

(千葉大学審査学位論文)

Ca₂RuO₄ における
集団励起モードと共鳴非弾性 X 線散乱の理論

2023 年 1 月提出

千葉大学大学院融合理工学府
先進理化学専攻物理学コース

山本 峻介

目次

第 1 章	序論	5
第 2 章	計算手法	9
2.1	密度汎関数理論	9
2.1.1	固体中のシュレーディンガー方程式	9
2.1.2	ホーエンバーグ-コーンの定理	10
2.1.3	トーマス-フェルミ-ディラック近似	11
2.1.4	コーン-シャムの方法	11
2.1.5	結晶中におけるコーン-シャム方程式の解き方	12
2.2	多軌道ハバード模型	15
2.2.1	ワニエ基底	16
2.3	摂動論	17
2.3.1	久保公式	17
2.3.2	温度グリーン関数	19
2.3.3	2体グリーン関数と乱雑位相近似	20
2.4	共鳴非弾性 X 線散乱	21
2.4.1	分光について	21
2.4.2	クラマース・ハイゼンベルク方程式	23
2.4.3	電気双極子近似	24
2.4.4	高速衝突近似	25
2.4.5	双極子遷移演算子	26
2.4.6	2p 軌道から 4d 軌道への遷移	28
第 3 章	Ca ₂ RuO ₄ における集団励起モードと共鳴非弾性 X 散乱	35
3.1	概要	35
3.2	Ca ₂ RuO ₄ について	35
3.3	模型と計算手法	36
3.3.1	3軌道ハバード模型と平均場近似	37
3.3.2	磁気モーメント	39
3.3.3	乱雑位相近似	39

3.4	動的帯磁率	41
3.5	RIXS スペクトル	43
3.5.1	Ru L_3 -端 RIXS スペクトル	43
3.5.2	RIXS スペクトルのシミュレーション	44
3.5.3	スピン軌道分解された動的感受率	46
3.6	オーダーパラメーターについて	48
第 4 章	総括	51
付録 A	$M \sim 1.3 \mu_B$ 付近のスペクトルについて	53
A.1	計算結果	54
A.1.1	$\zeta = 0.1 \text{ eV}, M = 1.25 \mu_B$	54
A.1.2	$\zeta = 0.15 \text{ eV}, M = 1.37 \mu_B$	55
A.1.3	$\zeta = 0.2 \text{ eV}, M = 1.45 \mu_B$	56
付録 B	LiRh_2O_4 におけるアンダーソン条件が満たされた電荷密度波相	57
B.1	概要	57
B.2	第一原理計算	58
参考文献		61

第1章

序論

4d/5d 電子は 3d 電子に比べて遍歴性、スピン軌道相互作用 (SOC) が強いという特徴がある。SOC は電子のスピンと軌道角運動量の相互作用であり、1 電子については、

$$H_{\text{SOC}} = \zeta \mathbf{l} \cdot \mathbf{s} \quad (1.1)$$

$$\zeta = \frac{\hbar^2}{2m^2c^2r} \frac{d}{dr}V(r) \quad (1.2)$$

となる。ここで、 $\mathbf{l} = -i\hbar\mathbf{r} \times \nabla$ は軌道角運動量、 \mathbf{s} はスピン、 $V(r)$ はポテンシャルである。特に立方対称な結晶場中の t_{2g} 軌道では電子は有効軌道角運動量 $l = 1$ を持ち、様々な磁気的性質を生み出す。4d および 5d イオンでは ζ が 0.2-0.4 eV となり、フント結合、結晶場、ホッピングといったパラメーターに匹敵する大きさとなる。SOC は電子間相互作用が協力して SOC 誘起モット絶縁体 [1, 2, 3]、コンパス型相互作用によるスピン液体 [4]、励起子磁性体 [5, 6, 7] などの量子状態を生み出す [8, 9]。以下ではそれらの物性について概観する。

層状ペロブスカイト物質 Sr_2IrO_4 は SOC の強い t_{2g}^5 電子系の代表的な物質であり、2次元正方格子上の Ir^{4+} ($5d^5$) イオンが物性を担う反強磁性モット絶縁体である。Ir を原子番号の小さい Co[10, 11] や Rh[12, 13] に置き換えると金属となる。これは Ir の強い遍歴性と矛盾しているように見えるが SOC を考えることで理解できる。SOC の小さい Sr_2CoO_4 , Sr_2RhO_4 では図1.1(a)のような状態が実現しており、広い t_{2g} 軌道に電子が5つ入っている。SOC が大きいとき、狭いバンド幅 $W_{1/2}$ を持つ $j = 1/2$ 準位がハーフフィリングとなり、クーロン相互作用 H_U によってモットギャップが開く。これを SOC 誘起モット絶縁体という。このように Sr_2IrO_4 の物性に SOC が本質的に関わっていることが認識されたことで SOC を主役とした 4d/5d 系の物性研究が盛んに行われるようになった。

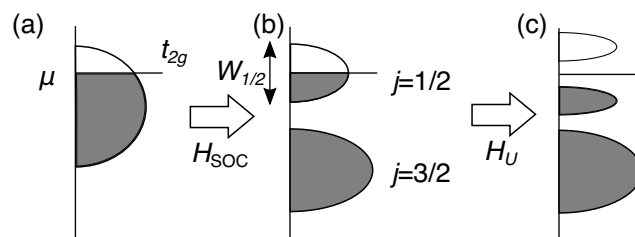


図1.1: SOC 誘起モット転移。(a) H_{SOC} がない状態。(b)SOC を取り入れた状態。(c) モット分裂した状態。

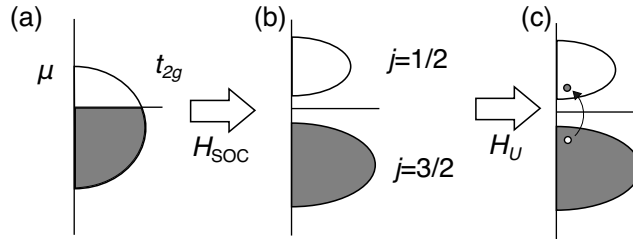


図1.2: t_{2g}^4 系の励起子絶縁体転移。(a) H_{SOC} がない状態。(b) SOC を取り入れた状態。(c) 励起子が生成した状態。

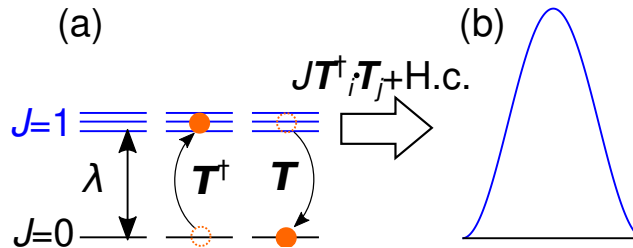


図1.3: 強結合描像による励起子絶縁体転移。(a) 単イオンの準位。(b) サイト間相互作用 $JT_i \cdot T_j + \text{H.c.}$ を取り入れたときのエネルギー準位。

続いて、別のフィリング、 t_{2g}^4 系について考える。SOC が強いとき電子状態は図1.2(b) のように $j = 3/2$ が全て詰まり、 $j = 1/2$ が空となる。このとき、系の電荷自由度、スピン自由度はともに凍結するが、クーロン相互作用項 H_U を導入すると、スピン3重項励起子により磁性を持つ場合がある。スピン3重項励起子とは (図1.2(c)) のように価電子帯の電子が伝導帯に遷移し、価電子帯のホールと伝導帯の電子がクーロン相互作用によって束縛状態になったものである。合成角運動量 $(j, m) = (3/2, 1/2)$ と $(j, m) = (1/2, 1/2)$ 間の励起子であるため、スピン3重項励起子と呼ばれる。このように生成された励起子がボース凝縮した状態は励起子磁性体と呼ばれる。以上は遍歴電子描像 (jj 結合描像) であるが、クーロン相互作用がホッピングより十分強い場合は強結合描像 (LS 結合描像) が適用できる。 LS 結合描像では SOC 項は

$$H_{\text{SOC}} = \mp \lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \quad (1.3)$$

となる。ここで L, S はそれぞれ全軌道角運動量、全スピン角運動量であり、 $\lambda = \zeta/2S$ である。複合について負 (正) は電子数がハーフフィリングより少ない (多い) 場合である。 t_{2g} 軌道の角運動量は $L_d = -L$ となるため、 t_{2g}^4 では LS 多重項の基底状態は $S = L_d = 1$ で $J = S + L = 0$ の非磁性状態となる。 $J = 1$ は $J = 0$ から λ 離れた状態である (図1.3)。隣接サイトとの2次摂動を考えたとき、 $J = 0$ 同士では電子が動くことができないが、 $J = 1$ と $J = 0$ は交換することができ、 $J = 1$ のエネルギーは波数空間で分散を持つ。このとき、相互作用が十分大きければ $J = 0$ の準位を下回り、 $J = 0$ と $J = 1$ が混成し、励起子磁性体となる (図1.3(b))。励起子磁性の特徴の1つはシングレットとトリプレットの線型結合であるため、その強度比の変位による磁気励起のモード (Higgs モード) が存在することである [7]。

続いて、具体的な $5d^4, 4d^4$ 電子系物質、 Sr_2YIrO_6 、 SrLaGaRuO_6 、 Ca_2RuO_4 について紹介する。

Sr_2YIrO_6 は $\text{Ir}^{5+}(5d^{4+})$ イオンを持ち、1.3 K で磁気転移が観測された [14]。その後、磁気秩序の起源が励起子磁性であることが提案された [14]。しかしながら、後に第一原理計算 [15]、共鳴非弾性 X 線散乱 [16] によりシングレットとトリプレットの準位差がトリプロンの分散の大きさに比べて十分大きく、励起

子凝縮が起きえないことが示された。その後、この磁気転移は数パーセントの Ir^{4+} 、 Ir^{6+} に起因することが示された [17]。

SrLaGaRuO_6 は $4d^4$ 系であり、励起子凝縮は起きないがトリプロンが本質的な役割を果たす物質である [18]。この物質では $J = 0$ の Ru^{4+} イオン中にスピンを持つ $\text{Ru}^{3+}(\text{Ru}^{5+})$ イオンがランダムに存在し、 $\text{Ru}^{3+}(\text{Ru}^{5+})$ 同士がトリプロンを介して RKKY 相互作用することでスピングラス転移する。

Ca_2RuO_4 は励起子磁性体の最も有力な候補物質の一つである。 Ca_2RuO_4 は 2 次元の RuO_2 面から構成される t_{2g}^4 電子系物質であり、 $T_{\text{MI}} \approx 360 \text{ K}$ で金属絶縁体転移、 $T_{\text{N}} \approx 110 \text{ K}$ で反強磁性転移が起きる [19]。近年、反強磁性相における非弾性中性子散乱 (INS) 実験により、運動量トランスファー $\mathbf{q} = (\pi, \pi)$ でスペクトルにギャップが開き、 $\mathbf{q} = (0, 0)$ で極大となる分散が観測されている [20, 21, 5] が、これは単純なハイゼンベルグ反強磁性体のマグノン分散から予想されるスペクトルとは異なるものになっている。理論的にはスピン軌道相互作用に由来する単一イオン異方性を取り入れた $S = 1$ のハイゼンベルグ模型 [21] による説明や、有効合成角運動量 $J = 0$ と $J = 1$ の間で形成されるトリプロンの凝縮 [5, 6, 7] といった解釈が行われている。これらの理論はいずれも有効的な強結合模型によるもので、実際にこの物質でどのような励起構造を有しているかを理解するためには、系の電子状態に立脚したより詳細な模型による議論が必要であると考えられる。

また最近では共鳴非弾性 X 線散乱 (RIXS) によっても低エネルギー領域における励起スペクトルが調べられるようになってきており、多角的に集団励起構造の検証を行うことが可能である。RIXS とは共鳴エネルギーを持つ X 線を物質に照射し、内核電子が外殻の伝導帯に励起し、価電子帯の電子が内核に落ち込み、X 線を放出して緩和する現象である。元素選択的な励起が可能であること、波数分解したスペクトルが観測可能であることが特徴である。

このような背景を元に本研究では Ca_2RuO_4 のバンド計算とワニエ化によって得られた 3 軌道ハバード模型を用いて、その反強磁性相における励起スペクトルを調べた [22]。平均場近似により求めた基底状態を元に、乱雑位相近似を用いて低エネルギー領域における動的感受率の計算を行った。この結果、マグノンの横モードの分散が非弾性中性子散乱実験で得られているスペクトルとよく一致していることを確認した。高速衝突近似を用いることで、得られた動的感受率から $\text{Ru } L_3$ 端の RIXS スペクトルの計算を行った。RIXS スペクトルにおいても横モードの分散が明瞭に観測可能であることを示し、さらに入射 X 線の偏光依存性から面内方向の横モードと面外方向の横モードの励起が区別可能であることを示した。高エネルギー領域における $\text{Ru } L_3$ 端の RIXS スペクトルはすでに報告されている [23] が、この領域においても我々の模型から得られる偏光依存性とよく一致することを確認した。さらに、オーダーパラメーターの計算結果から励起子磁性について議論を行った。SOC が十分大きい領域では軌道非対角な励起子磁性的なオーダーが支配的になることが確認できたものの Ru の現実的な SOC のパラメーター領域では他のオーダーも十分強いためハイゼンベルグ反強磁性と励起子磁性体の中間的な描像であることが分かった。

本研究で得られた結果は、INS において観測された縦モードを除き、実験結果と一致した。縦モードが再現できない理由は平均場近似に起因すると考えられる。この問題を解決するには平均場近似を超えて電子相関を取り込める手法が必要だと考えられる。

本論文の残りの構成は以下のようになっている。第2章では密度汎関数理論、多軌道ハバード模型の導出、乱雑位相近似による線形応答、高速衝突近似による RIXS スペクトルの計算手法について解説する。第3章では上記の手法を Ca_2RuO_4 に適用する。最初に密度汎関数法に基づいた第一原理計算により、低エ

エネルギー有効モデルである3軌道ハバードモデルを導出する。電子間相互作用を平均場近似で取り入れ、反強磁性相を導出する。乱雑位相近似により、応答関数を計算し、INS スペクトルと比較する。高速衝突近似により、Ru L_3 端 RIXS スペクトルを計算し、低エネルギー領域での分散の予言、及び、高エネルギー領域における実験結果の微視的解釈を行う。最後に、オーダーパラメーターの計算結果に基づいて励起子磁性について議論を行う。第4章では総括を行う。

第 2 章

計算手法

本研究での計算の流れを説明する。

1. Ca_2RuO_4 の結晶構造を用いて密度汎関数理論に基づく第一原理計算を行う。この段階では反強磁性秩序は取り入れない。
2. 得られたバンドの t_{2g} 軌道を最局在ワニエ関数でフィッティングすることにより 3 軌道タイトバインディング模型を作成する。
3. タイトバインディング模型にスピン軌道相互作用項、クーロン相互作用項を付け加え、反強磁性秩序を仮定し、平均場近似によって基底状態を求める。
4. 裸の感受率を計算し、乱雑位相近似を適用することで集団励起モードを含んだ感受率を計算する。
5. 最後に、高速衝突近似を適用することで直接 RIXS のスペクトルを計算する。

本章ではこれらの計算手法について紹介する。

2.1 密度汎関数理論

2.1.1 固体中のシュレーディンガー方程式

固体中において原子核が電子より十分遅いとする、原子核と電子の自由度を分離することができる (ボルン-オッペンハイマー近似)。電子のシュレーディンガー方程式は

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N V(\mathbf{r}_i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j<i}^N U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \right] \psi = E\psi \quad (2.1)$$

となる。ここで m は電子の質量、 N は電子数、 $V(\mathbf{r})$ は原子核のポテンシャル、 $U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ は電子間相互作用である。この方程式は $3N$ 個の自由度があるため数値計算を用いても解くのが難しい。例えば CO_2 のような単純な分子でさえ 66 次元もの方程式を解かなければならない。この問題を解決するアプローチとしてハートリー-フォック (HF) 理論と密度汎関数理論 [24] がある。HF 理論は波動関数を 1 個のスレーター行列式に近似して 2.1 のエネルギーを最小にする変分法である。これにより、固体中の 1 つの電子が他の電子の作るポテンシャル中で運動する HF 方程式が得られる。HF 方程式は 1 つの電子の受けるポテンシャルは他の個々の占有電子軌道から生じ、交換項は非局所的である。広がった軌道を持つ結晶中では非局

所的なポテンシャルの扱いは難しい。一方、密度汎関数理論では1つの電子の受けるポテンシャルは電子の密度から生じる。厳密な密度汎関数理論では密度のポテンシャルは非局所的であるが、コーン-シャムの方法によって局所的なポテンシャルに無理なく近似できる（局所密度近似：LDA）。さらに、交換項に加えて相関項も取り入れることができるが、交換項はHF理論に比べてやや不正確である*1。

2.1.2 ホーエンバーグ-コーンの定理

ホーエンバーグ-コーン (HK) の定理はポテンシャル $V(\mathbf{r})$ によらない密度 n の汎関数 $F(n)$ が存在し、系のエネルギーは $E(n) = \int d\mathbf{r}V(\mathbf{r}) + F(n)$ を最小にすることによって得られることを示す。HK 定理は定理 I と定理 II からなる。ここでは基底状態に縮退が無いと仮定する。

- **HK 定理 I** ポテンシャル $V(\mathbf{r})$ は基底状態の密度 $n(\mathbf{r})$ によって（定数項を除き）一意に決まる。
証明 背理法で示す。ポテンシャル $V_1(\mathbf{r}), V_2(\mathbf{r})$ の基底状態の密度がともに $n(\mathbf{r})$ であるとする。ポテンシャルが $V_1(\mathbf{r}), V_2(\mathbf{r})$ のときのハミルトニアンを H_1, H_2 、基底状態を $|\Psi_1\rangle, |\Psi_2\rangle$ 、基底エネルギーを E_1, E_2 とする。基底状態に縮退がないことから、

$$\begin{aligned} E_1 &< \langle \Psi_2 | H_1 | \Psi_2 \rangle \\ &= \langle \Psi_2 | H_2 - V_2(\mathbf{r}) + V_1(\mathbf{r}) | \Psi_2 \rangle \\ &= E_2 + \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) (-V_2(\mathbf{r}) + V_1(\mathbf{r})) \end{aligned} \quad (2.2)$$

同様に、

$$\begin{aligned} E_2 &< \langle \Psi_1 | H_2 | \Psi_1 \rangle \\ &= E_1 + \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) (-V_1(\mathbf{r}) + V_2(\mathbf{r})) \end{aligned} \quad (2.3)$$

(2.2)+(2.3) とすると

$$E_1 + E_2 < E_1 + E_2 \quad (2.4)$$

となり矛盾する。よって証明された。

- **HK 定理 II** $V(\mathbf{r})$ によらない密度の汎関数 $F[n(\mathbf{r})]$ が存在し、エネルギーは $E = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}) + F[n(\mathbf{r})]$ の最小値となる。

証明 定理 I より $n(\mathbf{r})$ によって $V(\mathbf{r})$ が決まるのでハミルトニアンが決まり、基底状態の波動関数 $|\Psi\rangle$ が決まる。得られた $|\Psi\rangle$ によって運動エネルギー項 T と電子間相互作用項 U の期待値が決定され、

$$F[n(\mathbf{r})] = \langle \Psi | T + U | \Psi \rangle \quad (2.5)$$

として汎関数 $F[n(\mathbf{r})]$ が得られる。

HK 定理より、汎関数 $F[n(\mathbf{r})]$ によって基底状態を厳密に求められることがわかった。密度は3次元であるため、シュレーディンガー方程式を解くことに比べて大幅に計算量を削減できる。しかしながら、汎関数 $F[n(\mathbf{r})]$ の厳密な形はまだ知られておらず、局所密度近似などを使う必要がある。

*1 LDA+U 法などによって改善できる。

2.1.3 トーマス-フェルミ-ディラック近似

トーマス [25] とフェルミは $F[n(\mathbf{r})]$ が同じ密度を持つ均一で相互作用のない電子ガスと同じであると近似（局所密度近似）して運動エネルギー項を計算し、ハートリー項との和にすることで密度汎関数を作成した。後にディラック [26] が交換項の局所近似を定式化した。汎関数は以下ようになる。

$$E_{\text{TFD}}[n] = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r})^{\frac{5}{3}} + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} - \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r})^{\frac{4}{3}} \quad (2.6)$$

第1項は運動エネルギー項、第2項はハートリー項、第3項は交換項を表す。トーマス-フェルミ-ディラック近似の方程式は解きやすいが結果は粗く、定量性に乏しい。

2.1.4 コーン-シャムの方法

トーマス-フェルミ-ディラック近似が失敗した大きな原因は運動エネルギー項の近似が粗かったことにある。コーンとシャム [27] は次のようにこの問題を解決し、現実の物質における定量的な計算を可能にした。

HK 定理より

$$E_{\text{HK}}[n] = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r})V(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + G[n] \quad (2.7)$$

電子間相互作用のある系の密度と同じ密度を持つ電子間相互作用の無い補助系があると仮定し、 $G[n]$ を、補助系の運動エネルギー項 $T_S[n]$ と $E_{\text{XC}} = G[n] - T_S[n]$ に分割すると、

$$E_{\text{HK}}[n] = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r})V(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + T_S[n] + E_{\text{XC}}[n] \quad (2.8)$$

となる。 $E_{\text{XC}}[n]$ は交換項、相関項、真の運動エネルギーと補助系の運動エネルギーの差、の和であり、交換相関エネルギーと呼ばれる。補助系のハミルトニアンを

$$H_{\text{aux}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \quad (2.9)$$

とする。 φ_i を占有電子軌道とすると運動エネルギー項は

$$T_S = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^N \int d\mathbf{r} \varphi_i^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (2.10)$$

密度は

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.11)$$

となる。規格化条件 $\int d\mathbf{r} \varphi_j^*(\mathbf{r}) \varphi_j(\mathbf{r}) = 1$ のもとで (2.8) を $\varphi_i^*(\mathbf{r})$ に関して変分すると、

$$\begin{aligned} \frac{\delta}{\delta \varphi_i^*} \left[E_{\text{HK}}[n] - \sum_j \varepsilon_j \left(\int d\mathbf{r} \varphi_j^*(\mathbf{r}) \varphi_j(\mathbf{r}) - 1 \right) \right] &= 0 \\ \frac{\delta}{\delta \varphi_i^*} T_s[n] + \frac{\delta n}{\delta \varphi_i^*} \frac{\delta}{\delta n} \left[\int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{\text{XC}}[n] \right] &= \varepsilon_i \varphi_i \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \varphi_i(\mathbf{r}) + \left[V(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta E_{\text{XC}}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \right] \varphi_i(\mathbf{r}) &= \varepsilon_i \varphi_i \end{aligned} \quad (2.12)$$

交換相関ポテンシャルを

$$V_{\text{XC}} = \frac{\delta E_{\text{XC}}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (2.13)$$

と定義すると、

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + V_{\text{XC}} \quad (2.14)$$

である。(2.12) をコーン-シャム方程式という。コーン-シャム方程式の有用さは補助系の運動エネルギー項を計算することで残りの交換相関ポテンシャル V_{XC} を密度の局所、またはほぼ局所的なポテンシャルに十分な精度で近似できる点にある。局所密度近似であれば、

$$E_{\text{XC}}[n] = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \epsilon_{\text{XC}}(n(\mathbf{r})) \quad (2.15)$$

のように近似できる。交換エネルギーに関しては、

$$\epsilon_{\text{X}}(n(\mathbf{r})) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} n(\mathbf{r})^{\frac{1}{3}} \quad (2.16)$$

となる。相関エネルギーに関しては解析的な定式化は存在せず、量子モンテカルロ法によって得られたいくつかの密度に関しての1様電子ガスの相関エネルギーを補間した関数を使用する [28, 29]。局所密度近似を超える第一歩は一般化勾配近似 (GGA) であり、交換相関ポテンシャルは局所的な電子密度とその勾配を使って表される。すなわち、

$$V_{\text{XC}}^{\text{GGA}}(\mathbf{r}) = V_{\text{XC}}[n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})] \quad (2.17)$$

である*2。

2.1.5 結晶中におけるコーン-シャム方程式の解き方

コーン-シャム方程式 (2.12) を数値計算で解くために、適切な有限の基底によって行列形式に直し固有値問題とすることを考える。運動エネルギー項 ∇^2 に注目すると平面波 $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ を基底とするのは自然に見えるが実際にはイオンの作るポテンシャルの局在性のために莫大な数の基底が必要になる。それを解決するのが補強された平面波法、もしくは擬ポテンシャル法である。

*2 2023 年現在、GGA は最も標準的な汎関数の近似である。

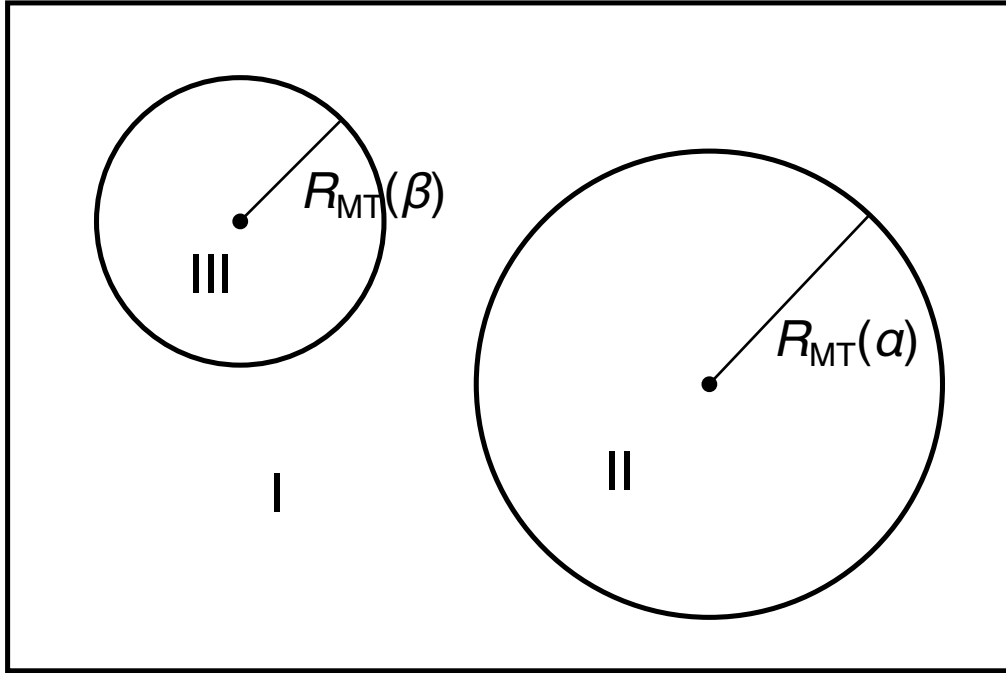


図2.1: APW 法における領域の分割。領域 II(III) は原子 $\alpha(\beta)$ から半径 $R_{MT}(\alpha(\beta))$ 内であり、領域 I はそれ以外である。

補強された平面波 (APW) 法

APW 法はスレーター [30] により導入された。まず、セル内の領域を図2.1のように分割する。ポテンシャルを領域 I では一定、領域 II, III では球対称と近似する。これをマフィンティンポテンシャルと呼ぶ。以下では簡単のため原子 α のみを考える。ポテンシャルは

$$V(\mathbf{r}) = \begin{cases} V_0, & \mathbf{r} \in \text{I} \\ V(r), & \mathbf{r} \in \text{II} \end{cases} \quad (2.18)$$

となる。APW 法における基底は以下のようにする。

$$\psi_{\text{APW},\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \begin{cases} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}, & \mathbf{r} \in \text{I} \\ \sum_{l=0}^{l_{\max}} \sum_{m=-l}^l A_{lm} R_l(\varepsilon, r) Y_m^l(\theta, \varphi), & \mathbf{r} \in \text{II} \end{cases} \quad (2.19)$$

ここで $R_l(E, r)$ は動径方向のシュレーディンガー方程式

$$-\frac{1}{2r^2} \frac{d}{dr} \left[r^2 \frac{dR_l(r)}{dr} \right] + \left[\frac{l(l+1)}{2r^2} + V(r) \right] R_l(r) = \varepsilon R_l(r) \quad (2.20)$$

の固有関数であり、 $Y_m^l(\theta, \varphi)$ は球面調和関数である。 A_{lm} はマフィンティン球上で波動関数を接続することにより決まる。平面波を球面調和関数と球ベッセル関数 $j_l(kr)$ を用いて展開すると、

$$e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = 4\pi \sum_{l,m} i^l Y_m^{l*}(\theta_{\mathbf{k}}, \varphi_{\mathbf{k}}) j_l(kr) Y_m^l(\theta, \varphi) \quad (2.21)$$

となる。ただし、 (r, θ, φ) は r の極座標であり、 (k, θ_k, φ_k) は k の極座標である。接続条件から、

$$A_{lm} = 4\pi i^l \frac{Y_m^{l*}(\theta, \varphi) j_l(kR_{MT})}{R_l(\varepsilon, R_{RT})} \quad (2.22)$$

となる。こうして得られた基底によって結晶中の波動関数を

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_i c_{\mathbf{k}+\mathbf{G}_i} \psi_{\text{AKW}, \mathbf{k}+\mathbf{G}_i}(\mathbf{r}) \quad (2.23)$$

とする。ただし \mathbf{G}_i は逆格子ベクトルである。コーンシャム方程式 (2.12) を行列にすると、

$$\sum_j (H - \varepsilon)_{ij} c_{\mathbf{k}+\mathbf{G}_j} = 0 \quad (2.24)$$

となる。行列要素は

$$\begin{aligned} H_{ij} &= \int d\mathbf{r} \psi_{\text{AKW}, \mathbf{k}+\mathbf{G}_i}^*(\mathbf{r}) H \psi_{\text{AKW}, \mathbf{k}+\mathbf{G}_j}(\mathbf{r}) \\ &= -\varepsilon A_{ij} + B_{ij} + \sum_{l=0}^{l_{\max}} C_{ijl} \frac{R'_l(\varepsilon, R_{RT})}{R_l(\varepsilon, R_{RT})} \end{aligned} \quad (2.25)$$

係数 A_{ij}, B_{ij}, C_{ij} は、

$$\begin{aligned} A_{ij} &= \frac{-4\pi R_{RT}^2}{\Omega} \frac{j_l(|\mathbf{G}_i - \mathbf{G}_j| R_{MT})}{|\mathbf{G}_i - \mathbf{G}_j|} + \delta_{ij} \\ B_{ij} &= \frac{1}{2} A_{ij} (\mathbf{q}_i \cdot \mathbf{q}_j) \\ C_{ijl} &= (2l+1) \frac{2\pi R_{RT}^2}{\Omega} P_l\left(\frac{\mathbf{q}_i \cdot \mathbf{q}_j}{q_i q_j}\right) j_l(\mathbf{q}_i R_{RT}) j_l(\mathbf{q}_j R_{RT}) \end{aligned} \quad (2.26)$$

ただし、 Ω はセルの体積、 P_l はルジャンドル多項式であり、

$$\mathbf{q}_i = \mathbf{k} + \mathbf{G}_i \quad (2.27)$$

$$R'_l(\varepsilon, r) = \frac{dR_l(\varepsilon, r)}{dr} \quad (2.28)$$

とした。ハミルトニアンがエネルギーに依存しているため (2.24) は単純な固有値方程式ではない。そこで ε を変化させ、 $(H - \varepsilon)_{ij}$ の行列式がゼロになる値を計算する必要がある。しかしながら、 $l_{\max} \simeq 5$ 程度で十分な精度が得られ、平面波に比べて基底の数を大幅に削減することができる。

擬ポテンシャル法

結晶中のコーンシャム方程式を解く別の方法は擬ポテンシャル法である。擬ポテンシャル法では基底関数として平面波を使う代わりにイオンの作るポテンシャルを弱くする。概念図を図2.2に示す。すなわち、内核の電子は物性に関与しないとして原子核 + 内核のポテンシャルを作る。擬ポテンシャル法により得られた波動関数は原子核より離れた領域では元の波動関数と一致するようにする。これにより十分少ない数の平面波基底によって計算を行うことができる。また、補強された平面波法などの全電子計算法よりも高速である。

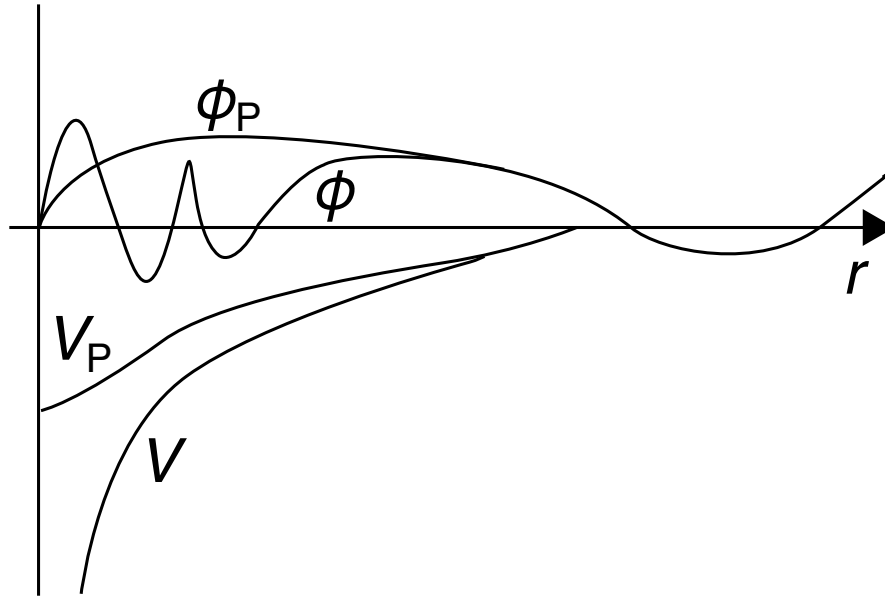


図2.2: 擬ポテンシャル法概念図。\$r\$ は原子核からの距離。\$V\$ は原子核の作る真のポテンシャル。\$V_P\$ は内核電子によって遮蔽された擬ポテンシャル。\$\phi\$ は真の波動関数。\$\phi_P\$ は擬ポテンシャル法により得られた波動関数。原子核から十分離れた領域では \$\phi\$ と \$\phi_P\$ は一致する。

2.2 多軌道ハバード模型

\$4d\$ 電子系のハバード模型の導出を行う。場の演算子を \$\Psi(\mathbf{r})\$ としたとき、\$4d\$ 電子系のハミルトニアンは

$$H = \int d\mathbf{r} \Psi^\dagger(\mathbf{r}) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \Psi(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \Psi^\dagger(\mathbf{r}) \Psi^\dagger(\mathbf{r}') U(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \Psi(\mathbf{r}') \Psi(\mathbf{r}) \quad (2.29)$$

となる。ただし、\$V(\mathbf{r})\$ は1体のポテンシャルであり、\$U(\mathbf{r} - \mathbf{r}')\$ は電子間相互作用である。これらの項がスピンを保存するならば、

$$H = \sum_{\sigma} \int d\mathbf{r} \Psi_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{r}) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \Psi_{\sigma}(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \sum_{\sigma, \sigma'} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \Psi_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{r}) \Psi_{\sigma'}^{\dagger}(\mathbf{r}') U(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \Psi_{\sigma'}(\mathbf{r}') \Psi_{\sigma}(\mathbf{r}) \quad (2.30)$$

となる。以降では、

$$\begin{aligned} H_0 &= \sum_{\sigma} \int d\mathbf{r} \Psi_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{r}) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \Psi_{\sigma}(\mathbf{r}) \\ H_{\text{int}} &= \frac{1}{2} \sum_{\sigma, \sigma'} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \Psi_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{r}) \Psi_{\sigma'}^{\dagger}(\mathbf{r}') U(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \Psi_{\sigma'}(\mathbf{r}') \Psi_{\sigma}(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (2.31)$$

とする。

2.2.1 ワニエ基底

座標 \mathbf{r}_i に存在する軌道 μ のワニエ関数を $\phi_\mu(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$ として、スピン σ のスピン関数を $\chi_\sigma(\mathbf{r})$ とすると場の演算子は

$$\Psi_\sigma(\mathbf{r}) = \sum_{i,\mu} \phi_\mu(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) c_{i,\mu,\sigma} \quad (2.32)$$

と書ける。ただし、 $c_{i,\mu,\sigma}$ は電子の消滅演算子である。

運動エネルギー項

ワニエ基底を用いるとハバード模型の1体の項は

$$H_0 = \sum_{i,\mu;j,\nu;\sigma} t(\mathbf{r}_i, \mu; \mathbf{r}_j, \nu) c_{i,\mu,\sigma}^\dagger c_{j,\nu,\sigma}$$

$$t(\mathbf{r}_i, \mu; \mathbf{r}_j, \nu) = \int d\mathbf{r} \phi_\mu^*(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \phi_\nu(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \quad (2.33)$$

となる。本研究では $t(\mathbf{r}_i, \mu; \mathbf{r}_j, \nu)$ を第一原理計算で得られたバンドをワニエ軌道でフィッティングすることで求めた^{*3}。

相互作用項

続いて相互作用項を求める。以降では $\phi_{i,\mu}(\mathbf{r}) = \phi_\mu(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$ とする。ワニエ基底で表示すると、

$$H_{\text{int}} = \frac{1}{2} \sum_{\sigma,\sigma'} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \Psi_\sigma^\dagger(\mathbf{r}) \Psi_{\sigma'}^\dagger(\mathbf{r}') U(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \Psi_{\sigma'}(\mathbf{r}') \Psi_\sigma(\mathbf{r})$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{\sigma,\sigma'} \sum_{\mu,\mu',\nu,\nu'} \sum_{i,i',j,j'} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \phi_{i,\mu}^*(\mathbf{r}) \phi_{i',\mu'}^*(\mathbf{r}') U(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \phi_{j',\nu'}(\mathbf{r}') \phi_{j,\nu}(\mathbf{r}) c_{i,\mu,\sigma}^\dagger c_{i',\mu',\sigma'}^\dagger c_{j',\nu',\sigma'} c_{j,\nu,\sigma} \quad (2.34)$$

ここで電子間相互作用の届く距離が格子の間隔に比べて十分短いとすれば、

$$H_{\text{int}} \simeq \frac{1}{2} \sum_{\sigma,\sigma'} \sum_{\mu,\mu',\nu,\nu'} \sum_i \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \phi_{i,\mu}^*(\mathbf{r}) \phi_{i,\mu'}^*(\mathbf{r}') U(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \phi_{i,\nu'}(\mathbf{r}') \phi_{i,\nu}(\mathbf{r}) c_{i,\mu,\sigma}^\dagger c_{i,\mu',\sigma'}^\dagger c_{i,\nu',\sigma'} c_{i,\nu,\sigma} \quad (2.35)$$

となる。この中で重要なのは通常次の4つである。

1. $\mu = \mu' = \nu = \nu', \sigma = -\sigma'$: 軌道内クーロン相互作用項

$$\frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_{\mu} \sum_i \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \phi_{i,\mu}^*(\mathbf{r}) \phi_{i,\mu}^*(\mathbf{r}') U(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \phi_{i,\mu}(\mathbf{r}') \phi_{i,\mu}(\mathbf{r}) c_{i,\mu,\sigma}^\dagger c_{i,\mu,-\sigma}^\dagger c_{i,\mu,-\sigma} c_{i,\mu,\sigma}$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_{\mu} \sum_i U c_{i,\mu,\sigma}^\dagger c_{i,\mu,-\sigma}^\dagger c_{i,\mu,-\sigma} c_{i,\mu,\sigma} \quad (2.36)$$

^{*3} フリーソフト RESPACK[31] を使用した。

2. $\mu = \mu' \neq \nu = \nu'$: 軌道間クーロン相互作用項

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \sum_{\sigma, \sigma'} \sum_{\mu \neq \nu} \sum_i \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \phi_{i, \mu}^*(\mathbf{r}) \phi_{i, \mu}^*(\mathbf{r}') U(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \phi_{i, \nu}(\mathbf{r}') \phi_{i, \nu}(\mathbf{r}) c_{i, \mu, \sigma}^\dagger c_{i, \mu, \sigma'}^\dagger c_{i, \nu, \sigma'} c_{i, \nu, \sigma} \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\sigma, \sigma'} \sum_{\mu \neq \nu} \sum_i U' c_{i, \mu, \sigma}^\dagger c_{i, \mu, \sigma'}^\dagger c_{i, \nu, \sigma'} c_{i, \nu, \sigma} \end{aligned} \quad (2.37)$$

3. $\mu = \nu' \neq \mu' = \nu$: フント結合

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \sum_{\sigma, \sigma'} \sum_{\mu \neq \nu} \sum_i \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \phi_{i, \mu}^*(\mathbf{r}) \phi_{i, \nu}^*(\mathbf{r}') U(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \phi_{i, \mu}(\mathbf{r}') \phi_{i, \nu}(\mathbf{r}) c_{i, \mu, \sigma}^\dagger c_{i, \nu, \sigma'}^\dagger c_{i, \mu, \sigma'} c_{i, \nu, \sigma} \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\sigma, \sigma'} \sum_{\mu \neq \nu} \sum_i J c_{i, \mu, \sigma}^\dagger c_{i, \nu, \sigma'}^\dagger c_{i, \mu, \sigma'} c_{i, \nu, \sigma} \end{aligned} \quad (2.38)$$

4. $\mu = \mu' \neq \nu = \nu', \sigma = -\sigma'$: ペアホッピング

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \sum_{\sigma, \sigma'} \sum_{\mu \neq \nu} \sum_i \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \phi_{i, \mu}^*(\mathbf{r}) \phi_{i, \mu}^*(\mathbf{r}') U(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \phi_{i, \nu}(\mathbf{r}') \phi_{i, \nu}(\mathbf{r}) c_{i, \mu, \sigma}^\dagger c_{i, \mu, -\sigma}^\dagger c_{i, \nu, -\sigma} c_{i, \nu, \sigma} \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\sigma, \sigma'} \sum_{\mu \neq \nu} \sum_i J' c_{i, \mu, \sigma}^\dagger c_{i, \mu, -\sigma}^\dagger c_{i, \nu, -\sigma} c_{i, \nu, \sigma} \end{aligned} \quad (2.39)$$

まとめると、

$$\begin{aligned} H_{\text{int}} &= \frac{U}{2} \sum_{i, \mu, \sigma} c_{i, \mu, \sigma}^\dagger c_{i, \mu, \sigma} c_{i, \mu, \sigma}^\dagger c_{i, \mu, \sigma} + \frac{U'}{2} \sum_{i, \sigma, \sigma'} \sum_{\mu \neq \nu} c_{i, \mu, \sigma}^\dagger c_{i, \mu, \sigma} c_{i, \nu, \sigma'}^\dagger c_{i, \nu, \sigma'} \\ &\quad - \frac{J}{2} \sum_{i, \sigma, \sigma'} \sum_{\mu \neq \nu} c_{i, \mu, \sigma}^\dagger c_{i, \mu, \sigma'} c_{i, \nu, \sigma'}^\dagger c_{i, \nu, \sigma} + \frac{J'}{2} \sum_{i, \sigma} \sum_{\mu \neq \nu} c_{i, \mu, \sigma}^\dagger c_{i, \mu, \sigma} c_{i, \nu, \sigma}^\dagger c_{i, \nu, \sigma} \end{aligned} \quad (2.40)$$

となる。

2.3 摂動論

本研究では実験により観測可能な物理量として、動的帯磁率、共鳴非弾性 X 線散乱強度を計算する。これらはともに、2体グリーン関数から計算される。本章では2体グリーン関数の計算の基礎となる久保公式、温度グリーン関数、乱雑位相近似について解説する。

2.3.1 久保公式

正規直交基底 $|m\rangle$ で張られる空間を考える。系が p_m の確率で $|m\rangle$ の状態であるとする。 $\rho = \sum_m p_m |m\rangle\langle m|$ と定義する (密度行列)。物理量 O の期待値は

$$\langle O \rangle = \text{Tr}[\rho O] \quad (2.41)$$

である。系のハミルトニアンが H で時間に依存せず、逆温度 β 、粒子数 N 、化学ポテンシャル μ であり、平衡状態であるとする、このとき密度行列は $\rho_{\text{eq}} = e^{-\beta(H - \mu N)} / \Xi$ である。時刻 $t = -\infty$ から時間に依存し

た外場 $H'(t)$ を断熱的に加えると、系の状態は $\rho(t) = \sum_m p_m |m(t)\rangle\langle m(t)|$ となる。 $\rho(t) = \rho_{\text{eq}} + \rho'(t)$ とし t で微分すると、

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho'(t)}{\partial t} &= \frac{1}{i\hbar} [H + H'(t), \rho(t)] \\ &= \frac{1}{i\hbar} ([H, \rho_{\text{eq}}] + [H, \rho'(t)] + [H', \rho_{\text{eq}}] + [H'(t), \rho'(t)]) \end{aligned} \quad (2.42)$$

H が N と可換であると仮定し、外場の2次の項を落とすと、

$$\frac{\partial \rho'(t)}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar} ([H, \rho'(t)] + [H'(t), \rho_{\text{eq}}]) \quad (2.43)$$

ハイゼンベルク表示 $\rho'(t) = e^{-iHt/\hbar} \tilde{\rho}'(t) e^{iHt/\hbar}$ を導入すると、

$$\begin{aligned} e^{-iHt/\hbar} \frac{\partial \tilde{\rho}'(t)}{\partial t} e^{iHt/\hbar} &= \frac{1}{i\hbar} [H'(t), \rho_{\text{eq}}] \\ \frac{\partial \tilde{\rho}'(t)}{\partial t} &= \frac{1}{i\hbar} e^{iHt/\hbar} [H'(t), \rho_{\text{eq}}] e^{-iHt/\hbar} \end{aligned} \quad (2.44)$$

$$(2.45)$$

$t = -\infty$ で $\rho' = 0$ だから、時刻 t の密度行列は、

$$\begin{aligned} \tilde{\rho}'(t) &= \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t dt' e^{iHt'/\hbar} [H'(t'), \rho_{\text{eq}}] e^{-iHt'/\hbar} \\ \rho' &= \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t dt' e^{iH(t-t')/\hbar} [H'(t')/\hbar, \rho_{\text{eq}}] e^{-iH(t-t')/\hbar} \end{aligned} \quad (2.46)$$

となる。外場が $H' = F(t)A$ であるとして、時刻 t における物理量 B の期待値を考える。ただし、 $\langle B \rangle|_{t=-\infty} = 0$ とする。

$$\langle B \rangle(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t dt' F(t') \langle [\tilde{B}(t-t'), A] \rangle_{\text{eq}} \quad (2.47)$$

これは時刻 $t' < t$ における外場 $F(t')$ の影響が時刻 t における B に対して $\tilde{f}_{BA}(t-t') = \frac{1}{i\hbar} \langle [\tilde{B}(t-t'), A] \rangle_{\text{eq}}$ の重みで伝わることを表し久保公式と呼ばれる [32]。特に、平衡状態の時間相関を計算するだけで非平衡状態の物理量が計算できる点が重要である。因果律を考慮して遅延グリーン関数

$$f_{BA}(t-t') = \tilde{f}_{BA}(t-t')\theta(t-t') \quad (2.48)$$

を導入すればすれば $t' > t$ まで拡張でき、

$$\langle B \rangle(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dt' F(t') f_{BA}(t-t') \quad (2.49)$$

という畳み込み積分の形になる。正の微少量 δ を用いて

$$\begin{aligned} \langle B \rangle(t) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega e^{-i\omega t + \delta t} B(\omega), \quad F(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega e^{-i\omega t + \delta t} F(\omega), \\ f_{BA}(t) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega e^{-i\omega t + \delta t} \chi_{BA}(\omega) \end{aligned} \quad (2.50)$$

とフーリエ変換すると、

$$B(\omega) = F(\omega)\chi_{BA}(\omega) \quad (2.51)$$

となる。 $\chi_{BA}(\omega)$ を複素感受率と呼ぶ。 $H - \mu N$ の固有値、固有状態を \tilde{E}_m 、 $|m\rangle$ として具体的に計算すると、

$$\begin{aligned} \chi_{BA}(\omega) &= \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t - \delta t} f_{BA}(t) \\ &= \sum_{m,n} \frac{(p_m - p_n) \langle m|B|n\rangle \langle n|A|m\rangle}{\hbar\omega + E_m - E_n + i\delta} \end{aligned} \quad (2.52)$$

となる。最後に $\hbar\delta \rightarrow \delta$ と書き直した。これはレーマン表示と呼ばれる。

2.3.2 温度グリーン関数

AB をフェルミオンまたはボソンの演算子として温度グリーン関数

$$\mathcal{G}_{BA}(\tau, \tau') = -\langle T_{\tau}[B_{\text{H}}(\tau)A_{\text{H}}(\tau')] \rangle \quad (2.53)$$

を導入する。ただし、 $0 < \tau, \tau' < \beta$ とする。 $A(\tau)$ は演算子のハイゼンベルク表示であり、

$$A_{\text{H}}(\tau) = e^{H\tau} A e^{-H\tau} \quad (2.54)$$

である。 T_{τ} は τ 積であり、演算子を τ の降順に並べ替える作用をする。すなわち、

$$T_{\tau}[B_{\text{H}}(\tau)A_{\text{H}}(\tau')] = \theta(\tau - \tau')B_{\text{H}}(\tau)A_{\text{H}}(\tau') \mp \theta(\tau' - \tau)A_{\text{H}}(\tau')B_{\text{H}}(\tau) \quad (2.55)$$

である。複合は上がフェルミオン、下がボソンとする。となり、フェルミオンの場合は $\omega_n = 2(n+1)\pi/\beta$ 、ボソンの場合は $\omega_n = 2n\pi/\beta$ 。この ω_n を松原周波数と呼ぶ。レーマン表示で実際に計算してみると、

$$\begin{aligned} \mathcal{G}_{BA}(\omega_n) &= -\frac{1}{\Xi} \int_0^{\beta} d\tau e^{i\omega_n \tau} \text{Tr}[e^{-\beta H} e^{H\tau} B e^{-H\tau} A] \\ &= -\frac{1}{\Xi} \sum_{m,n} \int_0^{\beta} d\tau e^{i\omega_n \tau} \langle m|e^{-\beta H} e^{H\tau} B e^{-H\tau}|n\rangle \langle n|A|m\rangle \\ &= -\frac{1}{\Xi} \sum_{m,n} \int_0^{\beta} d\tau e^{-\beta E_m + (i\omega_n + E_m - E_n)\tau} \langle m|B|n\rangle \langle n|A|m\rangle \\ &= -\frac{1}{\Xi} \sum_{m,n} e^{-\beta E_m} \frac{(\mp e^{(E_m - E_n)\beta} - 1) \langle m|B|n\rangle \langle n|A|m\rangle}{i\omega_n + E_m - E_n} \\ &= \frac{1}{\Xi} \sum_{m,n} \frac{(e^{-\beta E_m} \pm e^{-\beta E_n}) \langle m|B|n\rangle \langle n|A|m\rangle}{i\omega_n + E_m - E_n} \end{aligned} \quad (2.56)$$

となる。

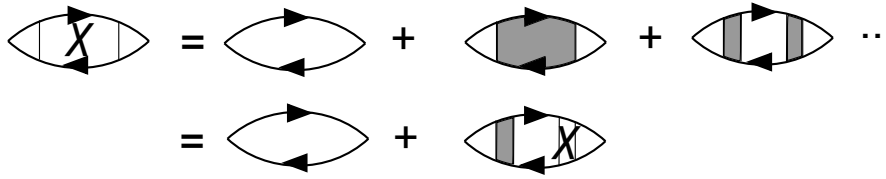


図2.3: 衣を着た感受率。

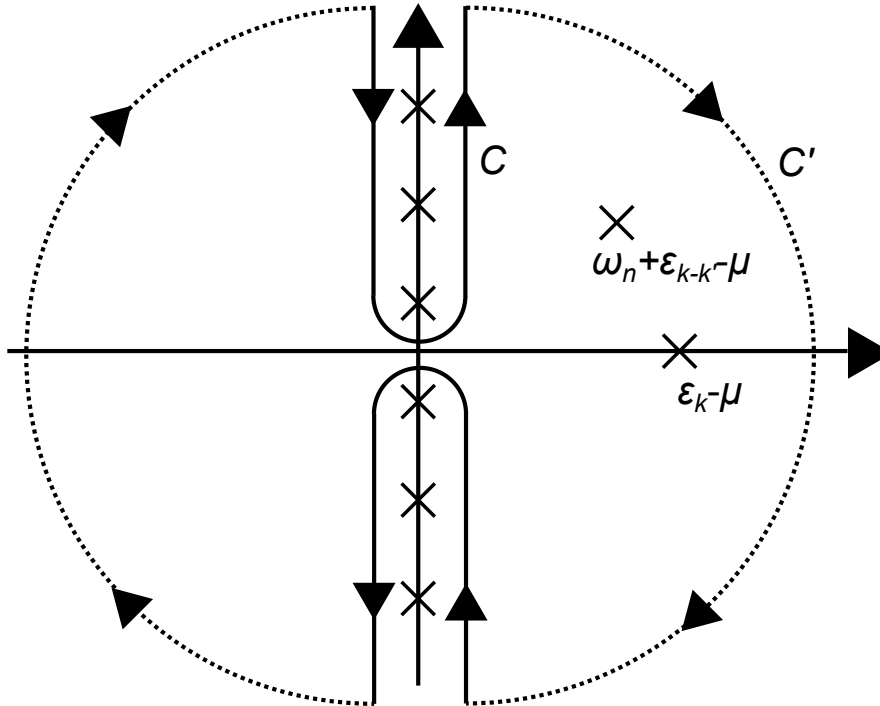


図2.4: 複素平面。×は極。

2.3.3 2体グリーン関数と乱雑位相近似

ダイソン方程式の形で2対グリーン関数のダイアグラムを書くと、図2.3のようになる。裸の感受率を求める。

$$\chi^0(k, i\omega_n) = \sum_{k', \omega_m} \mathcal{G}^0(k, \omega_m) \mathcal{G}^0(k - k', \omega_m - \omega_n) \quad (2.57)$$

複素関数 $F(z) = \frac{1}{e^{\beta z} + 1}$ を導入する。これは $z = \frac{(2n+1)\pi}{\beta}$ に極を持つ。図2.4のような経路 C を考えると、

$$\begin{aligned} \chi^0(k, i\omega_n) &= \sum_{k'} \int_C \frac{dz}{2\pi i} F(z) \mathcal{G}^0(k, z) \mathcal{G}^0(k - k', z - i\omega_n) \\ &= \sum_{k'} \int_C \frac{dz}{2\pi i} F(z) \frac{1}{z - \epsilon_k + \mu} \frac{1}{z - i\omega_n - \epsilon_{k-k'} + \mu} \end{aligned} \quad (2.58)$$

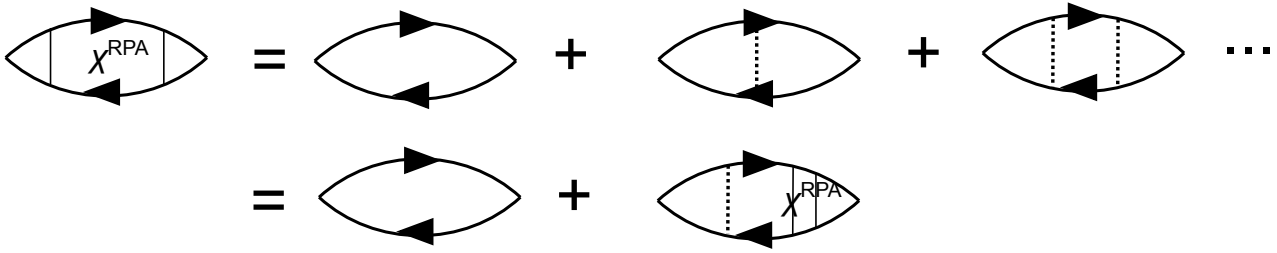


図2.5: 乱雑位相近似のファインマン・ダイアグラム

さらに積分に関与しない経路 C' を付け加えると、極 $z = i\omega_n + \epsilon_{k-k'} - \mu, \epsilon_k - \mu$ が囲まれるので、

$$\begin{aligned} \chi^0(k, i\omega_n) &= - \sum_{k'} \left(\frac{f(\epsilon_k - \mu)}{\epsilon_k - i\omega_n - \epsilon_{k-k'}} + \frac{f(i\omega_n + \epsilon_{k-k'} - \mu)}{i\omega_n + \epsilon_{k-k'} - \epsilon_k} \right) \\ &= - \sum_{k'} \left(\frac{f(\epsilon_{k-k'} - \mu) - f(\epsilon_k - \mu)}{i\omega_n + \epsilon_{k-k'} - \epsilon_k} \right) \end{aligned} \quad (2.59)$$

となる。なお、遅延グリーン関数2.52から直接計算することもできる。乱雑位相近似はダイアグラムの寄与を図2.5のように取る近似である。

2.4 共鳴非弾性 X 線散乱

2.4.1 分光について

大部分の物性実験は熱力学実験（比熱、帯磁率など）、輸送実験（熱・電気伝導など）、分光実験に分類される。本研究では分光実験に着目する。分光実験では物質に粒子を入射し、物質内部で相互作用させ、散乱された粒子を観測する。入射した粒子と散乱された粒子のエネルギー、運動量の差から物質内部の情報が分かり、微視的には相関関数として解釈される。例えば入射、散乱粒子がともに赤外～可視光の場合はラマン分光であり、中性子線の場合は中性子線散乱である。観測したい励起（フォノン、マグノンなど）があった場合、その励起と相互作用するような入射粒子を選ぶ必要がある。例えば非弾性中性子散乱実験では物質中の局所磁場と相互作用してマグノンを励起する。また、励起のエネルギーや運動量のスケールの分解能を持つ必要もある。例えばラマン分光では可視光が数 100nm であるため、励起のエネルギーは見えても運動量は観測できない。そこで照射粒子として X 線（数 nm）を用いることで、エネルギー、運動量を分解した分光実験を行うことができる。X 線分光は内核励起を引き起こさないものと引き起こすものに分けられる。内核励起を利用すると、元素選択的な実験が可能となる。代表的な X 線分光法として X 線光電子分光、X 線吸収分光、共鳴非弾性 X 線散乱 (RIXS) を紹介する。

X 線光電子分光は X 線を照射し、たたき出された光電子を観測する（図2.6）。光電子のエネルギー E_{kin} 、価電子のエネルギー ω 、X 線の角振動数 ω_{in} 、真空準位 V_0 の

$$E_{\text{kin}} = \hbar\omega + \hbar\omega_{\text{in}} - V_0 \quad (2.60)$$

という関係から価電子のエネルギーが測定できる。照射された電子を角度分解することで、価電子の運動量を含めて観測ができる。逆光電子分光ではエネルギーの揃った電子を入射し、放出された X 線を測定す

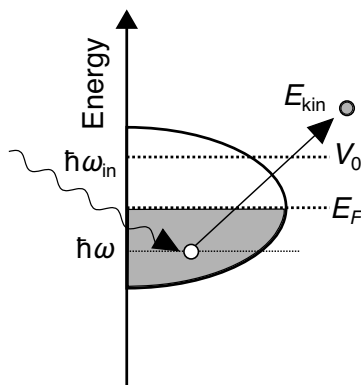


図2.6: 光電子分光の概念図

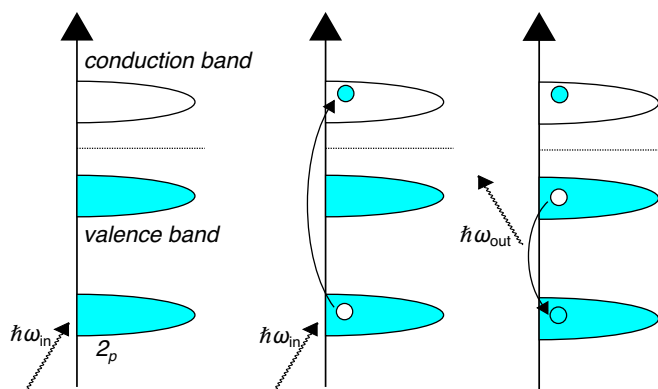


図2.7: RIXS の散乱過程

ること非占有準位を観測することができるが、光電子分光に比べて解像度が低い。

X線吸収分光はX線を照射し、透過したX線を測定する。吸収されたX線は内核から伝導帯への励起に対応しており、非占有状態の状態密度を調べることができる。同じく非占有状態を測定する逆光電子分光に比べて圧倒的に精度が高い。

RIXSは2次の光学応答であり、共鳴X線発光分光とも呼ばれる。本研究で対象とする直接RIXS過程について説明する。 L 端の周波数でX線を照射すると、図2.7のように以下の3段階の過程が起こる[33, 34]。まず、入射した光子が原子の内殻準位 $2p$ 軌道にある電子を伝導帯に励起する。次に、伝導帯の電子は価電子帯の電子と相互作用する。最後に価電子帯の電子は内殻準位 $2p$ 軌道のホールに落ち、同時に光子が放出される。入射光子と放出光子のエネルギーが異なるため、この散乱過程は非弾性的である。

2.4.2 クラマース・ハイゼンベルク方程式

本研究の主題である RIXS の定式化を行う。始（終）状態、およびそのエネルギーを $|g(f)\rangle, E_{g(f)}$ 、入射（散乱）X 線の角周波数を $\omega_{\text{in(out)}}$ とする。フェルミの黄金率から、2次摂動による遷移確率は

$$w = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_f \left| \langle f|H'|g\rangle + \sum_n \frac{\langle f|H'|n\rangle \langle n|H'|g\rangle}{E_g - E_n + \hbar\omega_{\text{in}}} \right|^2 \delta(E_g - E_f + \hbar\omega) \quad (2.61)$$

となる。ただし、 $\omega = \omega_{\text{in}} - \omega_{\text{out}}$ とした。 $\hbar\omega_{\text{in}}$ を内核励起に対応するエネルギーにとることで第二項（共鳴項）が支配的になる。続いて、摂動ハミルトニアン H' について具体的に考える。ベクトルポテンシャルの影響は $p \rightarrow p + eA$ とすることで取り込むことができ、

$$H' = \sum_j \left[\frac{e}{m} \mathbf{A}(\mathbf{r}_j) \cdot \mathbf{p}_j + \frac{e^2}{2m} \mathbf{A}(\mathbf{r}_j)^2 \right] \quad (2.62)$$

と書ける。ベクトルポテンシャルは波数 k 、偏光ベクトル ε の光子の消滅演算子 $a_{k,\varepsilon}$ から、

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \sum_{k,\varepsilon} \sqrt{\frac{\hbar}{2V\epsilon_0\omega_k}} \varepsilon (a_{k,\varepsilon} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} + a_{k,\varepsilon}^\dagger e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}) \quad (2.63)$$

と書ける。ただし、 V はサンプルの体積である。RIXS では (2.62) 内でベクトルポテンシャル A の1次まで考える。これは、1光子の吸収、放出と解釈できる。よってフェルミの黄金率における共鳴項の振幅は、

$$\begin{aligned} & \sum_n \frac{\langle f|H'|n\rangle \langle n|H'|g\rangle}{E_g - E_n + \hbar\omega_{\text{in}}} \delta(E_g - E_f + \hbar\omega) \\ &= \frac{e^2\hbar}{2m^2V\epsilon_0\sqrt{\omega_{\text{in}}\omega_{\text{out}}}} \sum_n \sum_{i,j} \frac{\langle f|e^{-i\mathbf{k}_{\text{out}}\cdot\mathbf{r}_i} \boldsymbol{\epsilon}_{\text{out}} \cdot \mathbf{p}_i|n\rangle \langle n|e^{i\mathbf{k}_{\text{in}}\cdot\mathbf{r}_j} \boldsymbol{\epsilon}_{\text{in}} \cdot \mathbf{p}_j|g\rangle}{E_g + \hbar\omega_{\text{in}} - E_n + i\Gamma_n} \end{aligned} \quad (2.64)$$

となる。ここで、 $1/\Gamma_n$ は中間状態の寿命である。これはクラマース・ハイゼンベルク方程式と呼ばれる。X 線吸収、放出を記述する遷移演算子 $T_{k,\varepsilon} (T_{k,\varepsilon}^\dagger)$ を導入する。これにより X 線の吸収（放出）は

$$T = \frac{1}{im\omega} \sum_{i=1}^N e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_i} \boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{p}_i \quad (2.65)$$

と表せる。(2.64) は

$$\frac{e^2\hbar\sqrt{\omega_{\text{in}}\omega_{\text{out}}}}{2V\epsilon_0} \sum_n \frac{\langle f|T^\dagger|n\rangle \langle n|T|g\rangle}{E_g + \hbar\omega_{\text{in}} - E_n + i\Gamma_n} \quad (2.66)$$

となる。2重微分断面積 $\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE}$ は、遷移確率 w に放出 X 線の状態密度 $\rho(E)$ をかけて入射光子のフラックス I_0 で割ったものである [35]。

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = \frac{w \cdot \rho(E)}{I_0}, \quad (2.67)$$

$$\rho(E) = \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{\omega_{\text{out}}^2}{\hbar c^3}, \quad I_0 = \frac{c}{V} \quad (2.68)$$

*4 共鳴項は RIXS 強度に相当し、

$$\begin{aligned} I_{\text{RIXS}} &= \frac{e^4 \hbar^2 \omega_{\text{in}} \omega_{\text{out}}}{4V^2 \epsilon_0^2} \cdot \frac{V}{(2\pi)^3} \cdot \frac{\omega_{\text{out}}^2}{\hbar c^3} \cdot \frac{V}{c} \cdot \frac{2\pi}{\hbar} \sum_f |F_{fg}|^2 \delta(E_g - E_f + \hbar\omega) \\ &= r_e^2 m^2 \omega_{\text{out}}^3 \omega_{\text{in}} \sum_f |F_{fg}|^2 \delta(E_g - E_f + \hbar\omega) \end{aligned} \quad (2.69)$$

となる。ただし、 $r_e = e^2/(4\pi\epsilon_0 mc^2)$ は古典電子半径であり、

$$F_{fg} = \sum_n \frac{\langle f|T^\dagger|n\rangle \langle n|T|g\rangle}{E_g + \hbar\omega_{\text{in}} - E_n + i\Gamma_n} \quad (2.70)$$

と定義した。

2.4.3 電気双極子近似

RIXS スペクトルの強度を得るためには、遷移演算子の行列要素を計算する必要がある。ここでは L 端 RIXS を考え、遷移は L 殻と d 軌道間で起きるとする。 L 端の中でも $2s$ 軌道からの励起は L_1 端、 $2p$ 軌道の全角運動量 $j = 1/2$ ($3/2$) からの励起は $L_{2(3)}$ 端と呼ばれる。以下では L_2 端、および L_3 端について考える。

$2p$ 軌道の全運動量を j 、その z 成分を j_z とする。また、励起先の伝導バンドの d 軌道の種類を α 、スピンを σ とする。そして、 $2p$ 軌道と d 軌道の波動関数をそれぞれ $|2p; j, j_z\rangle = \psi_{2p,j,j_z}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$ 、 $|d; \alpha, \sigma\rangle = \psi_{d,\alpha,\sigma}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$ と書く。ここで \mathbf{R}_i は原子核の座標である。これによって、遷移演算子は

$$T = \frac{1}{im\omega} \sum_{\alpha,\sigma} \sum_{j_z} \langle d; \alpha, \sigma | e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_i} \boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{p}_i | 2p; j, j_z \rangle d_{i,\alpha,\sigma}^\dagger p_{i,j,j_z} \quad (2.71)$$

となる。行列要素は

$$\langle d; \alpha, \sigma | e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_i} \boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{p}_i | 2p; j, j_z \rangle = \frac{1}{im\omega} \int d^3 r_i \psi_{d,\alpha,\sigma}(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_i) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_i} \boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{p}_i \psi_{2p,j,j_z}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \quad (2.72)$$

となる。X 線の波長が原子よりも十分大きいと仮定し、 $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_i} \simeq e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_i}$ と近似する (双極子近似) と、

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{im\omega} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_i} \int d^3 r_i \psi_{d,\alpha,\sigma}(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_i) \boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{p}_i \psi_{2p,j,j_z}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \\ &= \frac{1}{im\omega} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_i} \int d^3 r'_i \psi_{d,\alpha,\sigma}(\mathbf{r}'_i) \boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{p}_i \psi_{2p,j,j_z}(\mathbf{r}'_i) \end{aligned} \quad (2.73)$$

となる。ただし $\mathbf{r}'_i = \mathbf{r}_i - \mathbf{R}_i$ とした。正準交換関係から $\left[\frac{p^2}{2m}, r \right] = \frac{\hbar p}{im}$ であるから、

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{\omega} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_i} (E_d - E_{2p}) \int d^3 r'_i \psi_{d,\alpha,\sigma}(\mathbf{r}'_i) \boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{r}_i \psi_{2p,j,j_z}(\mathbf{r}'_i) \\ &\simeq e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_i} \int d^3 r'_i \psi_{d,\alpha,\sigma}(\mathbf{r}'_i) \boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{r}_i \psi_{2p,j,j_z}(\mathbf{r}'_i) \end{aligned} \quad (2.74)$$

*4 入射フラックスは1光子を考え、 $\frac{c}{V}$ である。放出 X 線の状態密度は以下のように求める。箱の1辺の長さを L とすると波数は $\mathbf{k} = \frac{2\pi}{L}(n_x, n_y, n_z)$ となり、エネルギーは $E = \frac{2\pi\hbar c}{L} |(n_x, n_y, n_z)|$ となる。エネルギー E 以下の状態数は $N(E) = \frac{4\pi}{3} \frac{E^3 L^3}{(2\pi\hbar c)^3}$ であるから、単位立体角あたりの状態密度は $\rho(E) = \frac{dN(E)}{E} / 4\pi = \frac{E^2 L^3}{(2\pi\hbar c)^3} = \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{\omega^2}{\hbar c^3}$ 。

ここで共鳴の条件 $\omega \simeq (E_d - E_{2p})$ を用いた。双極子遷移行列、双極子遷移演算子を

$$c_{\alpha\sigma}^{j,j_z}(\boldsymbol{\varepsilon}) = \int d^3r'_i \psi_{d,\alpha,\sigma}(\mathbf{r}'_i) \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{r}_i \psi_{2p,j,j_z}(\mathbf{r}'_i), \quad (2.75)$$

$$D = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i} \sum_{\alpha,\sigma} \sum_{j_z} c_{\alpha\sigma}^{j,j_z}(\boldsymbol{\varepsilon}) d_{i,\alpha,\sigma}^\dagger p_{i,j,j_z} \quad (2.76)$$

と定義する。双極子遷移演算子をフーリエ変換すると、

$$D = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\alpha,\sigma} \sum_{j_z} c_{\alpha\sigma}^{j,j_z}(\boldsymbol{\varepsilon}_{\text{in}}) d_{\mathbf{k}+\mathbf{k}_{\text{in}},\alpha,\sigma}^\dagger p_{\mathbf{k},j,j_z} \quad (2.77)$$

ただし光子の運動量を \mathbf{k}_{in} とした。エルミート共役は

$$D^\dagger = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\alpha,\sigma} \sum_{j_z} c_{\alpha\sigma}^{j,j_z^*}(\boldsymbol{\varepsilon}_{\text{out}}) p_{\mathbf{k},j,j_z}^\dagger d_{\mathbf{k}+\mathbf{k}_{\text{out}},\alpha,\sigma} \quad (2.78)$$

であり、X 線の放出過程を表す。

2.4.4 高速衝突近似

(2.69) を求めるには中間状態を対角化する必要があるが、内核のホールと価電子の相互作用などを含んでおり、解くのが難しい。高速衝突近似を用いることでこれを解決できる [36]。 E_n の幅が中間状態の寿命 τ の逆数 $\Gamma = 1/\tau$ 、もしくは入射 X 線と吸収端の差 $\delta\omega = \hbar\omega + E_g - E_n$ より十分小さいとする。これにより E_n を E_n の平均値 \bar{E}_n で置き換えることができる。また、 Γ_n が n によらず一定とする ($\Gamma_n \simeq \Gamma$) と、

$$\begin{aligned} F_{fg}(\omega_{\text{in}}, \omega_{\text{out}}) &= \frac{1}{E_g + \hbar\omega_{\text{in}} - \bar{E}_n + i\Gamma} \sum_n \langle f|T^\dagger|n\rangle \langle n|T|g\rangle \\ &= \frac{1}{E_g + \hbar\omega_{\text{in}} - \bar{E}_n + i\Gamma} \langle f|T^\dagger T|g\rangle \end{aligned} \quad (2.79)$$

となる。さらに電気双極子近似を適用すると、

$$\begin{aligned} \langle f|T^\dagger T|g\rangle &\simeq \langle f|D^\dagger D|g\rangle \\ &= \sum_{\mathbf{k}'} \sum_{\alpha',\sigma'} \sum_{j'_z} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\alpha,\sigma} \sum_{j_z} c_{\alpha'\sigma'}^{j',j'_z^*}(\boldsymbol{\varepsilon}_{\text{out}}) c_{\alpha\sigma}^{j,j_z}(\boldsymbol{\varepsilon}_{\text{in}}) \langle f|p_{\mathbf{k}',j',j'_z}^\dagger d_{\mathbf{k}'+\mathbf{k}_{\text{out}},\alpha',\sigma'} d_{\mathbf{k}+\mathbf{k}_{\text{in}},\alpha,\sigma}^\dagger p_{\mathbf{k},j,j_z}|g\rangle \\ &= - \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\alpha,\alpha'} \sum_{\sigma,\sigma'} \sum_{j_z} c_{\alpha\sigma}^{j,j_z}(\boldsymbol{\varepsilon}_{\text{in}}) c_{\alpha'\sigma'}^{j,j_z^*}(\boldsymbol{\varepsilon}_{\text{out}}) \langle f|d_{\mathbf{k}+\mathbf{k}_{\text{in}},\alpha,\sigma}^\dagger d_{\mathbf{k}+\mathbf{k}_{\text{out}},\alpha',\sigma'}|g\rangle \end{aligned} \quad (2.80)$$

ただし、始状態で内核が詰まっていることから $p_{\mathbf{k}',j',j'_z}^\dagger p_{\mathbf{k},j,j_z}|g\rangle = \delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \delta_{j,j'} \delta_{j_z,j'_z}|g\rangle$ とした。(2.69) に代入すると、

$$\begin{aligned} I_{\text{RIXS}} &= \frac{r_e^2 m^2 \omega_{\text{out}}^3 \omega_{\text{in}}}{(E_g + \hbar\omega_{\text{in}} - \bar{E}_n)^2 + \Gamma^2} \sum_f \sum_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \sum_{\lambda\mu} \sum_{\kappa\nu} \sum_{\sigma_1\sigma_2} \sum_{\sigma_3\sigma_4} \sum_{j_z,j'_z} c_{\kappa\sigma_1}^{j,j'_z^*}(\boldsymbol{\varepsilon}_{\text{out}}) c_{\lambda\sigma_2}^{j,j'_z}(\boldsymbol{\varepsilon}_{\text{in}}) c_{\mu\sigma_3}^{j,j_z}(\boldsymbol{\varepsilon}_{\text{in}}) c_{\nu\sigma_4}^{j,j_z^*}(\boldsymbol{\varepsilon}_{\text{out}}) \\ &\quad \times \langle g|d_{\mathbf{k}'+\mathbf{k}_{\text{out}},\kappa,\sigma_1}^\dagger d_{\mathbf{k}'+\mathbf{k}_{\text{in}},\lambda,\sigma_2}|f\rangle \langle f|d_{\mathbf{k}+\mathbf{k}_{\text{in}},\mu,\sigma_3}^\dagger d_{\mathbf{k}+\mathbf{k}_{\text{out}},\nu,\sigma_4}|g\rangle \delta(E_g - E_f + \hbar\omega) \end{aligned} \quad (2.81)$$

$\frac{1}{x \pm i\eta} = \frac{P}{x} \mp i\pi\delta(x)$ より、

$$\begin{aligned}
I_{\text{RIXS}} &= \frac{r_e^2 m^2 \omega_{\text{out}}^3 \omega_{\text{in}}}{(E_g + \hbar\omega_{\text{in}} - \bar{E}_n)^2 + \Gamma^2} \sum_f \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \sum_{\substack{\lambda\mu \\ \kappa\nu}} \sum_{\substack{\sigma_2\sigma_3 \\ \sigma_1\sigma_4}} \sum_{j_z} \text{Im} \left[c_{\kappa\sigma_1}^{j, j_z^*}(\boldsymbol{\varepsilon}_{\text{out}}) c_{\lambda\sigma_2}^{j, j_z}(\boldsymbol{\varepsilon}_{\text{in}}) c_{\mu\sigma_3}^{j, j_z}(\boldsymbol{\varepsilon}_{\text{in}}) c_{\nu\sigma_4}^{j, j_z^*}(\boldsymbol{\varepsilon}_{\text{out}}) \right. \\
&\quad \left. \times \langle g | d_{\mathbf{k}'+\mathbf{k}_{\text{out}}, \kappa, \sigma_1}^\dagger d_{\mathbf{k}'+\mathbf{k}_{\text{in}}, \lambda, \sigma_2} \frac{|f\rangle\langle f|}{E_g - E_f + \hbar\omega + i\eta} d_{\mathbf{k}+\mathbf{k}_{\text{in}}, \mu, \sigma_3}^\dagger d_{\mathbf{k}+\mathbf{k}_{\text{out}}, \nu, \sigma_4} |g\rangle \right] \\
&= \frac{r_e^2 m^2 \omega_{\text{out}}^3 \omega_{\text{in}}}{(E_g + \hbar\omega_{\text{in}} - \bar{E}_n)^2 + \Gamma^2} \sum_{\substack{\lambda\mu \\ \kappa\nu}} \sum_{\substack{\sigma_2\sigma_3 \\ \sigma_1\sigma_4}} \sum_{j_z} \text{Im} \left[c_{\kappa\sigma_1}^{j, j_z^*}(\boldsymbol{\varepsilon}_{\text{out}}) c_{\lambda\sigma_2}^{j, j_z}(\boldsymbol{\varepsilon}_{\text{in}}) c_{\mu\sigma_3}^{j, j_z}(\boldsymbol{\varepsilon}_{\text{in}}) c_{\nu\sigma_4}^{j, j_z^*}(\boldsymbol{\varepsilon}_{\text{out}}) \chi_{\kappa, \sigma_1 \nu, \sigma_4}^{\lambda, \sigma_2 \mu, \sigma_3}(\mathbf{q}, \mathbf{q}) \right]
\end{aligned} \tag{2.82}$$

となる。ただし、 $\mathbf{q} = \mathbf{k}_{\text{in}} - \mathbf{k}_{\text{out}}$ と定義し、動的感受率

$$\chi_{\kappa, \sigma_1 \nu, \sigma_4}^{\lambda, \sigma_2 \mu, \sigma_3}(\mathbf{q}, \mathbf{q}') = \frac{i}{\hbar} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \int_0^\infty dt e^{i\omega t + \delta t} \langle g | c_{\mathbf{k}, \kappa, \sigma_1}^\dagger(t) c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \lambda, \sigma_2}(t) c_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}, \mu, \sigma_3}^\dagger c_{\mathbf{k}', \nu, \sigma_4} |g\rangle \tag{2.83}$$

を用いた。重要でない因子を無視すると、

$$I_{\text{RIXS}} \propto \sum_{\substack{\lambda\mu \\ \kappa\nu}} \sum_{\substack{\sigma_2\sigma_3 \\ \sigma_1\sigma_4}} \sum_{j_z} \text{Im} \left[c_{\kappa\sigma_1}^{j, j_z^*}(\boldsymbol{\varepsilon}_{\text{out}}) c_{\lambda\sigma_2}^{j, j_z}(\boldsymbol{\varepsilon}_{\text{in}}) c_{\mu\sigma_3}^{j, j_z}(\boldsymbol{\varepsilon}_{\text{in}}) c_{\nu\sigma_4}^{j, j_z^*}(\boldsymbol{\varepsilon}_{\text{out}}) \chi_{\kappa, \sigma_1 \nu, \sigma_4}^{\lambda, \sigma_2 \mu, \sigma_3}(\mathbf{q}, \mathbf{q}) \right] \tag{2.84}$$

となる。

2.4.5 双極子遷移演算子

続いて双極子遷移行列 $c_{\alpha\sigma}^{j, j_z}(\boldsymbol{\varepsilon})$ を計算する。 $2p, d$ 軌道をそれぞれ水素原子の波動関数に近似して積分する。スピン $\frac{1}{2}$ と軌道角運動量の合成は、

$$\left| n, j = l + \frac{1}{2}, j_z \right\rangle = \sqrt{\frac{l + \frac{1}{2} - j_z}{2l + 1}} \left| n, l, m = j_z + \frac{1}{2} \right\rangle |\downarrow\rangle + \sqrt{\frac{l + \frac{1}{2} + j_z}{2l + 1}} \left| n, l, m = j_z - \frac{1}{2} \right\rangle |\uparrow\rangle \tag{2.85}$$

$$\left| n, j = l - \frac{1}{2}, j_z \right\rangle = \sqrt{\frac{l + \frac{1}{2} + j_z}{2l + 1}} \left| n, l, m = j_z + \frac{1}{2} \right\rangle |\downarrow\rangle - \sqrt{\frac{l + \frac{1}{2} - j_z}{2l + 1}} \left| n, l, m = j_z - \frac{1}{2} \right\rangle |\uparrow\rangle \tag{2.86}$$

となるから、 $2p$ 軌道の波動関数は、

$$\left| 2p, j = \frac{3}{2}, j_z = \frac{3}{2} \right\rangle = |2p, m = 1\rangle |\uparrow\rangle \quad (2.87)$$

$$\left| 2p, j = \frac{3}{2}, j_z = \frac{1}{2} \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} |2p, m = 1\rangle |\downarrow\rangle + \frac{2}{\sqrt{3}} |2p, m = 0\rangle |\uparrow\rangle \quad (2.88)$$

$$\left| 2p, j = \frac{3}{2}, j_z = -\frac{1}{2} \right\rangle = \frac{2}{\sqrt{3}} |2p, m = 0\rangle |\downarrow\rangle + \frac{1}{\sqrt{3}} |2p, m = -1\rangle |\uparrow\rangle \quad (2.89)$$

$$\left| 2p, j = \frac{3}{2}, j_z = -\frac{3}{2} \right\rangle = |2p, m = -1\rangle |\downarrow\rangle \quad (2.90)$$

$$\left| 2p, j = \frac{1}{2}, j_z = \frac{1}{2} \right\rangle = \sqrt{\frac{2}{3}} |2p, m = 1\rangle |\downarrow\rangle - \sqrt{\frac{1}{3}} |2p, m = 0\rangle |\uparrow\rangle \quad (2.91)$$

$$\left| 2p, j = \frac{1}{2}, j_z = -\frac{1}{2} \right\rangle = \sqrt{\frac{1}{3}} |2p, m = 0\rangle |\downarrow\rangle - \sqrt{\frac{2}{3}} |2p, m = -1\rangle |\uparrow\rangle \quad (2.92)$$

となる。続いて、 $\boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{r}$ について計算する。 \mathbf{r} を z 軸方向として、 $\boldsymbol{\varepsilon}$ が z 軸となす角を θ 、 xy 平面へ射影したベクトルが x 軸となす角を ϕ とする。 $\boldsymbol{\varepsilon} = (\varepsilon_x, \varepsilon_y, \varepsilon_z)$ とすると、

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{r} &= r(\varepsilon_x \sin \theta \cos \phi + \varepsilon_y \sin \theta \sin \phi + \varepsilon_z \cos \theta) \\ &= r \left(\varepsilon_x \sin \theta \frac{e^{i\phi} + e^{-i\phi}}{2} + \varepsilon_y \sin \theta \frac{e^{i\phi} - e^{-i\phi}}{2i} + \varepsilon_z \cos \theta \right) \\ &= r \left(\sin \theta e^{i\phi} \frac{\varepsilon_x - i\varepsilon_y}{2} + \sin \theta e^{-i\phi} \frac{\varepsilon_x + i\varepsilon_y}{2} + \varepsilon_z \cos \theta \right) \end{aligned} \quad (2.93)$$

球面調和関数 $Y_n^m(\theta, \phi)$ は

$$Y_1^{\pm 1}(\theta, \phi) = \mp \frac{\sqrt{6} e^{\pm i\phi} \sin \theta}{4\sqrt{\pi}}, \quad Y_1^0(\theta, \phi) = \frac{\sqrt{3} \cos \theta}{2\sqrt{\pi}} \quad (2.94)$$

であるから、(2.93) は

$$\boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{r} = r \frac{2\sqrt{3}\pi}{3} \left(\frac{-\varepsilon_x + i\varepsilon_y}{\sqrt{2}} Y_1^1(\theta, \phi) + \frac{\varepsilon_x + i\varepsilon_y}{\sqrt{2}} Y_1^{-1}(\theta, \phi) + \varepsilon_z Y_1^0(\theta, \phi) \right) \quad (2.95)$$

となる。行列要素は、

$$\begin{aligned} \langle n', l', m' | \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{r} | n, l, m \rangle &= \int d^3r \varphi_{n'l'm'}^* r \frac{2\sqrt{3}\pi}{3} \left(\frac{-\varepsilon_x + i\varepsilon_y}{\sqrt{2}} Y_1^1(\theta, \phi) + \frac{\varepsilon_x + i\varepsilon_y}{\sqrt{2}} Y_1^{-1}(\theta, \phi) + \varepsilon_z Y_1^0(\theta, \phi) \right) \varphi_{nlm} \\ &= \frac{2\sqrt{3}\pi}{3} \int_0^\infty dr r^2 R_{n',l'}(r)^* R_{n,l}(r) \\ &\quad \times \int d\Omega Y_{l'}^{m'}(\theta, \phi) \left(\frac{-\varepsilon_x + i\varepsilon_y}{\sqrt{2}} Y_1^1(\theta, \phi) + \frac{\varepsilon_x + i\varepsilon_y}{\sqrt{2}} Y_1^{-1}(\theta, \phi) + \varepsilon_z Y_1^0(\theta, \phi) \right) Y_l^m(\theta, \phi) \end{aligned} \quad (2.96)$$

となる。ここで $R_{n,l}(r)$ は動輻関数であり、 $d\Omega = \sin \theta d\theta d\phi$ である。ガウント係数と呼ばれる次の量を定義する。

$$c^{l_1}(l', m'; l, m) = \int d\Omega Y_{l'}^{m'} Y_{l_1}^{m_1} Y_l^m \quad (2.97)$$

これはウィグナーの $3j$ 記号を用いて

$$c^{l_1}(l', m'; l, m) = (-1)^{m'} \sqrt{\frac{(2l'+1)(2l_1+1)(2l+1)}{4\pi}} \begin{pmatrix} l' & l_1 & l \\ -m' & m_1 & m \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l' & l_1 & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.98)$$

となる。ウィグナーの $3j$ 記号は

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} &= \delta_{m_1+m_2+m_3,0} (-1)^{l_1+m_2-m_3} \\ &\times \sqrt{\frac{(l_1+l_2-l_3)!(l_1-l_2+l_3)!(-l_1+l_2+l_3)!(l_3+m_3)!(l_3-m_3)!}{(l_1+l_2+l_3+1)!(l_1+m_1)!(l_1-m_1)!(l_2+m_2)!(l_2-m_2)!}} \\ &\times \sum_{\lambda} (-1)^{\lambda} \frac{(l_1-m_1+\lambda)!(l_2+l_3+m_1-\lambda)!}{\lambda!(-l_1+l_2+l_3-\lambda)!(l_1-l_2+m_3+\lambda)!(l_3-m_3-\lambda)!} \end{aligned} \quad (2.99)$$

である。ただし、 λ は $\max(0, l_2 - l_1 - m_3) \leq \lambda \leq \min(l_3 - m_3, l_2 - l_1 + l_3)$ を満たす整数である。重要な帰結として双極子遷移の場合、 $m_1 = 0, \pm 1$ なので $m' = m, m \pm 1, l' = l \pm 1$ という選択則が導かれる。ガウント係数を用いることにより行列要素は

$$\begin{aligned} \langle n', l', m' | \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{r} | n, l, m \rangle \\ = \frac{2\sqrt{3\pi}}{3} \langle r \rangle_{n,l}^{n',l'} \left(\frac{-\varepsilon_x + i\varepsilon_y}{\sqrt{2}} c^1(l', m+1; l, m) + \frac{\varepsilon_x + i\varepsilon_y}{\sqrt{2}} c^1(l', m-1; l, m) + \varepsilon_z c^1(l', m; l, m) \right) \end{aligned} \quad (2.100)$$

となる。ただし、 $\langle r \rangle_{n,l}^{n',l'} = \int_0^\infty dr r^2 R_{n',l'}(r) R_{n,l}(r)$ とした。

2.4.6 $2p$ 軌道から $4d$ 軌道への遷移

$2p$ 軌道から $4d$ 軌道への双極子遷移に関する行列要素を求める。

$$\begin{aligned} \langle n' = 4, l' = 2, m' | \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{r} | n = 2, l = 1, m \rangle \\ = \frac{2\sqrt{3\pi}}{3} \langle r \rangle_{2,1}^{4,2} \left(\frac{-\varepsilon_x + i\varepsilon_y}{\sqrt{2}} c^1(2, m+1; 1, m) \delta_{m', m+1} + \frac{\varepsilon_x + i\varepsilon_y}{\sqrt{2}} c^1(2, m-1; 1, m) \delta_{m', m-1} + \varepsilon_z c^1(2, m; 1, m) \delta_{m', m} \right) \end{aligned} \quad (2.101)$$

m は $-1, 0, 1$ の値を取りうる。

- $m = -1$ のとき、

$$\begin{aligned} \langle n' = 4, l' = 2, m' | \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{r} | n = 2, l = 1, m = -1 \rangle \\ = \frac{2\sqrt{3\pi}}{3} \langle r \rangle_{2,1}^{4,2} \left(\frac{-\varepsilon_x + i\varepsilon_y}{\sqrt{2}} c^1(2, 0; 1, -1) \delta_{m', 0} + \frac{\varepsilon_x + i\varepsilon_y}{\sqrt{2}} c^1(2, -2; 1, -1) \delta_{m', -2} + \varepsilon_z c^1(2, -1; 1, -1) \delta_{m', -1} \right) \end{aligned} \quad (2.102)$$

- $m = 0$ のとき、

$$\begin{aligned} \langle n' = 4, l' = 2, m' | \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{r} | n = 2, l = 1, m = 0 \rangle \\ = \frac{2\sqrt{3\pi}}{3} \langle r \rangle_{2,1}^{4,2} \left(\frac{-\varepsilon_x + i\varepsilon_y}{\sqrt{2}} c^1(2, 1; 1, 0) \delta_{m', 1} + \frac{\varepsilon_x + i\varepsilon_y}{\sqrt{2}} c^1(2, -1; 1, 0) \delta_{m', -1} + \varepsilon_z c^1(2, 0; 1, 0) \delta_{m', 0} \right) \end{aligned} \quad (2.103)$$

- $m = 1$ のとき、

$$\begin{aligned} & \langle n' = 4, l' = 2, m' | \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{r} | n = 2, l = 1, m = 1 \rangle \\ &= \frac{2\sqrt{3}\pi}{3} \langle r \rangle_{2,1}^{4,2} \left(\frac{-\varepsilon_x + i\varepsilon_y}{\sqrt{2}} c^1(2, 2; 1, 1) \delta_{m', 2} + \frac{\varepsilon_x + i\varepsilon_y}{\sqrt{2}} c^1(2, 0; 1, 1) \delta_{m', 0} + \varepsilon_z c^1(2, 1; 1, 1) \delta_{m', 1} \right) \end{aligned} \quad (2.104)$$

ここで現れたガウント係数を計算する^{*5}と

$$\begin{aligned} c^1(2, \pm 2; 1, \pm 1) &= \frac{\sqrt{30}}{10\sqrt{\pi}}, \quad c^1(2, \pm 1, 1, \pm 1) = \frac{\sqrt{15}}{10\sqrt{\pi}}, \quad c^1(2, 0, ; 1, \pm 1) = \frac{\sqrt{5}}{10\sqrt{\pi}}, \\ c^1(2, \pm 1; 1, 0) &= \frac{\sqrt{15}}{10\sqrt{\pi}}, \quad c^1(2, 0; 1, 0) = \frac{\sqrt{5}}{5\sqrt{\pi}} \end{aligned} \quad (2.107)$$

となる。(2.102)-(2.104)へ代入すると、

- $m = -1$ のとき、

$$\langle 4d, m' | \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{r} | 2p, m = -1 \rangle = \langle r \rangle_{2,1}^{4,2} \left((-\varepsilon_x + i\varepsilon_y) \frac{1}{\sqrt{30}} \delta_{m', 0} + (\varepsilon_x + i\varepsilon_y) \frac{1}{\sqrt{5}} c^1 \delta_{m', -2} + \varepsilon_z \frac{1}{\sqrt{5}} \delta_{m', -1} \right) \quad (2.108)$$

- $m = 0$ のとき、

$$\langle 4d, m' | \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{r} | 2p, m = 0 \rangle = \langle r \rangle_{2,1}^{4,2} \left((-\varepsilon_x + i\varepsilon_y) \frac{1}{\sqrt{10}} \delta_{m', 1} + (\varepsilon_x + i\varepsilon_y) \frac{1}{\sqrt{10}} \delta_{m', -1} + \varepsilon_z \frac{2}{\sqrt{15}} \delta_{m', 0} \right) \quad (2.109)$$

^{*5} ガウント係数は Python の記号計算用ライブラリ SymPy[37] の組み込み関数に `sympy.physics.wigner.gaunt` として定義されている。

$$\text{Gaunt}(l_1, l_2, l_3, m_1, m_2, m_3) = \int d\Omega Y_{l_1}^{m_1}(\Omega) Y_{l_2}^{m_2}(\Omega) Y_{l_3}^{m_3}(\Omega) \quad (2.105)$$

と定義されており、 $c^{l_2}(l_1, m_1; l_3, m_3)$ との対応は

$$\begin{aligned} c^{l_2}(l_1, m_1; l_3, m_3) &= \int d\Omega Y_{l_1}^{m_1*}(\Omega) Y_{l_2}^{m_2}(\Omega) Y_{l_3}^{m_3}(\Omega) \\ &= (-1)^{m_1} \text{Gaunt}(l_1, l_2, l_3, -m_1, m_1 - m_3, m_3) \end{aligned} \quad (2.106)$$

のようになっている。使用例を図2.8に示す。

```
[ ]: from sympy.physics.wigner import gaunt
```

```
[ ]: gaunt(2, 1, 1, -2, 1, 1)
```

```
[ ]:  $\frac{\sqrt{30}}{10\sqrt{\pi}}$ 
```

図2.8: SymPy を使ったガウント係数の計算。ここでは $c^1(2, 2; 1, 1) = \text{gaunt}(2, 1, 1, -2, 1, 1)$ を計算している。

• $m = 1$ のとき、

$$\langle 4d, m' | \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{r} | 2p, m = 1 \rangle = \langle r \rangle_{2,1}^{4,2} \left((-\varepsilon_x + i\varepsilon_y) \frac{1}{\sqrt{5}} \delta_{m',2} + (\varepsilon_x + i\varepsilon_y) \frac{1}{\sqrt{30}} \delta_{m',0} + \varepsilon_z \frac{1}{\sqrt{5}} \delta_{m',1} \right) \quad (2.110)$$

となる。(2.87)-(2.92) に代入すると、

$$\begin{aligned} & \left\langle 4d, m \left| \frac{\boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{r}}{\langle r \rangle_{2,1}^{4,2}} \right| 2p, j = \frac{3}{2}, j_z = \frac{3}{2} \right\rangle \\ &= \langle 4d, m | \frac{\boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{r}}{\langle r \rangle_{2,1}^{4,2}} | 2p, m = 1 \rangle | \uparrow \rangle \\ &= (-\varepsilon_x + i\varepsilon_y) \frac{1}{\sqrt{5}} \delta_{m,2} | \uparrow \rangle + (\varepsilon_x + i\varepsilon_y) \frac{1}{\sqrt{30}} \delta_{m,0} | \uparrow \rangle + \varepsilon_z \frac{1}{\sqrt{5}} \delta_{m,1} | \uparrow \rangle \end{aligned} \quad (2.111)$$

$$\begin{aligned} & \left\langle 4d, m \left| \frac{\boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{r}}{\langle r \rangle_{2,1}^{4,2}} \right| 2p, j = \frac{3}{2}, j_z = \frac{1}{2} \right\rangle \\ &= \langle 4d, m | \frac{\boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{r}}{\langle r \rangle_{2,1}^{4,2}} \left(\frac{1}{\sqrt{3}} | 2p, m = 1 \rangle | \downarrow \rangle + \frac{2}{\sqrt{3}} | 2p, m = 0 \rangle | \uparrow \rangle \right) \\ &= (-\varepsilon_x + i\varepsilon_y) \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{15}} \delta_{m,2} | \downarrow \rangle + (\varepsilon_x + i\varepsilon_y) \frac{1}{3\sqrt{5}} \delta_{m,0} | \downarrow \rangle + \varepsilon_z \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{15}} \delta_{m,1} | \downarrow \rangle \\ &\quad - (-\varepsilon_x + i\varepsilon_y) \frac{1}{\sqrt{30}} \delta_{m,1} | \uparrow \rangle + (\varepsilon_x + i\varepsilon_y) \frac{1}{\sqrt{30}} \delta_{m,-1} | \uparrow \rangle + \varepsilon_z \frac{2}{3\sqrt{5}} \delta_{m,0} | \uparrow \rangle \end{aligned} \quad (2.112)$$

$$\begin{aligned} & \left\langle 4d, m \left| \frac{\boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{r}}{\langle r \rangle_{2,1}^{4,2}} \right| 2p, j = \frac{3}{2}, j_z = -\frac{1}{2} \right\rangle \\ &= \langle 4d, m | \frac{\boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{r}}{\langle r \rangle_{2,1}^{4,2}} \left(\frac{2}{\sqrt{3}} | 2p, m = 0 \rangle | \downarrow \rangle + \frac{1}{\sqrt{3}} | 2p, m = -1 \rangle | \uparrow \rangle \right) \\ &= (-\varepsilon_x + i\varepsilon_y) \frac{1}{\sqrt{30}} \delta_{m,1} | \downarrow \rangle + (\varepsilon_x + i\varepsilon_y) \frac{1}{\sqrt{30}} \delta_{m,-1} | \downarrow \rangle + \varepsilon_z \frac{\sqrt{2}}{3\sqrt{5}} \delta_{m,0} | \downarrow \rangle \\ &\quad - (-\varepsilon_x + i\varepsilon_y) \frac{2}{3\sqrt{5}} \delta_{m,0} | \uparrow \rangle + (\varepsilon_x + i\varepsilon_y) \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{15}} \delta_{m,-2} | \uparrow \rangle + \varepsilon_z \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{15}} \delta_{m,-1} | \uparrow \rangle \end{aligned} \quad (2.113)$$

$$\begin{aligned}
& \left\langle 4d, m \left| \frac{\boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{r}}{\langle r \rangle_{2,1}^{4,2}} \right| 2p, j = \frac{3}{2}, j_z = -\frac{3}{2} \right\rangle \\
&= \langle 4d, m | \frac{\boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{r}}{\langle r \rangle_{2,1}^{4,2}} | 2p, m = -1 \rangle | \downarrow \rangle \\
&= (-\varepsilon_x + i\varepsilon_y) \frac{1}{\sqrt{30}} \delta_{m,0} | \downarrow \rangle + (\varepsilon_x + i\varepsilon_y) \frac{1}{\sqrt{5}} \delta_{m,-2} | \downarrow \rangle + \varepsilon_z \frac{1}{\sqrt{5}} \delta_{m,-1} | \downarrow \rangle
\end{aligned} \tag{2.114}$$

$$\begin{aligned}
& \left\langle 4d, m \left| \frac{\boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{r}}{\langle r \rangle_{2,1}^{4,2}} \right| 2p, j = \frac{1}{2}, j_z = \frac{1}{2} \right\rangle \\
&= \langle 4d, m | \frac{\boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{r}}{\langle r \rangle_{2,1}^{4,2}} \left(\sqrt{\frac{2}{3}} | 2p, m = 1 \rangle | \downarrow \rangle - \sqrt{\frac{1}{3}} | 2p, m = 0 \rangle | \uparrow \rangle \right) \\
&= (-\varepsilon_x + i\varepsilon_y) \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{15}} \delta_{m,2} | \downarrow \rangle + (\varepsilon_x + i\varepsilon_y) \frac{1}{3\sqrt{5}} \delta_{m,0} | \downarrow \rangle + \varepsilon_z \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{15}} \delta_{m,1} | \downarrow \rangle \\
&\quad - (-\varepsilon_x + i\varepsilon_y) \frac{1}{\sqrt{30}} \delta_{m,1} | \uparrow \rangle + (\varepsilon_x + i\varepsilon_y) \frac{1}{\sqrt{30}} \delta_{m,1} | \uparrow \rangle + \varepsilon_z \frac{\sqrt{2}}{3\sqrt{5}} \delta_{m,0} | \uparrow \rangle
\end{aligned} \tag{2.115}$$

$$\begin{aligned}
& \left\langle 4d, m \left| \frac{\boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{r}}{\langle r \rangle_{2,1}^{4,2}} \right| 2p, j = \frac{1}{2}, j_z = -\frac{1}{2} \right\rangle \\
&= \langle 4d, m | \frac{\boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{r}}{\langle r \rangle_{2,1}^{4,2}} \left(\sqrt{\frac{1}{3}} | 2p, m = 0 \rangle | \downarrow \rangle - \sqrt{\frac{2}{3}} | 2p, m = -1 \rangle | \uparrow \rangle \right) \\
&= (-\varepsilon_x + i\varepsilon_y) \frac{1}{\sqrt{30}} \delta_{m,1} | \downarrow \rangle + (\varepsilon_x + i\varepsilon_y) \frac{1}{\sqrt{30}} \delta_{m,-1} | \downarrow \rangle + \varepsilon_z \frac{\sqrt{2}}{3\sqrt{5}} \delta_{m,0} | \downarrow \rangle \\
&\quad - (-\varepsilon_x + i\varepsilon_y) \frac{1}{3\sqrt{5}} \delta_{m,0} | \uparrow \rangle - (\varepsilon_x + i\varepsilon_y) \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{15}} \delta_{m,-1} | \uparrow \rangle - \varepsilon_z \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{15}} \delta_{m,-1} | \uparrow \rangle
\end{aligned} \tag{2.116}$$

となる。4d 軌道の波動関数を実数の基底に変換すると、

$$\begin{aligned}
|4d, m = 2\rangle &= i \frac{1}{\sqrt{2}} |xy\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} |x^2 - y^2\rangle, \quad |4d, m = 1\rangle = -i \frac{1}{\sqrt{2}} |yz\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}} |zx\rangle, \\
|4d, m = 0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} |3z^2 - r^2\rangle, \quad |4d, m = -1\rangle = -i \frac{1}{\sqrt{2}} |yz\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} |zx\rangle, \\
|4d, m = -2\rangle &= -i \frac{1}{\sqrt{2}} |xy\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} |x^2 - y^2\rangle
\end{aligned} \tag{2.117}$$

となる。これを代入すると、

$$\begin{aligned} \left\langle 4d, \gamma \left| \frac{\boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{r}}{\langle r \rangle_{2,1}^{4,2}} \right| 2p, j = \frac{3}{2}, j_z = \frac{3}{2} \right\rangle &= \frac{-i\varepsilon_x - \varepsilon_y}{\sqrt{10}} \delta_{\gamma,xy} |\uparrow\rangle + \frac{-i\varepsilon_z}{\sqrt{10}} \delta_{\gamma,yz} |\uparrow\rangle + \frac{-\varepsilon_z}{\sqrt{10}} \delta_{\gamma,zx} |\uparrow\rangle \\ &\quad + \frac{-\varepsilon_x + i\varepsilon_y}{\sqrt{10}} \delta_{\gamma,x^2-y^2} |\uparrow\rangle + \frac{\varepsilon_x + i\varepsilon_y}{\sqrt{30}} \delta_{\gamma,3z^2-r^2} |\uparrow\rangle \end{aligned} \quad (2.118)$$

$$\begin{aligned} \left\langle 4d, \gamma \left| \frac{\boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{r}}{\langle r \rangle_{2,1}^{4,2}} \right| 2p, j = \frac{3}{2}, j_z = \frac{1}{2} \right\rangle &= \frac{2\varepsilon_y}{\sqrt{30}} \delta_{\gamma,yz} |\uparrow\rangle + \frac{2\varepsilon_x}{\sqrt{30}} \delta_{\gamma,zx} |\uparrow\rangle + \frac{2\sqrt{2}\varepsilon_z}{3\sqrt{5}} \delta_{\gamma,3z^2-r^2} |\uparrow\rangle \\ &\quad + \frac{-i\varepsilon_x - \varepsilon_y}{\sqrt{30}} \delta_{\gamma,xy} |\downarrow\rangle + \frac{-i\varepsilon_z}{\sqrt{30}} \delta_{\gamma,yz} |\downarrow\rangle + \frac{-\varepsilon_z}{\sqrt{30}} \delta_{\gamma,zx} |\downarrow\rangle \\ &\quad + \frac{-\varepsilon_x + i\varepsilon_y}{\sqrt{30}} \delta_{\gamma,x^2-y^2} |\downarrow\rangle + \frac{\varepsilon_x + i\varepsilon_y}{3\sqrt{10}} \delta_{\gamma,3z^2-r^2} |\downarrow\rangle \end{aligned} \quad (2.119)$$

$$\begin{aligned} \left\langle 4d, \gamma \left| \frac{\boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{r}}{\langle r \rangle_{2,1}^{4,2}} \right| 2p, j = \frac{3}{2}, j_z = -\frac{1}{2} \right\rangle &= \frac{i\varepsilon_x + \varepsilon_y}{\sqrt{30}} \delta_{\gamma,xy} |\uparrow\rangle + \frac{-i\varepsilon_z}{\sqrt{30}} \delta_{\gamma,yz} |\uparrow\rangle + \frac{\varepsilon_z}{\sqrt{30}} \delta_{\gamma,zx} |\uparrow\rangle \\ &\quad + \frac{\varepsilon_x + i\varepsilon_y}{\sqrt{30}} \delta_{\gamma,x^2-y^2} |\uparrow\rangle + \frac{-\varepsilon_x + i\varepsilon_y}{3\sqrt{10}} \delta_{\gamma,3z^2-r^2} |\uparrow\rangle \\ &\quad + \frac{2\varepsilon_y}{\sqrt{30}} \delta_{\gamma,yz} |\downarrow\rangle + \frac{2\varepsilon_x}{\sqrt{30}} \delta_{\gamma,zx} |\downarrow\rangle + \frac{2\sqrt{2}\varepsilon_z}{3\sqrt{5}} \delta_{\gamma,3z^2-r^2} |\downarrow\rangle \end{aligned} \quad (2.120)$$

$$\begin{aligned} \left\langle 4d, \gamma \left| \frac{\boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{r}}{\langle r \rangle_{2,1}^{4,2}} \right| 2p, j = \frac{3}{2}, j_z = -\frac{3}{2} \right\rangle &= \frac{-i\varepsilon_x + \varepsilon_y}{\sqrt{10}} \delta_{\gamma,xy} |\downarrow\rangle + \frac{-i\varepsilon_z}{\sqrt{10}} \delta_{\gamma,yz} |\downarrow\rangle + \frac{\varepsilon_z}{\sqrt{10}} \delta_{\gamma,zx} |\downarrow\rangle \\ &\quad + \frac{\varepsilon_x + i\varepsilon_y}{\sqrt{10}} \delta_{\gamma,x^2-y^2} |\downarrow\rangle + \frac{-\varepsilon_x + i\varepsilon_y}{\sqrt{30}} \delta_{\gamma,3z^2-r^2} |\downarrow\rangle \end{aligned} \quad (2.121)$$

$$\begin{aligned} \left\langle 4d, \gamma \left| \frac{\boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{r}}{\langle r \rangle_{2,1}^{4,2}} \right| 2p, j = \frac{1}{2}, j_z = \frac{1}{2} \right\rangle &= \frac{-\varepsilon_y}{\sqrt{15}} \delta_{\gamma,yz} |\uparrow\rangle + \frac{-\varepsilon_x}{\sqrt{15}} \delta_{\gamma,zx} |\uparrow\rangle + \frac{-2\varepsilon_z}{3\sqrt{5}} \delta_{\gamma,3z^2-r^2} |\uparrow\rangle \\ &\quad + \frac{-i\varepsilon_x - \varepsilon_y}{\sqrt{15}} \delta_{\gamma,xy} |\downarrow\rangle + \frac{-i\varepsilon_z}{\sqrt{15}} \delta_{\gamma,yz} |\downarrow\rangle + \frac{-\varepsilon_z}{\sqrt{15}} \delta_{\gamma,zx} |\downarrow\rangle \\ &\quad + \frac{-\varepsilon_x + i\varepsilon_y}{\sqrt{15}} \delta_{\gamma,x^2-y^2} |\downarrow\rangle + \frac{\varepsilon_x + i\varepsilon_y}{3\sqrt{5}} \delta_{\gamma,3z^2-r^2} |\downarrow\rangle \end{aligned} \quad (2.122)$$

$$\begin{aligned} \left\langle 4d, \gamma \left| \frac{\boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{r}}{\langle r \rangle_{2,1}^{4,2}} \right| 2p, j = \frac{1}{2}, j_z = -\frac{1}{2} \right\rangle &= \frac{i\varepsilon_x - \varepsilon_y}{\sqrt{15}} \delta_{\gamma,xy} |\uparrow\rangle + \frac{i\varepsilon_z}{\sqrt{15}} \delta_{\gamma,yz} |\uparrow\rangle - \frac{\varepsilon_z}{\sqrt{15}} \delta_{\gamma,zx} |\uparrow\rangle \\ &\quad + \frac{-\varepsilon_x - i\varepsilon_y}{\sqrt{15}} \delta_{\gamma,x^2-y^2} |\uparrow\rangle + \frac{\varepsilon_x - i\varepsilon_y}{3\sqrt{5}} \delta_{\gamma,3z^2-r^2} |\uparrow\rangle \\ &\quad + \frac{\varepsilon_y}{\sqrt{15}} \delta_{\gamma,yz} |\downarrow\rangle + \frac{\varepsilon_x}{\sqrt{15}} \delta_{\gamma,zx} |\downarrow\rangle + \frac{2\varepsilon_z}{3\sqrt{5}} \delta_{\gamma,3z^2-r^2} |\downarrow\rangle \end{aligned} \quad (2.123)$$

となる。ただし、 $\gamma = yz, xz, xy, x^2 - y^2, 3z^2 - r^2$ とした。本研究で用いる yz, xz, xy 成分を抜き出して表2.1に記す。

表2.1: $j = 3/2$ and $1/2$ についての t_{2g} 基底における $c_{\mu,\sigma}^{j,j_z}(\varepsilon_\alpha)$

α	$(\mu, \sigma) \setminus j_z$	$j = 3/2$				$j = 1/2$	
		$3/2$	$1/2$	$-1/2$	$-3/2$	$1/2$	$-1/2$
x	(xz, \uparrow)	—	$\sqrt{2/15}$	—	—	$1/\sqrt{15}$	—
	(xz, \downarrow)	—	—	$\sqrt{2/15}$	—	—	$-1/\sqrt{15}$
	(xy, \uparrow)	$-i/\sqrt{10}$	—	$-i/\sqrt{30}$	—	—	$-i/\sqrt{15}$
	(xy, \downarrow)	—	$-i/\sqrt{30}$	—	$-i/\sqrt{10}$	$i/\sqrt{15}$	—
y	(yz, \uparrow)	—	$\sqrt{2/15}$	—	—	$1/\sqrt{15}$	—
	(yz, \downarrow)	—	—	$\sqrt{2/15}$	—	—	$-1/\sqrt{15}$
	(xy, \uparrow)	$-1/\sqrt{10}$	—	$1/\sqrt{30}$	—	—	$1/\sqrt{15}$
	(xy, \downarrow)	—	$-1/\sqrt{30}$	—	$1/\sqrt{10}$	$1/\sqrt{15}$	—
z	(yz, \uparrow)	$-i/\sqrt{10}$	—	$-i/\sqrt{30}$	—	—	$-i/\sqrt{15}$
	(yz, \downarrow)	—	$-i/\sqrt{30}$	—	$-i/\sqrt{10}$	$i/\sqrt{15}$	—
	(xz, \uparrow)	$-1/\sqrt{10}$	—	$1/\sqrt{30}$	—	—	$1/\sqrt{15}$
	(xz, \downarrow)	—	$-1/\sqrt{30}$	—	$1/\sqrt{10}$	$1/\sqrt{15}$	—

第 3 章

Ca₂RuO₄ における集団励起モードと共鳴非弾性 X 散乱

本章は “Collective mode excitations and simulated *L*-edge resonant inelastic x-ray scattering spectra in antiferromagnetic Ca₂RuO₄” [22] を元に行っている。

3.1 概要

3 軌道ハバード模型を用いて Ca₂RuO₄ の反強磁性相の低エネルギー励起を調べた。乱雑位相近似を用いて低エネルギー領域における動的感受率を計算し、非弾性中性子散乱実験で報告されている異方的な横モードとよく一致することを確認した。高速衝突近似を用いることで動的感受率から Ru *L*₃ 端共鳴非弾性 X 線散乱 (RIXS) スペクトルを計算した。これにより、横モードが RIXS スペクトルに明瞭に現れ、さらに、面内横モードと面直横モードが入射 X 線の偏光方向によって選択的に観測できることを示した。

3.2 Ca₂RuO₄ について

Ca₂RuO₄ の結晶構造を図 3.1 に示す。Ca₂RuO₄ は金属絶縁体転移が $T_{MI} \approx 360$ K で起こり、反強磁性 (AFM) 転移が $T_N = 113$ K で起こる [38, 39, 19, 40]。低温相は電子状態 $d_{yz}^1 d_{xz}^1 d_{xy}^2$ の $S = 1$ ハイゼンベルグ反強磁性 [20, 21, 41, 42]、または $J = 0$ と $J = 1$ 準位間のトリプロンの凝縮として解釈されている [6, 7, 43, 44, 45, 46, 47]。

長距離秩序を持った物質の性質を調べる上で集団励起モードの研究は重要である。例えば、Sr₂IrO₄ では *L* 端 RIXS スペクトルは運動量遷移 $\mathbf{q} = (0, 0)$ でエネルギー遷移 $\omega = 0$ となるが、これは La₂CuO₄ のような $S = 1/2$ の典型的なハイゼンベルグ反強磁性体と似た振る舞いであり、擬スピン $j = 1/2$ のハイゼンベルク反強磁性を裏付ける。一方、Ca₂RuO₄ の AFM 相では非弾性中性子散乱 (INS) スペクトルは運動量遷移 $\mathbf{q} = (\pi, \pi)$ でギャップフル、 $\mathbf{q} = (0, 0)$ で分散の極大となり [20, 21, 5]、単純なハイゼンベルク反強磁性体とは異なる振る舞いとなっている。先行研究では SOC による異方性を取り入れた $S = 1$ ハイゼンベルク反強磁性 [20, 21, 41, 42] やトリプロン凝縮 [5, 6, 7] といった解釈が行われている。

これらの理論研究は U が大きい極限における強結合模型模型に基づいて行われている。しかしながら、

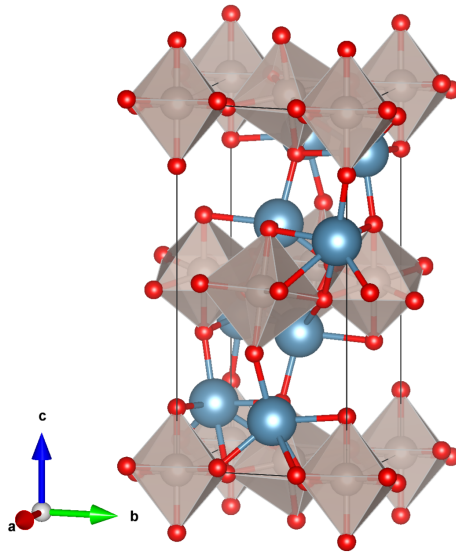


図3.1: Ca_2RuO_4 の結晶構造

この物質で実際にどのような励起構造が実現しているかを理解するためにはより現実的な電子状態に基づいたモデルによる計算が必要である。また、近年、O K -端 [48, 49]、Ru L_3 -端 [23]RIXS を用いた励起スペクトルの調査も行われており、多角的な視点から励起構造を調べることが可能になってきている。

本研究では、バンド計算によって得られた3軌道ハバード模型に平均場近似と乱雑位相近似 (RPA) を適用し、 Ca_2RuO_4 の AFM 相における低エネルギー励起スペクトルを調べた。 Ca_2RuO_4 はモット絶縁体として知られており、電子相関が重要な役割を果たす。本研究で用いる近似は電子相関効果の大部分を無視するが、計算された横モードの分散は INS 実験のスペクトルとよく一致する。平均場近似による Ca_2RuO_4 の計算は引用 [50, 51] でも行われている。さらに高速衝突近似を用いることで動的感受率から Ru L_3 -端の RIXS をシミュレートした。先行研究でもモット絶縁体の AFM 基底状態の低エネルギー RIXS スペクトルが平均場近似 + RPA によって再現されている [52, 53, 54]。これにより、計算された RIXS スペクトルにおいて横モードが明瞭に現れることを示す。さらに、入射 X 線の偏光依存性によって面内横モードと面直横モードの励起が区別できることを示す。最後に、高エネルギー領域における $d_{yz/xz}$ と d_{xy} 軌道間の RIXS 励起スペクトルが入射角に顕著に依存することを示す。これは実験結果とコンシステントである。

本章の残りの構成は以下のようになっている。第3.3節では Ca_2RuO_4 の有効模型として SOC を含む 3 軌道ハバード模型を導入し、平均場近似を適用する。第3.4節では RPA を適用することで INS スペクトルに対応する動的帯磁率を計算する。第3.5節では高速衝突近似に基づき、RIXS スペクトルを低エネルギー領域と高エネルギー領域について計算する。第3.6節ではオーダーパラメーターの結果を示し、励起子磁性に関する議論を行う。

3.3 模型と計算手法

Ca_2RuO_4 の有効模型として SOC 項を含む 3 軌道ハバード模型を導入する。平均場近似を適用することで AFM 基底状態を得る。RPA によって動的感受率を計算する。

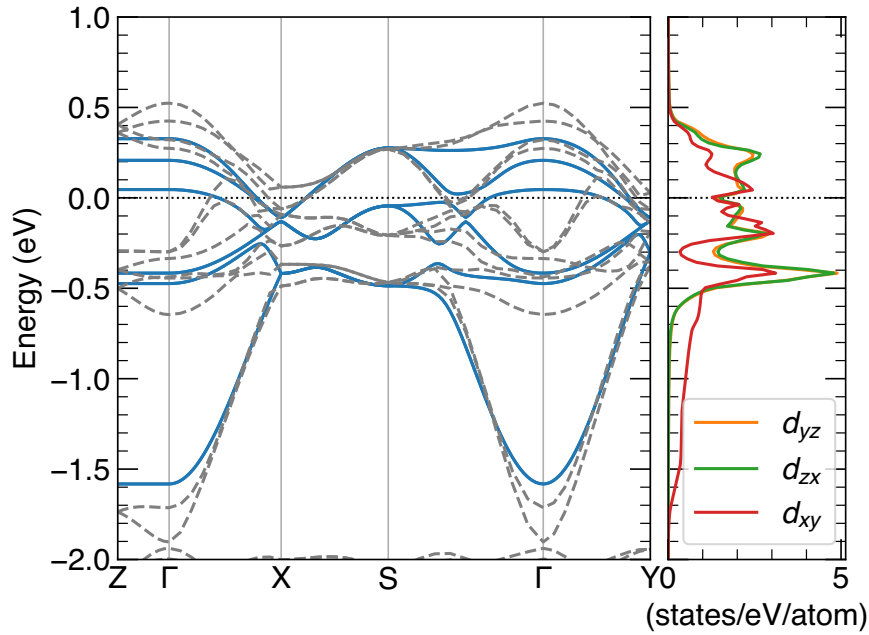


図3.2: (左パネル): 有効3軌道ハバード模型のバンド分散 (実線) と第一原理計算によるバンド (破線)。 (右パネル): $d_{yz/zx/xy}$ 軌道の部分状態密度。 d_{yz} 軌道と d_{zx} 軌道の部分状態密度は重なっている。RuO₆ 八面体が z 軸方向に縮んでいることから d_{xy} 軌道は低いエネルギーを持つ。

3.3.1 3軌道ハバード模型と平均場近似

Ca₂RuO₄ の t_{2g} 軌道の低エネルギー有効模型として周期的境界条件を持つ3軌道正方格子ハバード模型を考える。 x, y 軸を Ru 結合と平行に取り、 z 軸を正方格子と垂直にする。格子定数を単位長さとする。ハミルトニアンは $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{\text{SOC}} + \mathcal{H}_{\text{int}}$ と記述できる。ここで \mathcal{H}_0 は運動エネルギー項、 \mathcal{H}_{SOC} は SOC 項、 \mathcal{H}_{int} は相互作用項である。

運動エネルギー項は

$$\mathcal{H}_0 = \sum_{\mathbf{k}, \sigma, \mu, \nu} \epsilon_{\mu, \nu}(\mathbf{k}) c_{\mathbf{k}, \mu, \sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}, \nu, \sigma} \quad (3.1)$$

である。ここで、 $c_{\mathbf{k}, \mu, \sigma}^\dagger$ は波数 \mathbf{k} 、軌道 $\mu (= yz, xz, xy)$ 、スピン $\sigma (= \uparrow, \downarrow)$ の生成演算子である。この項はバンド計算によって見積もる。バンド計算には平面波基底 + 擬ポテンシャル法を用いた密度汎関数法に基づいたパッケージ QuantumESPRESSO[55, 56] を使用した。一般化勾配近似に基づいた引用 [57] による交換相関汎関数、射影補強平面波法によって得られた擬ポテンシャル [58, 59] を使用した。平面波のカットオフエネルギーは 60 Ry、 k -点は Monkhorst-Pack 法 [60] により、 $5 \times 5 \times 2$ に分割した。90 K における Ca₂RuO₄ の結晶構造を用いた [61]。さらにエネルギーウィンドウを $-1.9 \text{ eV} < E - E_F < 0.6 \text{ eV}$ とし て最局在ワニエ関数を構築した [31]。

近接、及び、次近接の飛び移り積分のみを考慮する。得られたバンド構造は元の第一原理計算によるバンドと定量的に一致することを確認めた (図3.2)。軌道対角な項 $\epsilon_{\mu, \nu}(\mathbf{k})$ は

$$\epsilon_{xy,xy}(\mathbf{k}) = -2t_{xy}^{\text{NN}}(\cos k_x + \cos k_y) - 4t_{xy}^{\text{NNN}} \cos k_x \cos k_y - \Delta, \quad (3.2)$$

$$\epsilon_{xz,xz}(\mathbf{k}) = -2t_{xz}^{\text{NN}} \cos k_x, \quad \epsilon_{yz,yz}(\mathbf{k}) = -2t_{yz}^{\text{NN}} \cos k_y, \quad (3.3)$$

で与えられ、軌道非対角な項は

$$\epsilon_{xz,xy}(\mathbf{k}) = -2t' \cos k_x, \quad \epsilon_{yz,xy}(\mathbf{k}) = -2t' \cos k_y. \quad (3.4)$$

で与えられる。 Δ は RuO₆ 八面体の z 軸方向の縮みにより生じ、 t' は RuO₆ 八面体のチルトにより生じる。パラメーターの値は $t_{xy}^{\text{NN}} = 0.211$ eV, $t_{xz}^{\text{NN}} = t_{yz}^{\text{NN}} = 0.158$ eV, $t_{xy}^{\text{NNN}} = 0.087$ eV, $t' = 0.052$ eV, and $\Delta = 0.240$ eV である。

シングルサイトにおける SOC と電子間相互作用の効果は Ca₂RuO₄ では無視することができない。SOC 項は

$$\mathcal{H}_{\text{SOC}} = \zeta \sum_i \boldsymbol{\ell}_{\mu,\nu} \cdot \mathbf{s}_{\sigma,\sigma'} c_{i,\mu,\sigma}^\dagger c_{i,\nu,\sigma'}, \quad (3.5)$$

で与えられる。ここで ζ は SOC の強度であり、 $s = \sigma/2$ はパウリ行列によるスピン角運動量であり、

$$\ell^x = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & i \\ 0 & -i & 0 \end{pmatrix}, \quad \ell^y = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \ell^z = \begin{pmatrix} 0 & i & 0 \\ -i & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.6)$$

は t_{2g} 軌道の軌道角運動量である [62]。

オンサイトの相互作用項は

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{int}} = & \frac{U}{2} \sum_{i,\mu,\sigma} c_{i\mu\sigma}^\dagger c_{i\mu\sigma} c_{i\mu\bar{\sigma}}^\dagger c_{i\mu\bar{\sigma}} + \frac{U'}{2} \sum_{i,\sigma,\sigma'} \sum_{\mu \neq \nu} c_{i\mu\sigma}^\dagger c_{i\mu\sigma} c_{i\nu\sigma'}^\dagger c_{i\nu\sigma'} \\ & - \frac{J}{2} \sum_{i,\sigma,\sigma'} \sum_{\mu \neq \nu} c_{i\mu\sigma}^\dagger c_{i\mu\sigma'} c_{i\nu\sigma'}^\dagger c_{i\nu\sigma} + \frac{J'}{2} \sum_{i,\sigma} \sum_{\mu \neq \nu} c_{i\mu\sigma}^\dagger c_{i\mu\bar{\sigma}} c_{i\nu\bar{\sigma}} c_{i\nu\sigma}, \end{aligned} \quad (3.7)$$

で与えられる。 $U, U', J,$ 及び J' はそれぞれ軌道内、軌道間クーロン相互作用、フント結合、ペアホッピングである。 $\bar{\uparrow} = \downarrow$ and $\bar{\downarrow} = \uparrow$ と定義する。孤立イオンで満たされる関係、 $J' = J$ and $U' = U - 2J$ を仮定する [63]。

基底状態を得るため、相互作用項に平均場近似を適用する。波数 \mathbf{Q} の平均場 $\sum_{\mathbf{k}_0} \langle c_{\mathbf{k}_0,\mu,\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}_0+m\mathbf{Q},\nu,\sigma'} \rangle$ を全ての軌道とスピンの組で仮定する。ここで \mathbf{k}_0 は AFM ブリルアンゾーン内の波数であり、 m は整数である。チェッカーボード型秩序、すなわち、 $\mathbf{Q} = (\pi, \pi)$ 、 $m = 0, 1$ を仮定する。対角化された平均場ハミルトニアンは

$$H^{\text{MF}} = \sum_{\mathbf{k}_0,\epsilon} E_{\mathbf{k}_0,\epsilon} \gamma_{\mathbf{k}_0,\epsilon}^\dagger \gamma_{\mathbf{k}_0,\epsilon}, \quad (3.8)$$

と記述される。ここで $\gamma_{\mathbf{k}_0,\epsilon}$ は $c_{\mathbf{k}_0+m\mathbf{Q},\mu,\sigma} = \sum_{\epsilon} \psi_{\mu,\sigma,m;\epsilon}(\mathbf{k}_0) \gamma_{\mathbf{k}_0,\epsilon}$ を満たす消滅演算子の正準変換であり、 $E_{\mathbf{k}_0,\epsilon}$ はバンドインデックス ϵ の 1 粒子励起エネルギーである。絶対零度を仮定し、フェルミエネルギー E_F はサイト当たり粒子数が 4 となるように決定する。AFM ブリルアンゾーンを 100×100 のメッシュに分割し、平均場方程式を自己無撞着に解く。

3.3.2 磁気モーメント

磁気モーメントはスピン角運動量と軌道角運動量の和で与えられる。すなわち、

$$M^\alpha = 2S^\alpha + L^\alpha, \quad (3.9)$$

である。ここで、 $L^\alpha = \ell^\alpha \otimes I_2$ 、 $S^\alpha = I_3 \otimes s^\alpha$ 、 I_n はサイズ n の恒等演算子である。電子の生成消滅演算子を用いることで、 α 方向の波数 \mathbf{q} に対応する磁気モーメントは

$$\hat{M}_q^\alpha = 2\hat{S}_q^\alpha + \hat{L}_q^\alpha = \sum_k \mathbf{c}_k^\dagger M^\alpha \mathbf{c}_{k+q}, \quad (3.10)$$

と表される。ここで、 $\mathbf{c}_k = (c_{k,yz,\uparrow}, c_{k,xz,\uparrow}, c_{k,xy,\uparrow}, c_{k,yz,\downarrow}, c_{k,xz,\downarrow}, c_{k,xy,\downarrow})^t$ である。

先行研究 [64, 65, 47] で用いられる値と同程度である、パラメーター $\zeta = 0.15$ eV, $U = 2.0$ eV and $J = 0.47$ eV を用いて磁気モーメントの計算を行った。平均場近似によって秩序ベクトル \mathbf{Q} を伴った AFM 秩序が安定化し、スピン角運動量と軌道角運動量が平行となることを確認した。期待値の成分は $\langle \hat{S}_Q^b \rangle = 0.956 \mu_B$ 、 $\langle \hat{S}_Q^z \rangle = 0.103 \mu_B$ 、 $\langle \hat{L}_Q^b \rangle = 0.620 \mu_B$ 、 $\langle \hat{L}_Q^z \rangle = 0.072 \mu_B$ であり、 a 軸方向はゼロである。ここで、 a と b 軸はそれぞれ $(1, -1)$ であり、 $(1, 1)$ である。すなわち、磁気モーメントはほとんど b 軸に沿った成分をもつ。計算された磁気モーメントは $2.55 \mu_B$ は実験の値、 $1.3 \mu_B$ [39] より高い。これは平均場近似によって角運動量のゆらぎが無視されたせいであり、似たような過大評価は平均場近似を用いた先行研究でも見られる [64]。

図3.3(a) は相互作用項のない場合 ($U = J = 0$) のエネルギーバンド分散である。SOC が無い場合 ($\zeta = 0$, 赤点線) $(\pi/2, \pi/2)$ で縮退した上の4つのバンドは、 $d_{yz/xz}$ 軌道から構成されている。SOC 項 ($\zeta = 0.15$ eV) を入れた場合、黒実線のようになる。相互作用項 ($U = 2.0$ eV, $J = 0.47$ eV) を取り入れ、平均場近似で AFM 相にすると、図 3.3(b) のように完全に絶縁化する。 -0.5 eV 付近に1つの遅く分散したバンドがあり、 -2.0 eV 付近に2つの遅く分散したバンドがあり、 -2.5 eV と -1.2 eV の間に速く分散したバンドがある。これは先行研究の角度分解光電子分光実験 [66] とコンシステントである。

3.3.3 乱雑位相近似

多軌道系における動的感受率は一般的に

$$\chi_{u,v}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \omega) = \frac{i}{N} \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} \int_0^\infty dt e^{i\omega t} \times \left\langle \left[c_{\mathbf{k}_1, \kappa, \sigma_1}^\dagger(t) c_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{q}_1, \lambda, \sigma_2}(t), c_{\mathbf{k}_2 + \mathbf{q}_2, \mu, \sigma_3}^\dagger(0) c_{\mathbf{k}_2, \nu, \sigma_4}(0) \right] \right\rangle, \quad (3.11)$$

と書かれる。ここで N は Brillouin ゾーン内の \mathbf{k} 点の数であり、 $c_{\mathbf{k}, \mu, \sigma}(t)$ は $c_{\mathbf{k}, \mu, \sigma}$ のハイゼンベルグ表示である。 $u = (\kappa, \sigma_1; \lambda, \sigma_2)$ 、 $v = (\mu, \sigma_3; \nu, \sigma_4)$ と定義する。今後、 $\mathbf{q}_1 = \mathbf{q} + l_1 \mathbf{Q}$ 、 $\mathbf{q}_2 = \mathbf{q} + l_2 \mathbf{Q}$ の場合を考える。裸の感受率は

$$\begin{aligned} \chi_{0u,v}(\mathbf{q} + l_1 \mathbf{Q}, \mathbf{q} + l_2 \mathbf{Q}, \omega) &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{p}_0, m, n, \epsilon, \epsilon'} \frac{f(E_{\mathbf{p}_0 + \mathbf{q}, \epsilon}) - f(E_{\mathbf{p}_0, \epsilon'})}{E_{\mathbf{p}_0 + \mathbf{q}, \epsilon} - E_{\mathbf{p}_0, \epsilon'} - (\omega + i\eta)} \\ &\quad \times \psi_{\lambda, \sigma_2, m+l_1; \epsilon}(\mathbf{p}_0 + \mathbf{q}) \psi_{\mu, \sigma_3, m+n+l_2; \epsilon}^*(\mathbf{p}_0 + \mathbf{q}) \psi_{\kappa, \sigma_1, m; \epsilon'}^*(\mathbf{p}_0) \psi_{\nu, \sigma_4, m+n; \epsilon'}(\mathbf{p}_0), \end{aligned} \quad (3.12)$$

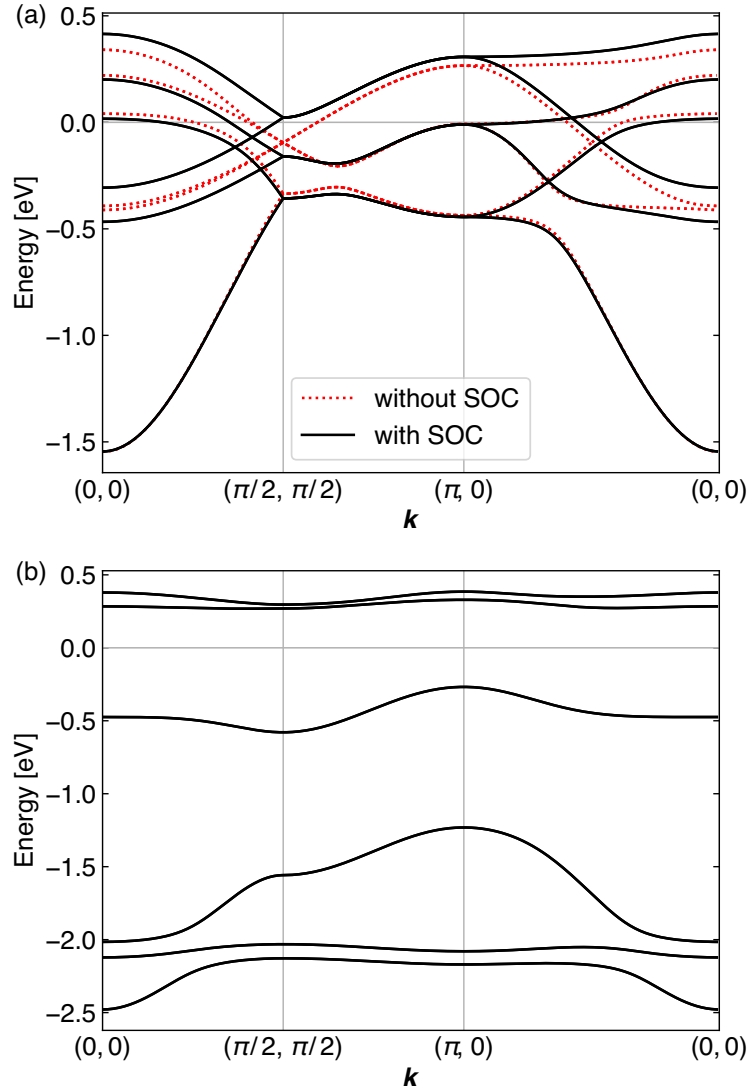


図3.3: (a) 相互作用項の無いエネルギーバンド分散 ($U = J = 0$). SOC の大きさは $\zeta = 0.15$ eV。SOC 項がない場合 ($\zeta = 0$) は赤点線。(b) $U = 2.0$ eV, $J = 0.47$ eV で平均場近似を適用したエネルギーバンド分散。系は AFM 状態である。それぞれの図でエネルギーバンドは AFM ブリルアンゾーンでプロットされている。

で与えられる。ここで $f(E)$ はフェルミ分布関数であり、和は AFM ブリルアンゾーン内に渡って p_0 について取る。動的感受率を多軌道 RPA で計算する [67]、すなわち、

$$\chi_{u,v}(\mathbf{q} + l_1\mathbf{Q}, \mathbf{q} + l_2\mathbf{Q}, \omega) = \chi_{0u,v}(\mathbf{q} + l_1\mathbf{Q}, \mathbf{q} + l_2\mathbf{Q}, \omega) + \sum_{u',v',l'} \chi_{0u,v'}(\mathbf{q} + l_1\mathbf{Q}, \mathbf{q} + l'\mathbf{Q}, \omega) V_{v',u'} \chi_{u',v}(\mathbf{q} + l'\mathbf{Q}, \mathbf{q} + l_2\mathbf{Q}, \omega) \quad (3.13)$$

相互作用行列 V は表3.1に示す。 $\mathbf{q}_1 = \mathbf{q}_2 = \mathbf{q}$ の時、式 (3.11) を $\chi_{u,v}(\mathbf{q}, \omega)$ と略記する。

表3.1: $V_{v,u}$ の非ゼロ要素

	$\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_3 = \sigma_4$	$\sigma_1 = \sigma_2 \neq \sigma_3 = \sigma_4$	$\sigma_1 = \sigma_4 \neq \sigma_2 = \sigma_3$
$\mu = \nu = \kappa = \lambda$	—	$-U$	U
$\mu = \kappa \neq \nu = \lambda$	—	$-J$	J
$\mu = \nu \neq \kappa = \lambda$	$-U + 3J$	$-U + 2J$	J
$\mu = \lambda \neq \nu = \kappa$	$U - 3J$	$-J$	$U - 2J$

3.4 動的帯磁率

RIXS の計算を行う前に、動的帯磁率を計算する。その虚部は INS 実験で観測される励起スペクトルと直接対応する。動的帯磁率の α 成分は

$$\chi^{\alpha\alpha}(\mathbf{q}, \omega) = \frac{i}{N} \int_0^\infty dt e^{i\omega t} \langle [M_{\mathbf{q}}^\alpha(t), M_{-\mathbf{q}}^\alpha(0)] \rangle, \quad (3.14)$$

で与えられる。ここで磁気モーメントは式 (3.10) で定義される。

動的感受率の計算において k -空間上の積分を $N = 50 \times 50$ のメッシュで行った。図 3.4 は動的帯磁率の虚部 $\text{Im} \chi(\mathbf{q}, \omega) = \text{Im} \sum_{\alpha} \chi^{\alpha\alpha}(\mathbf{q}, \omega)$ である。図 3.4(a) はハミルトニアンにおいて SOC を無視している ($\zeta = 0$)。この場合、 $\mathbf{q} = (\pi, \pi)$ に強い分散があり、横モードに対応している。SOC が無く、反強磁性に秩序したスピンの向きを任意の方向に取れるため、スピン横モードの励起ギャップが $\mathbf{q} = (\pi, \pi)$ で閉じる。また、励起スペクトルは $\mathbf{q} = (0, 0)$ で $\omega = 0$ に向かう。この振る舞いは AF ハイゼンベルグ模型 [5]、もしくは、AF 相のハーフフィリングのシングルバンドハバード模型 [68] におけるスピン波と同じである。すなわち、SOC が存在しない場合、励起スペクトルは通常の AF 状態のスピン波として解釈できる。

続いて、SOC 項を取り入れる。SOC の大きさは $\zeta = 0.15$ eV とする。この場合の動的帯磁率の虚部は図 3.4(b) となる。 $\mathbf{q} = (\pi, \pi)$ における強いスペクトルは $\zeta = 0$ の場合と同様に現れるが、ピークの位置は有限の振動数となる。すなわち、集団励起はこの点においてギャップを持つ。これはハミルトニアンにおける有限の ζ と t' が共同して系に磁気異方性を作るためである。また、SOC が無い場合とは異なり、集団励起の分散は $\mathbf{q} = (0, 0)$ で最大となる。この振る舞いは典型的な XY 模型のスピン波の分散と似ている [5]。動的帯磁率を磁化方向によって分解すると、この励起分散は面内横成分に由来することが分かった。面直横成分は $\mathbf{q} = (\pi, \pi)$ で極大となり、 $\mathbf{q} = (0, 0)$ で極小となるが、面内横成分に比べると弱い強度を持つ (図 3.4(b))。面内と面直横モードは $\mathbf{q} = (\pi/2, \pi/2)$ から $(\pi, 0)$ に沿った経路で縮退している。

上記の計算された動的帯磁率の特徴的な振る舞いは、縦モードを除き、これまでの INS 実験で観測されたスペクトル [20, 21, 5] と定性的に一致する。この縦モードはラマン散乱実験 [69] でも観測されている。INS 実験では、スペクトルにおいて縦モードは面内横モードのすぐ上に現れている [5]。しかし、今回の結果ではそのような分散は見られない [図 3.4(b) を参照]。その理由を明らかにするために、帯磁率の縦成分の U 依存性を調べた。縦モードは通常相から AFM への転移点ではギャップレスである。簡単のため、 $t' = 0$ とし、 x 軸方向に S と L の向きを揃える。結果を図 3.5 に示す。AFM 転移は $U \approx 0.5$ eV で起こり、転移点以上では縦モード励起に対応する新しく現れたピークが U の増加とともに急速に大きな周波数に

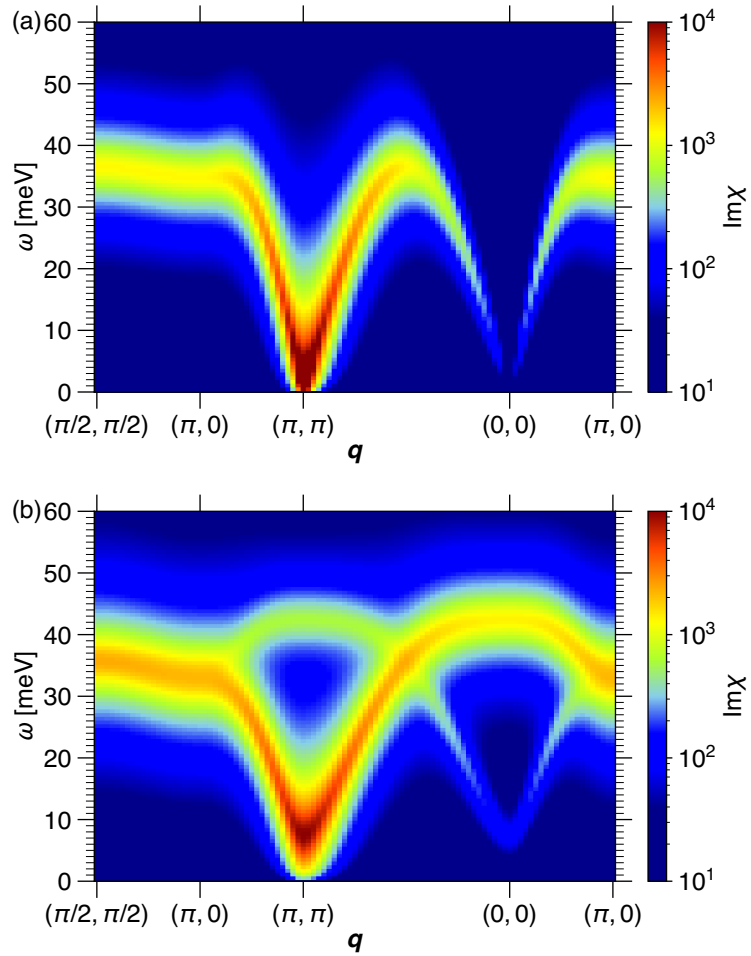


図3.4: 計算された動的感受率 (a) SOC なし ($\zeta = 0$), (b) SOC ($\zeta = 0.15$ eV) あり. ブロードニングパラメーターを $\eta = 3$ meV とした。

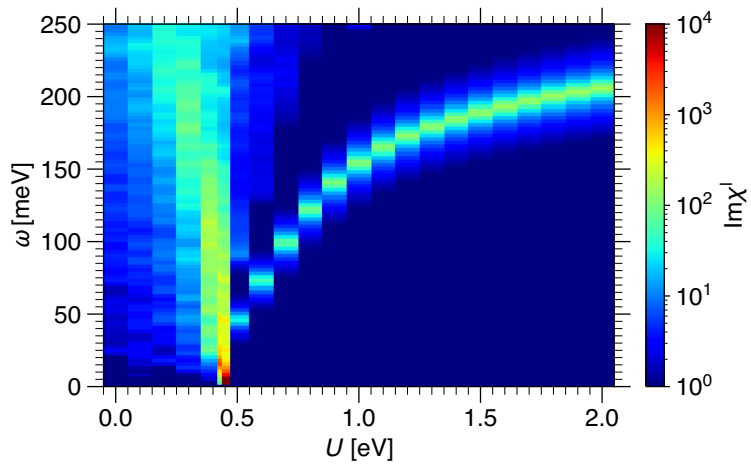


図3.5: $q = (\pi, \pi)$ における動的帯磁率の虚部 $\text{Im } \chi^1$ の縦成分の U 依存性。 $\zeta = 0.15$ eV としてブロードニングパラメーターを $\eta = 3$ meV とした。

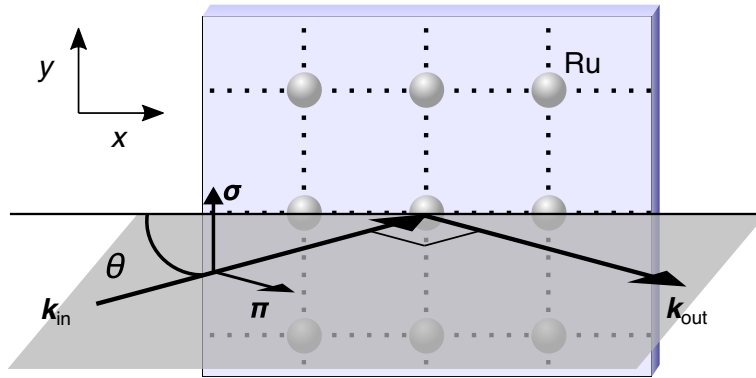


図3.6: RIXS スペクトルの計算で使用した散乱ジオメトリ。灰色の球は Ru 原子を表す。散乱面は正方格子に対して垂直であると仮定している。 σ (π) の偏光方向は、散乱面に対して垂直 (平行) である。

成長することがわかった。したがって、縦モードのピーク位置は平均場近似により過大評価され、軌道励起のエネルギーと同程度になると結論づけた。計算された縦モードは実験と一致しないが、RIXS スペクトルを議論する上で問題は生じないと考えている。これは、RIXS における支配的な励起スペクトルが横モードに由来するものであり、この横モードが我々の計算でよく再現されるからである。

3.5 RIXS スペクトル

本節では、Ru L_3 端に調整した Ca_2RuO_4 の RIXS スペクトルの計算を行った。まず、3.3節で計算した動的帯磁率を含んだ高速衝突近似でのスペクトル強度の式を導出する。そして、計算された RIXS スペクトルを集団励起の観点から解析する。

3.5.1 Ru L_3 -端 RIXS スペクトル

以下、Ru の L_3 端の X 線吸収、すなわち $j = 3/2$ の場合を考える。さらに、RIXS 強度を計算するために、高速衝突近似を適用する。つまり、中間状態の寿命は電子の運動のスケールに比べて十分に短いと仮定し、中間状態でのダイナミクスを無視するようにする。高速衝突近似により RIXS 強度は

$$I_{\text{RIXS}}(\mathbf{q}, \omega, \boldsymbol{\varepsilon}_{\text{in}}, \boldsymbol{\varepsilon}_{\text{out}}) \propto \text{Im} \sum_{u,v} \chi_{uv}(\mathbf{q}, \omega) \sum_{j_z} c_{k,\sigma_1}^{j,j_z}(\boldsymbol{\varepsilon}_{\text{out}}) c_{\lambda,\sigma_2}^{j,j_z}(\boldsymbol{\varepsilon}_{\text{in}})^* \sum_{j'_z} c_{\mu,\sigma_3}^{j,j'_z}(\boldsymbol{\varepsilon}_{\text{in}}) c_{\nu,\sigma_4}^{j,j'_z}(\boldsymbol{\varepsilon}_{\text{out}})^*. \quad (3.15)$$

となる (2.4.4参照)。ここでは、散乱 X 線の偏光を考慮しないと仮定する。すなわち、RIXS スペクトルの強度は、 σ -と π -の偏光した $\boldsymbol{\varepsilon}_{\text{out}}$ を持つスペクトルの和として計算される。

図 3.6 は RIXS スペクトルの計算で想定した散乱のジオメトリを示したものである。 \mathbf{k}_{in} (\mathbf{k}_{out}) は入射 (散乱) X 線の波数ベクトルである。 \mathbf{k}_{in} と \mathbf{k}_{out} のなす角は $\pi/2$ であり、散乱面は正方格子と垂直である。 xy 面と \mathbf{k}_{in} のなす角を θ とする。2次元系を考えているため、運動量遷移 \mathbf{q} は $\mathbf{k}_{\text{in}} - \mathbf{k}_{\text{out}}$ を xy 面に射影したものである。Ru 原子の L_3 端の双極子活性エネルギーは約 2838.5 eV であり [23]、これは $|\mathbf{k}_{\text{in}}| \approx |\mathbf{k}_{\text{out}}| \approx 1.76\pi$ に相当する。それゆえ、入射 X 線の角度を変えることにより、運動量遷移はブリルアンゾーン全体をスweepすることができる。RIXS スペクトルを低エネルギー領域と高エネルギー領

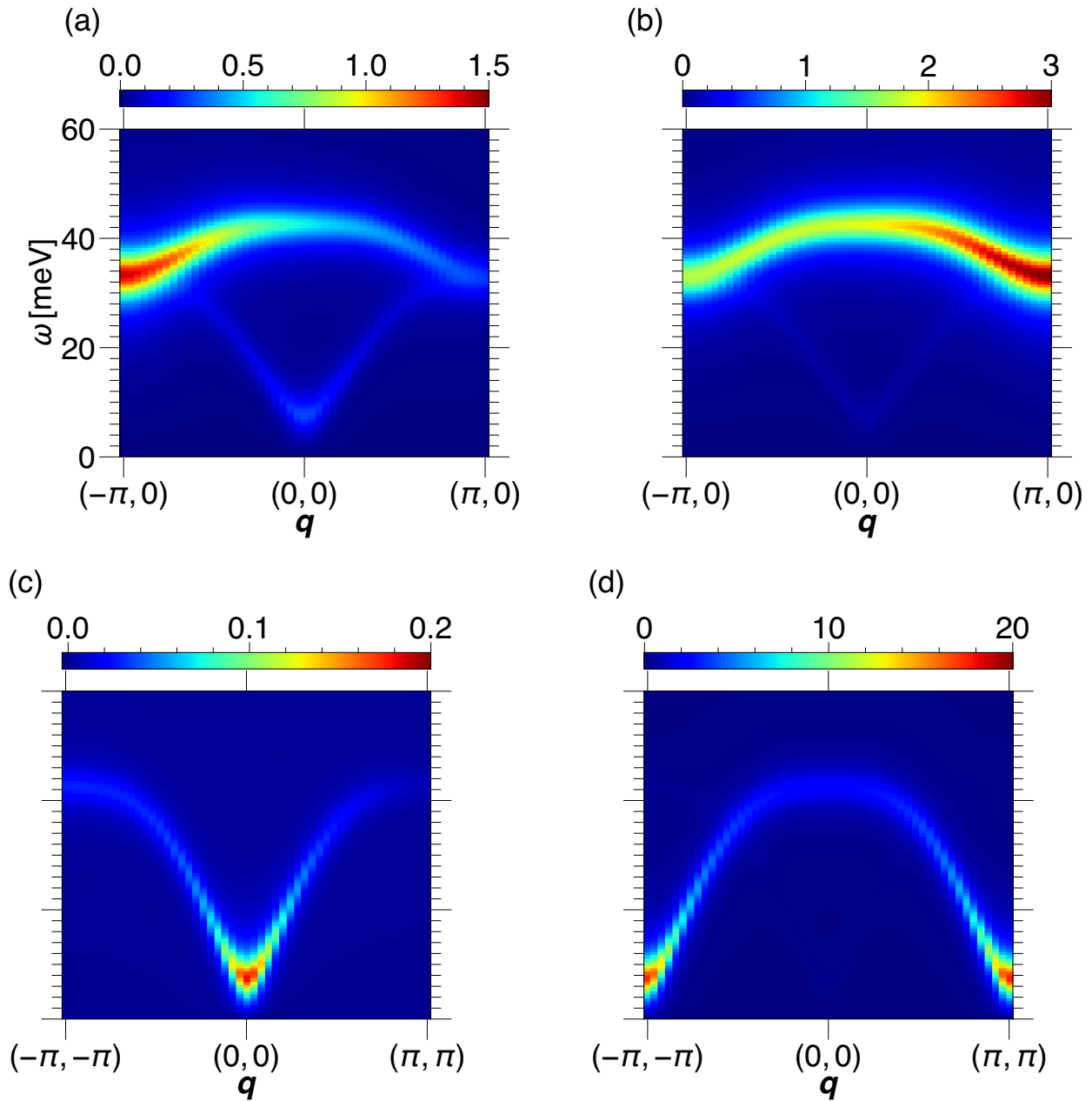


図3.7: RIXS スペクトルの計算結果。運動量遷移は (a), (b) では $q = (-\pi, 0)$ から $(\pi, 0)$ であり、(c), (d) では $q = (-\pi, -\pi)$ から (π, π) である。入射 x 線は (a), (c) では σ 偏光であり、(b), (d) では π 偏光である。ブロードニングパラメーターを $\eta = 3$ meV とした。

域の両方について調査する。

3.5.2 RIXS スペクトルのシミュレーション

図 3.7(a), 3.7(b) は k_{in} と k_{out} が $(k_y = 0)$ 面内に存在する場合の $q = (-\pi, 0) - (\pi, 0)$ 経路における σ , π 偏光の RIXS スペクトルである。このとき、入射光の角度は $\theta = 0.382\pi$ から 0.118π である。その結果、

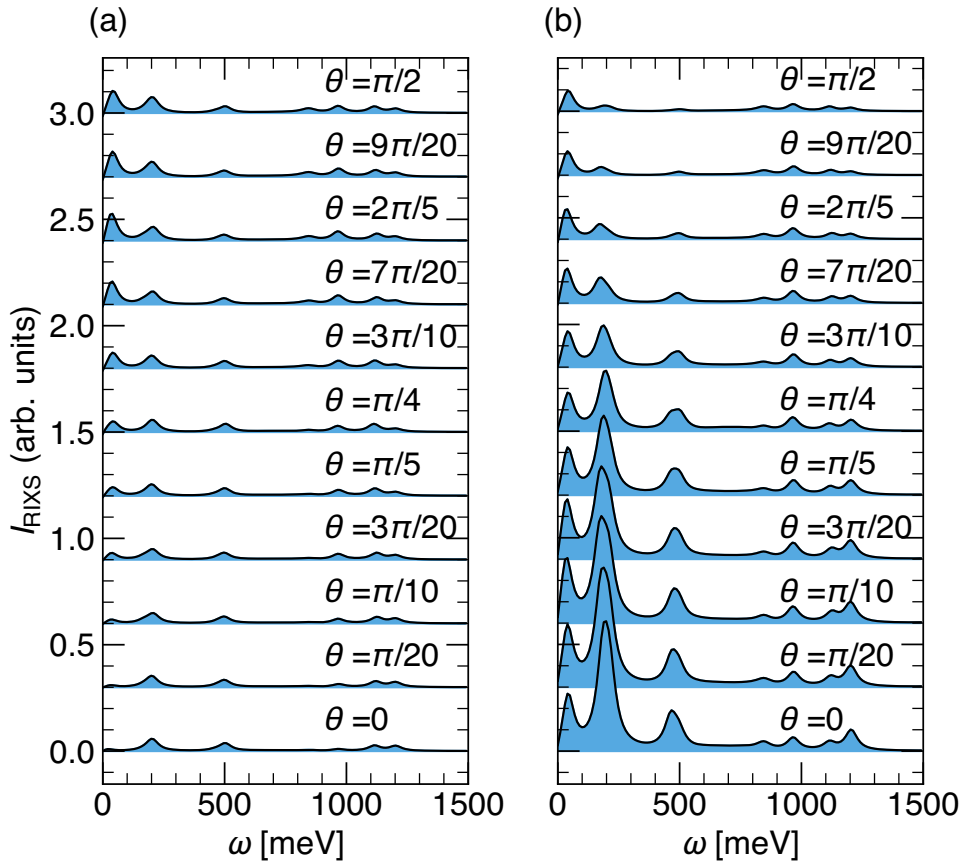


図3.8: 入射 x 線が (a) σ 偏光ベクトルの場合と (b) π 偏光の場合の RIXS スペクトルの計算結果。それぞれの線は下から上にかけて入射光の角度 θ を $\pi/20$ きざみで 0 から $\pi/2$ までプロットしている。ブロードニングパラメータは $\eta = 30$ meV とした。

入射光が σ 偏光である場合、面内横モードに由来する強い強度が $(-\pi, 0)$ に現れることがわかった。一方、入射光が π 偏光の場合は、 $(\pi, 0)$ に強い強度が現れることがわかった。図 3.7(c) と 3.7(d) は k_{in} と k_{out} が ($k_x = k_y$) 面内に存在する場合の $\mathbf{q} = (-\pi, -\pi) - (\pi, \pi)$ 経路における σ, π 偏光の RIXS スペクトルである。このとき、入射光の角度は $\theta = 0.442\pi$ から 0.058π である。その結果、 σ 偏光では面外横モードのみが観測され、 π 偏光では面内横モードが観測されることがわかった。

最後に高エネルギー領域における RIXS スペクトルを調査した。図 3.8 は k_{in} と k_{out} を ($k_y = 0$) 面内とした時、入射角 θ を変化させたときの RIXS スペクトルである。図 3.8(a) [図 3.8(b)] は σ [π] 偏光の結果である。50 meV, 200 meV, 500 meV にピークが存在する。50 meV のピークは 3.4 節で議論した横モードの集団励起に対応するものである。200 (500) meV のピークは、 d_{xy} 軌道から $d_{yz/xz}$ 軌道へのスピン保存 (スピン反転) を伴う励起に由来する (3.5.3 節を参照)。RIXS スペクトルの π 偏光での強度が σ 偏光でのそれよりもはるかに大きいことを見出した。特に、200 meV と 500 meV のピークは $\theta = 0$ で大きな強度を示し、 θ を 0 から $\pi/2$ まで増やすと徐々に減少する。この結果は、実験で観測された 320 meV の非対称ピークの θ 依存性と一致している [23]。

したがって、RIXS を用いると、入射光の偏光を変えることで、 Ca_2RuO_4 の集団モード励起を選択的に

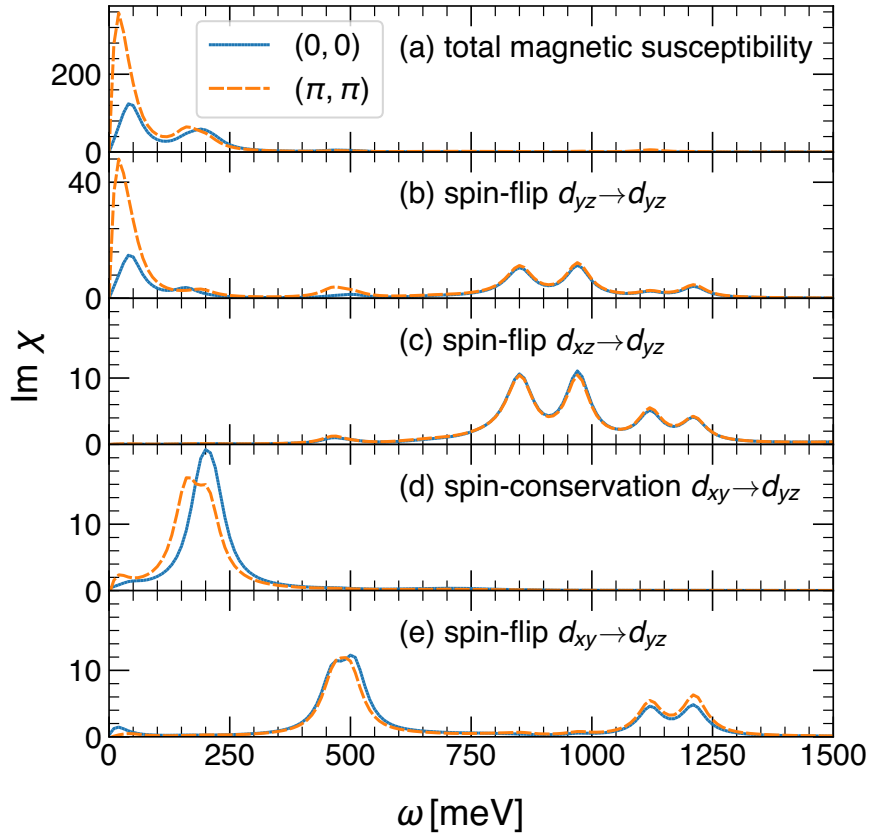


図3.9: $q = (0, 0)$ と $q = (\pi, \pi)$ における感受率の計算結果。(a) 全帯磁率。(b) d_{yz} 軌道におけるスピントリップする感受率。(c) d_{yz} と d_{xz} 軌道間のスピントリップする感受率。(d) d_{yz} と d_{xz} 軌道間のスピントリップする感受率。(e) d_{yz} と d_{xy} 軌道間のスピントリップする感受率。ブロードニングパラメーターを $\eta = 30$ meV とした。

観測することが可能である。つまり、RIXS による測定は、励起スペクトルから特定の種類の集団モードを識別する可能性を持っている。

3.5.3 スピン軌道分解された動的感受率

軌道ごとに重み付けしたバンド分散 (図3.10) を参照しながら、励起スペクトルを解釈するためにスピン軌道分解した感受率を調べた。図 3.9(a) は全帯磁率であり、低エネルギー (< 50 meV) における横モードに由来するピークと、高エネルギー (~ 200 meV) におけるピークを示す。スピン軌道分解した感受率は

$$\chi(\mathbf{q}, \omega) = \frac{i}{N} \int_0^\infty dt e^{i\omega t} \langle [O_{\mathbf{q}}^\dagger(t), O_{-\mathbf{q}}(0)] \rangle, \quad (3.16)$$

で与えられる。ここで

$$O_{\mathbf{q}} = \sum_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}}^\dagger (O_3 \otimes O_2) c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}, \quad (3.17)$$

であり、 $O_{3(2)}$ は軌道 (スピン) 空間の行列である。

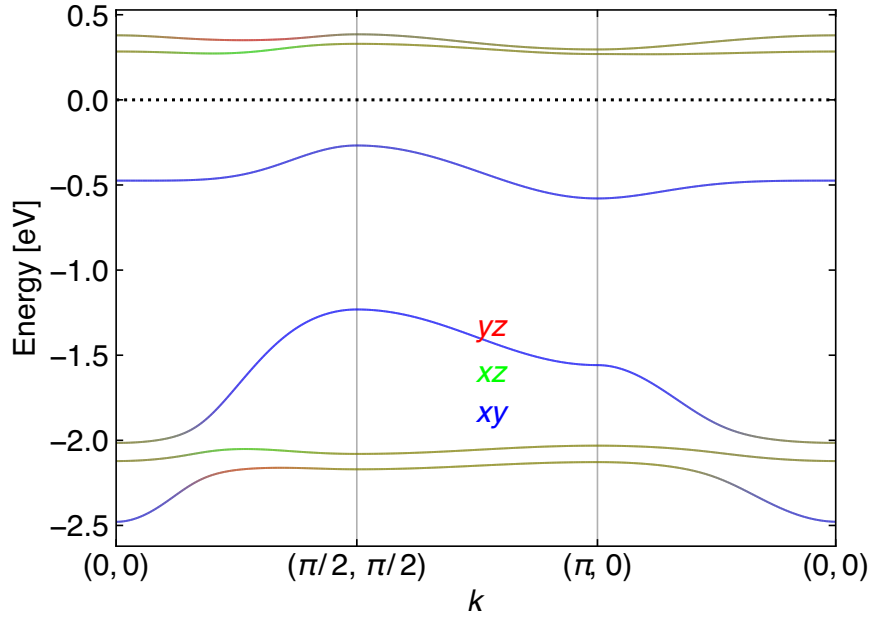


図3.10: 軌道ごとに重み付けしたバンド分散。赤、緑、青がそれぞれ d_{yz} , d_{xz} , d_{xy} 軌道に対応している。

図 3.9(b) は次式で与えられる d_{yz} 軌道内におけるスピントリップする励起である。

$$O_3 \otimes O_2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 1 & i \exp(i\frac{\pi}{4}) \\ i \exp(-i\frac{\pi}{4}) & -1 \end{pmatrix}. \quad (3.18)$$

この感受率は横モード (< 50 meV) に寄与する。

図 3.9(c) は次式で与えられる d_{yz} と d_{xz} 軌道間におけるスピントリップする励起である。

$$O_3 \otimes O_2 = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 1 & i \exp(i\frac{\pi}{4}) \\ i \exp(-i\frac{\pi}{4}) & -1 \end{pmatrix}. \quad (3.19)$$

この感受率は低エネルギー領域の励起には寄与しない。

図 3.9(d) は次式で与えられる d_{yz} と d_{xz} 軌道間におけるスピン保存する励起である。

$$O_3 \otimes O_2 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (3.20)$$

この感受率は 200 meV にピークを持つ。

図 3.9(e) は次式で与えられる d_{yz} と d_{xy} 軌道間におけるスピントリップする励起である。

$$O_3 \otimes O_2 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 1 & i \exp(i\frac{\pi}{4}) \\ i \exp(-i\frac{\pi}{4}) & -1 \end{pmatrix}. \quad (3.21)$$

この感受率は 500 meV にピークを持ち、INS スペクトルには寄与しないが、RIXS スペクトルには寄与する (Fig. 3.8参照)。

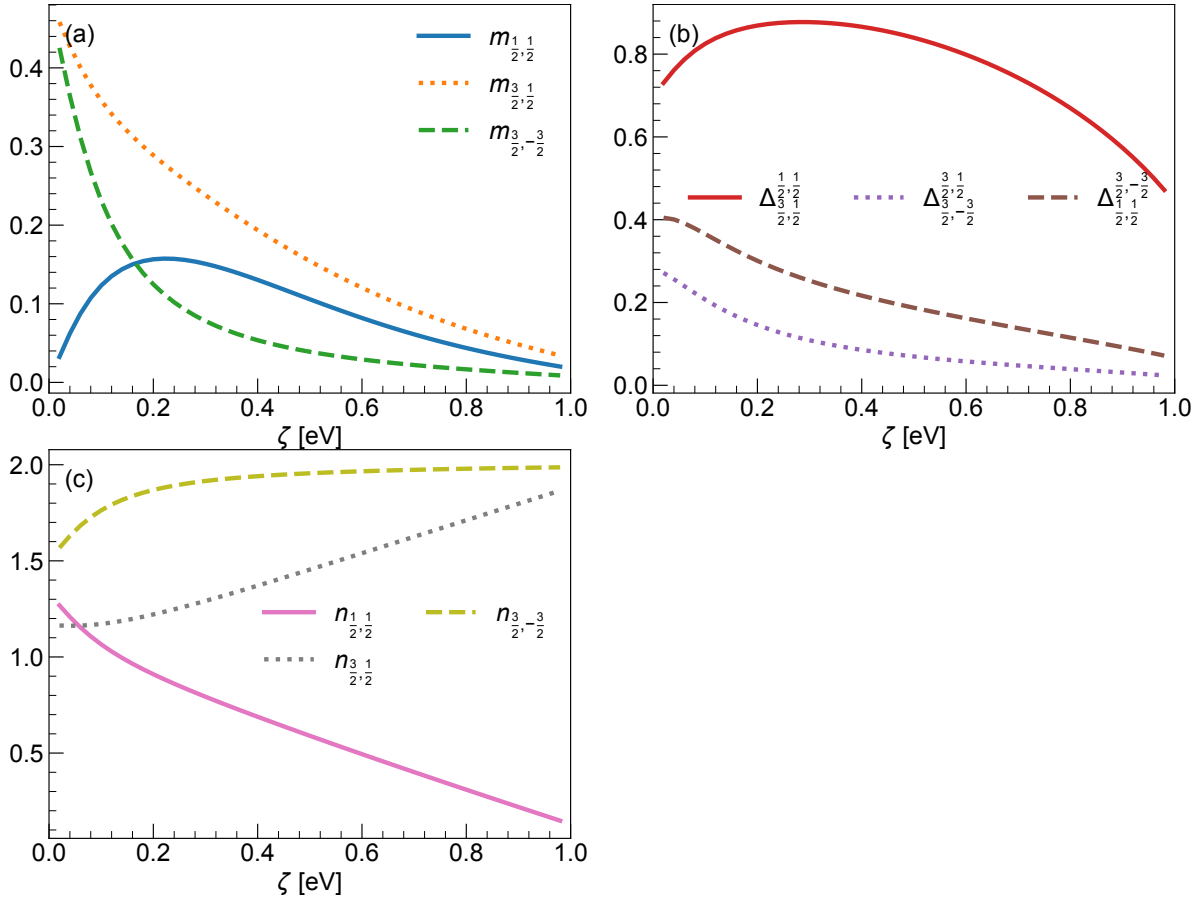


図3.11: オーダーパラメーターの ζ 依存性 (a) 軌道対角な項 (b) 軌道非対角な項 (c) 粒子数

3.6 オーダーパラメーターについて

最後に序論で触れた Ca_2RuO_4 の磁性の起源—励起子凝縮 vs. ハイゼンベルグ反強磁性—について議論する。スピン軌道相互作用 ζ が十分大きい極限で自然な基底となる全角運動量の方角量子数 j と磁気量子数 m を用いてオーダーパラメーターを定義する。相互作用項を $U = 2.0$ eV、 $J = 0.47$ eV に固定し、スピン軌道相互作用 ζ を 0 から 1 eV まで増やしてそれぞれの値をプロットした結果が図3.11である。図3.11(a) は軌道対角なオーダーであり、

$$m_{j,m} = \frac{1}{L} \sum_{k,m'=\pm m} \text{sign}(m') \left\langle a_{k+\mathbf{Q},j,m'}^\dagger a_{k,j,m'} \right\rangle \quad (3.22)$$

と定義される。図3.11(b) は軌道非対角なオーダーであり、

$$\Delta_{j,m}^{j',m'} = \frac{1}{L} \sum_{\mathbf{k}} \left| \left\langle a_{k+\mathbf{Q},m}^\dagger a_{k,j,m'} \right\rangle - \left\langle a_{k+\mathbf{Q},j,\bar{m}}^\dagger a_{k,j,\bar{m}'} \right\rangle \right| \quad (3.23)$$

と定義される。特に、 $\Delta_{\frac{3}{2},\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2},\frac{1}{2}}$ はスピン3重項励起子凝縮に対応している [45, 46]。 $\Delta_{\frac{1}{2},\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2},\frac{1}{2}}$ は 0.3 eV 付近まで増加し、その後減少する。また、 $\zeta \gtrsim 1$ となるような領域では $\Delta_{\frac{1}{2},\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2},\frac{1}{2}}$ が支配的となる。図3.11(c) は粒子数

であり、

$$n_{j,m} = \frac{1}{L} \sum_{\mathbf{k}} \langle a_{\mathbf{k},j,m}^\dagger a_{\mathbf{k},j,m} \rangle \quad (3.24)$$

と定義される。 ζ が大きい領域 ($\zeta \gtrsim 1$) $j = 3/2$ の準位に電子が 4 つ詰まり、 $j = 1/2$ の準位が空となる。また、全領域で $n_{3/2,1/2} > n_{1/2,1/2}$ である。これは $\Delta_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}}$ のような $(j, m) = (1/2, 1/2)$ と $(j, m) = (3/2, 1/2)$ の混成によるものだと考えられる。

以上の結果から、 $\zeta \gtrsim 1$ の領域ではスピン 3 重項励起子凝縮的なオーダーが支配的となることが分かった。しかしながら、本研究の対象である Ca_2RuO_4 では $\zeta \sim 0.15$ eV であり、このような領域では他のオーダーパラメーターも十分大きい。そのため、平均場近似の範囲内では Ca_2RuO_4 は励起子磁性体とハイゼンベルグ反強磁性体の中間的な性質を持っていると結論付けられる。

第 4 章

総括

SOC の強い t_{2g}^4 電子系物質の微視的理解を目指し、遍歴電子アプローチによって、 Ca_2RuO_4 の集団励起を解析した。まず、第一原理バンド計算により Ca_2RuO_4 の有効モデルである SOC を含む 3 軌道 Hubbard モデルを構築した。このモデルに対して平均場近似を適用し、AFM 基底状態を得た。この状態を用いて、RPA により動的帯磁率を計算し、面内及び面外横モードの励起スペクトルを得た。こうして得られた励起スペクトルは、これまでの INS 実験で観測されたスペクトルと一致し、このモデルの妥当性を確認することができた。

続いて、RPA で計算した動的感受率を用いて、高速衝突近似により、Ru L_3 端の RIXS スペクトルを計算した。その結果、 $\omega < 50$ meV の領域においてスピン励起の横モードに対応する RIXS スペクトルが明瞭に現れた。この領域では偏光依存性により、INS スペクトルとは異なる以下のような振る舞いが見られた。
 1. 運動量移動 k に関して $(-\pi, 0) \rightarrow (\pi, 0)$ の経路では k と $-k$ が非対称である。
 2. $(-\pi, -\pi) \rightarrow (\pi, \pi)$ の経路では入射光の偏光を変えることにより面内横モードと面外横モードを区別できる。さらに、 $\omega < 1500$ meV の領域においても RIXS スペクトルを計算した。入射 X 線が π 偏光のとき、50, 200, 500 meV 付近にピークが見られた。200, 500 meV のピークは入射角度を増やすと急激に減衰する特徴が見られた。このピークの起源を調べるために、スピン、軌道分解した感受率を計算した。これにより、200 meV のピークはスピン保存した d_{xy} 軌道から $d_{yz/xz}$ 軌道への励起であり、500 meV のピークはスピントリップした d_{xy} 軌道から $d_{yz/xz}$ 軌道への励起であることがわかった。特にスピントリップした軌道非対角な励起は INS では観測されないはずであり、RIXS の強力さの一端を垣間見せていると言える。

最後に磁性の起源について、オーダーパラメーターを用いて議論した。SOC が十分大きい領域では励起子磁性体的なオーダーが支配的になることが確認できたものの、Ru の現実的な SOC のパラメーター領域 ($\zeta \approx 150$ meV) では他のオーダーも十分強いため、励起子磁性体とハイゼンベルク反強磁性体の中間的な描像であるとわかった。

本論文で得られた計算結果は、INS、ラマン散乱で観測されている縦モードを除き、実験結果と一致した。縦モードが再現できない理由は、平均場近似が AFM オーダーの大きさを過大評価するため、縦モード励起のピーク位置が厳密解より高エネルギーになることに起因すると考えられる。遍歴電子アプローチで適切な励起エネルギーを持つ縦モードを得るためには、平均場近似や RPA を超えて、電子-電子相関による量子ゆらぎをより正確に取り込むことが必要である。さらにその場合、励起子磁性のオーダーパラメーターが平均場近似からどう変わるかは興味深い。また、Ru ではなく Os, Ir といった SOC がより強い物

質においては平均場近似は有効であると思われ、そのような $5d^4$ 電子系物質へ本研究の手法を適用することも興味深い。

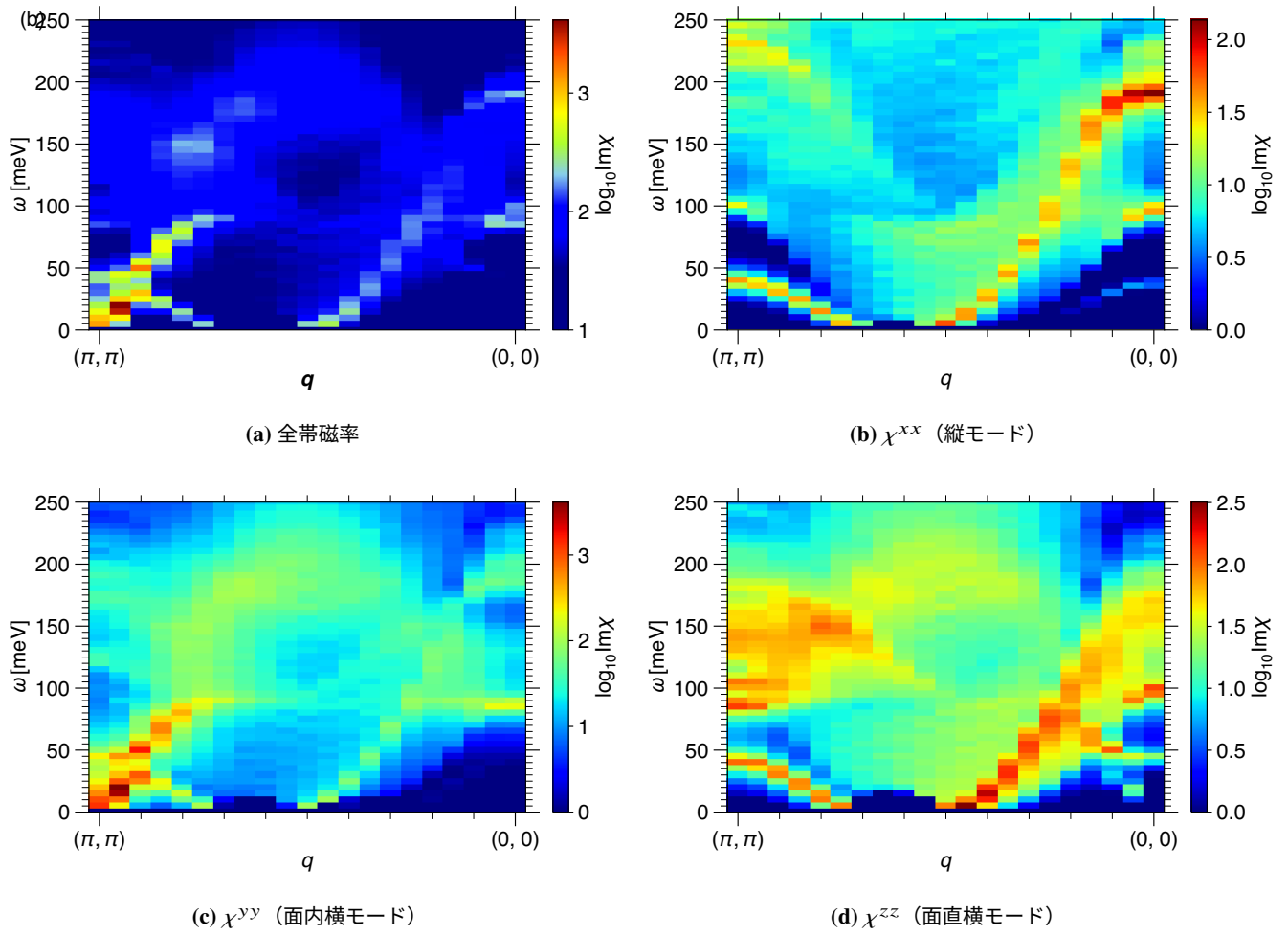
今回の結果は横モードの励起スペクトルを適切に再現しており、予測された RIXS スペクトルはこの物質の理解を進め、強相関系物質全般における集団励起の性格の理解につながることを強調するものであった。今後、RIXS スペクトルにおける入射光の偏光に対する選択的な振る舞いが実験的に観測されることが期待される。

付録 A

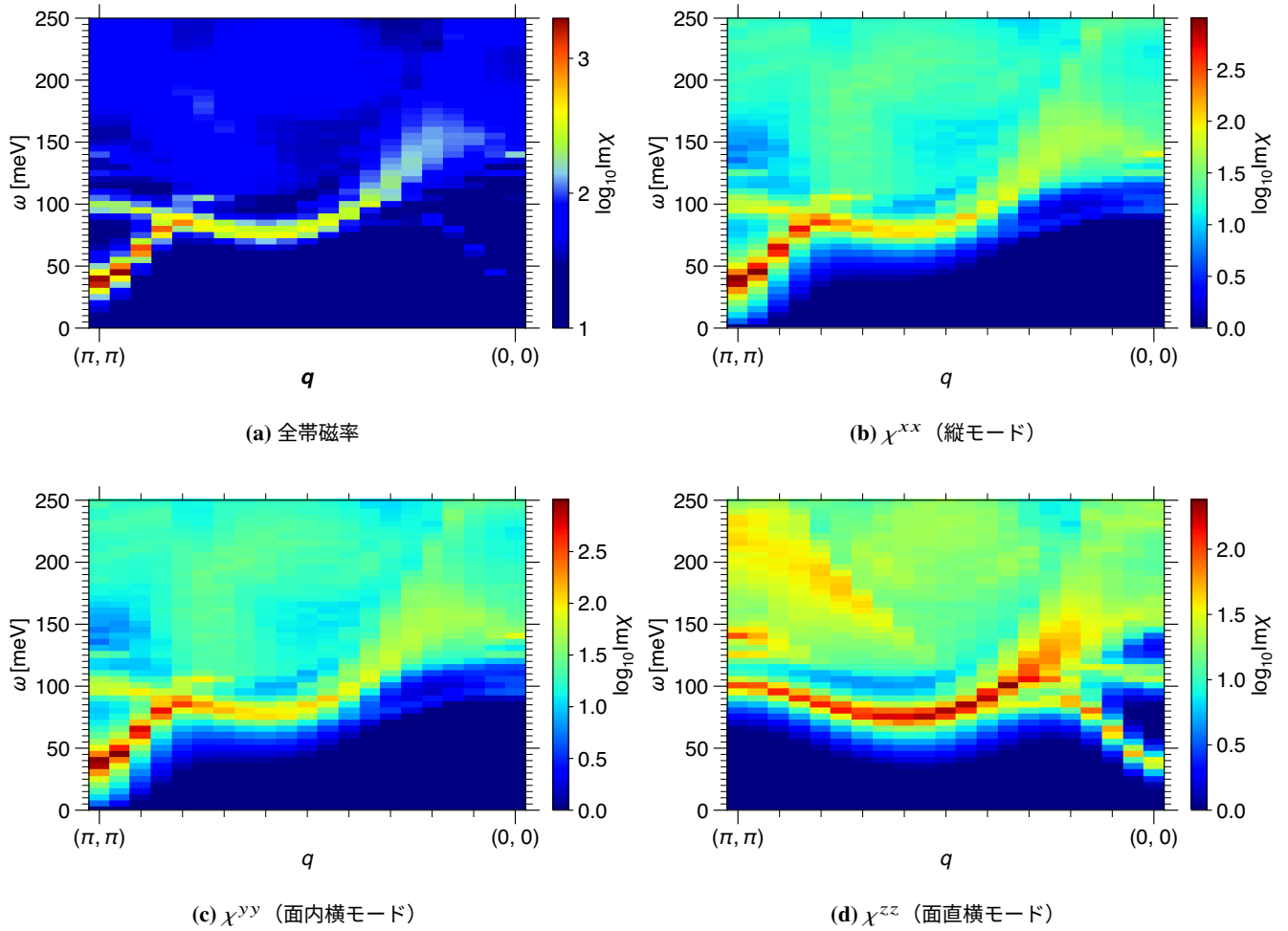
$M \sim 1.3 \mu_B$ 付近のスペクトルについて

本論文では、横モードが実験結果と一致するように電子間相互作用のパラメーター U, J を決定したが、磁気モーメントは $2.55\mu_B$ となり、実験結果の $1.3\mu_B$ に比べて大きくなってしまった。本章では $M \sim 1.3 \mu_B$ となるパラメーター領域における磁気励起スペクトルを調べた。結果としては、実験結果を再現するようなスペクトルは得られなかった。磁気モーメントと磁気励起スペクトルを同時に再現するには平均場近似を超えて電子相関を取り込める計算手法を使う必要があると考えられる。1 体の項に関しては $t' = 0$ として、磁化を x 軸に向けた。それ以外は Ca_2RuO_4 と同じである。電子間相互作用項は、 $U = 0.45 \text{ eV}, J/U = 0.15 \text{ eV}, U' = U - 2J$ とした。この時、 $\zeta = 0.1, 0.15, 0.2 \text{ eV}$ で、 $M = 1.25, 1.37, 1.45 \mu_B$ となった。

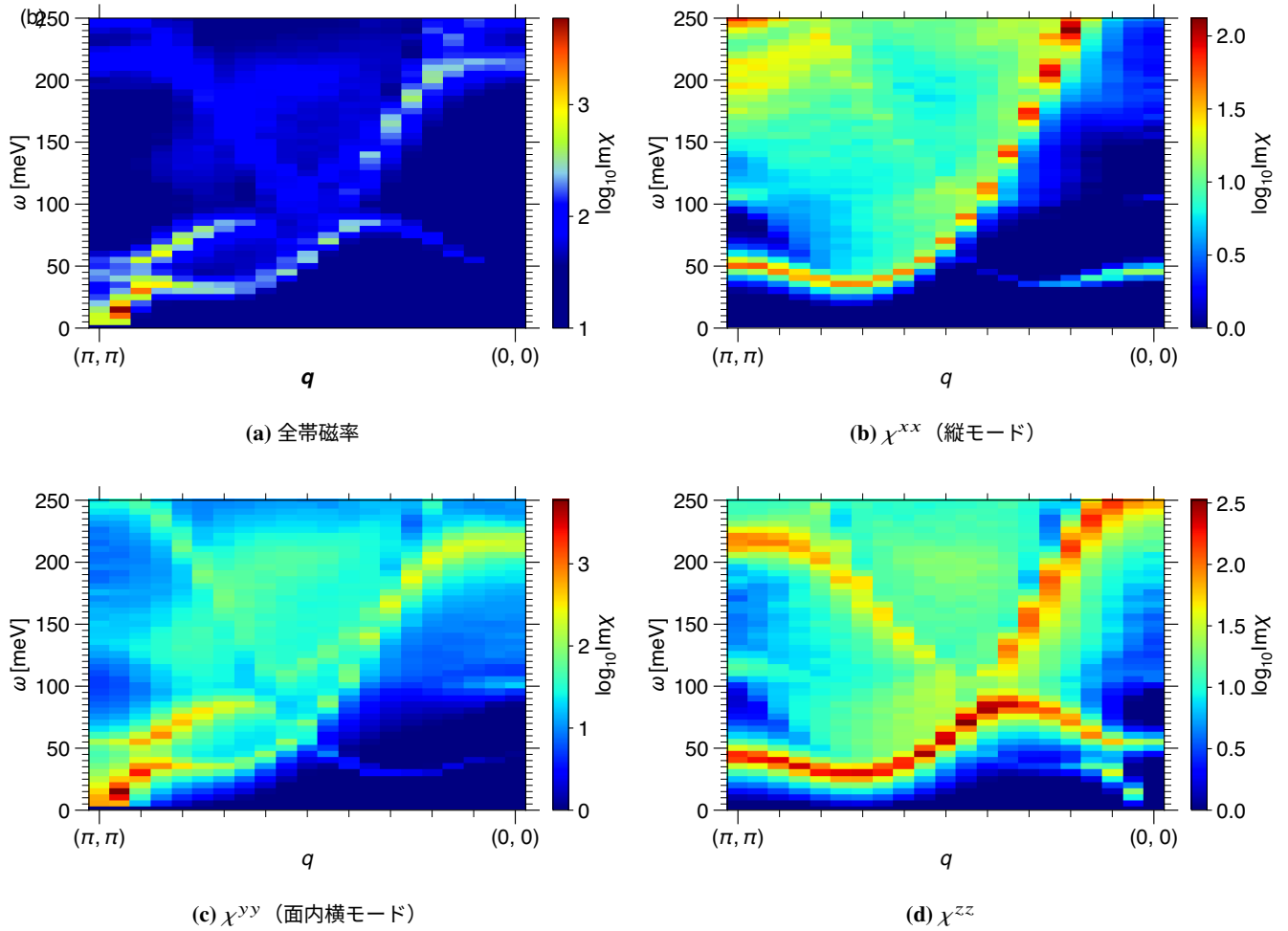
A.1 計算結果

A.1.1 $\zeta = 0.1 \text{ eV}$, $M = 1.25 \mu_B$ 

図A.1: (a) 全帯磁率, (b) χ^{xx} (縦モード), (c) χ^{yy} (面内横モード), (d) χ^{zz} (面直横モード)

A.1.2 $\zeta = 0.15 \text{ eV}$, $M = 1.37 \mu_B$ 

図A.2: (a) 全帯磁率, (b) χ^{xx} (縦モード), (c) χ^{yy} (面内横モード), (d) χ^{zz} (面直横モード)

A.1.3 $\zeta = 0.2 \text{ eV}$, $M = 1.45 \mu_B$ 

図A.3: (a) 全帯磁率, (b) χ^{xx} (縦モード), (c) χ^{yy} (面内横モード), (d) χ^{zz} (面直横モード)

付録 B

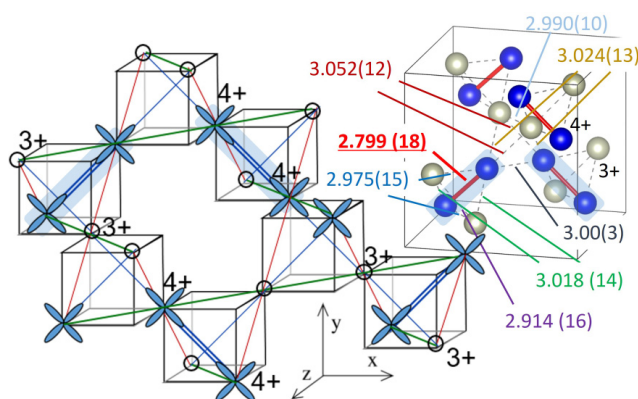
LiRh₂O₄ におけるアンダーソン条件が満たされた電荷密度波相

この章は論文“Charge-ordered state satisfying the Anderson condition in LiRh₂O₄ arising from local dimer order”[70] を理論部分を中心にまとめたものである。

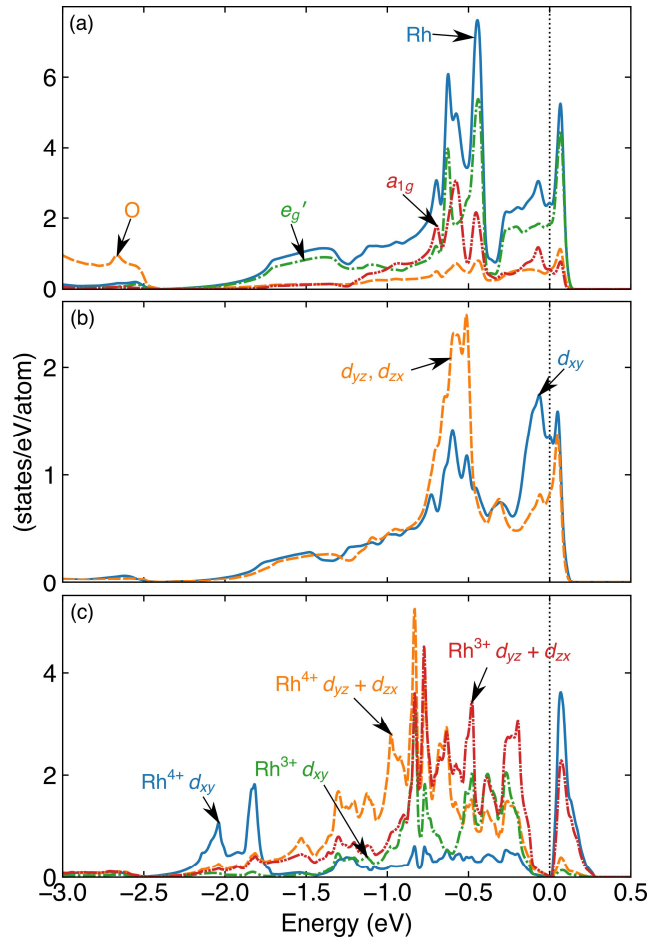
B.1 概要

パイロクロアにおける全ての四面体が同じ電荷を持つ場合、アンダーソン条件が満たされていると言う。電荷のフラストレーションが存在し、イオンの配置が無数になる。この条件はアンダーソンがマグネタイトFe₂O₃の金属絶縁体転移（Verway 転移）が低温で起きることを説明するために考案したものである [71]。しかしながら後にFe₂O₃ではこのような秩序は存在しないことが明らかとなった。

本研究ではLiRh₂O₄ が図B.1のようにアンダーソン条件を満たす初めてのスピネルであることを示した。



図B.1: LiRh₂O₄ における電荷密度波相



図B.2: LiRh_2O_4 の PDOS の計算結果。(a) 高温相 ($Fd\bar{3}m$), (b) 中間相 ($I4_2/amd$), (c) 低温相 ($A2_122$)。それぞれのパネルの点線はフェルミ準位を示す。

B.2 第一原理計算

LiRh_2O_4 の電子状態について微視的に解釈するために、第一原理計算を行った。LAPW 法を用いた密度汎関数法に基づいたパッケージ WIEN2k[72, 73] を用いた。電子相関に関しては一般化勾配近似を用いており、引用 [74] による交換相関ポテンシャルを用いた。自己無同着計算においてブリルアンゾーン内の k 点のメッシュを高温相 $Fd\bar{3}m$ と中間相 $I4_2/amd$ については $15 \times 15 \times 15$ 点、低温相 $A2_122$ については $11 \times 11 \times 8$ 点取った。マフィンティン半径 (R_{MT}) は高温相 $Fd\bar{3}m$ については 1.69(Li), 2.04(Rh), 1.76(O)Bohr、中間相 $I4_2/amd$ については 1.67(Li), 2.04(Rh), 1.76(O)Bohr、低温相 $A2_122$ については 1.59(Li), 2.00(Rh), 1.72(O)Bohr とした。平面波のカットオフを $K_{max} = 8/R_{MT}$ とした。

図B.2(a) は高温相における軌道分解した部分状態密度 (PDOS) である。フェルミ準位付近では Rh イオンの t_{2g} 軌道が支配的である。Rh イオンの局所的な点群対称性が D_{3d} であるため、 t_{2g} 軌道は非縮退の a_{1g} 軌道と 2 重縮退した e'_g 軌道に分裂する。同様の結果は引用 [75] でも見られる。

図B.2(b) は中間相における PDOS である。 t_{2g} 軌道の PDOS は RhO6 八面体の伸長により高いエネルギー

ギーを持つ d_{xy} 軌道と低いエネルギーを持つ $d_{yz/zx}$ 軌道に分裂する。フェルミ準位付近のウェイトに関して d_{xy} 軌道が最も大きい寄与を持つが、 $d_{yz/zx}$ 軌道も寄与する。

図B.2(c) は低温相における PDOS である。このとき、電荷密度波相であり、 $R^{3.5+}$ イオンは Rh^{3+} 、 Rh^{4+} イオンに分かれ、 d_{xy} 軌道は結合、反結合軌道に分裂する。 Rh^{4+} イオンは最も大きい分裂をしており、フェルミ準位を近傍の反結合軌道に最も大きな寄与をしている。それに加えて Rh^{3+} イオンの $d_{yz/zx}$ 軌道も結合、反結合軌道のスプリットがある。これらの結果から、220 K の構造転移がバンド Jahn-Teller 効果によるものであり、170 K の金属絶縁体転移がちょうど [76] の図 3 に描かれたように、Rh d_{xy} 軌道の二量体化によるものであることが確認された。

参考文献

- [1] Jungho Kim, D. Casa, M. H. Upton, T. Gog, Young-June Kim, J. F. Mitchell, M. van Veenendaal, M. Daghofer, J. van den Brink, G. Khaliullin, and B. J. Kim. Magnetic Excitation Spectra of Sr_2IrO_4 Probed by Resonant Inelastic X-Ray Scattering: Establishing Links to Cuprate Superconductors. *Phys. Rev. Lett.*, 108:177003, Apr 2012.
- [2] R. Arita, J. Kuneš, A. V. Kozhevnikov, A. G. Eguluz, and M. Imada. Ab initio Studies on the Interplay between Spin-Orbit Interaction and Coulomb Correlation in Sr_2IrO_4 and Ba_2IrO_4 . *Phys. Rev. Lett.*, 108:086403, Feb 2012.
- [3] Hiroshi Watanabe, Tomonori Shirakawa, and Seiji Yunoki. Microscopic Study of a Spin-Orbit-Induced Mott Insulator in Ir Oxides. *Phys. Rev. Lett.*, 105:216410, Nov 2010.
- [4] G. Jackeli and G. Khaliullin. Mott Insulators in the Strong Spin-Orbit Coupling Limit: From Heisenberg to a Quantum Compass and Kitaev Models. *Phys. Rev. Lett.*, 102:017205, Jan 2009.
- [5] A. Jain, M. Krautloher, J. Porras, G. H. Ryu, D. P. Chen, D. L. Abernathy, J. T. Park, A. Ivanov, J. Chaloupka, G. Khaliullin, B. Keimer, and B. J. Kim. Higgs mode and its decay in a two-dimensional antiferromagnet. *Nat. Phys.*, 13:633, Mar 2017.
- [6] Giniyat Khaliullin. Excitonic Magnetism in Van Vleck-type d^4 Mott Insulators. *Phys. Rev. Lett.*, 111:197201, Nov 2013.
- [7] Alireza Akbari and Giniyat Khaliullin. Magnetic excitations in a spin-orbit-coupled d^4 Mott insulator on the square lattice. *Phys. Rev. B*, 90:035137, Jul 2014.
- [8] Gang Cao and Pedro Schlottmann. The challenge of spin-orbit-tuned ground states in iridates: A key issues review. *Rep. Prog. Phys.*, 81:042501, Feb 2018.
- [9] Tomohiro Takayama, Jiří Chaloupka, Andrew Smerald, Giniyat Khaliullin, and Hidenori Takagi. Spin-Orbit-Entangled Electronic Phases in $4d$ and $5d$ Transition-Metal Compounds. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 90:062001, May 2021.
- [10] J. Matsuno, Y. Okimoto, Z. Fang, X.Z. Yu, Y. Matsui, N. Nagaosa, H. Kumigashira, M. Oshima, M. Kawasaki, and Y. Tokura. Novel metallic ferromagnet Sr_2CoO_4 . *Thin Solid Films*, 486:113, Aug 2005.
- [11] J. Matsuno, Y. Okimoto, Z. Fang, X. Z. Yu, Y. Matsui, N. Nagaosa, M. Kawasaki, and Y. Tokura. Metallic Ferromagnet with Square-Lattice CoO_2 Sheets. *Phys. Rev. Lett.*, 93:167202, Oct 2004.
- [12] Tetsuo Shimura, Mitsuru Itoh, Yoshiyuki Inaguma, and Tetsurō Nakamura. Preparation and electronic

- properties of $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{RhO}_4$. *Phys. Rev. B*, 49:5591, Feb 1994.
- [13] R S Perry, F Baumberger, L Balicas, N Kikugawa, N J C Ingle, A Rost, J F Mercure, Y Maeno, Z X Shen, and A P Mackenzie. Sr_2RhO_4 : a new, clean correlated electron metal. *New J. Phys.*, 8:175, Sep 2006.
- [14] G. Cao, T. F. Qi, L. Li, J. Terzic, S. J. Yuan, L. E. DeLong, G. Murthy, and R. K. Kaul. Novel Magnetism of $\text{Ir}^{5+}(5d^4)$ Ions in the Double Perovskite Sr_2YIrO_6 . *Phys. Rev. Lett.*, 112:056402, Feb 2014.
- [15] K. Pajskr, P. Novák, V. Pokorný, J. Kolorenč, R. Arita, and J. Kuneš. On the possibility of excitonic magnetism in Ir double perovskites. *Phys. Rev. B*, 93:035129, Jan 2016.
- [16] M. Kusch, V. M. Katukuri, N. A. Bogdanov, B. Büchner, T. Dey, D. V. Efremov, J. E. Hamann-Borrero, B. H. Kim, M. Krisch, A. Maljuk, M. Moretti Sala, S. Wurmehl, G. Aslan-Cansever, M. Sturza, L. Hozoi, J. van den Brink, and J. Geck. Observation of heavy spin-orbit excitons propagating in a nonmagnetic background: The case of $(\text{Ba}, \text{Sr})_2\text{YIrO}_6$. *Phys. Rev. B*, 97:064421, Feb 2018.
- [17] M. A. Laguna-Marco, E. Arias-Egido, C. Piquer, V. Cuartero, L. Hernández-López, P. Kayser, J. A. Alonso, J. A. T. Barker, G. Fabbris, C. A. Escanhoela, and T. Irifune. Magnetism of Ir^{5+} -based double perovskites: Unraveling its nature and the influence of structure. *Phys. Rev. B*, 101:014449, Jan 2020.
- [18] Hayato Yatsuzuka, Yuya Haraguchi, Akira Matsuo, Koichi Kindo, and Hiroko Aruga Katori. Spin-glass transition in the spin-orbit-entangled $J_{\text{eff}} = 0$ Mott insulating double-perovskite ruthenate. *Sci. Rep.*, 12:2429, dec 2022.
- [19] C. S. Alexander, G. Cao, V. Dobrosavljevic, S. McCall, J. E. Crow, E. Lochner, and R. P. Guertin. Destruction of the Mott insulating ground state of Ca_2RuO_4 by a structural transition. *Phys. Rev. B*, 60:R8422, Sep 1999.
- [20] S. Kunkemöller, D. Khomskii, P. Steffens, A. Piovano, A. A. Nugroho, and M. Braden. Highly Anisotropic Magnon Dispersion in Ca_2RuO_4 : Evidence for Strong Spin Orbit Coupling. *Phys. Rev. Lett.*, 115:247201, Dec 2015.
- [21] S. Kunkemöller, E. Komleva, S. V. Streltsov, S. Hoffmann, D. I. Khomskii, P. Steffens, Y. Sidis, K. Schmalzl, and M. Braden. Magnon dispersion in $\text{Ca}_2\text{Ru}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$: Impact of spin-orbit coupling and oxygen moments. *Phys. Rev. B*, 95:214408, Jun 2017.
- [22] Shunsuke Yamamoto, Yukinori Ohta, and Koudai Sugimoto. Collective mode excitations and simulated L -edge resonant inelastic x-ray scattering spectra in antiferromagnetic Ca_2RuO_4 . *Phys. Rev. B*, 106:045136, Jul 2022.
- [23] H. Gretarsson, H. Suzuki, Hoon Kim, K. Ueda, M. Krautloher, B. J. Kim, H. Yavaş, G. Khaliullin, and B. Keimer. Observation of spin-orbit excitations and Hund's multiplets in Ca_2RuO_4 . *Phys. Rev. B*, 100:045123, Jul 2019.
- [24] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.*, 136:B864, Nov 1964.
- [25] L. H. Thomas. The calculation of atomic fields. *Math. Proc. Camb. Philos. Soc.*, 23:542, 1927.
- [26] P. A. M. Dirac. Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom. *Math. Proc. Camb. Philos. Soc.*, 26:376, Jul 1930.
- [27] W. Kohn and L. J. Sham. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys.*

-
- Rev.*, 140:A1133, Nov 1965.
- [28] D. Ceperley. Ground state of the fermion one-component plasma: A Monte Carlo study in two and three dimensions. *Phys. Rev. B*, 18:3126, Oct 1978.
- [29] J. P. Perdew and Alex Zunger. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Phys. Rev. B*, 23:5048, May 1981.
- [30] J. C. Slater. Wave Functions in a Periodic Potential. *Phys. Rev.*, 51:846, May 1937.
- [31] Kazuma Nakamura, Yoshihide Yoshimoto, Yusuke Nomura, Terumasa Tadano, Mitsuaki Kawamura, Taichi Kosugi, Kazuyoshi Yoshimi, Takahiro Misawa, and Yuichi Motoyama. RESPACK: An ab initio tool for derivation of effective low-energy model of material. *Comput. Phys. Commun.*, 261:107781, Apr 2021.
- [32] Ryogo Kubo. Statistical-Mechanical Theory of Irreversible Processes. I. General Theory and Simple Applications to Magnetic and Conduction Problems. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 12:570, Mar 1957.
- [33] Luuk J. P. Ament, Michel van Veenendaal, Thomas P. Devereaux, John P. Hill, and Jeroen van den Brink. Resonant inelastic x-ray scattering studies of elementary excitations. *Rev. Mod. Phys.*, 83:705, Jun 2011.
- [34] Kenji Ishii, Takami Tohyama, and Jun'ichiro Mizuki. Inelastic X-ray Scattering Studies of Electronic Excitations. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 82:021015, Jan 2013.
- [35] M. Blume. Magnetic scattering of x rays (invited). *J. Appl. Phys.*, 57:3615, Jun 1985.
- [36] Jin Luo, G. T. Trammell, and J. P. Hannon. Scattering operator for elastic and inelastic resonant x-ray scattering. *Phys. Rev. Lett.*, 71:287, Jul 1993.
- [37] Aaron Meurer, Christopher P. Smith, Mateusz Paprocki, Ondřej Čertík, Sergey B. Kirpichev, Matthew Rocklin, AMiT Kumar, Sergiu Ivanov, Jason K. Moore, Sartaj Singh, Thilina Rathnayake, Sean Vig, Brian E. Granger, Richard P. Muller, Francesco Bonazzi, Harsh Gupta, Shivam Vats, Fredrik Johansson, Fabian Pedregosa, Matthew J. Curry, Andy R. Terrel, Štěpán Roučka, Ashutosh Saboo, Isuru Fernando, Sumith Kulal, Robert Cimrman, and Anthony Scopatz. SymPy: symbolic computing in Python. *PeerJ Comput. Sci.*, 3:e103, January 2017.
- [38] Satoru Nakatsuji, Shin-ichi Ikeda, and Yoshiteru Maeno. Ca_2RuO_4 : New Mott Insulators of Layered Ruthenate. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 66:1868, Feb 1997.
- [39] M. Braden, G. André, S. Nakatsuji, and Y. Maeno. Crystal and magnetic structure of Ca_2RuO_4 : Magnetoelastic coupling and the metal-insulator transition. *Phys. Rev. B*, 58:847, Jul 1998.
- [40] Hideto Fukazawa, Satoru Nakatsuji, and Yoshiteru Maeno. Intrinsic properties of the Mott insulator $\text{Ca}_2\text{RuO}_{4+\delta}$ ($\delta = 0$) studied with single crystals. *Physica B: Condensed Matter*, 281-282:613, 2000.
- [41] Guoren Zhang and Eva Pavarini. Mott transition, spin-orbit effects, and magnetism in Ca_2RuO_4 . *Phys. Rev. B*, 95:075145, Feb 2017.
- [42] Guoren Zhang and Eva Pavarini. Higgs mode and stability of xy -orbital ordering in Ca_2RuO_4 . *Phys. Rev. B*, 101:205128, May 2020.
- [43] Christopher Svoboda, Mohit Randeria, and Nandini Trivedi. Effective magnetic interactions in spin-orbit coupled d^4 Mott insulators. *Phys. Rev. B*, 95:014409, Jan 2017.
- [44] Toshihiro Sato, Tomonori Shirakawa, and Seiji Yunoki. Spin-orbital entangled excitonic insulator with

- quadrupole order. *Phys. Rev. B*, 99:075117, Feb 2019.
- [45] Nitin Kaushal, Jacek Herbrych, Alberto Nocera, Gonzalo Alvarez, Adriana Moreo, F. A. Reboredo, and Elbio Dagotto. Density matrix renormalization group study of a three-orbital Hubbard model with spin-orbit coupling in one dimension. *Phys. Rev. B*, 96:155111, Oct 2017.
- [46] Nitin Kaushal, Rahul Soni, Alberto Nocera, Gonzalo Alvarez, and Elbio Dagotto. BCS-BEC crossover in a $(t_{2g})^4$ excitonic magnet. *Phys. Rev. B*, 101:245147, Jun 2020.
- [47] Teresa Feldmaier, Pascal Strobel, Michael Schmid, Philipp Hansmann, and Maria Daghofer. Excitonic magnetism at the intersection of spin-orbit coupling and crystal-field splitting. *Phys. Rev. Res.*, 2:033201, Aug 2020.
- [48] C. G. Fatuzzo, M. Dantz, S. Fatale, P. Olalde-Velasco, N. E. Shaik, B. Dalla Piazza, S. Toth, J. Pelliciari, R. Fittipaldi, A. Vecchione, N. Kikugawa, J. S. Brooks, H. M. Rønnow, M. Grioni, Ch. Rüegg, T. Schmitt, and J. Chang. Spin-orbit-induced orbital excitations in Sr_2RuO_4 and Ca_2RuO_4 : A resonant inelastic x-ray scattering study. *Phys. Rev. B*, 91:155104, Apr 2015.
- [49] L. Das, F. Forte, R. Fittipaldi, C. G. Fatuzzo, V. Granata, O. Ivashko, M. Horio, F. Schindler, M. Dantz, Yi Tseng, D. E. McNally, H. M. Rønnow, W. Wan, N. B. Christensen, J. Pelliciari, P. Olalde-Velasco, N. Kikugawa, T. Neupert, A. Vecchione, T. Schmitt, M. Cuoco, and J. Chang. Spin-Orbital Excitations in Ca_2RuO_4 Revealed by Resonant Inelastic X-Ray Scattering. *Phys. Rev. X*, 8:011048, Mar 2018.
- [50] Shubhajyoti Mohapatra and Avinash Singh. Magnetic reorientation transition in a three orbital model for Ca_2RuO_4 : interplay of spin-orbit coupling, tetragonal distortion, and Coulomb interactions. *J. Phys. Condens. Matter*, 32:485805, Sep 2020.
- [51] Shubhajyoti Mohapatra and Avinash Singh. Coupled spin-orbital fluctuations in a three orbital model for $4d$ and $5d$ oxides with electron fillings $n = 3, 4, 5$ —application to NaOsO_3 , Ca_2RuO_4 and Sr_2IrO_4 . *J. Phys. Condens. Matter*, 33:345803, Jul 2021.
- [52] Jun-ichi Igarashi and Tatsuya Nagao. Analysis of resonant inelastic x-ray scattering from Sr_2IrO_4 in an itinerant-electron approach. *Phys. Rev. B*, 90:064402, Aug 2014.
- [53] M. Fidrysiak and J. Spalek. Robust spin and charge excitations throughout the high- T_c cuprate phase diagram from incipient Mottness. *Phys. Rev. B*, 102:014505, Jul 2020.
- [54] Maciej Fidrysiak and Józef Spalek. Unified theory of spin and charge excitations in high- T_c cuprate superconductors: A quantitative comparison with experiment and interpretation. *Phys. Rev. B*, 104:L020510, Jul 2021.
- [55] Paolo Giannozzi, Stefano Baroni, Nicola Bonini, Matteo Calandra, Roberto Car, Carlo Cavazzoni, Davide Ceresoli, Guido L Chiarotti, Matteo Cococcioni, Ismaila Dabo, Andrea Dal Corso, Stefano de Gironcoli, Stefano Fabris, Guido Fratesi, Ralph Gebauer, Uwe Gerstmann, Christos Gougoussis, Anton Kokalj, Michele Lazzeri, Layla Martin-Samos, Nicola Marzari, Francesco Mauri, Riccardo Mazzarello, Stefano Paolini, Alfredo Pasquarello, Lorenzo Paulatto, Carlo Sbraccia, Sandro Scandolo, Gabriele Sclauzero, Ari P Seitsonen, Alexander Smogunov, Paolo Umari, and Renata M Wentzcovitch. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *J. Phys. Condens. Matter*, 21:395502, Sep 2009.

-
- [56] P Giannozzi, Oliviero Andreussi, T Brumme, O Bunau, M Buongiorno Nardelli, M Calandra, R Car, C Cavazzoni, D Ceresoli, M Cococcioni, N Colonna, I Carnimeo, A Dal Corso, S de Gironcoli, P Delugas, R A DiStasio, A Ferretti, A Floris, G Fratesi, G Fugallo, R Gebauer, U Gerstmann, F Giustino, T Gorni, J Jia, M Kawamura, H-Y Ko, A Kokalj, E Küçükbenli, M Lazzeri, M Marsili, N Marzari, F Mauri, N L Nguyen, H-V Nguyen, A Otero-de-la Roza, L Paulatto, S Poncé, D Rocca, R Sabatini, B Santra, M Schlipf, A P Seitsonen, A Smogunov, I Timrov, T Thonhauser, P Umari, N Vast, X Wu, and S Baroni. Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO. *J. Phys.: Condens. Matter*, 29:465901, Nov 2017.
- [57] John P. Perdew, Adrienn Ruzsinszky, Gábor I. Csonka, Oleg A. Vydrov, Gustavo E. Scuseria, Lucian A. Constantin, Xiaolan Zhou, and Kieron Burke. Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 100:136406, Apr 2008.
- [58] G. Kresse and D. Joubert. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, 59:1758, Jan 1999.
- [59] Pseudopotentials periodic table: From H to Pu. *Comput. Mater. Sci.*, 95:337, Dec 2014.
- [60] Hendrik J. Monkhorst and James D. Pack. Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*, 13:5188, Jun 1976.
- [61] D. G. Porter, V. Granata, F. Forte, S. Di Matteo, M. Cuoco, R. Fittipaldi, A. Vecchione, and A. Bombardi. Magnetic anisotropy and orbital ordering in Ca_2RuO_4 . *Phys. Rev. B*, 98:125142, Sep 2018.
- [62] S Sugano, Y Tanabe, and H Kamimura. *Multiplets of Transition-Metal Ions in Crystals*. Academic Press, New York, 1970.
- [63] Elbio Dagotto, Takashi Hotta, and Adriana Moreo. Colossal magnetoresistant materials: the key role of phase separation. *Phys. Rep*, 344:1, Apr 2001.
- [64] T. Mizokawa, L. H. Tjeng, G. A. Sawatzky, G. Ghiringhelli, O. Tjernberg, N. B. Brookes, H. Fukazawa, S. Nakatsuji, and Y. Maeno. Spin-Orbit Coupling in the Mott Insulator Ca_2RuO_4 . *Phys. Rev. Lett.*, 87:077202, Jul 2001.
- [65] E. Gorelov, M. Karolak, T. O. Wehling, F. Lechermann, A. I. Lichtenstein, and E. Pavarini. Nature of the Mott Transition in Ca_2RuO_4 . *Phys. Rev. Lett.*, 104:226401, Jun 2010.
- [66] D. Sutter, C. G. Fatuzzo, S. Moser, M. Kim, R. Fittipaldi, A. Vecchione, V. Granata, Y. Sassa, F. Cossalter, G. Gatti, M. Grioni, H. M. Rønnow, N. C. Plumb, C. E. Matt, M. Shi, M. Hoesch, T. K. Kim, T. R. Chang, H. T. Jeng, C. Jozwiak, A. Bostwick, E. Rotenberg, A. Georges, T. Neupert, and J. Chang. Hallmarks of Hund's coupling in the Mott insulator Ca_2RuO_4 . *Nat. Commun.*, 8:15176, May 2017.
- [67] Koudai Sugimoto, Zhi Li, Eiji Kaneshita, Kenji Tsutsui, and Takami Tohyama. Spin dynamics and resonant inelastic x-ray scattering in chromium with commensurate spin-density wave order. *Phys. Rev. B*, 87:134418, Apr 2013.
- [68] Masanori Ichioka, Eiji Kaneshita, and Kazushige Machida. Collective Modes of Incommensurate Spin Density Wave in One-Dimensional Hubbard Model. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 70:818, Mar 2001.
- [69] Sofia-Michaela Souliou, Ji ř Chaloupka, Giniyat Khaliullin, Gihun Ryu, Anil Jain, B. J. Kim, Matthieu Le Tacon, and Bernhard Keimer. Raman Scattering from Higgs Mode Oscillations in the Two-

- Dimensional Antiferromagnet Ca_2RuO_4 . *Phys. Rev. Lett.*, 119:067201, Aug 2017.
- [70] M. Shiomi, K. Kojima, N. Katayama, S. Maeda, J. A. Schneeloch, S. Yamamoto, K. Sugimoto, Y. Ohta, D. Louca, Y. Okamoto, and H. Sawa. Charge-ordered state satisfying the Anderson condition in LiRh_2O_4 arising from local dimer order. *Phys. Rev. B*, 105:L041103, Jan 2022.
- [71] P. W. Anderson. Ordering and Antiferromagnetism in Ferrites. *Phys. Rev.*, 102:1008, May 1956.
- [72] Peter Blaha, Karlheinz Schwarz, Georg K H Madsen, Dieter Kvasnicka, Joachim Luitz, Robert Laskowsk, Fabien Tran, and Laurence Marks. *WIEN2k: An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*. Techn. Universitat, 2019.
- [73] Peter Blaha, Karlheinz Schwarz, Fabien Tran, Robert Laskowski, Georg K. H. Madsen, and Laurence D. Marks. WIEN2k: An APW+lo program for calculating the properties of solids. 152:074101, Feb 2020.
- [74] John P. Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77:3865, Oct 1996.
- [75] R. Arita, K. Kuroki, K. Held, A. V. Lukoyanov, S. Skornyakov, and V. I. Anisimov. Origin of large thermopower in LiRh_2O_4 : Calculation of the Seebeck coefficient by the combination of local density approximation and dynamical mean-field theory. *Phys. Rev. B*, 78:115121, Sep 2008.
- [76] Yoshihiko Okamoto, Seiji Niitaka, Masaya Uchida, Takeshi Waki, Masashi Takigawa, Yoshitaka Nakatsu, Akira Sekiyama, Shigemasa Suga, Ryotaro Arita, and Hidenori Takagi. Band Jahn-Teller Instability and Formation of Valence Bond Solid in a Mixed-Valent Spinel Oxide LiRh_2O_4 . *Phys. Rev. Lett.*, 101:086404, Aug 2008.

謝辞

学部4年生から博士後期過程までの研究生生活において、多くの方々にご指導、ご支援を賜りました。この場をお借りして、お世話になった方々に感謝の意を申し上げます。

指導教員である太田幸則教授（現名誉教授）には励起子絶縁体、及びさまざまな強相関電子系の物性に関して教えていただきました。また、大学外部の実験分野の研究者との共同研究という、大変貴重な機会を作っていただきました。研究生生活のあらゆる面でご協力いただけたことに大変感謝しています。慶應義塾大学の杉本高大講師には強相関電子系の数値計算、共鳴非弾性 X 線散乱に関して教えていただきました。千葉大学から異動されたあとも私に気をかけてくださり、大変感謝しています。両先生と頻繁にしていたいただいた個別的なミーティングでの議論は大学に入って以降、最も楽しい時間でした。また、物理に関することだけでなくプレゼンテーションや論文のまとめ方など、幅広く詳細なご指導をいただきました。重ねて深く感謝いたします。

学位論文の審査にあたり、主査として佐藤正寛教授、副査として柚木清司客員教授、深澤英人准教授、北畑裕之教授、外部審査員として東京理科大学理学部の遠山貴巳教授、太田幸則名誉教授に担当していただきました。審査員の方々からは、予備審査及び本審査の際に有益な助言をいただきました。深く感謝いたします。

太田研究室の学生の方々、西田氏、山口氏、藤内氏、廉澤君、小林君とは研究に関する議論、研究以外の雑談に付き合ってくださいました。特に、山口氏にはサーバー管理や研究のアドバイスで大変お世話になりました。深く感謝いたします。

佐藤研究室の金賀氏は茨城大学から移ってこられ、研究室にモダンで強固なサーバー環境を構築していただきました。また、物理やその他の雑談も非常に楽しく、1年しか一緒にいられなかったのが少し心残りなほどです。深く感謝いたします。

ここでは挙げきれなかった太田研究室、佐藤研究室のメンバーの皆様に付きましても、議論や雑談に付き合ってくださいましたお陰で大変楽しい研究室生活を送ることができました。深く感謝いたします。

本研究は千葉大学量子科学フェローシップ、及び、千葉大学先進科学プログラムの支援を受けて行われました。深く感謝いたします。

最後に、私の研究生生活を支えてくださった両親と兄に深く感謝いたします。

論文リスト

出版した論文は以下のとおりである。本学位論文に関する論文に * を付けている。

- (1) S. Yamamoto, K. Sugimoto, and Y. Ohta,
“Emergence of pure spin current in doped excitonic magnets”,
Phys. Rev. B **101**, 174428/1-7 (2020).
- (2*) M. Shiomi, K. Kojima, N. Katayama, S. Maeda, J. A. Schneeloch, S. Yamamoto, K. Sugimoto, Y. Ohta,
D. Louca, Y. Okamoto, and H. Sawa,
“Charge-ordered state satisfying the Anderson condition in LiRh_2O_4 arising from local dimer order”,
Phys. Rev. B **105**, L041103/1-5 (2022).
- (3*) S. Yamamoto, Y. Ohta, and K. Sugimoto,
“Collective mode excitations and simulated L -edge resonant inelastic x-ray scattering spectra in antiferromagnetic Ca_2RuO_4 ”,
Phys. Rev. B **106**, 045136/1-9 (2022).