

極低温共鳴 X 線回折の実現と多極子秩序の観測

平成 22 年 1 月 15 日

松村 武*

科学研究費補助金，新学術領域研究「重い電子系の形成と秩序化」(<http://www.heavy-electrons.jp/>)，ニュースレター vol. 2, No. 2 (2010 年 3 月刊行) に寄稿した文章です。

はじめに

共鳴 X 線回折という実験手法が電子系の様々な秩序状態，特に軌道秩序 (f 電子系では四極子秩序) の研究に積極的に使われるようになったのは，Mn 酸化物に対して村上が行った実験に端を発している [1]。10 年そこらの歴史しかない，発展途上の実験手法でもある。磁気秩序の観測はそれ以前に行われてはいたが，それは中性子回折よりも格段に高い波数分解能が放射光で得られる強みを生かして，例えば希土類金属における格子非整合な磁気秩序の波数を精密に測定するというような，中性子でも見えるものをより精密に測るといった印象のものであった。それに対して，共鳴 X 線回折で軌道秩序が見えることがわかったというのは，それが中性子では観測不可能なものであるだけに，大きなブレイクスルーであり，そのインパクトは極めて大きかったのである。その後，TQ=25K という例外的に高い転移温度を持つ DyB2C2 の実験で，f 電子系の四極子秩序の観測も可能であることが示され [2]，3d から 5f 系まで広く展開されていくことになる。

共鳴 X 線回折について

原子に X 線を照射すると，様々なイベントが起こる。X 線電磁波の電場によって電子がゆすられ，ゆすられた電子が再び X 線を放射するのがトムソン散乱であり，これによる回折現象を使って結晶構造を調べることができる。他に，内殻軌道の電子が外殻の非占有軌道に励起され，空いた内殻軌道にどこか他の軌道から電子が落ち込んでくるときに X 線が放射されるというイベントもある。この X 線のことを蛍光 X 線と呼び，どんなエネルギーの X 線が出てくるかは元素ごとに決まっているので，元素分析な

どに使われる。共鳴 X 線回折は，この励起された電子がもとの内殻軌道に落ちるときに放射される X 線による回折現象であると言ってよい。照射する X 線のエネルギーをちょうど内殻と非占有軌道のエネルギー差に一致させると，蛍光 X 線強度は最大となり，共鳴回折強度も最大になる。といっても，結晶格子によるトムソン散乱の回折ピークと比べると 5 6 桁も弱い。このプロセスで回折されてくる X 線は，励起された非占有軌道の状態を直接反映しているので，磁気秩序でも四極子秩序でも，非占有軌道が何らかの秩序構造を形成していれば，それによる回折ピークとして観測されるわけである。希土類元素の場合，内殻が 2p 軌道で非占有軌道が 5d または 4f 軌道のとき (L 吸収端)，エネルギーが 5.9keV で，ちょうど波長 1 程度の X 線に相当し，回折実験に適した領域ということで多くの実験が行われている。詳しくは解説文を参考文献に挙げておくので，そちらを参照されたい [3]。

さて，共鳴 X 線回折の歴史がまだ浅いということの現れだと思うが，2005 年頃まで，試料環境も最低温度 10K で無磁場が標準という状態だったが [4]，私のような外部ユーザーが放射光施設に実験の期間だけ出張して比較的気軽に使える状況ではなかった。中性子散乱のほうは，プローブがスピンをもつ粒子であるという特質上，磁性研究と直結し，磁性研究はその性格上，低温強磁場と結びつく。ゆえに，中性子散乱と低温強磁場が早くから当然のように結びついたのは必然であろう。アルミという中性子をよく透過する手軽な構造材があるのも，装置作製の上では大きい。一方，放射光では，結晶構造を調べるための X 線回折や，eV オーダーの分解能での発光分光などは，その研究テーマの性質上，あまり低温強磁場と結びつきそうにない。構造材も大問題で，X 線を比較的よく透過する材料といえば，高

* 広島大学大学院先端物質科学研究科
E-mail: tmatsu@hiroshima-u.ac.jp

価で扱いにくい Be しかない。しかし、近年になって、軌道秩序や f 電子系の多極子秩序、マルチフェロイクス系などの物理現象を放射光 X 線を使って研究するようになり、磁場を使う必然性が出てきた。電荷・スピン・軌道が複合的に絡み合って起こる現象がテーマなので、磁場に対する応答を調べることが非常に重要な意味をもつからである。さらに、f 電子系では 4K 以下の低温も必要である。実験によって得られる知見の魅力のほうが、装置作製も含めた実験遂行上の困難さを上回れば、ぜひやってみようという機運が高まってくるものである。つくばにある高エネルギー加速器研究機構放射光科学研究施設 (KEK-PF) では、2005 年に最高磁場 8T の X 線回折用超伝導マグネットとそれを搭載する回折計が導入され、磁場中で最低温度 2K 程度までの実験ができるようになった。それ以来、ここでは非常に多くの磁場中 X 線実験が行われている。多くの、ということころが重要であり、それは出張しての実験が比較的手軽であると同時に、いろんなユーザーが入り代わり立ち代わり利用することで磁場中実験の細かいノウハウも蓄積され、より高度な利用法が考案され試みられていくことを意味している。

放射光 X 線回折実験

放射光 X 線回折実験はどのように行われるか、KEK-PF の場合を紹介しよう。マグネットは前のユーザーが使っていて、既に立ち上がっているとす。

(1) 実験初日、午前 9 時。前のユーザーと交代して引き継ぎをする。まず、前のユーザーが使っていたエネルギーから自分が使いたいエネルギーに変更する。Si モノクロ結晶の角度を変えるだけであり、これは簡単。確認のため、近いエネルギーに吸収端がある金属箔の吸収スペクトルを測定する。次にビームが回折計の回転中心 (軸と 軸を回しても動かない点) を通るよう、回折計の位置と角度を調整する。ビームサイズは直径 1mm 弱であり、回折計の角度は 0.01 度以下の精度で動かして実験するので、0.1mm のずれは巨大である。この作業で手抜きをすると後で思わぬ苦勞をすることになり、光軸調整に疑いがあると結局ここからやり直しということになるので、注意深く確実にやる。ここまででだいたい午後 3 時から 4 時になる。

(2) 試料を取り付けたホルダーをマグネットに挿入する。冷却しながら夕食に行き、戻ったら、試料表面がビームの中心に来るよう、高さや横方向の位

置を調整する。横方向は、試料表面をビームと平行にしてから試料を横に移動させ、ビームがちょうど半分隠れるようにする。これを業界用語で半割りと呼ぶ。ビームは回折計の回転中心を通るように調整してあるので、ビームの中心に試料表面をもってくれば、試料表面は回折計の回転中心に来ていることになる。

(3) 試料の軸立てをする。例えば試料表面が (100) 面で、[001] 軸を鉛直上向きにセットしたとすると、散乱面は (HK0) である。このときはまず (200) 反射を見つけてその (2 , ,) の角度を決定する。これで (H00) 反射なら任意の逆格子点に行けるようになる。次に、例えば (210) 反射を見つけてその (2 , ,) の角度を決定する。これで任意の逆格子点 (HK0) に行けるようになる。これでようやく測定準備完了である。午前 0 時前にここまでくれば順調だ。宿舎に帰って寝たいところだが、共鳴ピークがあるかどうか見たいのもう少しがんばる。

(4) 信号が期待される超格子反射位置でエネルギースペクトルを測り、共鳴ピークがあるかどうか探す。見つかったら、とりあえず強度の温度変化でも測定するためのプログラムを作って走らせ、宿舎に帰って寝る。だいたい午前 3 時か 4 時になる。見つからなかった場合はひたすら探し続けるが、さらなる作業に備えて休養も必要なので、どこかであきらめて寝る。その間ビームを無駄にする後ろめたさがあるが、思考と集中を要する作業が続くので、最低限の睡眠も重要である。その意味で、ちゃんとした食事をとることも大事である。

(5) 実験 2 日目、午前 10 時。温度変化の結果をプロットし、次に何をやるか考える。他の逆格子点を見る、磁場をかける、試料を回転させて磁場方向を変える、アナライザー結晶を取り付ける、偏光解析装置を取り付ける、といろいろな手の出し方があるが、ビームタイムは限られており、すべてはできない。どんなデータを出したいのかをよくイメージして方針を決めなければならない。ここが完全手作業実験と言われる共鳴 X 線回折実験の最大の特徴で、イメージの持ち方が三者三様なので、データも三者三様となる。もちろん信頼できないという意味ではなく、同じ風景を見ても画家によって違う絵が仕上がるということである。裏返せば、風景が見えない人には装置は動かしてもデータが出ないという厳しさがある。また、この「次に何を測るか」を決めるのに大変な思考と集中力を使うので、(4) にも書いたように、食事と睡眠はきちんととっておかないと、

実験の質が低下してしまう(この点, KEK 食堂は大いに問題)。

(6) 実験 4 日目。順調ならばそろそろ全体の風景が見えてきた頃で, 学会発表や論文の図を想定した仕上げの測定に取りかかる。必要な精度, データ 1 点あたりの時間とデータ点数, ビームタイム終了までの時間を考慮し, 満足のいく図が仕上がるよう工夫して測定する。最後は疲労困憊するが, これは大変ハッピーなのであって, 風景が見えてこないまま, もっとひどいときは共鳴信号さえ見えないまま終了時刻を迎えてしまって, 途方に暮れた帰路につくこともある。

いよいよ極低温実験

KEK-PF での実験経験を重ねるにつれて, ほとんどが相転移温度 2K 以下の f 電子系多極子秩序物質 CexLa1-xB6, TmTe, PrPd3S4, PrOs4Sb12 等々の共鳴 X 線回折ができるかもしれないという現実的な感覚が持てるようになってきた。ESRF では 3He 冷凍機を使った極低温実験装置の開発が早くからなされており, CexLa1-xB6, の IV 相八極子秩序の報告例があるが [5], 日本ではまだ最低温度 1K を下回る共鳴 X 線回折実験が可能な装置はない。ESRF でもその後の報告は聞かない。挑戦を妨げる要因は, 共鳴信号を出すような強い X 線をそんな低温で照射すると試料の温度が上がってしまうという困難と, そこで何を観測しどんな知見が得られるのかという魅力(認識)不足である。後者が前者を上回る必要がある。四極子秩序を観測しました, というだけでは今は魅力不足と言わざるを得ない。椎名氏が述べておられるように, 様々な多極子自由度が複合的に誘起され相互作用し秩序化するところが真の様相なのであり, その様子を観測できれば大変素晴らしいことだと思う。

共鳴 X 線回折の強みは 2p-4f 遷移なら十六極子までの多極子秩序の観測が可能だという点にある。幸運にも最近, 磁場方向を反転させることで, 磁気八極子による信号を効果的に引き出せることに気がついた [6]。上に挙げた物質群はいずれも高次多極子が重要な働きをしていることが期待されているものである。2p-4f 遷移に磁場とその反転を組み合わせれば, これらの魅力に十分に迫ることができると期待しており, 今回の公募研究に応募する次第となった。

現在, 新学術領域の研究費で 3He クライオスタットの製作真っ最中である。旋盤, フライス, 銀ろう,

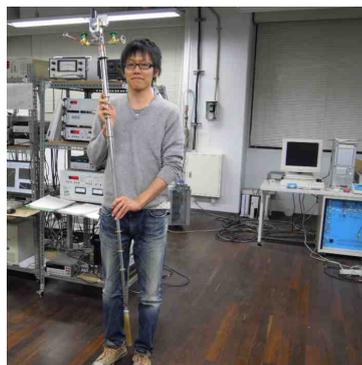


図 1: 試作機完成での記念写真。4 年生の大坪君。

ハンダ付け, と楽しい作業の毎日だ。昨年 11 月の試作機では最低温度 0.4K を確認した。ビーム照射による温度上昇の問題は, 机上の計算ではクリアされるはずだが, 実際にやってみなければ分からない。今年度中に装置を SPring-8 に持ち込み, 新年度になったら最初の実験をやる予定である。うまくいくよう願っている。

参考文献

- [1] Y. Murakami *et al.*, Phys. Rev. Lett. **80**, 1932 (1998). ; Y. Murakami *et al.*, Phys. Rev. Lett. **81**, 582 (1998).
- [2] K. Hirota *et al.*, Phys. Rev. Lett. **84**, 2706 (2000). ; Y. Tanaka *et al.*, J. Phys: Condens. Matter **11**, L505 (1999).
- [3] 廣田和馬, 村上洋一, 「放射光?中性子?電子線による軌道秩序の観測」, 実験物理学講座 5, 構造解析, 藤井保彦 編, 第 5 章(丸善, 2001); 「特集号放射光 X 線による構造物性研究の最前線」, 固体物理 Vol. 37, No. 9 (2002); 松村武: 「共鳴 X 線散乱?? f 電子系化合物における多極子秩序の観測??」, スクワレルライト若手夏の学校テキスト, (2006) p. 273.
- [4] H. Nakao *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **70**, 1857 (2001).
- [5] D. Mannix *et al.*, Phys. Rev. Lett. **95**, 117206 (2005).
- [6] T. Matsumura *et al.*, Phys. Rev. Lett. **103**, 017203 (2009).