

磁場中での X 線回折実験

松村 武

広島大学大学院先端物質科学研究科 〒 739-8530 広島県東広島市鏡山 1-3-1

日本放射光学会誌, vol. 28, 253 (2015). [試料環境シリーズ (2)] 第 1 回「磁場 1-2 X 線回折」
として出版された内容です。

1. 放射光 X 線

本稿の主題は、放射光 X 線を使った磁場中での X 線回折実験である。X 線回折というと、結晶構造を調べる代表的な測定手段であるから、それを磁場中で行うということは、磁場中での結晶構造を調べることが目的なのだろうか。一般の読者の多くは、そのように思い浮かべるかもしれない。たしかに、それも重要な意義の一つではある。磁場によって物質中の電子磁気モーメントが作用を受け、何らかの状態変化を起こした結果、結晶構造（たとえば格子定数）が変化する。それを磁場中 X 線回折で調べる。そうすることで、変化の背景にどのような電子状態の変化があったのかを探ることができる。しかし、その場合、本当に知りたいのは、結晶構造の変化をもたらすものになっている電子状態の変化、特に磁気秩序や電子軌道秩序など、電子系が創り出しているミクロな秩序構造そのものではないだろうか。

磁気秩序の構造を調べる手段といえば、中性子回折が有名である。中性子もつ磁気モーメントが、電子磁気モーメントとの相互作用によって散乱されるため、そのような測定が可能となっている。そのため、多くの伝統的な教科書には、磁性に関するミクロな構造を調べる手段として中性子散乱のことが記述されている。ふつうは、X 線は結晶構造を調べる手段としてしか登場しない。しかし、まず述べておきたいことは、放射光 X 線は結晶構造に関する測定はもちろんのこと、磁性に関する測定でも、中性子にはない強みがたくさんあることである。X 線にも磁気散乱があるので、中性子と同様、磁気秩序の検出が可能である。さらには、図 1 に示すような、電子のスピンの軌道運動とが結合してできた自由度による秩序のように、電荷やスピンだけといった単純な自由度ではない、従来の測定法にはかかりにくい物理量に対する感度が X 線にはある。これは強調すべきポイントの一つである。

物質中における X 線の散乱メカニズムを少し詳しくみていこう。もとをたどれば、電子と電磁波 (X 線) との相互作用が散乱の起源である。電荷とスピンを伴って運動している電子系に、振動する電場と磁場が作用するという構図になる。¹⁻³⁾ 電荷に対して電場は直接作用し、磁場は Lorentz 力として作用する。スピンに対しても、相対論的な効果であるスピン軌道相互作用を通しての作用と、磁場からの直接の作用がある。ここでは、電荷に対する作用が電磁場ポテンシャルの振幅に比例する一方、スピンに対す

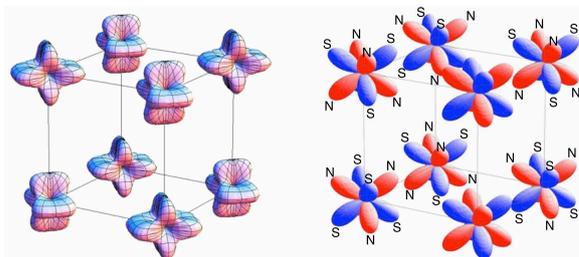


Fig. 1. 左は電子の軌道運動によって生じた異方的な電荷分布が秩序化した状態。軌道秩序、あるいは電気四極子秩序と呼ばれる。右は磁気モーメントの空間的な密度分布が秩序化した状態。赤は N 極、青は S 極を表し、磁気八極子秩序と呼ばれる。中性子散乱では観測困難な、このような隠れた自由度の秩序構造を観測し、磁場でどのように変化していくかを調べることで、その系に働く相互作用の本質に迫ることができる。

る作用は電磁場ポテンシャルの時間変動と空間変動の激しさに比例するため、電荷とスピンに対する X 線の作用は大きく異なる。そのため、スピンによる散乱は電荷による散乱と比べて、散乱波の位相が $\pi/2$ だけずれ、また、高エネルギー（短波長、高振動数）になるほど作用が強くなるといった特徴がある。なお、「回折」と「散乱」という言葉の違いについては、APPENDIX に簡単な説明をつけたので、そちらを参照されたい。

X 線回折で実際に観測される強度は、結晶構造因子を 2 乗した $|F(\mathbf{\kappa})|^2$ に比例するわけだが、散乱メカニズムに基づいて $F(\mathbf{\kappa})$ を分解してみると、次の 3 つの異なる項の寄与があることがわかる。ここでは定性的な説明に留めるので、詳細を知りたい方は APPENDIX の章および文献を参照されたい。

- (1) 1 つ目の寄与は、電荷による通常の Thomson 散乱であり、電子密度分布をフーリエ変換した $\rho(\mathbf{\kappa})$ に比例する。結晶構造を調べる手段として一般に用いられているのがこの項による回折である。この強度を詳しく調べると、単に原子位置の情報という意味での結晶構造だけでなく、特有の電子軌道をとって電子が原子のまわりに異方的に分布する様子さえもとらえることができる。⁴⁾
- (2) 2 つ目は X 線磁気散乱である。これを使うと、磁気構造を調べることができる。それだけではない。強磁性状態に磁場をかけて磁気モーメントの方位をそろえ、磁気モーメントと入射 X 線と回折 X 線の 3 者による

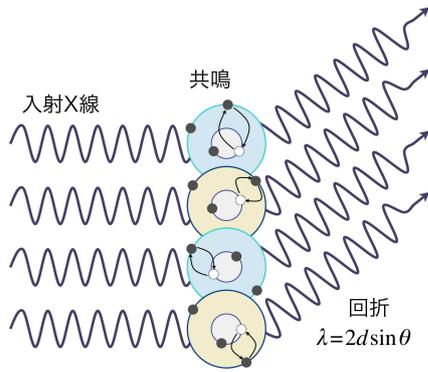


Fig. 2. 共鳴 X 線散乱の概念図。X 線のエネルギー（波長の逆数に比例する）が原子のエネルギー準位差に一致するとき、電子が初期状態から中間状態に励起されて X 線光子が消滅し、再び初期状態に戻ってくるときに、同じエネルギーの X 線光子が放出される。外殻の電子軌道が磁気秩序などの秩序配列を形成しているとき、その周期長 d と X 線の波長 λ が Bragg の公式 $\lambda = 2d \sin \theta$ をみたす角度 θ の方向に、散乱された X 線の波が強めあう回折現象が起こる。

幾何学条件をうまく設定すると、スピン磁気モーメントと軌道磁気モーメントを分離して測定することも可能である。このような分離は中性子では極めて困難であるが、放射光 X 線では可能な特徴の一つである。

- (3) 最後の 3 つ目が共鳴散乱項であり、X 線のエネルギーが原子のエネルギー準位差（吸収端）に一致するとき大きな効果をもたらす。この項が表す散乱プロセスは、電子が初期状態から中間状態に励起されて X 線光子が消滅し、再び初期状態に戻ってくるときに、同じエネルギーの X 線光子が放出されるというプロセスである。これを利用したのが共鳴 X 線散乱法であり、電子が特有の軌道状態を占有して秩序化した状態の観測に威力を発揮する。さらには、磁気秩序状態や異方的なスピン密度分布をもった状態なども、共鳴による強度の増強を利用して効果的に観測することができる。図 2 にその概念図を示す。また、共鳴散乱が有用である理由として、元素選択性も挙げられる。吸収端のエネルギーは元素ごとに異なっているため、たとえば Fe と Co の両方を含む物質で、両方が磁性に寄与する場合であっても、X 線エネルギーを Fe の吸収端に合わせることで、Fe だけの情報を引き出すことができる。

このように、X 線の回折強度には、結晶構造の情報のみならず、物質中の電子の電荷分布、スピンの分布、軌道運動の様子など、あらゆる情報が含まれている。決して結晶構造を調べるだけの手段ではない。これらをどう分離して観測し、知りたい情報を引き出してくるか、というのが実験家に課せられた課題といってもよい。つまり、磁場をかけて X 線回折（または散乱）実験をするという行為は、磁場をかけることで電子系の状態を変化させて、検出される X 線強度が変化する様子を観測し、電子系で何が起きたかを調べるという行為なのである。もちろん、X 線散乱

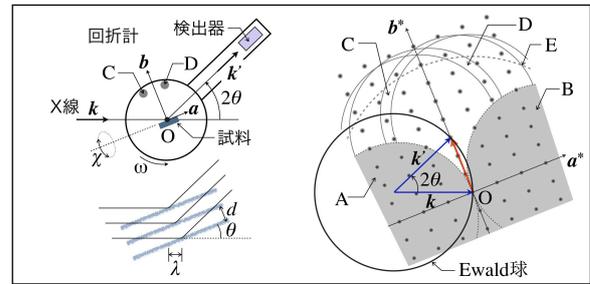


Fig. 3. 左は実験の配置図と結晶内部での Bragg 回折を表す実空間での模式図。右は同じ状況を逆格子空間で示した図。030 反射を想定している。領域 A および B は、それぞれ入射および反射 X 線が試料自身でさえぎられてしまうために、観測出来ない領域。領域 C および D は、左図で想定されているマグネットの支柱 C および D で X 線がさえぎられてしまうために、観測出来ない領域。点線 E は回折角 2θ が 120° になる境界線。

強度の中で最も大きい寄与は Thomson 散乱項であり、X 線磁気散乱や共鳴散乱は通常その $10^{-5} \sim 10^{-7}$ 倍程度と小さく、観測は容易ではない。それでも、大強度の放射光を利用すれば十分に観測可能である。それに、放射光の特徴である偏光制御とエネルギー可変性、そして本稿のテーマである磁場をうまく組み合わせて工夫をこらし、埋もれた X 線磁気散乱や共鳴散乱の信号を引き出す努力をするのである。どうやって引き出すのか。その工夫のもとなるのが、APPENDIX に記載した式 (1) である。文献 2 は理論面、文献 3 は実験面での豊富な例がある。その最も巧妙な手法の一つが、Thomson 散乱と X 線磁気散乱の干渉効果を利用した強磁性体でのスピン磁気モーメントと軌道磁気モーメントの分離測定ではないだろうか。⁵⁾ この手法については 3.2 章で簡単に紹介する。共鳴散乱法では、Thomson 散乱と共鳴散乱で偏光依存性が異なることによって生じる干渉項を利用した特殊な実験例がある。⁶⁾ それ以外にも、いろいろな手法が、その研究対象に応じてあるはずであり、まだまだ未開拓の部分が多いと筆者は感じている。

2. X 線回折実験

この章では、初めに X 線回折の基本的な実験手法について紹介する。X 線回折は、結晶構造や磁気秩序構造、あるいは図 1 のような軌道自由度も含んだ秩序構造、すなわち物質中の電子系が創り出している何らかの周期構造を観測するための実験手法である。X 線が物質の周期構造によって回折される（散乱された波が互いに強め合う）ときの、 $\lambda = 2d \sin \theta$ という Bragg 条件がどういう状況で満たされるかを調べることで、何がどのような周期構造を形成しているかを探索するのである。ここで λ は X 線の波長、 d は 1 周期の長さである。また、秩序構造と結晶方位の関係、磁場方向との関係を知ろうとすると、当然のことながら、単結晶での実験が必要不可欠となる。

単結晶を用いた実験の様子を図 3 に示す。左側は実験の配置図と実空間で示す回折の模式図である。回折計の回転中心 O に試料を固定し、波数ベクトル \mathbf{k} ($|\mathbf{k}| = 2\pi/\lambda$) の

X線を照射する。散乱角 2θ の方向には検出器を構えておく。そして、回折計を回転させて試料の角度 ω と χ を調節し、目標のBragg条件を満たす配置にもっていく。 a, b は結晶軸で、 $\omega = \chi = 0^\circ$ のとき入射X線と a が平行、 b は垂直になるように試料を固定してある。といっても、手で取り付けるので、当然ずれている。水平面からのずれを微調整するのが χ 軸である。

この状況を逆格子空間で作図したのが右側の図である。これは回折実験を行う前に、実験者がいつも準備作業として行う作業であり、どの反射が測定可能か見当をつけたり、 $\omega, \chi, 2\theta$ をどう動かせば目的のBragg反射に行けるか、そのとき回折計はどのような配置になっているかを想像するために重要な作図である。

まず、入射ビームは動かないので k は原点 O に固定されている。実空間では、回折計の回転中心が原点 O に一致しており、そこに結晶軸 abc が固定されていて、 ω と χ の動きのとおり実格子が回る。このとき、逆格子も全く同様に、原点 O を中心として ω と χ の動きのとおり回る。そして、図にEwald球と称して描かれている半径 $|k|$ の球面上に目標の逆格子点がやってくれば、その点は散乱ベクトル $\kappa = k - k'$ と一致することになり、 $\kappa = 2k \sin \theta$ (すなわち $\lambda = 2d \sin \theta$)のBragg条件を満たすので、回折角 2θ の方向に反射ビームが現れる。あとは検出器を 2θ の角度(k' の方向)にもってくればよい。

3. 磁場中 X 線回折実験

磁場中でX線回折実験を行うとき常に直面する問題は、いかにしてビームの通り道と磁場を両立させ、なおかつ $\lambda = 2d \sin \theta$ のBragg条件を満たす反射をなるべく多くの点で測定できるようにするかという問題である。磁場強度や温度範囲をどうしたいか、そして何を測定したいのかによって、X線回折計と磁場装置をどのように組み合わせるかが変わってくる。この章では、永久磁石、電磁石、超伝導磁石、パルス磁石の4種類について、現在国内で行われている実験例をもとに、測定の実例を交えながら紹介する。

3.1 永久磁石を使った実験

磁場をかける最も簡単な方法は、永久磁石を試料に近づけることである。この方法の利点は、まず、安価で手軽に準備でき、既存のHeガス循環型冷凍機に取り付けられるよう、コンパクトに設計できることだろう。実際の例を図4に示す。これは一対のネオジウム磁石を対向させた設計になっており、その空間の最も深いところに試料を置くことで、最大で約1 Tの磁場をかけることができる。磁場方向は散乱面(入射X線波数ベクトル k と散乱X線波数ベクトル k' で張られる面)と垂直になる。試料を置く深さ位置を調整することで、磁場を変えることもできる。これを既存の冷凍機に取り付ければ、磁石ごと温度を下げて測定することもできる。ただし、 χ 軸を傾けるとビームが遮られてしまうので、試料の方位出しと固定は注意深く行う必要がある。欠点は、試料を取り付けたときに磁場が決

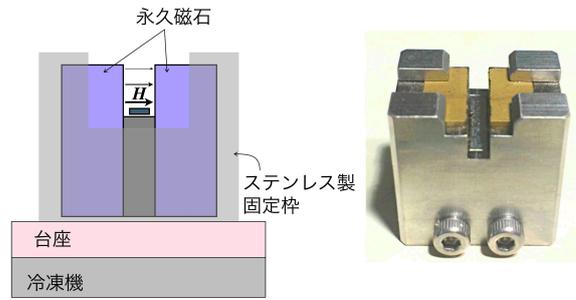


Fig. 4. X線回折実験用永久磁石。左はX線ビームと平行に見た模式図。右は実物の写真。一対のネオジウム磁石が3ミリの間隔で対向しており、散乱面と垂直方向(横向きの矢印方向)の磁場をかけることができる。矢印の太さが磁場の強さを表しており、最も深いところに試料を置くことで、最大で約1 Tの磁場をかけることができる。また、試料位置を浅くするにつれて磁場が弱くなる。磁石は直径30ミリの台座に固定されており、冷凍機の冷凍部分に取り付けることができる。

まってしまう、磁場変化を細かく測定することができないこと、試料表面位置での磁場の値を正確に制御、決定することが難しい点である。測定例として文献7を挙げておく。もっと手軽には、市販のネオジウム磁石の表面に試料を貼り付けるやり方もあるだろう。ただし、その場合だと1 Tまでの磁場は難しく、0.2 ~ 0.3 Tがいいところかもしれない。

永久磁石を既存冷凍機に取り付ける手法の利点として、安価で手軽であることを挙げたが、これは自分がやりたいように自由に設計でき、また、自分が使いやすい装置で比較的気軽に適用できるという意味である。たとえば、磁場の値は少々不正確でもいいから、とにかく磁場をかけて無磁場の場合と比較してみたい。あるいは、電磁石や超伝導マグネットを使った本格的な回折実験は敷居が高く、装置も使い慣れていないし、それに伴う作業の労力や液体ヘリウムのコストも含めた負担と、成果が出るかどうかもわからない不確定さを比べた場合、まずは永久磁石でちょっとやってみよう。または、電磁石や超伝導マグネットを使うまでもなく、永久磁石で十分やりたい実験ができる。そのような場合に利用価値があると思われる。それで知りたい情報が十分得られるのであれば、永久磁石で目的は達せられる。しかし、もっと精密に磁場変化を測定したり、もっと強い磁場をかけたりしたいのであれば、つぎで紹介する電磁石や超伝導磁石、パルス磁石を使った実験が必要になる。

3.2 電磁石を使った実験

電磁石は、コイルに流す電流によって磁場を外部から制御することができる点が永久磁石より優れている。磁場に時間変調をかけたり、反転させたりといった制御も、超伝導磁石にくらべると容易に、また高速にできる。ただし、大きさ、重量ともに大きくなり、金額的にも手軽ではなくなってくるので、設置にはそれなりの工夫が必要になってくる。ユーザーは既存設備を利用するのが近道だろう。まず最初に、最大磁場2 Tで強磁性状態からの磁気回折信

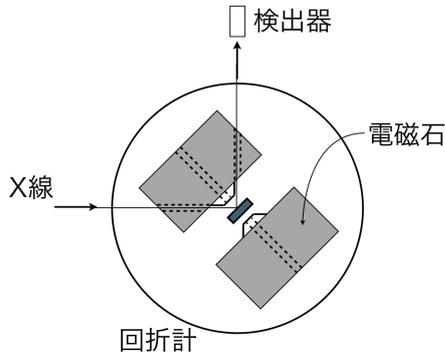


Fig. 5. KEK-PF, BL-3C で運用されている白色 X 線回折実験用電磁石。最大磁場 2 T。ビームを通すための穴が空けられている。冷凍機を磁極の間に入れば、試料の冷却も可能。

号を取り出す実験装置を紹介しよう^{5,8)}。

この手法では、X 線散乱因子のうち、Thomson 散乱項と X 線磁気散乱項の干渉効果を巧妙に利用する。いま、X 線エネルギーが非共鳴領域にあるとしよう。Thomson 散乱による構造因子 F_{charge} 、X 線磁気散乱による構造因子を F_{mag} とすると、観測強度は $|F_{\text{charge}} + F_{\text{mag}}|^2$ に比例する。X 線の場合、ふつう $|F_{\text{charge}}|^2$ は $|F_{\text{mag}}|^2$ より 6 桁以上大きい。したがって、強磁性状態のように F_{charge} と F_{mag} の信号が同じ Bragg 条件で重なる場合、 $|F_{\text{mag}}|^2$ の観測は極めて困難である。しかし、観測強度には $F_{\text{charge}}^* F_{\text{mag}} + F_{\text{charge}} F_{\text{mag}}^*$ という干渉項が存在している。ここで、磁場を反転して磁気モーメントの向きを反転させると、 F_{mag} の符号が逆転するので、観測強度が変化する。この変化は $|F_{\text{mag}}|^2$ と $|F_{\text{charge}}|^2$ の比に比べればずっと大きく、十分に観測可能な大きさになる。これが干渉効果を利用した測定だ。

さらに、幾何学因子も考え合わせると、散乱角 $2\theta = 90^\circ$ のとき、次のような測定が可能になる。まず、磁場が入射 X 線と平行なとき ($H \parallel k$ 配置)、軌道磁気モーメント $\mu_l(\kappa)$ のみが観測される。磁場が反射 X 線と平行なとき ($H \parallel k'$ 配置)、全磁気モーメント $\mu_s(\kappa) + \mu_l(\kappa)$ が観測され、磁場が入射 X 線と 45° の角度をなし、散乱ベクトルと平行なとき ($H \parallel k - k'$ 配置)、スピン磁気モーメント $\mu_s(\kappa)$ のみが観測される。極めて強力な手法だ。ビームと電磁石、試料の関係を図 5 に示す。実際の実験では、直線偏光からわずかにずれた楕円偏光を利用して観測効率を上げている。また、連続したエネルギースペクトルをもつ (図 3 で $|k|$ が連続的に分布した) 生の放射光 X 線を入射し、 $2\theta = 90^\circ$ の位置にエネルギー分解能をもつ ($|k|$ の情報も含めて測定できる) 検出器を置くことで、同じ散乱ベクトル方向にある多くの Bragg 反射を一気に測定し、形状因子 $\mu(\kappa)$ の測定を行っている。⁵⁾

図 5 の装置は、特殊な手法であるため、専用のビームラインと回折計に設置されている。一般の汎用四軸回折計に取り付ける小型電磁石の使用例を文献 9, 10 に挙げておこう。この電磁石は、500G の磁場を正弦振動させ、同期して変調する干渉項の強度信号をロックインアンプで取り出すのに使われている。試料と磁場との幾何学的関係は、図

4 の永久磁石が電磁石の磁極に置きかわった配置と等価であり、散乱面と垂直方向に磁場がかけられる。実物の写真が文献 11 にある。

図 5 からわかるように、磁場を散乱面内にとると、ビームの経路が著しく制限される。白色 X 線磁気回折は上で紹介した 3 種類の配置での測定に特化しているのでそれでよいが、通常の単色 X 線を用いた図 3 ののとおり一般的な散乱条件での汎用目的に使用するのには難しい。散乱角を広範囲にとるためには、磁場方向を縦にして、磁場が散乱面と垂直になるようにすればよいのだが、すると冷凍機を横から挿入しなければならなくなり、冷凍機の構造も含めた幾何学的条件により、実験に必要な低温環境との共存が難しくなる。結果的に、水平面の上に図 5 のように設置せざるを得ず、磁場と散乱面は平行になる。しかし、これは決して悪いことではない。磁場と散乱面との関係は、APPENDIX の式 (1) を検討するとわかるように、磁気散乱にとって非常に重要な因子であり、磁場 \parallel 散乱面のほうが適している場合もあるのだ。つまり、磁場 \perp 散乱面にすると、磁気モーメントの向きと X 線の幾何学的関係により $F = 0$ になってしまうことが多いのである。そのような場合、磁場 \parallel 散乱面でなければ信号はでてこない。 $2\theta = 90^\circ$ ではない一般の回折条件でも磁場 \parallel 散乱面の条件で測定する一つの方法は、X 線エネルギーを高くして Bragg 条件の 2θ 角を小さくすることである。SPring-8, BL19XU での実験例が文献 12 にある。

3.3 超伝導磁石を使った実験

$1 \mu_B$ の大きさの磁気モーメントに $1 \text{ T} = 10^4 \text{ G}$ の磁場が働いたとき、磁気モーメントと磁場の間に生じる Zeeman 相互作用の強さを温度に換算すると、0.67 K である。一方、物質中の電子間に働いている磁気相互作用の強さは、弱いものから強いものまで千差万別であり、 $3d$ 電子系の強いものと数千 K のオーダーになる。そこまでいってしまうと、本稿で紹介する程度の磁場ではびくともせず、変化が小さすぎて、苦労して磁場をかけて実験する意欲も失せてしまうかもしれない。しかし、10 T 程度の磁場で大きな変化が起こる物質で、その性質が非常に興味深く、磁場中でのミクロな構造を明らかにする意義が大きいものはたくさんある。10 T 程度の磁場で精密な実験をするのであれば、やはり超伝導磁石が最も有効である。欠点は、マグネットを冷却するために液体ヘリウムが必要で、その費用が実験のランニングコストとしてかかってくるかどうか。実験の準備作業も、液体ヘリウムの確保に始まり、液体窒素を使つてのマグネットの予冷作業に半日以上、窒素の追い出しと液体ヘリウムの注入作業に 5–6 時間、実験中も 1 日 1 回液体窒素のつぎ足しと 2–3 日に 1 回液体ヘリウムのつぎ足し作業がある。慣ればルーチンワークであるが、慣れるまではかなり気を使う。液体ヘリウムを使わずに、He ガス循環型冷凍機でマグネットを冷却する無冷媒マグネットも開発されているが、導入時のコストが高く、また、多くの物性実験で必要になる低温環境の安定保

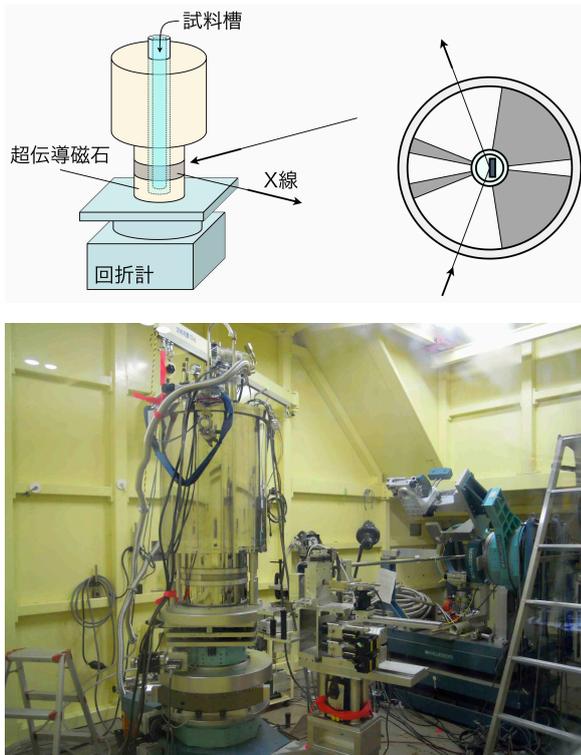


Fig. 6. 回折計に搭載された X 線回折用縦磁場超伝導磁石。右上図は上から見た X 線の経路。陰の部分は構造物によって遮へいされる領域。ビームを通し、かつ断熱槽の真空を保持するための Be 窓がある。写真は KEK-PF, BL-3A で運用中の装置。

持の点でも、技術的なリスクが伴うような気がする。

図 6 は現在 KEK-PF の BL-3A, および SPring-8 の BL22XU で運用中の X 線回折用超伝導磁石である。最大磁場は 8 T で、水平の散乱面に対して磁場は垂直方向にかけられる。ビームの経路を確保するため、コイルが上下に分離したスプリットソレノイドの構造になっている。ビーム経路も、広範囲の散乱角に対応できるように、図のように十分な領域が確保されている。試料ホルダーにはギアによる回転機構が取り付けられていて、磁場方向を変えることもできる。温度に関しても、液体ヘリウムで冷却しているので、最低温度は安定して 2 K 以下まで下がる。このような極低温との複合環境という点でも、液体ヘリウム冷却式の超伝導磁石は優れている。冷却装置全体を室温の狭い磁極間に入れなければならない電磁石では難しいところだろう。SPring-8 の装置には、筆者らが製作した ^3He 冷却オプションもついていて、最低温度 1 K 以下での実験も可能になっている。また、X 線エネルギーも広範囲に対応可能であり、共鳴から非共鳴まで、非常に守備範囲の広い汎用装置だと思う。

超伝導磁石と X 線回折を組み合わせ、本格的に磁性体を研究するさきがけとなったのは、慶應義塾大学の田島研究室であろう。¹³⁾ 実験室の X 線を使って、磁場中で磁気構造が様々に変化することに伴う格子の変化を調べる研究が行われていた。図 6 はこれをそのまま放射光施設に持ち込んだものと考えてよい。放射光の特徴を活かして、特に共

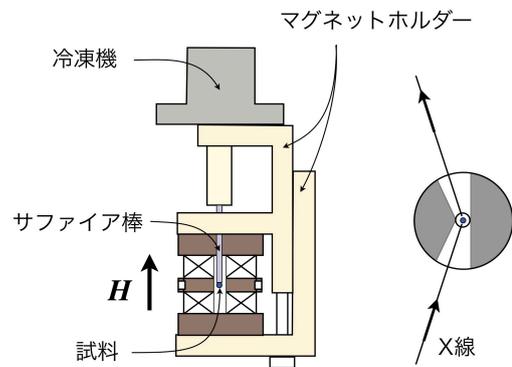


Fig. 7. X 線回折実験用小型パルスマグネット。外径 20 ミリ、高さ 24 ミリの大きさで、He ガス循環型冷凍機に取り付け可能。ボア径 3 ミリで、最大到達磁場は 33 T。右は上から見たビーム経路で、入射側と回折側それぞれ 25° の窓が開いている。

鳴散乱法による軌道秩序の磁場効果の研究をはじめ、^{14, 15)} 実験室の X 線では観測困難な微弱な信号を検出するのに用いられている。もちろん、磁場中における格子の変調のような、原理的には実験室の X 線で観測可能な現象であっても、磁場環境自体が希有なので、放射光施設の装置を利用する意義は十分にあると思う。強度も格段に強く、精度の高い測定が可能である。¹⁶⁾

ビーム経路を広範囲にとるために、超伝導磁石では縦磁場を導入するのがふつうであるが、横磁場仕様にして磁場を散乱面内にかけることも可能で、6 T の無冷媒磁石が SPring-8 の BL22XU にある。ただし、横磁場だとビーム窓の取り方にある程度の制限が生じてきて、この 6 T 無冷媒磁石の場合、入射側と回折側それぞれ 30° である。

現在利用可能な X 線回折用の超伝導磁石での最高磁場は、SPring-8 の BL19LXU に設置されている、縦磁場 15 T である。^{3, 17)} 30 keV という高いエネルギーでの非共鳴 X 線回折により、主に結晶格子の磁場変化を調べる実験が行われている。^{18, 19)} このマグネットには希釈冷凍機も取り付け可能で、0.1 K を下回るような極低温での実験も可能である。

ただし、1 K 以下の極低温領域になると、X 線照射によって生じる熱のために試料の温度が上がってしまうという、深刻な問題が浮かび上がってくる。SPring-8 の BL22XU で運用している ^3He 冷却オプションの最低温度は、X 線非照射時で 0.55 K であるが、共鳴 X 線回折の信号を検出するために必要なほどの大強度の X 線を照射すると、どうも 0.9 K くらいまでは上昇しているらしい。すると、相転移温度 0.7 K の試料があって、その秩序状態を共鳴 X 線回折で調べたいと思っても、状況は苦しいと言わざるを得ない。ビーム強度を落とせばよいのだが、そうすると信号強度も落ちてしまい、Thomson 散乱項を用いた結晶構造の観測は可能であっても、共鳴散乱や磁気散乱の検出は非常に厳しくなるのが現実である。

3.4 パルス強磁場磁石を使った実験

20 Tを超えるような強磁場で実験を行いたい場合はパルスマグネットを用いる必要がある。今世紀に入ってから精力的な技術開発がなされ、現在、国内では最高 40 T 程度までのパルス磁場実験が可能になっている。一つは SPring-8 の BL19LXU に設置されている、最高磁場 42 T のパルスマグネットで、^{20,21)} 非共鳴領域での X 線回折により、フラストレーション系や量子スピン系における結晶格子の磁場変化を調べる実験がなされている。^{22,23)} もう一つは、既存の He ガス循環型冷凍機に取り付け可能な小型パルスマグネットで、ビームラインを選ばず汎用的に利用可能な、最高磁場 33 T の磁石である。概略図を図 7 に示す。²⁴⁾ 価数転移に伴う格子変調の観測や、²⁵⁾ 共鳴 X 線回折による磁気秩序の観測に適用されている。²⁶⁾ いずれも縦磁場のスプリットコイル型であり、窓にビームを通して Bragg 反射を観測する方法は共通している。一方で、最大磁場やパルス特性が異なっているのは、両者の設計思想が全く異なっているためである。この点も興味深いので、詳しくは日本語の文献 21, 24 を参考にいただきたい。

パルス磁場では、ゼロ磁場から最高磁場に達して再びゼロ磁場に戻るまでの時間が msec オーダーであり、この間の回折強度を時分割してモニターし、横軸の時間を磁場に変換する。したがって、一つの時間幅に入る信号は非常に少なくなる。具体例としては、後述する図 10 の実験を報告した文献 25 の Fig. 2 がわかりやすい。1 秒間に 10^7 カウントの信号強度をもつ格子からの Bragg 反射を、パルス磁場を加えながら $10 \mu\text{sec}$ ごとに分割して観測する場合、1つの時間幅あたりのカウント数は 100 カウントになる。一発のパルスでこれだけのカウントが得られれば統計精度も十分であるが、強度が弱い場合は何発もパルスを繰り返して積算し、統計精度を高めていく。ただし、一発パルスを打つと、次に打つまで数分から十数分待つ必要がある。共鳴散乱で磁気構造の磁場変化を観測した文献 26 では、1 秒間に 10^4 カウントオーダーの信号を時分割測定している。これは共鳴散乱としては極めて強い信号強度である (図 8 のカウント数と比べてみるとよい)。しかし、時分割すると非常に弱くなるので、大変な実験になることが想像できるだろう。超伝導マグネットを使った定常磁場であれば、1 秒間に 1 カウントのような弱い信号でも、百秒オーダーの現実的な積算時間で統計精度を高めることができる。ここが定常磁場とパルス磁場の大きな違いだろう。定常磁場実験は到達磁場は低いが微弱信号の高精度測定が可能であるのに対し、パルス磁場実験は到達磁場は高いものの強い信号強度が必要で、強い信号の磁場変化を測定するのが主目的になっている。

4. 測定例

4.1 超伝導マグネットを使った実験例

ここでは、立方晶化合物セリウム六ホウ化物 CeB_6 で、図 1 に示すような電気四極子と磁気八極子の秩序状態を観測した磁場中共鳴 X 線回折実験について紹介しよう。実験を行ったのは、3.3 節で紹介した KEK-PF の BL-3A に

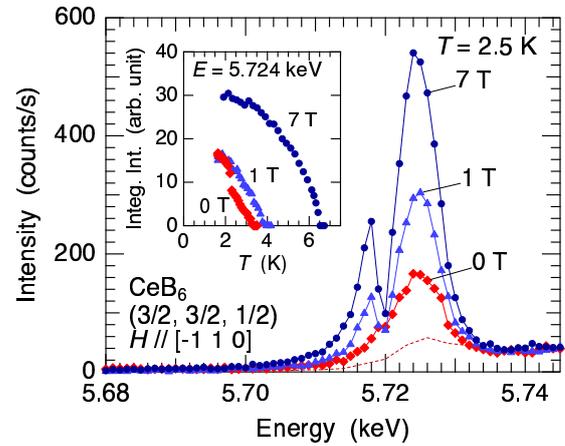


Fig. 8. セリウム六ホウ化物 CeB_6 で図 1 に示すような電気四極子と磁気八極子の秩序状態を観測した共鳴 X 線回折実験。¹⁵⁾ 磁場を $[\bar{1}10]$ 方向にかけたときの $(\frac{3}{2}, \frac{3}{2}, \frac{1}{2})$ 反射強度のエネルギー依存性とその磁場変化。点線はバックグラウンド。内挿図は強度の温度変化の様子。

設置された超伝導マグネットである。実験結果の一部を図 8 に示す。¹⁵⁾ これは Ce の L_3 吸収端で行われた実験で、共鳴は $2p \leftrightarrow 4f, 5d$ 遷移に対応しており、Ce の $4f$ 軌道や $5d$ 軌道に現れた秩序状態を観測している。この秩序の最大の特徴は、磁場をかけると転移温度が増大していくことにあり、その起源が何であるかが長年の謎であった。現在では、比熱や磁化などのマクロ物性、また、NMR や中性子回折、そして共鳴 X 線回折によるミクロな測定結果を理論モデルと比較検討した結果、図 1 左に示すような電気四極子秩序が 3.3 K 以下で発生し、そこに磁場をかけると図 1 右に示すような磁気八極子の構造が出現する、という解釈が行き渡っている。

0 T で 5.724 keV 近傍に現れている信号が電気四極子秩序による共鳴 X 線回折である。これが共鳴ピークであることは、横軸がエネルギーになっていることからわかるが、これが回折ピークにもなっていることはこの図だけからは読み取れない。実際、この信号強度は $\lambda = 2d \sin \theta$ を満たす条件でのみ現れるピークである。それは、 ω , χ , 2θ のどれを動かしても、この信号強度は消失することから言える。図 8 は入射 X 線のエネルギーを変えると同時に、回折条件を常に満たすよう ω と χ と 2θ を動かしながら測定したものである。ここに磁場をかけていくと、5.724 keV だけでなく、5.718 keV にも信号が出現し、磁場とともに増強されていく様子がわかる。これが磁場誘起磁気八極子秩序による信号であることが、データの詳細な解析から明らかとなり、この実験結果が、磁気八極子相互作用によって引き起こされる相転移という、理論的に提案されていたメカニズムを裏付けるものとなっている。²⁷⁾

4.2 電磁石を使った実験例

同じく CeB_6 の電気四極子秩序状態について、電磁石を使った例の一つを紹介する。電気四極子秩序が起きた状態では、 $4f$ 電子の電荷分布が異方的になっており、それによる Thomson 散乱が生じているはずである。ただし、これ

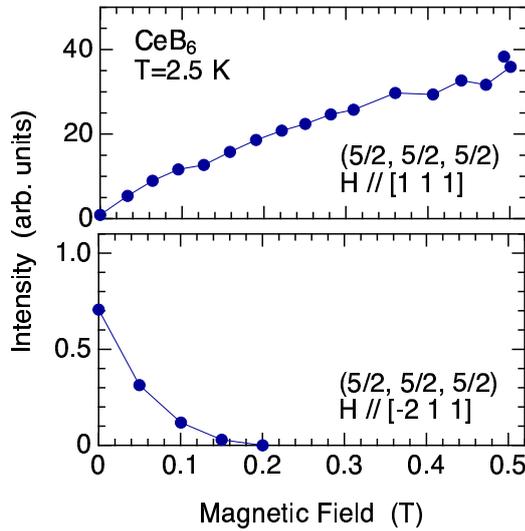


Fig. 9. セリウム六ホウ化物 CeB_6 の電気四極子秩序に伴って生じた異方的電荷分布からの Bragg 反射強度の磁場依存性。¹²⁾ エネルギー 30 keV の X 線を用いて Thomson 散乱による回折ピークをとらえている。(上) 磁場を $[111]$ 方向にかけたときの $(\frac{5}{2}, \frac{5}{2}, \frac{5}{2})$ 反射強度。(下) 磁場を $[\bar{2}11]$ 方向にかけたときの $(\frac{5}{2}, \frac{5}{2}, \frac{5}{2})$ 反射強度。

は f 電子 1 個分による散乱なので強度は極めて弱く、共鳴散乱と同様、格子基本反射の強度と比較して $10^{-5} \sim 10^{-7}$ 倍程度となる。そのような散乱でも、歪んだ電荷分布が規則的な配列をしている以上、その周期性に対応した回折ピークがあり、図 9 は、その強度の磁場変化を観測したものである。¹²⁾ 散乱ベクトル $\mathbf{k} - \mathbf{k}'$ を $(\frac{5}{2}, \frac{5}{2}, \frac{5}{2})$ にとり、磁場を $[111]$ 方向にかけた場合と、 $[\bar{2}11]$ 方向にかけた場合の強度変化の違いが示されている。一方では磁場とともに強度が増大するのに対して、もう一方では 0.2 T 程度の弱い磁場で強度が消失している。

実は、これは $[\bar{2}11]$ 方向の磁場のときに秩序が消えたのではなく、この秩序相には磁場方向によって秩序パラメータが変化するという特徴があり、構造因子がゼロになる磁場方向とそうでない磁場方向があることを反映した結果である。ゼロ磁場では $\langle yz \rangle$ 型、 $\langle zx \rangle$ 型、 $\langle xy \rangle$ 型の秩序が等価に存在しており、いずれも $\mathbf{k} - \mathbf{k}' = (\frac{5}{2}, \frac{5}{2}, \frac{5}{2})$ での構造因子はゼロではなく、有限の回折強度が存在している。ここに、 $[111]$ 方向の磁場をかけると、秩序化した電荷分布の形が $\langle yz + zx + xy \rangle$ 型に変化し、このとき構造因子は大きな値を持つようになる。一方、 $[\bar{2}11]$ 方向に磁場をかけると、電荷分布の形は $\langle -2yz + zx + xy \rangle$ 型に変化するが、このとき構造因子はゼロになってしまい、強度が消失する。

その他、いろいろな散乱ベクトル $\mathbf{k} - \mathbf{k}'$ での構造因子を計算してみても、 $\mathbf{k} - \mathbf{k}'$ と垂直方向に縦磁場をかける場合は構造因子がゼロになってしまうことがわかる。このような場合、磁場で強度が消失することをもって、秩序モデルが正しいことを示しているという論理も成り立つが、強度をきちんと観測したうえで議論を行うためには、 $\mathbf{k} - \mathbf{k}'$ と平行な横磁場をかけなければならない。このように、縦磁

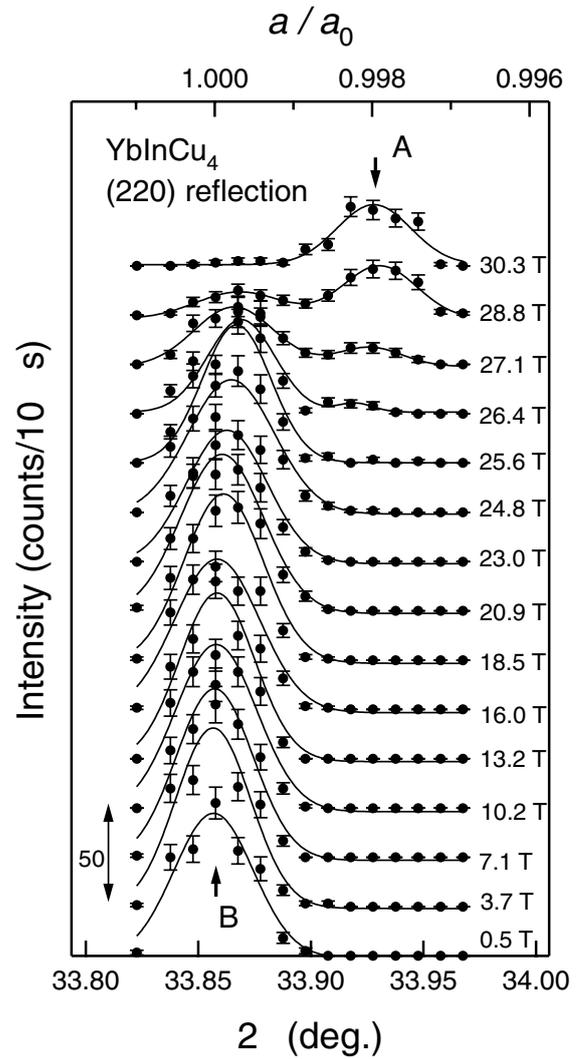


Fig. 10. イッテルビウム化合物 YbInCu_4 で、磁場印加による Yb イオンの価数転移に伴う格子定数の変化をとらえたパルス磁場 X 線回折実験。²⁵⁾ 測定温度は 32 K。

場マグネットだけでは対応できない事象もあるのである。

4.3 パルスマグネットを使った実験例

図 10 に、 YbInCu_4 という物質の Yb イオンが磁場印加によって価数転移を引き起こす際に、格子定数が 1 次転移的に変化する様子を観測した実験の例を示す。²⁵⁾ これは前号でも紹介された物質である。本稿では、回折という手法を用いた実験例として、再びこの物質を取り上げたい。

立方晶の希土類化合物である YbInCu_4 は、高温では Yb イオンがほぼ 3 価の常磁性体であるが、42 K で Yb の価数が約 2.83 価へと価数転移し、非磁性化する。Yb²⁺ のほうが Yb³⁺ よりもイオン半径が大きいため、42 K 以下で格子は膨張して大きくなっている。ここに磁場をかけると、約 26 T 以上で Yb の価数が 3 価に戻り、Yb³⁺ による磁性が復活すると同時に格子も縮む。背後にあるこのような電子状態の変化を、この実験は X 線回折による格子定数の測定を通して観測している。使用したのは 3.4 節で紹介したパルスマグネットである。

図 10 は、横軸が 2θ になっているが、実際の測定は 2θ を固定しておいてパルス磁場をかけ、強度の時間変化（つまり磁場変化）を測定し、 2θ を少し動かして再びパルス磁場をかけ、という測定をくり返して行われる。最終的に得られた結果を、磁場を固定パラメータとして、横軸を 2θ としてプロットしなおしたのが図 10 になっている。

5. おわりに

磁場中での X 線実験を企画するとき重要なのは、何をどう観測したいのか、イメージを明確にして磁石と測定手法の決定をすることである。それぞれの磁石にそれぞれの利点と欠点、得意不得意がある。測定手法も、共鳴、非共鳴、エネルギーの選定といろいろである。しかし、これも何度か実験を経験してみなければ感覚がつかめなと思う。まずは、最初の実験を試してみるのだ。

筆者の場合は、結晶格子よりも磁気秩序や軌道秩序を観測したいという願望が強いので、これは中性子ではできないことなのか、とよく考える。互いに相補的とよく言われるとおり、どちらの手法でも絶対に無理なものはないと思うが、その時点での有利不利はあるだろう。ただ単に磁気散乱を観測するだけなら、やはり中性子のほうが優れている。X 線で磁気散乱をやるからには、やはり中性子では出せないようなデータを出したい。軌道とスピンの分離した磁気モーメントの測定などはそれに当てはまる。1 mm 以下のサイズの微小単結晶試料での測定もそうだろう。圧倒的に有利なのは、電荷秩序や軌道秩序そのものを直接観測することである。磁場によって磁気的な摂動を受け、これら非磁気的な自由度が変化する様子を観測することには大きな意義がある。隠れた自由度と呼ばれるように、これらは従来の実験手法では観測困難であり、X 線（特に共鳴）が大きな力を発揮する領域である。

本稿では磁場中 X 線回折実験に絞って話を進めてきた。これまでに確立されてきた手法が今後も多くの物質に適用され、中性子と並んで物性のミクロな機構解明に役立っていくことを期待する。一方で、まだ未開拓の手法も隠されているように感じる。文献 6 で Ferro 的な（格子と同じ周期性をもつ）軌道秩序の観測に適用されたような、今まで気がつかなかった干渉効果があるのではないか。格子の反射と重なる Ferro 的な微小信号をどう観測するか。電荷秩序、磁気秩序、異方的電荷密度分布（軌道秩序、電気四極子秩序）、さらには異方的スピン密度分布（磁気八極子秩序）からの散乱をどう分離していくか。偏光制御、磁場反転効果、共鳴現象、エネルギー依存性、 2θ 角依存性、アナライザーの利用など、放射光 X 線回折実験にはいろいろなパラメータの組み合わせ方があり、有効な干渉効果の使い方が異なるに違いない。ビームが最初から偏光しているというのは放射光が中性子より圧倒的に優れている重要ポイントである。文献 15 での実験では、エネルギー依存性と磁場反転効果を組み合わせた干渉効果から電気四極子と磁気八極子の信号を分離した。これは最初に理屈がわかってやったのではなく、実験結果を解釈するために構造因子の式をいじっているうちに、後から理屈がわかったもので

ある。文献 6 は逆に構造因子をいじっているうちに気がついた手法らしい。他にもある気がするという根拠はこんなところにある。構造因子の奥は深く、まだ気がつかない何かが隠れているのではないか。

6. APPENDIX

6.1 回折と散乱

回折と散乱という、一見よく似た印象をもつ 2 つの言葉の違いは何か、ここで説明しよう。イメージは次のようなものである。図 2 を見ながら読んでいただくとわかりやすいだろう。

まず、X 線が物質に当たり、物質中の電子によって「散乱」される。「散乱」は物質中のあちこちで起こっており、「散乱」された X 線は四方八方に飛び散る。あらゆる方向に飛び散るので「散乱」という。図 2 では、ある特定の方向に「散乱」された波しか描かれていないが、本当はあらゆる方向に「散乱」は起こっている。

ここからが、波の性質に関わる話になる。あちこちで「散乱」された波どうし、もし位相がそろっているならば、それらは互いに強め合う。図 2 には、そのような条件を満たす波だけが描かれている。どんな場合に強め合うか。それが Bragg 条件「 $\lambda = 2d \sin \theta$ 」である。ここに、物質中に並んだ原子の周期性（面間隔 d ）が関わってくる。あちこちで「散乱」された波が互いに干渉し合い、ある特定の方向に進む場合だけ強め合う現象が「回折」である。

つまり、結晶構造や磁気構造など、何かが周期的に配列した状況を明らかにしようとするために、「回折」現象が使われる。そして、観測している回折ピークの起源が何であるか、磁気なのか、軌道なのか、電荷なのか、あるいはこれらの重ね合わせか、それを明らかにするのが「散乱」機構の考察である。次に述べる散乱機構の話は、「散乱」という言葉で表されているとおり、ある一つの原子で起こる「散乱」現象についての話であり、「回折」が起こる前の段階での話である。

6.2 物質による X 線の散乱機構

ここでは、物質との相互作用による X 線の散乱因子がどのように表わされるか、式を使って記述する。見た目が難解なので恐縮だが、やはり雰囲気伝えるためには式を書いておくのが有効だと思うからである。

波数ベクトル \mathbf{k} 、偏光ベクトル $\boldsymbol{\varepsilon}$ の X 線が試料に入射し、電子系との相互作用によって散乱され、波数ベクトル \mathbf{k}' 、偏光ベクトル $\boldsymbol{\varepsilon}'$ となって出てくるとする。このとき、 $\boldsymbol{\kappa} = \mathbf{k} - \mathbf{k}'$ を散乱ベクトルと呼ぶ。この散乱ベクトルでの、散乱の前後で X 線のエネルギーが変わらない弾性散乱に対する散乱振幅を式で表すと、次のようになる。¹⁾

$$F(\boldsymbol{\kappa}) \propto \rho(\boldsymbol{\kappa})(\boldsymbol{\varepsilon}' \cdot \boldsymbol{\varepsilon}) - i \frac{\hbar \omega}{mc^2} [\boldsymbol{\mu}_l(\boldsymbol{\kappa}) \cdot \{\hat{\boldsymbol{\kappa}} \times (\mathbf{A} \times \hat{\boldsymbol{\kappa}})\} + \boldsymbol{\mu}_s(\boldsymbol{\kappa}) \cdot \mathbf{B}]$$

$$+ \frac{1}{m} \sum_b \frac{\Delta_{ba}}{\hbar\omega} \frac{\langle a | \boldsymbol{\varepsilon}' \cdot \mathbf{J}^*(\mathbf{k}') | b \rangle \langle b | \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{J}(\mathbf{k}) | a \rangle}{\hbar\omega - \Delta_{ba} + i\Gamma_c/2} \quad (1)$$

第1項は電荷による通常の Thomson 散乱であり、 $\rho(\boldsymbol{\kappa})$ は電子密度分布をフーリエ変換したものである。この項による回折強度を詳しく調べると、原子位置の情報としての結晶構造だけでなく、特有の電子軌道をとって原子のまわりに異方的に分布する様子をもとらえることができる。⁴⁾

第2項は X 線磁気散乱項である。虚数 i が位相差 $\pi/2$ を表し、電子の静止エネルギー $mc^2=512$ keV に対する X 線エネルギー $\hbar\omega$ の比が、Thomson 散乱に対する磁気散乱の比を表す。 $\mu_l(\boldsymbol{\kappa})$ と $\mu_s(\boldsymbol{\kappa})$ はそれぞれ軌道磁気モーメント密度分布とスピン磁気モーメント密度分布のフーリエ変換である。また、 \mathbf{A} と \mathbf{B} は $\mathbf{k}, \mathbf{k}', \boldsymbol{\varepsilon}, \boldsymbol{\varepsilon}'$ によって幾何学的に決まるベクトルである。¹⁾ これも一応の雰囲気伝えるために次に書いておこう。

$$\mathbf{A} = -(\boldsymbol{\kappa}/k)^2 (\boldsymbol{\varepsilon}' \times \boldsymbol{\varepsilon}) \quad (2)$$

$$\mathbf{B} = (\boldsymbol{\varepsilon}' \times \boldsymbol{\varepsilon}) - (\boldsymbol{\varepsilon} \cdot \hat{\mathbf{k}}') (\boldsymbol{\varepsilon}' \times \hat{\mathbf{k}}') + (\boldsymbol{\varepsilon}' \cdot \hat{\mathbf{k}}) (\boldsymbol{\varepsilon} \times \hat{\mathbf{k}}) - (\hat{\mathbf{k}}' \times \boldsymbol{\varepsilon}') \times (\hat{\mathbf{k}} \times \boldsymbol{\varepsilon}) \quad (3)$$

X 線磁気回折によって磁気構造が調べられるだけではない。磁場をかけて磁気モーメントの方位をそろえ、それにこの幾何学条件をうまく組み合わせると、 $\mu_l(\boldsymbol{\kappa})$ と $\mu_s(\boldsymbol{\kappa})$ を分離して測定することも可能である。これは中性子では極めて困難だが放射光 X 線では可能な特徴の一つである。

そして、第3項が共鳴散乱項であり、X 線のエネルギーが原子のエネルギー準位差 Δ_{ba} に一致するとき大きな効果をもたらす。この式が表す散乱プロセスは、電子が初期状態 $|a\rangle$ から中間状態 $|b\rangle$ に励起されて X 線光子が消滅し、再び初期状態 $|a\rangle$ に戻ってくるときに、同じエネルギーの X 線光子が放出されるというプロセスである。また、第3項の $\mathbf{J}(\mathbf{k})$ は

$$\mathbf{J}(\mathbf{k}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} (\mathbf{p} - i\hbar \mathbf{k} \times \mathbf{s}) \quad (4)$$

のように表され、電子の運動量とスピンに関係した量子力学的演算子である。これも直感的に少しわかりにくいのが難点だが、波数ベクトル \mathbf{k} の電磁場が電子に作用して原子に分極を引き起こすことで、 $|a\rangle$ から $|b\rangle$ への遷移が起こる様子を表している。重要なのは、中間状態 $|b\rangle$ を形成する不完全殻の電子軌道状態だけを選択的に観測することができる点である（それに対して、第1項の $\rho(\boldsymbol{\kappa})$ にはすべての電子からの寄与が含まれ、磁性を担う特定の軌道だけの情報を抜き出すのは容易ではない）。これを利用したのが共鳴 X 線散乱法であり、電子が特有の軌道状態を占有して秩序化した状態の観測に威力を発揮する。さらには、磁気秩序状態や異方的なスピン密度分布をもった状態なども、共鳴による強度の増強を利用して効果的に観測するこ

とができる。

- 1) M. Blume: J. Appl. Phys. **57**, 3615 (1985).
- 2) S. W. Lovesey and S. P. Collins: "X-ray Scattering and Absorption by Magnetic Materials" (Oxford, 1996).
- 3) 橋爪弘雄, 岩住俊明 編: 放射光 X 線磁気分光と散乱」(アイピーシー, 2007).
- 4) 青柳忍, 西堀英治, 澤博: 放射光学会誌 **24**, 73 (2011).
- 5) 伊藤正久: 放射光学会誌 **12**, 277 (1999).
- 6) T. Kiyama, Y. Wakabayashi, H. Nakao, H. Ohsumi, Y. Murakami, M. Izumi, M. Kawasaki, and Y. Tokura: J. Phys. Soc. Jpn. **72**, 785 (2003).
- 7) D. Okuyama, T. Matsumura, H. Nakao, Y. Murakami, Y. Wakabayashi, A. Tobo, and H. Onodera: Physica B **378-380**, 488 (2006).
- 8) K. Suzuki, M. Ito, N. Tsuji, H. Adachi, and H. Kawata: Jpn. J. Appl. Phys. **48**, 056506 (2009).
- 9) T. Arima, J.-H. Jung, M. Matsubara, M. Kubota, J.-P. He, Y. Kaneko, and Y. Tokura: J. Phys. Soc. Jpn. **74**, 1419 (2005).
- 10) 有馬孝尚: 固体物理 **40**, 891 (2005).
- 11) Photon Factory News, **22**, No. 2 (2004).
- 12) Y. Tanaka, K. Katsumata, S. Shimomura, and Y. Ōnuki: J. Phys. Soc. Jpn. **74**, 2201 (2005).
- 13) 田島圭介, 下村晋, 篠田嘉雄, 政田元太, 大隅寛幸, 木田芳利: 固体物理 **32**, 650 (1997).
- 14) Y. Wakabayashi, H. Sagayama, T. Arima, M. Nakamura, Y. Ogimoto, Y. Kubo, K. Miyano, and H. Sawa: Phys. Rev. B **79**, 220403 (2009).
- 15) T. Matsumura, T. Yonemura, K. Kunimori, M. Sera, and F. Iga: Phys. Rev. Lett. **103**, 017203 (2009).
- 16) H. Sagayama, S. Ohtani, M. Saito, N. Abe, K. Taniguchi, and T. Arima: Appl. Phys. Lett. **99**, 082506 (2011).
- 17) 勝又紘一: SPring-8 利用者情報, **10**, No. 5, 346 (2005).
- 18) Y. Narumi, K. Katsumata, Y. Tabata, S. Kimura, Y. Tanaka, T. Nakamura, S. Shimomura, M. Matsuda, I. Harada, Y. Nishiyama, T. Ishikawa, H. Kitamura, T. Hara, T. Tanaka, K. Tamasaku, M. Yabashi, T. Goto, H. Ohashi, K. Takeshita, T. Ohata, T. Matsushita, and T. Bizen: J. Phys. Soc. Jpn. **73**, 2650 (2004).
- 19) N. Terada, Y. Tanaka, Y. Tabata, K. Katsumata, A. Kikkawa, and S. Mitsuda: J. Phys. Soc. Jpn. **75**, 113702 (2006).
- 20) Y. Narumi, K. Kindo, K. Katsumata, M. Kawauchi, C. Broennimann, U. Staub, H. Toyokawa, Y. Tanaka, A. Kikkawa, T. Yamamoto, M. Hagiwara, T. Ishikawa, and H. Kitamura: J. Synchrotron Rad. **13**, 271 (2006).
- 21) 鳴海康雄: 固体物理 **44** 589 (2009).
- 22) N. Terada, Y. Narumi, Y. Sawai, K. Katsumata, U. Staub, Y. Tanaka, A. Kikkawa, T. Fukui, K. Kindo, T. Yamamoto, R. Kanmuri, M. Hagiwara, H. Toyokawa, T. Ishikawa, and H. Kitamura: Phys. Rev. B **75**, 224411 (2007).
- 23) Y. Narumi, N. Terada, Y. Tanaka, M. Iwaki, K. Katsumata, K. Kindo, H. Kageyama, Y. Ueda, H. Toyokawa, T. Ishikawa, and H. Kitamura: J. Phys. Soc. Jpn. **78**, 043702 (2009).
- 24) 松田康弘, 稲見俊哉, 大和田謙二, 野尻浩之: 固体物理 **40** 882 (2005).
- 25) Y. H. Matsuda, T. Inami, K. Ohwada, Y. Murata, H. Nojiri, Y. Murakami, H. Ohta, W. Zhang, and K. Yoshimura: J. Phys. Soc. Jpn. **75**, 024710 (2006).
- 26) T. Inami, K. Ohwada, Y. H. Matsuda, Z. W. Ouyang, H. Nojiri, T. Matsumura, D. Okuyama, and Y. Murakami: J. Phys. Soc. Jpn. **78**, 033707 (2009).
- 27) T. Matsumura, T. Yonemura, K. Kunimori, M. Sera, F. Iga, T. Nagao, and J. I. Igarashi: Phys. Rev. B **85**, 174417 (2012).