の発見

まず、XMCPPE の検出について、最初の実験に沿って説明する<sup>1)</sup>。測定配置を **Fig. 2** に示す。実験は大型放射光施設 SPring-8 の BL22XU で行われた。挿入光源からの放射光 X 線を二結晶分光器で  $7.13 \text{ keV}$  に単色化し、ミラーで高調波除去と集光を行う。実験ハッチに導かれた放射光 X 線は、試料直前のスリット (Slit 3) で  $100 \mu\text{m}$  (H)  $\times 75 \mu\text{m}$  (V) に整形され、試料に照射される。偏光は水平直線偏光である。試料は鉄単結晶で、永久磁石で飽和まで磁化されている。磁場方位は、水平かつ入射 X 線に垂直とした。試料からは、特性 X 線として鉄  $K\alpha$  線が発せられる。この鉄  $K\alpha$  線の円偏光度を求めればよいわけである。

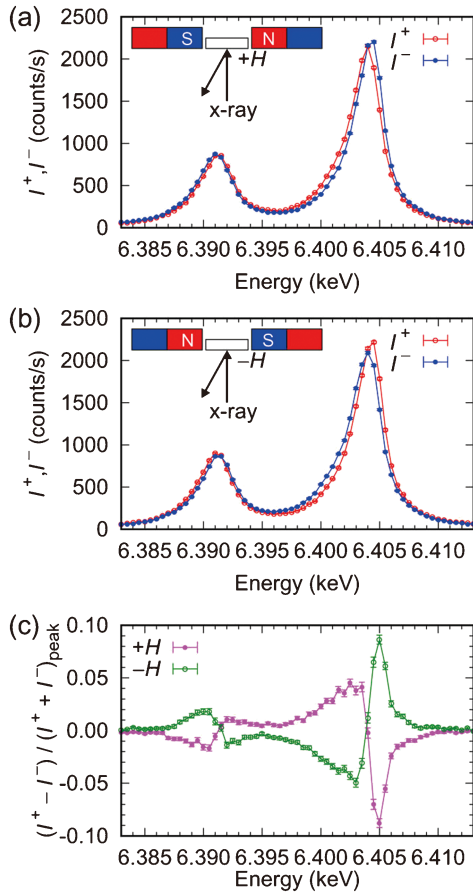
円偏光度の評価方法は確立しており、それは、移相子と直線偏光アナライザの組み合わせである。移相子 (QWP) はダイヤモンド単結晶の薄板 (厚さ  $500 \mu\text{m}$ ) で、 $220$  反射



**Fig. 2** (Color online) Top view of the experimental layout. Incident x-rays are focused onto the sample by a pair of mirrors (not shown). Slit 3 restricts the source size. Slit 1 is a collimator. QWP is a diamond phase retarder that acts as a quarter-wave plate, converting circularly polarized x-rays into linearly polarized x-rays and vice versa. Analyzer is a Ge (400) single crystal that functions both as an energy analyzer and a linear polarization analyzer. Reproduced from Ref. 6) with the permission of AIP Publishing.

近傍で用いた。1/4波長板として機能し、入射円偏光を直線偏光に、入射直線偏光を円偏光に変換する。直線偏光アナライザとしては、Ge (400) 反射を用いた。鉄  $K\alpha$  線 ( $6.404 \text{ keV}$ ) に対する散乱角 ( $2\theta_A$ ) は  $86.4^\circ$  で、水平振りとし、主に、垂直直線偏光を反射する配置とした。簡単に述べると、移相子で円偏光を直線偏光に変換し、その直線偏光度を直線偏光アナライザで求め、そこから元の円偏光度を得るという手順となる。実際には、移相子で  $+\pi/2$  ( $-\pi/2$ ) の位相差を与え、右 (左) 円偏光を垂直直線偏光に変換し、これらの反転比から円偏光度を求める。直線偏光アナライザはエネルギーアナライザを兼ねており、アナライザと移相子の角度を同期して回転させることにより、円偏光解析した発光スペクトルを得る。

実験上の問題は、試料からの特性 X 線は発散光であるのに対し、移相子や直線偏光アナライザは結晶光学素子であり、発散の小さい光を必要とすることである。最初の実験では、受光スリット (Slit 1) を試料から  $600 \text{ mm}$  下流に配置し、その開口を  $75 \mu\text{m} \times 75 \mu\text{m}$  に制限することにより、Slit 3 と合わせて、発散角を  $120 \mu\text{rad}$  とすることで測定を実施した。その後の実験では、Montel 型の平行化ミラーを導入し、大きな立体角 ( $21 \text{ mrad} \times 21 \text{ mrad}$ ) で特性 X 線を集め、反射光を平行化 ( $\text{約} 120 \mu\text{rad} \times 120 \mu\text{rad}$ ) できるようになっている<sup>6)</sup>。分光器としてのエネルギー分解能は  $\text{約} 0.8 \text{ eV}$ 、円偏光解析器の効率としては  $\text{約} 95\%$  と評価され、統計精度の高いスペクトルが得られるようになっている。**Fig. 3** の (a), (b) に発光スペクトルを示す。2本のピークは、高エネルギー側からそれぞれ、 $K\alpha_1$  ( $2p_{3/2} \rightarrow 1s$ ) および  $K\alpha_2$  ( $2p_{1/2} \rightarrow 1s$ ) 発光に対応している。(a) と (b) では、磁化の方向が逆になっている。測定では、磁



**Fig. 3** (Color online) (a) and (b) show the Fe- $K\alpha$  x-ray emission spectra, where the magnetization directions are opposite between (a) and (b). The two peaks correspond to the  $K\alpha_1$  and  $K\alpha_2$  emissions. (c) XMCPE difference spectra for the two opposite magnetization directions. Reproduced from Ref. 6) with the permission of AIP Publishing.

場の方向を逆転させることによって磁化反転を起こし、それともなって、円偏極依存性が反転することを確認した。いずれの磁化方向においても、左右円偏光でスペクトル線がずれていることが見える。(c)には、左右円偏光強度の差スペクトルが示されている。磁化の方向を逆転すると、差スペクトルがきれいに反転しているのが確認できる。差スペクトルの特徴として、符号反転する点に関して高エネルギー側と低エネルギー側で上下へのピーク構造(特に、その幅)が非対称になっていることに着目して頂きたい。なお、この測定では、試料表面から測った出射角は $60^\circ$ であり、スペクトル中最大の円偏光度は12.4%であった。よって、磁化方向で観測すれば、円偏光度は25%に達すると期待される。

### 3. XMCPE の理論

#### 3.1 理論解析の枠組

実験結果を解析するために、筆者たちはXMCPEスベ

クトルの理論計算方法を与えた<sup>7)</sup>。そこでは、非平衡多体系の量子論(Keldysh形式)を用いて定式化を行ったが、通常この方法は理論の専門家でなければ近づきたい。そこで、詳細は著者たちの論文をご参照いただきたく、ここではその概要を説明することにする。

まず、内殻の電子軌道の記述からはじめよう。1s軌道は局在した原子準位 $\epsilon_{1s}$ を持つとする。内殻2p状態も局在性が強い。しかし軌道の縮退があり、それらがスピン軌道相互作用によって分裂する。ハミルトニアンを記すと、

$$H_{2p}^{(0)} = \sum_i \sum_{mm'} \sum_{\sigma\sigma'} [\epsilon_{2p} \delta_{mm'} \delta_{\sigma\sigma'} + \xi_{2p} \mathbf{l}_{mm'} \cdot \mathbf{s}_{\sigma\sigma'}] p_{im\sigma}^\dagger p_{im'\sigma'} \quad (1)$$

ここで、 $p_{im\sigma}$ は原子サイト*i*の、磁気量子数が $m$ ( $= -1, 0, 1$ )、スピン $\sigma$ の内殻2p電子の消滅演算子である( $\dagger$ を付したものは、そのエルミート共役で生成演算子である)。 $\epsilon_{2p}$ 、 $\xi_{2p}$ はそれぞれ、2p準位の一粒電子エネルギー、スピン軌道相互作用である。 $\mathbf{s}$ 、 $\mathbf{l}$ はそれぞれスピン、軌道の角運動量行列である。 $H_{2p}^{(0)}$ の固有状態を求めると、2重縮退の $\epsilon_{2p_{1/2}} \equiv \epsilon_{2p} - \xi_{2p}$ および、4重縮退の $\epsilon_{2p_{3/2}} \equiv \epsilon_{2p} + \xi_{2p}/2$ に分裂する。以下で見る鉄に対する計算では、 $\epsilon_{2p} = -735$  eV、 $\xi_{2p} = 8.4$  eVである。ここでさらに、3d軌道の磁気分極が、電子間クーロン相互作用 $V^{pd}$ を通じて、2p準位をさらに分裂させる(以下、この分裂準位を、 $2p_\mu$ と表す)。その効果を、次のように、上の $H_{2p}^{(0)}$ に3d電子との相互作用項を付け加えることで取り入れ、その新たに分裂した準位が決まる。

$$H_{2p} \equiv H_{2p}^{(0)} + V_{2p} \quad (2)$$

$$V_{2p} = \sum_i \sum_{mm'} \sum_{nn'} \sum_{\sigma_1 \sim \sigma_4} V_{m\sigma_1, m'\sigma_2; n\sigma_3, n'\sigma_4}^{pd} \times \langle d_{in\sigma_3}^\dagger d_{in'\sigma_4} \rangle p_{im\sigma_1}^\dagger p_{im'\sigma_2} \quad (3)$$

ここで、 $V_{m\sigma_1, m'\sigma_2; n\sigma_3, n'\sigma_4}^{pd}$ は2p軌道と3d軌道のクーロン相互作用の行列要素で、 $d_{in\sigma}$ は3d電子の消滅演算子である。 $\langle d_{in\sigma_3}^\dagger d_{in'\sigma_4} \rangle$ は3d軌道の電子状態に関する期待値を表すが、具体的に鉄の場合には、次小節に示す強磁性状態で計算した値を用いるのである。 $V_{2p}$ は、2p準位にとって有効的な外磁場とみなせる。 $H_{2p}$ の固有状態が $2p_\mu$ である。

次に、Fig. 1に示した過程の振幅を計算することで発光スペクトルを計算する。まず、X線光子とK殻1s電子の相互作用は次の相互作用ハミルトニアン $H_x^c$ によって記述される。:

$$H_x^c = \sum_{\mathbf{q}\mathbf{e}} \tilde{H}_x^c(\mathbf{q}, \mathbf{e}) \alpha_{\mathbf{q}\mathbf{e}}, \quad (4)$$

$$\tilde{H}_x^c(\mathbf{q}, \mathbf{e}) = \sum_{\mathbf{k}\nu\sigma} w_{c,1s\sigma}(\mathbf{q}, \mathbf{e}) c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\nu}^\dagger s_{\mathbf{k}\sigma}. \quad (5)$$

ここで、 $\alpha_{\mathbf{q}\mathbf{e}}$  は波数  $\mathbf{q}$ 、偏極  $\mathbf{e}$  の X 線光子の消滅演算子である。 $s_{\mathbf{k}\sigma}$  はスピン  $\sigma$  を持った  $1s$  電子の消滅演算子である。 $c_{\mathbf{k}\nu}^\dagger$  は波数  $\mathbf{k}$ 、状態  $\nu$  の電子の生成演算子であるが、内殻  $2p$  状態の場合には  $c \rightarrow 2p$ 、 $c_{\mathbf{k}\nu}^\dagger \rightarrow p_{\mathbf{k}\nu}^\dagger$ 、放出光電子の場合には  $c \rightarrow \bar{p}$ 、 $c_{\mathbf{k}\nu}^\dagger \rightarrow \bar{p}_{\mathbf{k}\nu}^\dagger$  として、まとめて表現している。ここでは、吸収過程の項のみ記しているが、放出過程はエルミート共役をとればよい。電子遷移は双極子近似で扱うとして、

$$w_{c_i,1s\sigma}(\mathbf{q}, \mathbf{e}) = -\frac{e}{m} \left( \frac{2\pi}{|\mathbf{q}|} \right)^{\frac{1}{2}} \langle c_\nu | \mathbf{e} \cdot \mathbf{p} | 1s\sigma \rangle \quad (6)$$

である。ここで、 $e$ 、 $m$  は電子の電荷と質量で、自然単位系 ( $\hbar=c=1$ ) で表現している。

初期状態として基底状態  $|0\rangle$  にある電子系が、時刻  $t_0$  までに、波数  $\mathbf{q}_i$  (エネルギーは  $\omega_i = |\mathbf{q}_i|$ )、偏極  $\mathbf{e}_i$  の入射 X 線光子を吸収し、その後、波数  $\mathbf{q}_f$  (エネルギーは  $\omega_f = |\mathbf{q}_f|$ )、偏極  $\mathbf{e}_f$  の X 線光子を放出する確率振幅は、 $H_\xi^\dagger$  について 2 次の摂動論で計算できる。それを  $|\phi(t_0)\rangle$  とすれば、

$$|\phi(t_0)\rangle = -\int_{-\infty}^{t_0} du \int_{-\infty}^u dt H_\xi^{2p\dagger}(u) H_\xi^\dagger(t) \alpha_{\mathbf{q}_i\mathbf{e}_i}^\dagger |0\rangle \quad (7)$$

ここで、 $H_\xi^\dagger(t)$  は  $H_\xi$  の相互作用表示である。 $t$  が入射光子を吸収する時刻、 $u$  が光子を放出する時刻である。時刻  $t_0$  における波数  $\mathbf{q}_f$ 、偏極  $\mathbf{e}_f$  の X 線光子の総数は  $N_f(t_0) = \langle \phi(t_0) | \alpha_{\mathbf{q}_f\mathbf{e}_f}^\dagger \alpha_{\mathbf{q}_f\mathbf{e}_f} | \phi(t_0) \rangle$  である。発光スペクトルは単位時間あたりに生成される光子の個数なので、 $N_f(t_0)$  の  $t_0$  微分をとり、光子の生成消滅演算子を縮約することによって次の表式を得る。

$$W(\mathbf{q}_i\omega_i\mathbf{e}_i; \mathbf{q}_f\omega_f\mathbf{e}_f) = \int_{-\infty}^{\infty} du' \int_{-\infty}^{u'} dt' \int_{-\infty}^0 dt \times S(t, 0; u', t') e^{i\omega_i(t-t')} e^{-i\omega_f u'}, \quad (8)$$

$$S(t, u; u', t') = \langle 0 | \tilde{H}_\xi^\dagger(t'; \mathbf{q}_i, \mathbf{e}_i) \tilde{H}_\xi^{2p}(u'; \mathbf{q}_f, \mathbf{e}_f) \times \tilde{H}_\xi^{2p\dagger}(u; \mathbf{q}_f, \mathbf{e}_f) \tilde{H}_\xi^\dagger(t; \mathbf{q}_i, \mathbf{e}_i) | 0 \rangle. \quad (9)$$

ここで、 $\tilde{H}_\xi^\dagger(t; \mathbf{q}, \mathbf{e})$  は  $\tilde{H}_\xi(\mathbf{q}, \mathbf{e})$  の相互作用表示である。式(8)は  $t_0$  に依存しない。式(9)の時間変数  $t$ 、 $u$  は  $|\phi(t_0)\rangle$  に由来し、それぞれ電子系が X 線光子を吸収、放出する時刻に対応する。時間変数  $t'$ 、 $u'$  は  $\langle \phi(t_0) |$  に由来し、X 線光子の吸収放出過程を時間反転して得られる過程での時間変数と解釈することもできる。放出光電子は識別しないので、その方向について積分してしまう。その結果、発光スペクトル強度は入射 X 線の偏光状態によらなくなる。電子の生成消滅演算子について縮約し、時間変数について積分すると発光強度を計算する公式として、

$$W(\mathbf{q}_f\omega_f\mathbf{e}_f) \propto \sum_{\mu\mu'} \sum_{\sigma} w_{2p_i,1s\sigma}^*(\mathbf{q}_f, \mathbf{e}_f) w_{2p_f,1s\sigma}(\mathbf{q}_f, \mathbf{e}_f) \times \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dz}{2\pi} \frac{G_{\mu,\mu'}^+(z)}{(z - \varepsilon_{1s} - \omega_f)^2 + \Gamma_{1s}^2} \quad (10)$$

を得る。ここで、 $\Gamma_{1s}$  は  $1s$  正孔の減衰率、 $G_{\mu,\mu'}^+(z)$  はグリーン関数あるいは伝搬関数と呼ばれる量で、

$$G_{\mu,\mu'}^+(z) = \int_{-\infty}^{\infty} dt \langle p_{\mathbf{k}\mu}^\dagger(t) p_{\mathbf{k}\mu}(0) \rangle e^{izt} \quad (11)$$

と計算されるが、物理的には、終状態の  $2p$  正孔の伝搬を表現する。ところが、 $G_{\mu,\mu'}^+(z)$  の計算は、 $2p$  電子と  $3d$  電子の相互作用  $V^{pd}$  のため多体問題となり、厳密に計算することができない。そこで、我々はこれを Born 近似 ( $V^{pd}$  について最低次の摂動論) で扱うことにすると、次のように、補正のない部分と多体補正の部分 (摂動項) の和の形で表すことができる。:

$$G_{\mu,\mu'}^+(z) \approx \bar{G}_{\mu,\mu'}^+(z) + \delta G_{\mu,\mu'}^+(z) \quad (12)$$

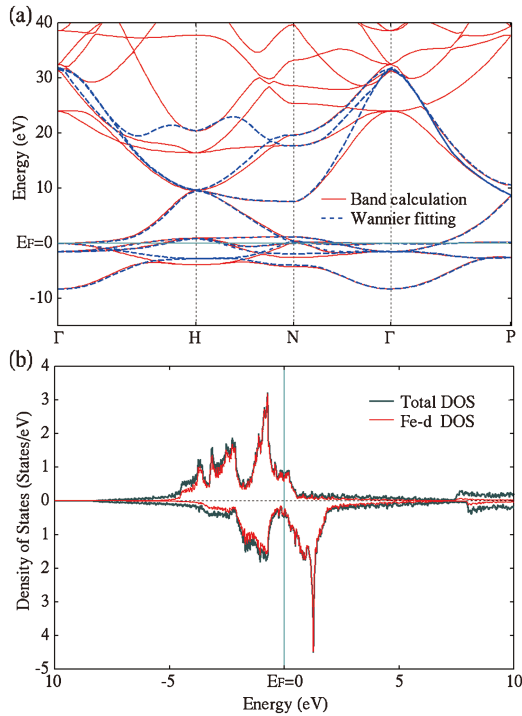
これに伴って、発光スペクトルも多体補正のない部分と多体補正の部分に分けて表現することができる。:

$$W(\mathbf{q}_f\omega_f\mathbf{e}_f) \approx \bar{W}(\mathbf{q}_f\omega_f\mathbf{e}_f) + \delta W(\mathbf{q}_f\omega_f\mathbf{e}_f) \quad (13)$$

物理的には、多体補正項  $\delta W(\mathbf{q}_f\omega_f\mathbf{e}_f)$  は、終状態で  $3d$  バンド上に電子正孔対励起を残すウェイトである。この事情をすでに Fig. 1 の右側の模式図に示している。以下で見るように、実験結果と理論計算の比較から、多体補正がその整合性に重要な寄与をすることを見る。

### 3.2 強磁性金属鉄の解析

鉄 (BCC 構造) の遍歴的強磁性状態を記述するために、非磁性状態でのバンド計算を行い、これから最局在ワニエ軌道 (Maximally Localized Wannier Functions) を構成して、強束縛模型 (タイトバインディング模型) を作成した。計算コードとして、WIEN2k と wannier90 を用いた<sup>8,9)</sup>。ここで、フェルミ準位近傍のバンドを、鉄の  $4s$  軌道 1 本、 $4p$  軌道 3 本、 $3d$  軌道 5 本を考慮してフィッティングしたものが Fig. 4(a) である。フェルミ準位近傍の比較的フラットなバンドが局在性の強い鉄  $3d$  電子のバンドである。この 9 軌道の模型に、鉄  $3d$  電子に対してだけオンサイトのクーロン斥力を導入してハバード型のハミルトニアンを構成し、その電子間相互作用については Hartree-Fock 近似 (平均場近似) を適用して、強磁性基底状態を決めた。用いた  $d$  電子のオンサイトクーロン相互作用は、軌道内:  $U = 2.2$  eV, 軌道間:  $U' = 0.6U$ , Hund 結合 (交換項):  $J = 0.2U$  で、これによりスピン磁気モーメントが  $m = 2.09\mu_B$ /

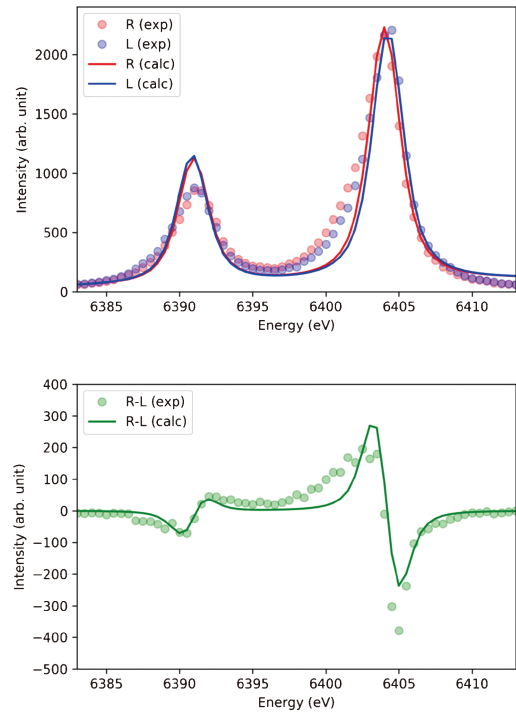


**Fig. 4** (Color online) (a) Band structure of iron in the non-magnetic state. Full and dashed curves are the results of band calculation and wannier fitting, respectively. (b) Density of states (DOS) in the ferromagnetic ground state. Upper/Lower half gives majority/minority spin DOS. In the both panels, the line at  $E_F=0$  indicates the Fermi level.

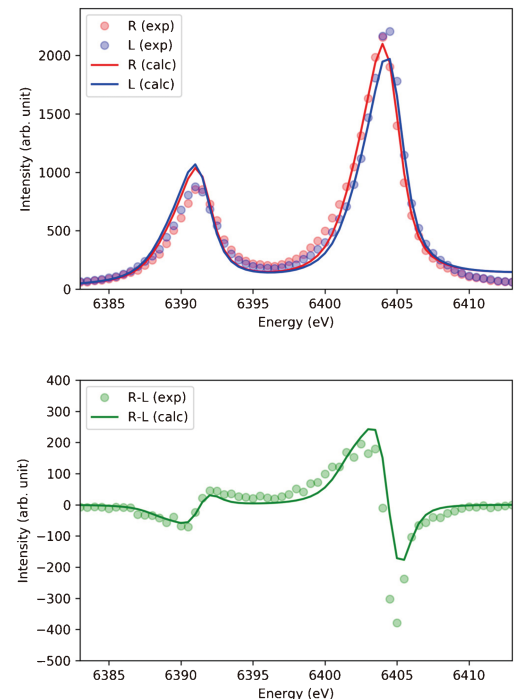
atom となる。強磁性状態での状態密度 (DOS) を **Fig. 4(b)** に示している。スピンの分極は、フェルミ準位近傍にとどまらず、5 eV 程度離れた領域にまで及ぶことに注意していただきたい。したがって、フェルミ準位をまたぐスピン反転をとまなう磁気的な電子励起も 5 eV 程度の励起エネルギーを持ち得ることになる。

この鉄強磁性状態に対して前小節で説明した理論を用いることによって、左右円偏光発光スペクトルを計算した結果を示す。まず、終状態に 3d 伝導電子の励起が残らないとした発光スペクトルを **Fig. 5** の上図に示す。この場合、計算結果のスペクトルピークの形状は左右対称的で、特に  $K\alpha_1$  発光ピークの低エネルギー側に実験スペクトルとの不整合が見られる。発光スペクトルの磁気的な部分は、差スペクトルをとることで見ることができる。差スペクトルを、**Fig. 5** の下図に示す。定性的には実験スペクトルと整合しているが、やはり、 $K\alpha_1$  発光に対応する差スペクトル構造の低エネルギー側に実験スペクトルとの不整合が見られる。

そこで、終状態で鉄 3d 伝導電子の励起が残る過程の寄与を考慮する。左右円偏光発光のスペクトルを **Fig. 6** の上図に示す。終状態で伝導電子の励起からの寄与がスペクトルピークの低エネルギー側に現れるため、ピークの形状は非対称的である。特に  $K\alpha_1$  発光ピークの低エネルギー側で実験スペクトルと整合するようになる。これに対する差



**Fig. 5** (Color online) Upper panel: Right (R)/Left (L)-handed circularly polarized emission spectra. Lower panel: XMCPD difference spectrum. Dots and curves represent the experimental and calculated results, respectively. The calculated spectra *do not include* the contribution from conduction electron excitations. Reproduced from Ref. 7) with the permission of APS.



**Fig. 6** (Color online) Upper panel: Right (R)/Left (L)-handed circularly polarized emission spectra. Lower panel: XMCPD difference spectrum. Dots and curves represent the experimental and calculated results, respectively. The calculated spectra *include* the contribution from conduction electron excitations. Reproduced from Ref. 7) with the permission of APS.

スペクトルを Fig. 6 の下図に示す。 $K\alpha_1$  発光に対応する差スペクトル構造の低エネルギー側のなだらかな幅の広いテイル構造を再現することができている。この幅は、伝導電子の電子励起のエネルギーを反映するので、確かに 5 eV 程度となっている。こうして、ピークに関して低エネルギー側の発光スペクトルのウェイトは、終状態における伝導電子の励起を観測していると解釈できる。エネルギー保存則の観点から別の表現をすると、終状態でフェルミ準位から 5 eV 程度の領域で起こる電子励起に費やされるエネルギーを差し引いたエネルギーが発光 X 線のエネルギーとなっているのである。

発光 X 線の円偏極性と強磁性磁化の向きとの関係は応用上重要な知見である。Fig. 7 に、XMCPE 差スペクトルを発光角度の関数として示した。ここで、発光角度とは、磁化と X 線の放出方向のなす角度である。差スペクトルの強度が余弦関数依存性を示していることが分かる。別の表現をすれば、差スペクトル強度は放出 X 線の伝搬方向ベクトルと磁化の方向ベクトルの内積に比例している。この結果は、XMCPE によって磁化の方向を測定できる事を意味している。実際に、これを基本原理として、XMCPE を用いた「X 線磁気顕微鏡」の開発が進行中である<sup>6)</sup>。X 線磁気顕微鏡では、電磁鋼板（鉄）の磁区構造を観測することに成功している<sup>6)</sup>。鉄の  $K\alpha$  XMCPE を用いた測定は、入射 X 線も放出 X 線も硬 X 線領域にあるため、バルク敏感である。また、特性 X 線を観測するため、元素選択性を有している。

### 3.3 強磁性金属ニッケルの理論計算

XMCPE 実験が実施された強磁性体は、現時点で、鉄のみである。このため、XMCPE 現象はどのような物質依存性を示すであろうか？、という問題はこれから研究されるべき問題である。しかし、実験に先立って、第一原理バンド計算を用いて電子状態を決め、鉄の場合と同様の計

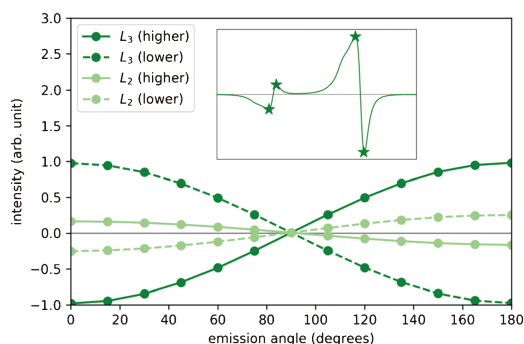


Fig. 7 (Color online) Calculated emission-angle dependence of XMCPE difference spectrum. Here the emission angle is that between the directions of magnetization and emitted x-rays. The curves represent the angle dependence of XMCPE difference intensity at each of the stars. Reproduced from Ref. 7) with the permission of APS.

算を実施することができる。ここでは、具体的にニッケル（FCC 構造）に対して行った計算結果について解説する。

Fig. 8 にニッケルに対して行った計算結果を示す。まず、(a)には発光スペクトル（偏光について分解していない）の計算結果と実験結果との比較を示す。 $K\alpha_1$ ,  $K\alpha_2$  発光に対応して、2本のピークが存在するが、鉄と比較して、いずれのピーク幅も狭い。3d 電子間のクーロン斥力は  $U=2.3$  eV ととり、Ni 原子あたりのスピン磁気モーメントは  $0.55\mu_B$  となる。その強磁性状態に対して計算した XMCPE 差スペクトルの計算結果を (b) に示す。発光スペクトルのピーク幅が狭いことに対応して、XMCPE 差スペクトルのテイル構造も幅が狭くなっている。

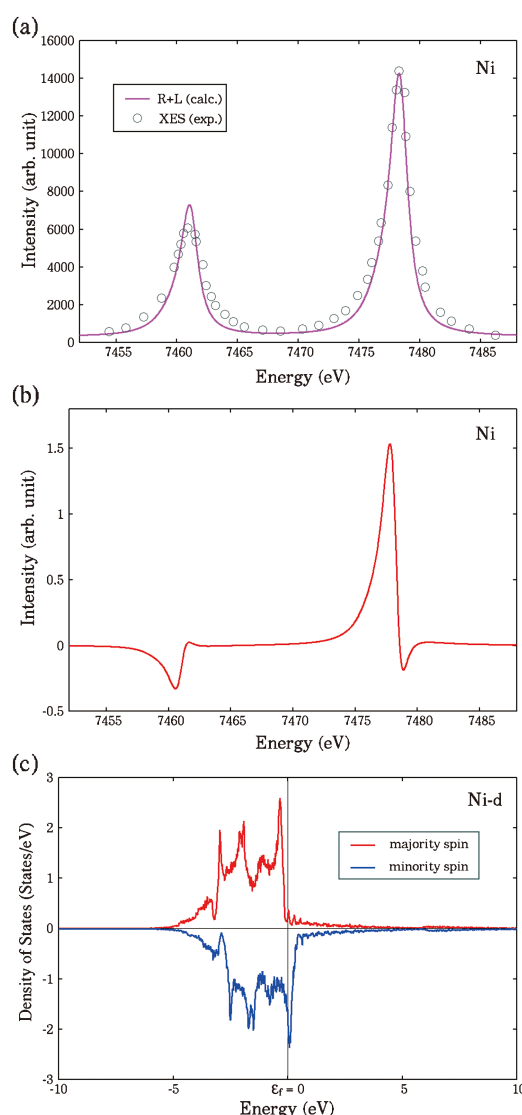


Fig. 8 (Color online) (a) X-ray emission spectra (XES) for Ni. Points and curve represent experimental and theoretical data, respectively. The experimental data are read from Ref. 10). (b) XMCPE difference spectrum calculated for Ni. (c) Ni-d partial density of states in the ferromagnetic ground state.

鉄の場合との違いを説明するために、(c)に磁気分極した Ni- $d$  軌道の部分状態密度を示す。ニッケルでは、鉄よりも  $3d$  軌道の占有電子数が大きく (Ni 原子あたり 8.6 個) 閉殻に近い。このため、鉄のように大きなスピン磁気分極を持つことはできない。鉄に比べて、両方のスピン状態に十分な非占有状態がないため、終状態で  $3d$  バンドに残される励起のエネルギーも抑えられることになる。この結果、発光スペクトルのテイル構造や XMCPE 差スペクトルの構造も幅が狭くなることが理解される。

### 3.4 $L$ 殻 XMCPE の理論

X 線内殻励起を用いた強磁性体の研究と言うと、代表的な X 線分光法としては、X 線磁気円二色性 (XMCD) や磁気線二色性 (XMLD) がポピュラーであろう。これらは、 $K$  殻 ( $1s$  準位) あるいは  $L$  殻 ( $2p$  準位) の電子をフェルミ準位より上の非占有バンドへ共鳴的に励起する際に吸収される X 線の強度をそのエネルギーの関数として測定する。特に  $L$  吸収端における XMCD では、共鳴励起された電子が選択則によって  $3d$  軌道に入るため、 $3d$  軌道の非占有状態密度がスペクトル強度に反映される。その結果、XMCD 差スペクトルを吸収エネルギーに関して積分すると、磁性  $3d$  電子の軌道角運動量モーメント  $L_z$  やスピンモーメント  $S_z$  (厳密に言うと、磁気双極子モーメント  $T_z$  との和) に比例するという、いわゆる磁気光学総和則が成り立つ<sup>11)</sup>。

$L$  吸収端における XMCD と相補的な新現象として、我々は  $L$  殻 XMCPE を提案している<sup>12)</sup>。その過程を Fig. 9 に模式的に示す。 $L$  殻の XMCPE では、まず初期過程において、 $2p$  電子を光電子として放出し、内殻  $2p$  準位にホールを生成しておく (Fig. 9 左図)。終状態では、双極子選択則に従って、フェルミ準位より下の  $3d$  電子が、 $2p$  準位の空席へ遷移することによって発光が起こる (Fig. 9 右図)。この場合、 $3d$  バンドの非占有状態密度に比例する XAS や XMCD とは対照的に、発光強度は占有状態密度に比例する。 $2p$  準位が  $3d$  準位との相互作用で磁気分極している上に、そもそも  $3d$  準位がスピン分極しているので、 $K$  殻の XMCPE と同様に発光 X 線は必然的に円偏極すると期待される。

$K$  殻 XMCPE の計算と同様の手法で計算した XMCPE スペクトルを Fig. 10 に示す。 $K$  殻の XMCPE では、入射 X 線は等方的な電荷分布の  $1s$  軌道にホールを生成するため、その偏光状態は重要ではなかった。 $L$  殻の XMCPE では、内殻  $2p$  準位にホールを生成するが、 $2p$  軌道は異方的で縮退しているため、その偏光状態によって、生成される  $2p$  ホールの状態も変化する。そこで、Fig. 10 では、入射 X 線と放出 X 線双方の種々の偏光状態に対して発光スペクトルを示している。 $K$  殻の XMCPE と異なるのは、発光スペクトルに  $3d$  バンド上の電子励起ではなく、 $3d$  電子の占有状態密度が反映されることである。

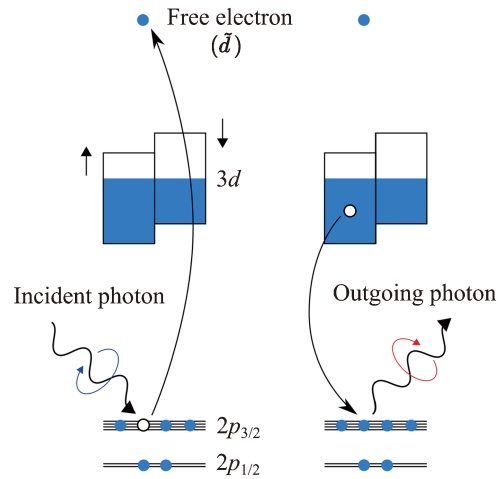


Fig. 9 (Color online) Schematic representation of XMCPE for  $L$ -shell emission in  $3d$  transition-metal ferromagnets. In the ferromagnetic state, broad  $3d$  bands are polarized in spin. Circularly polarized photons are emitted in the final state. Free photo-excited states are denoted by  $\bar{d}$ . (Reproduced from Ref. 12) with the permission of APS.)

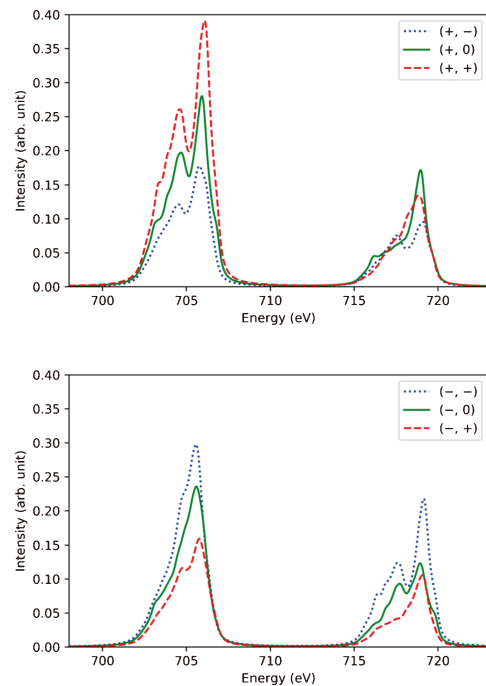


Fig. 10 (Color online)  $L$ -shell XMCPE spectra calculated for iron. XMCPE spectra are shown for various combinations of incident and emitted x-ray polarizations, where linear, right- and left-handed polarizations are shortly denoted by “0”, “+” and “-”, respectively. (Reproduced from Ref. 12) with the permission of APS.)

$L$  殻の XMCPE の場合には、発光スペクトルの強度が  $3d$  占有状態を反映するため、XMCD と同様に新しい磁気光学総和則が成り立つことを我々は理論的に提案している。そこでは、放出 X 線の円偏極のみならず、入射 X 線

の偏光状態も制御することによって初期過程で生成する内殻  $2p$  準位のホール状態も変化させることができる。この自由度によって、XMCDの場合よりも詳細に、軌道  $L_z$ 、スピン  $S_z$ 、磁気双極子  $T_z$ 、の各モーメントなど、 $3d$  電子の磁気状態を反映した物理量を個別に取り出せる可能性がある。詳細は、原論文<sup>12)</sup>を参照していただきたい。

$L$  殻における XMCPE 現象はこれまで実験で確認されたことはないが、もし実現できれば、軟 X 線 XMCD 測定と同様に、将来磁性科学において有用な測定手段となる可能性がある。

#### 4. まとめと今後の展望

本稿では、X 線磁気円偏光発光 (XMCPE) という新しい X 線磁気光学現象について解説した。特に XMCPE スペクトルを解析するために提案した一般的な理論の枠組みを概説した。既に実験の行われた鉄に対して、観測された実験スペクトルと理論計算との比較から、内殻  $2p$  電子と磁性を担う遍歴  $3d$  電子間の多体効果とそのスペクトルに顕著に現れることを示した。

XMCPE の研究はまだ全く初期の段階にある。現在までなされた実験は、筆者たちの知る限り、筆者の一人である稲見を含むグループによるものしかない。また、実験が実施された対象物質は金属鉄だけである。 $L$  殻 XMCPE の実験はまだ実現されていない。したがって、その磁気光学総和則も実験による検証を待たねばならない。理論計算に関しては、強磁性状態の記述が初等的な平均場近似にとどまっている。また、内殻  $2p$  軌道と  $3d$  バンドの間の電子間相互作用について初等的な最低次の摂動計算 (Born 近似) にとどまっており、複数の電子正孔対励起が終状態で残るような過程は考慮されていない。強磁性スピン波のような集団励起も考慮されていない。今後、多くの研究者がこの現象に興味を持ち、実験と理論の双方における研究に参画して来られる事を望んでいる。

XMCPE の検出について、林久史 (日本女子大)、松村

武 (広島大学)、田口宗孝 (東芝ナノアナリシス) の各氏に有益な助言をいただいた。また、その後の XMCPE 磁気顕微鏡の開発は、菅原健人 (量研)、中田崇寛、阪口友唯、高橋真 (JFE テクノリサーチ) との共同研究である。本稿で紹介した実験は、SPring-8 の BL22XU および BL11XU で実施した (SPring-8 課題番号: 2015B3711, 2016A3761, 2016B3762, 2018B3557, 2018B3585, 2019A3556, 2019B3556, 2020A3556)。また一部は、文部科学省委託事業ナノテクノロジープラットフォーム課題 (JPMXP09A18QS0025) として、QST 微細構造解析プラットフォームの支援を受けて実施した。さらに一部は、日本学術振興会 (JSPS) 科学研究費補助金 15K13508, 19H04405, 19K20607 の支援を受けて実施した。ここに感謝の意を表す。

#### 参考文献

- 1) T. Inami: Phys. Rev. Lett. **119**, 137203 (2017).
- 2) 解説として、稲見俊哉: Isotope News **757**, 35 (2018).
- 3) L. Baumgarten, C.M. Schneider, H. Petersen, F. Schäfers and J. Kirschner: Phys. Rev. Lett. **65**, 492 (1990).
- 4) F.U. Hillebrecht, Ch. Roth, H.B. Rose, W.G. Park, E. Kisker and N.A. Cherepkov: Phys. Rev. B **53**, 12182 (1996).
- 5) 上田茂典: 放射光 **33**, 373 (2020).
- 6) K. Sugawara, T. Inami, T. Nakada, Y. Sakaguchi and S. Takahashi: J. Appl. Phys. **130**, 113901 (2021).
- 7) A. Koide, T. Nomura and T. Inami: Phys. Rev. B **102**, 224425 (2020).
- 8) P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz: WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, (Vienna University of Technology, Vienna, 2001).
- 9) A.A. Mostofi, J.R. Yates, G. Pizzi, Y.S. Lee, I. Souza, D. Vanderbilt and N. Marzari: Comput. Phys. Commun. **185**, 2309 (2014).
- 10) G. Hölzer, M. Fritsch, M. Deutsch, J. Härtwig and E. Förster: Phys. Rev. A **56**, 4554 (1997).
- 11) 解説として、小出常晴: 放射光 **13**, 23 (2000).  
また、その引用文献を参照ください。
- 12) A. Koide, T. Nomura and T. Inami: Phys. Rev. B **104**, 094419 (2021).



## 著者紹介

**野村拓司**

量子科学技術研究開発機構 上席研究員

E-mail: nomura.takuji@qst.go.jp

専門：物性理論（磁性，超伝導，X 線分光）

## 【略歴】

2003年京都大学大学院理学研究科博士課程修了，博士（理学）。同年より日本原子力研究所研究員，その後，日本原子力研究開発機構研究員，副主任研究員，量子科学技術研究開発機構主幹研究員を経て，2017年より現職。

**小林弘樹**

兵庫県立大学大学院理学研究科

E-mail: ri21q012@stkt.u-hyogo.ac.jp

専門：物性理論（磁性，X 線分光）

## 【略歴】

2021年兵庫県立大学理学部卒業。同年より兵庫県立大学大学院理学研究科博士前期課程在学中。

**小出明広**

量子科学技術研究開発機構 博士研究員

E-mail: koideforest@gmail.com

専門：X 線分光理論，第一原理計算

## 【略歴】

2016年千葉大学大学院融合科学研究科博士後期課程修了，博士（理学）。同年より分子科学研究所特任研究員，2017年よりレンス第一大学博士研究員，その後，2019年より量子科学技術研究開発機構博士研究員。2021年より現在は株式会社ダイセルに研究員として勤務。

**稲見俊哉**

量子科学技術研究開発機構 上席研究員

E-mail: inami.toshiya@qst.go.jp

専門：磁性

## 【略歴】

1995年東京大学大学院理学系研究科後期博士課程修了，博士（理学）。同年より日本原子力研究所専門研究員，その後，日本原子力研究所研究員，日本原子力研究開発機構主任研究員等を経て，2016年より現職。

## Study of X-ray magnetic circularly polarized emission in transition-metal ferromagnets

**Takuji NOMURA**

Synchrotron Radiation Research Center, National Institutes for Quantum Science and Technology, 1-1-1 Kouto, Sayo, Hyogo 679-5148, Japan

**Akihiro KOIDE<sup>1</sup>**

Synchrotron Radiation Research Center, National Institutes for Quantum Science and Technology, 1-1-1 Kouto, Sayo, Hyogo 679-5148, Japan

**Hiroki KOBAYASHI<sup>2</sup>**

Graduate School of Science, University of Hyogo, 3-2-1 Kouto, Kamigori, Ako, Hyogo 678-1297, Japan

**Toshiya INAMI**

Synchrotron Radiation Research Center, National Institutes for Quantum Science and Technology, 1-1-1 Kouto, Sayo, Hyogo 679-5148, Japan

**Abstract** Magneto-optical phenomena are those where the polarization state of light is affected through the interaction with magnetic materials. Study of magnetic materials utilizing magneto-optical effects based on synchrotron radiation has already a more than thirty years history. In the long history, for example, X-ray magnetic circular dichroism (XMCD) has been one of major magneto-optical techniques. In the present article, we report another novel magneto-optical phenomenon, X-ray magnetic circularly polarized emission (XMCPPE), which was discovered recently in 2017. We explain the first observation of XMCPPE for ferromagnetic iron, and subsequently present a theoretical analysis. Combinatorial investigation by experiment and theory shows clearly that the XMCPPE spectra remarkably reflect the effect of conduction electron excitations in the magnetic Fe-*d* bands.

<sup>1</sup> Present affiliation : Daicel Corporation<sup>2</sup> QST Cooperation-Program Graduate Student