共鳴 X 線散乱による DyB_2C_2 における反強的四重極子秩序の観測

松村　武*

東北大学大学院理学研究科物理学専攻

(Received November 30, 2001)

A recent experimental study of the antiferroquadrupolar(AFQ) order in DyB_2C_2 using resonant x-ray scattering around the L_3 absorption edge of Dy is reviewed. Superlattice peaks that correspond to three kinds of propagation vectors of (1 0 0), (1 0 1/2) and (0 0 1/2) were investigated in detail with polarization analyses. The experimental results are analyzed using a formalism of resonant x-ray scattering and a model of the AFQ order. The magnetic and quadrupolar scatterings are well explained quantitatively by this model. Critical behavior of the AFQ order is also reported, which exhibits the second order character of the phase transition.

KEYWORDS: DyB_2C_2, resonant x-ray scattering, AFQ order

1. はじめに

遷移金属元素や希土類元素を含む磁性体では，低温で磁気秩序や構造相転移などの相転移を起こすとき，d 電子や f 電子がどのような軌道状態をとっているのかが，その相転移のメカニズムを考慮するうえで重要な因子になっている場合がある．もちろん磁性にとっては電子スピンが直接の原因ではある．しかし d 電子や f 電子をもつ磁性イオンが対称性の高い結晶場中にあるときは，そのイオンの基底状態は複数の軌道状態が縮退したものになっていることがあり，系のエントロピーを下げる過程において軌道縮退を解くような相転移を起こす必要がでてくる．その結果，協力的ヤーンテラー効果のように構造相転移が起きたり，格子歪みを伴う磁気秩序が起きたり，あるいは磁気秩序は起こさないが軌道縮退だけが解けるような相転移を起こしたり，と多彩な現象が引き起こされる．たとえば Mn 酸化物における Mn^{3+} イオンでは，t_{2g} 軌道にある 3 個の d 電子は全体として軌道自由度をもたないが，e_g 軌道にある残りの 1 個で軌道自由度が生きており，これに伴う物理現象が昔から広く研究されてきた．f 電子系では異方的な電荷分布を表現する物理量として電気四重極モーメントが導入され，これを起源とする物理現象が研究されてきた [1]．はじめから軌道自由度が消失している系はもちろん，やはりスピンが主役で磁気秩序が起きた結果として軌道縮退もすべて自動的に解けてしまう場合などは軌道自由度は顔を出してこない．一方で，一見単に磁気秩序が起きただけのように見える場合でも，実はその背後で軌道自由度が絡んでいることがあり，そのような物質で起きる現象を理解しようというのが我々の目標である．

四重極子自身は昔から研究されているものであるが，実際にどのような四重極子秩序が実現しているのかという最も基本的な情報でさえ，実験的にきちんと確立された物質は実はない．秩序の周期性といった基本情報を得るためには回折という実験手段が欠かせない．磁性の起源となる電子スピンを観測するための実験には中性子散乱という強力な手段がある．ところが四重極子秩序，簡単に言い換えるとイオンの異方的な電荷分布の配列，を観測するための，中性子散乱のように直接的な実験手段は f 電子系に対してはこれまでなされていない．四重極子秩序に伴う原子位置の変位や，磁場をかけたときに誘起される磁気構造を観測して，背景にある四重極子の配列の様子を推定する [2,3]，というのがこれまで最も直接的な実験であった．本稿では

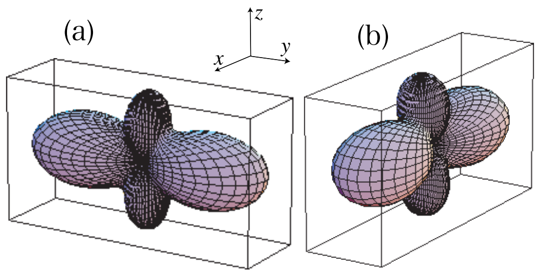

Fig. 1. The Γ_8 eigenstate of a Ce^{3+} ion in a cubic crystalline electric field. The angular part of the probability density of the electron is shown. The full charge distribution is given by the multiplication of the radial part. The wave functions are taken to diagonalize O_2^2. The expectation values are, (a) $\langle O_2^2\rangle = 4.619$, and (b) $\langle O_2^2\rangle = -4.619$. Each has a pair of magnetic moments of $1.5\mu_B$ with opposite directions normal to the plane of the charge distributions, respectively, resulting in quadruple degeneracy.

それらよりずっと直接的に f 電子の電荷分布の異方性そのものを観測できると期待される，共鳴 X 線散乱を用いた最近の実験結果について紹介したい．

1.1 電気四重極子

$4f$ 電子が主役となる希土類化合物では，軌道自由度は電気四重極子という物理量で表される．これは球対称な電荷分布からのずれを表す 2 階のテンソル量で，O_2^0, O_2^2, O_{yz}, O_{zx}, O_{xy} の 5 成分をもつ．d 電子系での t_{2g} 軌道や e_g 軌道も四重極子として考えることはできるが，1 電子軌道である t_{2g} や e_g を Mn のような複数電子系にそのまま適用してもあまり差し支えないため，d 電子系では四重極子が導入されることはほとんどない．しかし f 電子系では LS 結合が強く，複数電子系での Hund 則の基底状態に対して結晶場が働いて軌道が決まるので，軌道の表し方がイオンごとに異なる．そこで電子数によらず定義できる四重極子を導入するのである．

一番簡単な例を示そう．Ce^{3+} は $J = 5/2$ で自由イオンは 6 重に縮退している．立方対称結晶場中ではこれが Γ_8-4 重項と Γ_7-2 重項に分裂する．図 1 には Γ_8 の波動関数を示した．Γ_7 は立方体の 6 つの面の中心が窪んだような形をしている．ここで例えば Γ_8 が基底状態で，反強的四重極子秩序を起こし，その秩序変数が O_2^2 であるといった場合，図の (a) と (b) の電荷分布が交互に並んでいるとイメージ

*E-mail: tmatsu@iiyo.phys.tohoku.ac.jp

すればよい．もちろん実際の物質で実現している異方的な電荷分布が四重極子5成分のうち1つだけで表されるという保証はない．また，あくまで例として O_2^2 を対角化するような波動関数をとったが，他の成分を対角化するような波動関数をとると，同じ Γ_8 でも電荷分布の形や付随する磁気モーメントの大きさや方向は異なったものになる．

O_2^2 が反強的に秩序化すると，図1の(a)と(b)の縮退が解ける．しかしそれぞれがもつ磁気的な2重縮退(Kramers doublet)は残る．この縮退は磁場をかけるか，より低温で磁気秩序が形成されることで解かれる．注意すべきは四重極子が図1のように決まることで磁気モーメントの方向も制限されてしまう点である．例えば[1 1 0]方向に磁場をかけると，(a)では[1 0 0]方向，(b)では[0 1 0]方向に磁気モーメントが誘起されてくるので，全体として反強磁性構造が出現する．TmTeや CeB_6 ではこの原理を用いて反強的四重極子秩序を間接的に観測した[3,4]．同じ理由で低温での磁気構造も，背後にある四重極子秩序の制限を受けた格好になり，磁気相互作用だけからは考えられない奇妙な磁気構造が出現することもあり得る．本稿で紹介する DyB_2C_2 はその好例であるといえる．

ほとんどの物質ではイオン間の四重極子相互作用より磁気的な相互作用の方が強いから，四重極子秩序が起きる前に磁気秩序が起きてしまい，それによって縮退はすべて解けてしまうので，四重極子が研究対象となることはあまりない．しかし，四重極子相互作用のほうが強かったり，磁気相互作用と競合するような場合は，四重極子の存在をまじめに考慮していく必要がある．そのためには，上に述べたような間接的な方法で推測するのではなく，もっと直接的な観測方法が望まれるのである．

1.2 共鳴X線散乱

異方的な電荷分布の規則的な配列（以後，四重極子秩序と呼ぶ）の様子を直接観測するという意味で最近着目されているのが共鳴X線散乱である．もちろん非共鳴領域の通常のトムソン散乱が,「直接」という言葉にこだわるなら，最も直接的である．四重極子秩序の周期性は回折ピークがブリルアンゾーンのどの位置に観測されるかに表れ，電荷分布の異方性はその強度の散乱ベクトル依存性に表れるので，それを実空間にフーリエ変換することで原理的にはどのような形の電荷分布がどんな周期性で並んでいるのかが解る．古くはHoや[5]，最近ではNdMgで通常のトムソン散乱を用いた実験が行われている[6,7]．トムソン散乱の利点はX線散乱の機構がはっきり解っていることにある．そのため，観測される散乱強度から四重極子の絶対値を求めることも可能である．欠点は，超格子反射の強度が極めて弱いため，ある特定の条件で観測に成功したとしても，温度を変えたりアジマス角を変えたりしながら強度変化を調べる，といったような実験には時間がかかりすぎて適さないことである．

共鳴X線散乱は非共鳴トムソン散乱ほど直接的ではないが，最近の $3d$ 遷移金属酸化物における軌道秩序の研究では不可欠な手段になってきている[8,9]．この方法ではX線のエネルギーを元素の吸収端の1つに合わせることで，その元素の原子散乱因子が大きく増大するという性質を利用する．ここに高計数率という第1の利点が得られる．高計数率により，回折ピークの温度依存性，アジマス角依存性，偏光依存性，そしてエネルギー依存性の詳しい測定が可能となり，物性研究にとって重要な多くの情報が引き出される．第2の利点は特定元素の吸収端に合わせていることで，散乱がその元素だけから来ていることに疑いの余地がない点である．トムソン散乱ではすべての電子が散乱に

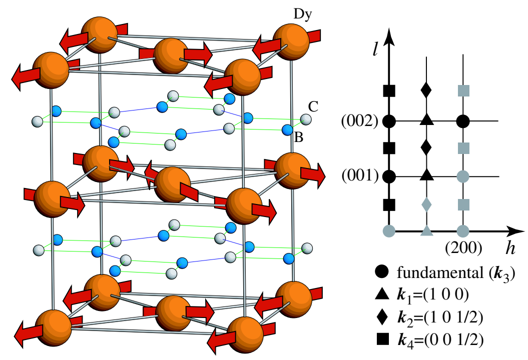

Fig. 2. (left) Crystal structure of DyB_2C_2 ($P4/mbm$, a=5.341 Å, c=3.547 Å at 30 K). The magnetic structure is indicated by the arrows. (right) The h-l plane of the reciprocal space. Black marks are the reflection points that were actually investigated in the present experiment.

寄与するため，観測された超格子反射が本当に四重極子秩序によるものなのかどうかを証明するには，周囲の原子の変位などの他の理由を否定する根拠をそろえる必要がでてくる．第3の利点はエネルギー依存性の測定で四重極子秩序による回折ピークと原子の周期的な変位による回折ピークとを区別できる点である．ほかに中性子散乱と違って試料サイズが小さくてよいことなどもある．不利な点を挙げるとトムソン散乱と違って散乱の機構がしっかりと確立されていない点がある．特に $3d$ 電子系では観測される共鳴散乱ピークの起源をめぐって異なる立場からの議論がいくつかある[10–15]．

本研究では希土類元素の $2p \leftrightarrow 5d$ 遷移に対応する L_3 吸収端を使っている．希土類の $5d$ 軌道はクーロン相互作用と交換相互作用を通じて，すぐ内側にある $4f$ 電子から最も強く影響を受け，$4f$ 電子の状態を強く反映したものになるであろう．我々はそれを f 電子系における共鳴X線散乱の機構と考え，その仮定の下に実験データを見ていくことにする．

1.3 *DyB_2C_2*

DyB_2C_2 は山内らにより反強的四重極子秩序が起きているのではないかと指摘された物質である[16]．15 Kと T_Q=25 Kで明瞭な相転移が2つ観測され，それぞれで $R\ln 2$ と $R\ln 4$ のエントロピーが放出される．磁気秩序は15 K以下で生じ，図2にその磁気構造を示した．この磁気構造は $\boldsymbol{k}_1 = (1\,0\,0)$，$\boldsymbol{k}_2 = (1\,0\,1/2)$，$\boldsymbol{k}_3 = (0\,0\,0)$，$\boldsymbol{k}_4 = (0\,0\,1/2)$ の4つの $\boldsymbol{k}$ ベクトルで表される．複雑に見えるが基本的にはある c 面では[1 1 0]方向，その隣の c 面では[$1\bar{1}0$]方向にモーメントが沿った反強磁性構造をしており，これは $\boldsymbol{k}_1$ と $\boldsymbol{k}_2$ で表される．さらにそれぞれ[1 1 0]方向と[$1\bar{1}0$]方向から約28°ずつ傾いて，全体で[1 0 0]方向に強磁性成分が出ている．これが $\boldsymbol{k}_3$ と $\boldsymbol{k}_4$ で記述される．隣り合う c 面間の磁気モーメントの角度が直角である点などは，1.1節でも述べたように，背景に反強的四重極子秩序があることを示唆している．各相には $T \geq 25\text{K} \equiv T_Q$ がI相，$15\text{K} \leq T \leq 25\text{K}$ がII相，$T \leq 15\text{K} \equiv T_N$ がIII相と名付けられている．

この物質についての共鳴X線散乱の実験については既に初期の報告がなされており[17,18]，$\boldsymbol{k}_2$ と $\boldsymbol{k}_4$ の超格子反射が25 K以下で出現し，$\boldsymbol{k}_1$ が15 K以下で出現することが確認されている．特に廣田らの実験はアジマス角依存性に偏光解析も組み合わせて，25 Kでの相転移が反強的四

重極子秩序であることを強く裏付けるものとなった．本稿ではこれらの結果に理論的な解析も加えて，より定量的に実験データを見ていくことにする．

2. 理論

実験結果を定量的に解析するために，Blume による理論をまとめておこう [19,20]．吸収端近傍のみを考えるので，ここでは非共鳴項は扱わない．電気四重極遷移までを含む弾性共鳴 X 線散乱の散乱振幅は次のように書かれる．

$$A_{\mathrm{r}} = -\frac{e^2}{mc^2}\frac{m{\omega_0}^3}{\omega}\sum_{\alpha,\beta}\varepsilon'_\beta\varepsilon_\alpha\sum_{\boldsymbol{n},m}e^{i\boldsymbol{\kappa}\cdot(\boldsymbol{n}+\boldsymbol{d}_m)-W_m}\sum_{a,c}p_a \times\sum_{\gamma,\delta}\frac{\langle a|R^\beta_m-\frac{i}{2}Q^{\beta\delta}_m k'_\delta|c\rangle\langle c|R^\alpha_m+\frac{i}{2}Q^{\alpha\gamma}_m k_\gamma|a\rangle}{E_a-E_c+\hbar\omega+i\Gamma/2} \quad (1)$$

ここで，

$$R^\alpha_m = \sum_{i\in m} r_{i\alpha} \quad (2)$$

$$Q^{\alpha\beta}_m = \sum_{i\in m} r_{i\alpha}r_{i\beta} \quad (3)$$

は電気双極子と電気四重極子の演算子である．$\boldsymbol{k}(\boldsymbol{k}')$ と $\boldsymbol{\varepsilon}(\boldsymbol{\varepsilon}')$ はそれぞれ入射（散乱）光子の波数および偏光ベクトルで，$\alpha, \beta, \gamma, \delta$ は座標 x, y, z である．散乱ベクトルは $\boldsymbol{\kappa}=\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}'$ と書かれる．$|a\rangle$ と $|c\rangle$ はそれぞれエネルギー E_a と E_c の試料の初期状態と中間状態を表す．$\hbar\omega$ は光子のエネルギーで $\hbar\omega_0$ はエネルギー差 E_c-E_a とする．n 番目の単位格子の位置を $\boldsymbol{n}$，その中の m 番目の原子の位置を $\boldsymbol{d}_m$ とする．W_m は原子 m の Debye-Waller 因子である．(2) と (3) で和は原子 m 中のすべての電子についてとる．p_a は熱平衡状態において試料が状態 $|a\rangle$ にある確率である．また，中間状態の寿命に対応する共鳴のエネルギー幅を表す量として Γ を導入した．

$|a\rangle$ と $|c\rangle$ の軌道角運動量が 1 だけ異なる電気双極子遷移（E1 遷移）についての散乱振幅は次のようになる．

$$A_{\mathrm{E1}} = -\frac{e^2}{mc^2}\frac{m{\omega_0}^3}{\omega}\sum_{\boldsymbol{n},m}e^{i\boldsymbol{\kappa}\cdot(\boldsymbol{n}+\boldsymbol{d}_m)-W_m}\sum_{\alpha,\beta}\varepsilon'_\beta\varepsilon_\alpha f^{\alpha\beta}_m \quad (4)$$

ここで $f^{\alpha\beta}_m$ は E1 遷移に対する原子散乱因子で，次のように書かれる．

$$f^{\alpha\beta}_m = \sum_{a,c}p_a\frac{\langle a|R^\beta_m|c\rangle\langle c|R^\alpha_m|a\rangle}{\hbar\omega-\hbar\omega_0+i\Gamma/2} \quad (5)$$

ここで m 番目の原子がある軸のまわりに対称であるという 1 軸異方性をもつと仮定する．この軸は磁気モーメントや四重極モーメント，または局所的な結晶場で決まるものである．この軸を x 軸とすると，原子散乱因子は

$$f = d_0\begin{pmatrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&1\end{pmatrix}+id_1\begin{pmatrix}0&0&0\\0&0&1\\0&-1&0\end{pmatrix} + d_2\begin{pmatrix}\frac{2}{3}&0&0\\0&-\frac{1}{3}&0\\0&0&-\frac{1}{3}\end{pmatrix} \quad (6)$$

と書け，1 軸性を仮定することでこのように簡単化される．パラメータ d_0，d_1，d_2 はそれぞれテンソルの等方，反対称，対称部分であり，エネルギー依存性 $m{\omega_0}^3/\omega/(\hbar\omega-\hbar\omega_0+i\Gamma/2)$ を含んでいる．d_1 は純粋に磁気モーメントから生じる項であり，原子が磁気モーメントをもたないときには消失する．また，d_0 と d_2 の項には四重極モーメントや結晶場，さらに 2 次の効果として磁気モーメントが寄与している．

$|a\rangle$ と $|c\rangle$ の軌道角運動量が 2 だけ異なる電気四重極遷移（E2 遷移）に対する散乱振幅は，

$$\begin{aligned}
Q^u_m &= \sum_{i\in m}(3{z_i}^2-{r_i}^2)\\
Q^v_m &= \sum_{i\in m}\sqrt{3}({x_i}^2-{y_i}^2)\\
Q^\xi_m &= \sum_{i\in m}2\sqrt{3}y_iz_i \qquad (7)\\
Q^\eta_m &= \sum_{i\in m}2\sqrt{3}z_ix_i\\
Q^\zeta_m &= \sum_{i\in m}2\sqrt{3}x_iy_i
\end{aligned}$$

で定義される四重極子演算子を用いて，

$$A_{\mathrm{E2}} = -\frac{e^2}{mc^2}\frac{m{\omega_0}^3}{4\omega}\sum_{\boldsymbol{n},m}e^{i\boldsymbol{\kappa}\cdot(\boldsymbol{n}+\boldsymbol{d}_m)-W_m}\sum_{\alpha,\beta}K'_\beta K_\alpha g^{\alpha\beta}_m \quad (8)$$

と表される．ここで $g^{\alpha\beta}_m$ は E2 遷移に対する原子散乱因子で，

$$g^{\alpha\beta}_m = \sum_{a,c}p_a\frac{\langle a|Q^\beta_m|c\rangle\langle c|Q^\alpha_m|a\rangle}{\hbar\omega-\hbar\omega_0+i\Gamma/2} \quad (9)$$

である．α と β は 5 つの成分 u, v, ξ, η, ζ である．係数 K は計算の結果，次のように書ける．

$$\begin{aligned}
K_u &= \frac{1}{2}\varepsilon_z k_z\\
K_v &= \frac{1}{2\sqrt{3}}(\varepsilon_x k_x-\varepsilon_y k_y)\\
K_\xi &= \frac{1}{2\sqrt{3}}(\varepsilon_y k_z+\varepsilon_z k_y) \qquad (10)\\
K_\eta &= \frac{1}{2\sqrt{3}}(\varepsilon_z k_x+\varepsilon_x k_y)\\
K_\zeta &= \frac{1}{2\sqrt{3}}(\varepsilon_x k_y+\varepsilon_y k_x).
\end{aligned}$$

E1 遷移のときと同様，m 番目の原子に 1 軸異方性を仮定し，その軸を x 軸とすると，E2 遷移に対する原子散乱因子は，

$$g = \begin{pmatrix}g_{uu}&g_{uv}&0&0&0\\g_{uv}&g_{vv}&0&0&0\\0&0&g_{\xi\xi}&0&0\\0&0&0&g_{\eta\eta}&0\\0&0&0&0&g_{\zeta\zeta}\end{pmatrix} + \begin{pmatrix}0&0&\sqrt{3}g_{v\xi}&0&0\\0&0&g_{v\xi}&0&0\\-\sqrt{3}g_{v\xi}&-g_{v\xi}&0&0&0\\0&0&0&0&g_{\eta\zeta}\\0&0&0&-g_{\eta\zeta}&0\end{pmatrix} \quad (11)$$

と書ける．ここで，

$$g_{uu} = 12b_2+4c_2+e_2-8f_2$$

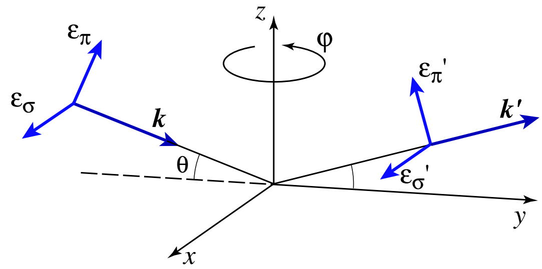

Fig. 3. The definition of the vectors associated with the x-rays and the axes attatched to the crystal.

$$
\begin{aligned}
g_{uv} &= -\sqrt{3}(4c_2 + e_2 + 4f_2)\\
g_{vv} &= 12b_2 + 12c_2 + 3e_2\\
g_{\xi\xi} &= 12(b_2 - f_2)\\
g_{\eta\eta} &= 12(b_2 + c_2)\\
g_{\zeta\zeta} &= 12(b_2 + c_2)
\end{aligned} \tag{12}
$$

および,

$$
\begin{aligned}
g_{v\xi} &= -12ia_1\\
g_{\eta\zeta} &= -12i(a_1 + b_1)
\end{aligned} \tag{13}
$$

である．係数 b_2, c_2, e_2, f_2 は散乱因子の対称部分に関する因子，a_1 と b_1 は反対称部分に関する因子であり，文献 19 で用いられている係数と同じである．また，E1 遷移のときと同じエネルギー依存性を含んでいる．前と同様に，反対称部分は純粋に磁気的な寄与によるもので，対称部分は四重極子や結晶場，そして 2 次の効果としての磁気モーメントが寄与している．

式 (1) から双極子遷移と四重極子遷移とのクロス項が出てくることに気がつくが，この項は原子が反転対称性をもてば消える．本稿で対象とする DyB_2C_2 はその場合に対応するので，ここでは考慮しない．

図 3 に示すような実験の配置では X 線の波数ベクトルと偏光ベクトルは次のように書ける．

$$
\begin{aligned}
\boldsymbol{k} &= k(0,\ \cos\theta,\ -\sin\theta)\\
\boldsymbol{k}' &= k(0,\ \cos\theta,\ \sin\theta)\\
\boldsymbol{\varepsilon}_\sigma &= (1,\ 0,\ 0)\\
\boldsymbol{\varepsilon}_\pi &= (0,\ \sin\theta,\ \cos\theta)\\
\boldsymbol{\varepsilon}'_\sigma &= (1,\ 0,\ 0)\\
\boldsymbol{\varepsilon}'_\pi &= (0,\ -\sin\theta,\ \cos\theta)
\end{aligned} \tag{14}
$$

ここで試料を散乱ベクトルを固定したまま z 軸のまわりに φ だけ回転させると，回転行列

$$
U(\varphi) = \begin{pmatrix} \cos\varphi & \sin\varphi & 0\\ -\sin\varphi & \cos\varphi & 0\\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{15}
$$

を式 (14) の左側から作用させることになる．これがアジマス角依存性である．

3. 実験

試料はテトラアーク炉を用いてチョクラルスキー法で引き上げた．得られた単結晶の粉末 X 線パターンは DyB_2C_2 単相を示し，帯磁率の温度変化も文献 16 の結果を再現した．

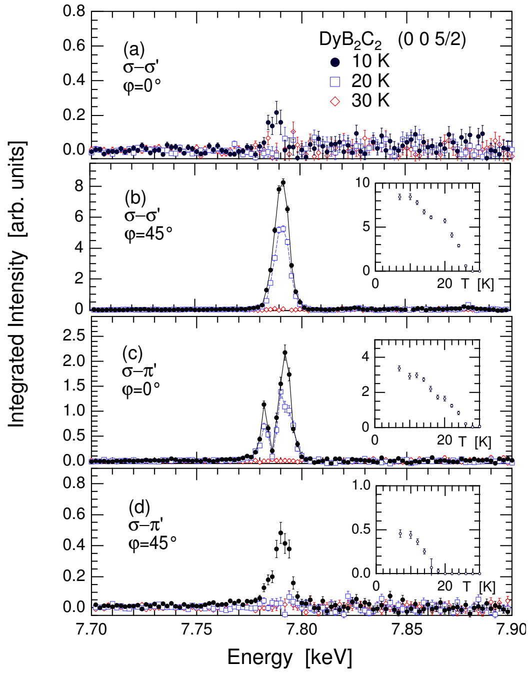

Fig. 4. Incident energy dependences of the integrated intensity of the (0 0 5/2) reflections corrected for the absorption and the Lorentz factor: (a) $\sigma-\sigma'$ scattering at $\varphi = 0°$, (b) $\sigma-\sigma'$ scattering at $\varphi = 45°$, (c) $\sigma-\pi'$ scattering at $\varphi = 0°$, and (d) $\sigma-\pi'$ scattering at $\varphi = 45°$. Note that the integrated intensity of the (0 0 2) fundamental peak is $2{\times}10^5$. The insets show the temperature dependences of the resonant peaks at E=7.792 keV.

X 線散乱の実験は高エネルギー加速器研究機構放射光実験施設の BL-16A2 で行った．4 軸回折計を用い，図 3 の z 軸が結晶の c 軸になるようにし，それを回折計の ϕ 軸に合わせた．ϕ 軸を回転させることでアジマス角依存性が測定できる．アジマス角は結晶の a 軸が散乱面と垂直なときをゼロとしている．

回折ビームの偏光解析は PG(0 0 6) 反射を用いて行った．Dy の L_3 吸収端エネルギー 7.792 keV($\lambda = 1.589$Å) では PG(0 0 6) 反射の散乱角は約 91° であり，ほぼ完全に偏光解析が行われる．なお，入射ビームの π 成分の混入は (0 0 2) 基本反射の $\pi-\pi'/\sigma-\sigma'$ の比から約 1.5% と見積もられた．

4. 反強的四重極子秩序と反強磁性秩序の観測

4.1 実験結果

まず，図 4 に (0 0 5/2) 超格子反射のエネルギー依存性と E=7.792 keV の共鳴ピークの温度変化を示す．(0 0 5/2) は $\boldsymbol{k}_4 = (0\,0\,1/2)$ に対応する反射である．10 K, 20 K, 30 K はそれぞれ I 相，II 相，III 相にあたる．図の縦軸の積分強度の単位は任意であるが，吸収とローレンツ因子の補正をしてあり，数値は他のグラフとも相対的に比較できるようになっている．

E=7.792 keV の共鳴ピークは $2p \leftrightarrow 5d$ の E1 遷移に対応するものである．$\sigma-\pi'$ 過程でよく分離されている E=7.782 keV の共鳴ピークは $2p \leftrightarrow 4f$ の E2 遷移に対応するものであると考えられる．図 4 からも明らかだが，25 K 以下で出現するピークと 15 K 以下で出現するピークの 2 種類がある．当然のことながら前者が反強的四重極子秩序，後者が反強磁性秩序により生じるものであることが判る．

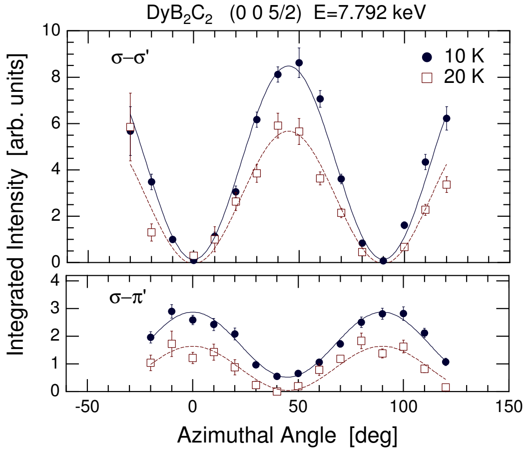

Fig. 5. Azimuthal-angle dependences of the integrated intensity of the (0 0 5/2) reflection for the $\sigma-\sigma'$ and the $\sigma-\pi'$ scatterings at the main-edge. Solid lines are the fits with $\sin^2 2\varphi$ for $\sigma-\sigma'$ and with $\cos^2 2\varphi$ for $\sigma-\pi'$.

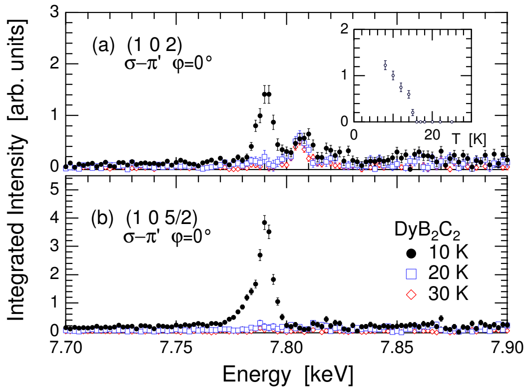

Fig. 6. Incident energy dependences of the integrated intensity for the $\sigma-\pi'$ scatterings at $\varphi=0°$ corrected for the absorption and the Lorentz factor: (a) (1 0 2) reflection with the temperature dependence in the inset and (b) (1 0 5/2) reflection.

電荷分布が異方的になっていれば，それを反映してピーク強度がアジマス角依存性をもつはずである．それを測定した結果が図 5 である．25 K 以下では，$\sigma-\sigma'$ 過程は $\sin^2 2\varphi$ 依存性を示し，また $\sigma-\pi'$ 過程は $\cos^2 2\varphi$ 依存性を示す．さらに磁気秩序相に入ると $\sigma-\pi'$ 過程には磁気的な散乱の寄与が加わってきて，$\varphi=45°$ のところがゼロでなくなる．図には示さなかったが，E=7.782 keV の $\sigma-\pi'$ のピークも $\cos^2 2\varphi$ 依存性を示す．

図 6 には $\boldsymbol{k}_1=(1\,0\,0)$ に対応する (1 0 2) 反射と $\boldsymbol{k}_2=(1\,0\,1/2)$ に対応する (1 0 5/2) 反射の $\sigma-\pi'$ 過程についてのエネルギー依存性と共鳴ピーク強度の温度変化を示す．いずれも $T_N=15$ K 以下で出現し，磁気的な起源の散乱であることが判る．また，特に (1 0 5/2) の $\sigma-\pi'$ のピークは低エネルギー側に肩をもち，E2 遷移も存在していることが見てとれる．

4.2 モデル計算

では以上の実験結果を 2 節に示した理論を用いて解析してみよう．図 7 には III 相での磁気構造から予想される Dy イオンの四重極子秩序のモデルを示す．ここでキャン

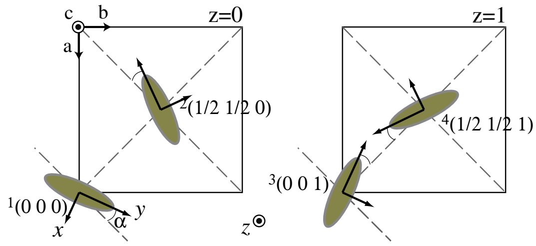

Fig. 7. A model of the antiferroquadrupolar order in DyB_2C_2. The shadows represent the anisotropic charge distributions. The unit cell is expressed by a×a×2c, which contains four Dy ions. The canting angle α from the [1 1 0]-equivalent axes is treated as a parameter. The direction of the magnetic moment in the phase III is taken as the x-axis.

ト角 α をパラメータとして導入する．また，理論での仮定のとおり各イオンは，四重極子あるいは磁気モーメントによって決まるある主軸のまわりに対称な電荷分布をもつとし，ここでは III 相での磁気モーメントの方向をそのイオンの x 軸とする．スピン軌道相互作用が強いので，x 軸と四重極子の主軸とは一致するであろう．各イオンについて A_{E1} と A_{E2} を計算するために，Dy(1) に対しては $-\pi/4+\alpha+\varphi$，Dy(1) に対しては $3\pi/4-\alpha+\varphi$，Dy(3) に対しては $\pi/4+\alpha+\varphi$，Dy(4) に対しては $-3\pi/4-\alpha+\varphi$ の回転を式 (15) を用いて行わねばならない．

共鳴散乱の断面積は A_{r} の絶対値の 2 乗に等しい．(0 0 5/2) の E1 遷移に対する共鳴散乱の強度は

$$|A^{\sigma-\sigma'}_{\boldsymbol{k}_4,\mathrm{E1}}|^2 \propto |2d_2\cos 2\alpha \sin 2\varphi|^2 \tag{16}$$

$$|A^{\sigma-\pi'}_{\boldsymbol{k}_4,\mathrm{E1}}|^2 \propto |2d_2\cos 2\alpha\cos 2\varphi\sin\theta + 2\sqrt{2}id_1\sin\alpha\sin\varphi\cos\theta|^2\,, \tag{17}$$

と計算され，E2 遷移に対しては

$$|A^{\sigma-\sigma'}_{\boldsymbol{k}_4,\mathrm{E2}}|^2 \propto |2(c_2+f_2)\cos 2\alpha\sin 2\varphi\sin^2\theta + 2\sqrt{2}i\{a_1+b_1(2\cos 2\alpha\cos 2\varphi+\cos 2\varphi - \cos 2\alpha)\}\cos\varphi\sin\alpha\sin 2\theta|^2/16 \tag{18}$$

$$|A^{\sigma-\pi'}_{\boldsymbol{k}_4,\mathrm{E2}}|^2 \propto |\frac{1}{2}\{(4c_2+e_2+4f_2)+(4c_2+e_2+4f_2 + 4c_2+4f_2)\cos 2\theta\}\cos 2\alpha\cos 2\varphi\sin\theta + i(\text{terms of } a_1 \text{ and } b_1)|^2/16\,. \tag{19}$$

次に $\varphi=0°$ における (1 0 2) の E1 遷移に対する共鳴散乱の強度は

$$|A^{\sigma-\sigma'}_{\boldsymbol{k}_1,\mathrm{E1}}|^2 \propto 0 \tag{20}$$

$$|A^{\sigma-\pi'}_{\boldsymbol{k}_1,\mathrm{E1}}|^2 \propto |0.63\sqrt{2}id_1\sin\theta\cos\alpha|^2\,, \tag{21}$$

と計算され，E2 遷移に対しては

$$|A^{\sigma-\sigma'}_{\boldsymbol{k}_1,\mathrm{E2}}|^2 \propto |(2.7a_1\cos 2\alpha + 0.94b_1\cos 2\alpha - 1.2b_1\cos 3\alpha)\sin 2\theta|^2/16 \tag{22}$$

$$|A^{\sigma-\pi'}_{\boldsymbol{k}_1,\mathrm{E2}}|^2 \propto |(\text{terms of } a_1,\, b_1,\text{ and } e_2)|^2/16\,. \tag{23}$$

最後に $\varphi=0°$ における (1 0 5/2) の E1 遷移に対する

共鳴散乱の強度は

$$|A^{\sigma-\sigma'}_{\boldsymbol{k}_2,\mathrm{E1}}|^2 \propto |1.9d_2 \sin 2\alpha|^2 \tag{24}$$

$$|A^{\sigma-\pi'}_{\boldsymbol{k}_2,\mathrm{E1}}|^2 \propto |2\sqrt{2}id_1 \cos\alpha\cos\theta + 0.5d_2 \sin 2\alpha \cos\theta|^2\,, \tag{25}$$

と計算され，E2 遷移に対しては

$$|A^{\sigma-\sigma'}_{\boldsymbol{k}_2,\mathrm{E2}}|^2 \propto |2\{0.47(c_2+f_2)+0.031e_2\}\sin 2\alpha\cos 2\theta - \{1.1(c_2+f_2)+0.061e_2\}\sin 2\alpha|^2/16 \tag{26}$$

$$|A^{\sigma-\pi'}_{\boldsymbol{k}_2,\mathrm{E2}}|^2 \propto |(\text{terms of } a_1,b_1,e_2, \text{ and } c_2+f_2)|^2/16\,. \tag{27}$$

上の式では省スペースのため $|e^2/mc^2|^2$ の因子を省略した．また，E2 遷移の $\sigma-\pi'$ 過程に対する表式は多くの項が現れるので，出てくるパラメータの種類だけを記した．

4.3 E1 遷移

図 5 に示した (0 0 5/2) 反射のアジマス角依存性は式 (16) と (17) でよく説明される．d_2 の項により $\sigma-\sigma'$ の $\sin^2 2\varphi$ 依存性と $\sigma-\pi'$ の $\cos^2 2\varphi$ 依存性が再現される．T_N と T_Q の間では磁気モーメントはゼロなので d_1 は消失しており，d_2 も $4f$ 電子の四重極モーメントだけから生じている．$I^{\sigma-\pi'}/I^{\sigma-\sigma'} \approx 0.3$ という強度比は (0 0 5/2) 反射のブラッグ角に対する $\sin^2\theta = 0.3155$ によるものである．d_1 の項は T_N 以下で寄与してくる．文献 16 で求められている $\alpha = 28°$ という値を仮定すると，10 K での (0 0 5/2) の強度と (16) と (17) とから，$d_1 = (f_{yz} - f_{zy})/2i = 0.91$ と $d_2 = (f_{xx} - f_{yy}) = 2.6$ という数値が得られる．

(0 0 2) 格子基本反射の強度は 2×10^5 で，これは $4\times88 = 352$ 個の電子によるトムソン散乱であることが判っている．そこでこの d_1 と d_2 が電子数でいうと何個分に相当するかを計算すると，$d_1 = 0.49$ 個，$d_2 = 1.4$ 個となる．これらの数値が式 (5) で計算されるものである．

T_N 以下では $4f$ 電子の磁気モーメントも，$5d$ 準位の交換分裂やスピン偏極を通して，d_2 に寄与してくる [21]．もしこれが重要ならば，強度の温度変化に T_N 以下で異常が出てくるはずであるが，$\varphi = 45°$ における $\sigma-\sigma'$ の温度変化は滑らかな形をしている．つまりこのことは，d_2 は $4f$ 電子と $5d$ 電子のクーロン相互作用を通じて，ほとんど $4f$ の四重極モーメントから生じていることを意味している．磁気モーメントの大きさは $7.1\mu_B$ と見積もられているが [16]，d_2 に対する寄与は四重極モーメントからの寄与よりもずっと小さいといえる．

次のような議論もでてくる．式 (17) によれば (0 0 5/2) 反射の $\varphi = 45°$ での $\sigma-\pi'$ の強度は $|d_1 \sin\alpha|^2$ に比例する．10 K で強度が観測されていることは T_N 以下で磁気モーメントのキャント角が確かにゼロではないことを示している．一方 (25) 式は，(1 0 5/2) 反射の $\varphi = 0°$ での $\sigma-\pi'$ の強度は，T_N 以上では $|d_2 \sin 2\alpha|^2$ に比例することを示す．図 6 の実験結果を見ると，強度は T_N 以上では消失する．d_2 は T_N 以上でもゼロではないので，この事実は II 相では四重極モーメントのキャント角はゼロである可能性があることを示している．ただ確実な実験的証拠がまだ揃っていないので，ここではまだ可能性と記した．

4.4 E2 遷移

E2 遷移についてのモデル計算の結果も実験結果と定性的には一致している．(0 0 5/2) 反射の E=7.782 keV での $\sigma-\pi'$ 過程のアジマス角依存性も (19) 式の四重極子に関連する $4c_2 + e_2 + 4f_2 = -g_{uv}/\sqrt{3}$ と $4(c_2+f_2) = -(g_{\xi\xi} - g_{\eta\eta})/3$ の項で再現される．図 4(a) と (d) の非常に小さな信号は a_1 と b_1 の項による磁気的な散乱によるものであろう．

(1 0 2) と (1 0 5/2) の $\sigma-\pi'$ 散乱についても，図 6 の低エネルギー側の肩は式 (23) と (27) の a_1 と b_1 の項による磁気的な散乱によるものであろう．また，e_2 と c_2+f_2 の四重極子に関する項は $\sin 2\alpha$ または $\sin 4\alpha$ の因子をもっており，T_N 以上で強度が消失することは II 相での四重極子のキャント角はゼロであるという議論と矛盾していない．

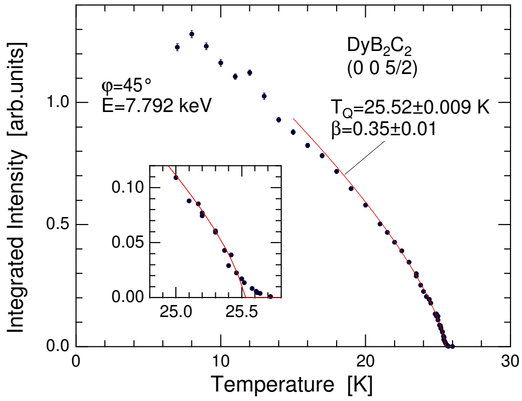

Fig. 8. Temperature dependence of the integrated intensity of the (0 0 5/2) reflection for the (0 0 l)-scan at $\varphi = 45°$ measured with a Ge(111) analyser. Solid line is a fit to a power law $I \propto ((T_Q - T)/T_Q)^{2\beta}$. Inset shows the integrated intensity around the transition temperature.

5. 臨界現象

共鳴 X 線散乱を使うとピーク強度が著しく増大されるという特長を生かすと，相転移温度近傍の臨界現象に踏み込むこともできる．非常に弱い信号強度について温度も変化させながらピークの形状を調べる必要があるので，共鳴 X 線散乱が威力を発揮するところでもある．臨界現象を調べることで，DyB_2C_2 における異なるイオンの四重極子間にどのような相互作用が働いているのかについての何らかの情報が得られることが期待できる．アナライザーには Ge(1 1 1) 反射を用いて，(0 0 2) と (0 0 5/2) についてアジマス角 $\varphi = 45°$ で $(00l)$ スキャンを行った．偏光解析は行われていないが，図 5 よりこのアジマス角での散乱は $\sigma-\sigma'$ 散乱であることが既に判っている．

図 8 に (0 0 5/2) の積分強度の温度変化を示す．測定条件が違うので縦軸の数値はこれまでのグラフとは比較できないことに注意されたい．T_Q 以下での強度を $I \propto ((T_Q - T)/T_Q)^{2\beta}$ でフィットすると，$T_Q = 25.52 \pm 0.009$ K と $\beta = 0.35 \pm 0.01$ という値が得られ，図に実線で示されている．また，挿入図には T_Q 近傍での強度の温度変化を示す．T_Q 近傍では滑らかに強度が変化し，T_Q より高い温度でも有限の強度が観測されている．T_Q 近傍ではピークの幅にも若干の増加も見られる．

この結果はいずれも DyB_2C_2 における四重極子秩序が 2 次の相転移であることを示すものである．$\beta = 0.35 \pm 0.01$ という値は 3 次元 Heisenberg モデル (0.365)[22]，3 次元 XY モデル (0.345)[22]，EuO (0.36)[23] や MnF_2 (0.31)[24] のような磁性体と比較してもそれほどかけ離れた数値ではない．従って，i サイトと j サイトの四重極子間の相互作用も，過去の理論で行われてきたように，Γ を四重極子の

成分として $\sum_{\Gamma} J_{i,j} O_{\Gamma}(i) O_{\Gamma}(i)$ のような形をしていると仮定してよいと考えられる．

6. おわりに

本稿では反強的四重極子秩序とはどんな秩序なのかという簡単な解説と共に，典型的な例として最近集中的に研究された DyB_2C_2 について，共鳴 X 線散乱による観測とデータの解析について紹介した．解析に用いた理論は 1 軸異方性という仮定の上に立つものであるが，四重極と共に磁気散乱の部分も含んでおり，四重極子と磁性とが絡み合った現象に対する実験データの解析には広く適用できる有用なものであると考えている．現に DyB_2C_2 では電子数にして $d_1 = 0.49$ 個と $d_2 = 1.4$ 個という，それぞれ磁気モーメントと四重極による原子散乱因子に対応する，2 つのパラメータを定量的に求めることができた．最近行った HoB_2C_2 の実験では，$d_1 = 0.65$ 個，$d_2 = 0.24$ 個という値が得られている．DyB_2C_2 と比べると秩序状態における四重極子の絶対値はずっと小さく，磁気モーメントの大きさはそれほど変わらないことが判る．これは予想と矛盾しないことではあるが，実験的にこのような数値が得られたことに大きな意義があり，共鳴 X 線散乱の大きな成功例といえる．

(1 0 1/2) について非共鳴の $\sigma - \sigma'$ 散乱が存在することはこの物質の重要な側面であるが，本稿であまり深入りすべきことではないと考え，扱わなかった．興味ある読者は他の文献を参考にされたい[17,18,25]．

転移温度近傍の臨界現象の研究についてもその一端を紹介した．四重極子秩序の秩序変数は 3 次元系としてはごく普通の臨界指数に従って温度変化することを示した．また 2 次の相転移であることも示すことができた．

本研究の議論はすべて，共鳴 X 線散乱で観測される強度は四重極子の秩序変数の 2 乗に比例しているという仮定の上に立っている．$3d$ 電子系では磁性イオンの周りの格子歪みによる影響も無視できないではないかという議論もあり，この仮定はきちんと確立されたものではない．しかし，$4f$ 電子系では格子との結合は $3d$ 系よりずっと小さく，格子歪みが原理的には存在するとしても共鳴 X 線散乱の強度にとっては無視できる程度のものと考えている．イオン内での $4f$ と $5d$ の間のクーロン相互作用による効果が最も大きいのではなかろうか．この点は今後理論と実験の両面から研究されるべきものであろう．

謝辞

この研究は近江信之，廣田和馬，村上洋一（東北大理），中尾裕則（物構研），若林裕助（千葉大），有馬孝尚（筑波大），石原純夫（東大），遠藤康夫（東北大金研）の各氏との共同研究です．また，山内宏樹，大山研司，小野寺秀也，山口泰男（東北大金研）の各氏からは詳細な情報をいただきました．木村憲彰氏（東北大理）には結晶育成を手伝っていただきました．この場を借りてお礼を申し上げます．本研究は S2 型課題「強相関電子系における電荷と軌道秩序状態の直接的観測（98S2-001:村上洋一）」，G 型課題「希土類化合物における電気四重極秩序（2001G-063:松村武）」の一環として行われ，日本学術振興会科学研究費補助金および科学技術振興事業団戦略基礎研究より援助を受けました．

1) P. Morin and D. Schmitt, in *Ferromagnetic Materials*: edited by K. H. J. Buschow and E. P. Wohlfarth (Elsevier Science, Amsterdam, 1990), Vol. 5, p. 1.
2) K. A. McEwen, U. Steigenberger, K. N. Clausen, J. Kulda, J. -G. Park, and M. B. Walker: J. Magn. Magn. Mater. **177-181**, 37 (1998).
3) J.-M. Mignot, P. Link, A. Gukasov, T. Matsumura, and T. Suzuki: Physica B **281& 282**, 470 (2000).
4) W. A. C. Erkelens, L. P. Regnault, P. Burlet, J. Rossat-Mignot, S. Kunii, and T. Kasuya: J. Magn. Magn. Mater. **63& 64**, 61 (1987).
5) D. T. Keating: Phys. Rev. **178**, 732 (1969).
6) M. Amara and P. Morin: J. Phys.: Condens. Matter **10**, 9875 (1998).
7) M. Amara, R. M. Galéra, P. Morin, and J. F. Bérar: J. Phys.: Condens. Matter **10**, L743 (1998).
8) Y. Murakami, H. Kawada, H. Kawata, M. Tanaka, T. Arima, Y. Moritomo, and Y. Tokura: Phys. Rev. Lett. **80**, 1932 (1998).
9) Y. Murakami, J. P. Hill, D. Gibbs, M. Blume, I. Koyama, M. Tanaka, H. Kawata, T. Arima, Y. Tokura, K. Hirota, and Y. Endoh: Phys. Rev. Lett. **81**, 582 (1998).
10) S. Ishihara and S. Maekawa: Phys. Rev. B **58**, 13442 (1998).
11) S. Ishihara and S. Maekawa: Phys. Rev. Lett. **80**, 3799 (1998).
12) I. S. Elfimov, V. I. Anisimov, and G. A. Sawatzky: Phys. Rev. Lett. **82**, 4264 (1999).
13) M. Benfatto, Y. Joly, and C. R. Natoli: Phys. Rev. Lett. **83**, 636 (1999).
14) M. Takahashi, J. Igarashi, and P. Flude: J. Phys. Soc. Jpn. **68**, 2530 (1999).
15) S. Ishihara and S. Maekawa: Phys. Rev. B **62**, R9252 (2000).
16) H. Yamauchi, H. Onodera, K. Ohoyama, T. Onimaru, M. Kosaka, M. Ohashi, and Y. Yamaguchi: J. Phys. Soc. Jpn. **68**, 2057 (1999).
17) K. Hirota, N. Oumi, T. Matsumura, H. Nakao, Y. Wakabayashi, Y. Murakami, and Y. Endoh: Phys. Rev. Lett. **84**, 2706 (2000).
18) Y. Tanaka, T. Inami, T. Nakamura, H. Yamauchi, H. Onodera, K. Ohoyama, and Y. Yamaguchi: J. Phys. Condensed Matter **11**, L505 (1999).
19) M. Blume: in *Resonant Anomalous X-ray Scattering, Theory and Applications*, edited by G. Materlik, C. J. Sparks, and K. Fischer (Elsevier Science, Amsterdam, 1994), p. 495.
20) M. Blume: J. Appl. Phys. **57**, 3615 (1985).
21) J. P. Hannon, G. T. Trammell, M. Blume, and D. Gibbs: Phys. Rev. Lett **61**, 1245 (1988).
22) J. C. Le Guillou and J. Zinn-Justin: Phys. Rev. Lett. **39**, 95 (1977).
23) J. Als-Nielsen, O. W. Dietrich, and L. Passell: Phys. Rev. B **14**, 4908 (1976).
24) A. I. Goldman, K. Mohanty, G. Shirane, P. M. Horn, R. L. Greene, C. J. Peters, T. R. Thurston, and R. J. Birgeneau: Phys. Rev. B **36**, 5609 (1987).
25) T. Matsumura, N. Oumi, K. Hirota, H. Nakao, Y. Murakami, Y. Wakabayashi, T. Arima, S. Ishihara, and Y. Endoh: submitted to PRB.