

令和5年度 博士論文

キラル磁性体  $RNi_3X_9$  ( $R = Dy, Yb, X = Ga, Al$ )  
におけるらせん磁気秩序と異方性の競合

広島大学大学院先進理工系科学研究科  
先進理工科学専攻  
量子物質科学プログラム  
電子相関物理学研究室  
D210320 塚越 舜

指導教員, 主査: 松村 武  
副査 鬼丸 孝博, 野原 実  
石井 勲, 井上 克也

# 目次

第 1 章	序論	3
1.1	キラリティ	3
1.2	磁気交換相互作用	4
1.2.1	対称性磁気交換相互作用	4
1.2.2	反対称性 DM 相互作用	5
1.2.3	キラルな磁気構造	7
1.3	結晶場	9
1.4	電気四極子	10
1.4.1	四極子モーメント	10
1.4.2	四極子秩序	11
1.5	$RNi_3X_9$ 系化合物	13
1.5.1	$RNi_3X_9$ の結晶構造	13
1.5.2	$DyNi_3Ga_9$ の基礎物性	18
1.5.3	$YbNi_3Al_9$ の基礎物性	23
1.6	研究目的と概要	33
1.6.1	研究目的	33
1.6.2	実験, 結果, 解析の構成	34
第 2 章	実験方法・原理	35
2.1	自己フラックス法による結晶育成	35
2.2	X 線回折実験	37
2.2.1	X 線の散乱原理	37
2.2.2	共鳴 X 線散乱, 回折	40
2.2.3	回折計	44
2.3	中性子非弾性散乱	49
2.3.1	中性子非弾性散乱の原理	49
2.3.2	三軸分光器	52
第 3 章	実験結果・考察	54
3.1	$DyNi_3Ga_9$ の研究	54

---

3.1.1	$T_N'' < T < T_N$ の共鳴回折実験 . . . . .	54
3.1.2	傾角反強磁性相 ( $T < T_N''$ ) の共鳴回折実験 . . . . .	67
3.1.3	$T_N$ 以下の歪み . . . . .	71
3.1.4	DyNi <sub>3</sub> Ga <sub>9</sub> の逐次転移 . . . . .	75
3.1.5	まとめ . . . . .	77
3.2	YbNi <sub>3</sub> Al <sub>9</sub> の研究 . . . . .	78
3.2.1	YbNi <sub>3</sub> Al <sub>9</sub> の中性子非弾性散乱実験の結果 . . . . .	78
3.2.2	実験結果と基礎物性の考察 . . . . .	84
3.2.3	軌道に依存する交換相互作用 . . . . .	88
3.2.4	まとめ . . . . .	90
第 4 章	総括 . . . . .	91
付録 A	DyNi <sub>3</sub> Ga <sub>9</sub> の共鳴 X 線回折実験補足 . . . . .	95
A.1	結晶構造のキラリティの決定 . . . . .	95
A.2	$\sigma - \sigma'$ 偏光による回折実験 . . . . .	97
参考文献	. . . . .	98

# 第 1 章

## 序論

### 1.1 キラリティ

鏡に写した構造と元の構造が重ならない性質のことを *Chirality*(キラリティ) または対掌性と呼ぶ。キラリティは本来構造以外について言及されない性質であるが、生物、化学等で構造以外の重要な役割を担っている。例えば *L*-グルタミン酸ナトリウムと *D*-グルタミン酸ナトリウムは右手、左手の関係と同様に重ね合わせることができないキラルな関係を持つ。右手、左手のような構造を区別する名称は接頭語の *L*, *D* で表現されている。融点、沸点、色といった基本的な性質については同じであるが、*D*-グルタミン酸ナトリウムは酸味として感じられるのに対して、*L*-グルタミン酸ナトリウムはうま味を感じる。生物の体は *L* 体のアミノ酸を選択的につなぎ合わせたタンパク質で構成されているのに対して、*D* 体は細菌の骨格である細胞壁を構成する要素であり、哺乳類の記憶や学習に機能するなど異なる役割を果たしている。このように、キラリティの関係にある物質は全く異なる性質を持つことがあり、分野問わず関心を集めている。

物性物理分野でキラリティが注目される要因は、「物質の形態そのものが電子の運動の自由度を確保している」ことである。例えば、鏡映操作、反転操作に対して対称な棒を回しても、棒本体や周りに影響を及ぼすことはない。しかし、棒の周りにねじ山がついてると、鏡映操作、反転操作が無い、対称性の低い状態では保存則が破られ、回転方向だけでなく、回転軸方向に運動できるようになる。また、棒に羽根を取り付け、棒が動かないように回転させれば、棒の周辺の流体を動かすことができる。この特徴は、量子を取り扱うミクロな系でも発生しうる。キラリティを持つ磁性体は、キラリティを持つ結晶構造を通して、後述する DM 相互作用がねじ山や羽根と同様な性質を持つようになり、キラルソリトン格子やスキルミオン格子のような得意な磁気構造が形成されるようになる。

## 1.2 磁気交換相互作用

### 1.2.1 対称性磁気交換相互作用

交換相互作用は二つのスピンの平行、または反平行にそろえようとする相互作用である。古典的な磁気双極子相互作用とは異なり、電子軌道の混成とそれに伴う Pauli の排他律に従った Coulomb 相互作用は古典的な相互作用よりもはるかに強く、スピンと軌道の自由度を含む。  $i$  番目の原子がもつスピンを表すベクトルを  $\mathbf{S}_i$  とする。  $i$  番目と  $j$  番目の間には以下に示すように二つのスピンの内積で表現することができる。

$$\mathcal{H}_{\text{ex}} = -J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (1.1)$$

交換相互作用のエネルギーは  $J_{ij} > 0$  のときスピンの平行で、  $J_{ij} < 0$  のときスピンの反平行でエネルギーが安定な状態となる。二つの電子間に働く Coulomb 相互作用は直接作用する必要はなく、間に別の原子、電子が媒介しても良い。特に伝導電子が媒介している場合を発見者にちなみ、RKKY(Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida) の相互作用と呼ぶ [1–3]。

これまで示した交換相互作用はスピンを平行、反平行に揃える相互作用であるが、交換相互作用だけ働く系でも単純な強磁性、反強磁性のみを示すわけではなく、らせん磁気秩序をとることができることを吉森によって示されている [4]。次のように交換相互作用が第一近接だけでなく、第二近接の交換相互作用を含めるハミルトニアンを考える。

$$\mathcal{H}_{\text{ex}} = -2J_1 \mathbf{S}_n \cdot \mathbf{S}_{n+1} - J_2 \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{n+2} \quad (1.2)$$

第一近接と第二近接の二つの交換相互作用が互いに競合するフラストレーションをとる場合、スピンは平行、反平行をどちらをとらなくてもよい。隣同士のスピンのみで少しずつキャンタ角  $\theta$  を持つような系を考える。まず、古典的なスピンのようにベクトルとして考える。

$$\mathcal{H}_{\text{ex}} = -S^2(2J_1 \cos \theta + J_2 \cos 2\theta) \quad (1.3)$$

エネルギーが最小となるような  $\theta$  は

$$\frac{d\mathcal{H}_{\text{ex}}}{d\theta} = 2S^2(J_1 \sin \theta + J_2 \sin 2\theta) = 0 \quad (1.4)$$

より

$$\theta = 0, \pi, \cos^{-1} \left( -\frac{J_1}{2J_2} \right) \quad (1.5)$$

$\theta = 0$  は強磁性、 $\theta = \pi$  は反強磁性、三つ目の解は隣同士のスピンのみで少しずつキャンタしたらせん磁性となる。このようならせんを対称性らせん、または吉森型らせんと呼ばれる。吉森は  $\text{MnO}_2$  の磁気構造が実際に対称性交換相互作用のみでらせん磁気構造をとることを提唱している。二つの交換相互作用のフラストレーションによるらせん磁性のキャンタ角は正の向き、負の向きどちらに対しても同じエネルギーは縮退している。

### 1.2.2 反対称性 DM 相互作用

強磁性体や反強磁性体は磁性体内にあるスピンの平行または反平行に揃おうとする相互作用を持っている。このような相互作用はスピンの内積で記述される。一方、スピン同士が平行または反平行に揃わず、少し傾いて並んでいる状態やスピンの片側だけのらせんを巻いた状態を形成する。このような系では前述したようなスピンの内積ではなく、外積によって式 (1.6), (1.7) のように記述することができる相互作用がある [5, 6].

$$H_{DM} = \mathbf{D} \cdot \mathbf{S}_1 \times \mathbf{S}_2 \quad (1.6)$$

$$\mathbf{D} = -2i\lambda \left[ \sum_{n_1} \frac{\langle g_1 | L_1 | n_1 \rangle}{E_{n_1} - E_{g_1}} J(n_1 g_2, g_1 g_2) - \sum_{n_2} \frac{\langle g_2 | L_2 | n_2 \rangle}{E_{n_2} - E_{g_2}} J(n_1 g_2, g_1 g_2) \right] \quad (1.7)$$

この相互作用はスピン軌道相互作用の二次の摂動により表現できる。\$g\_j\$ は基底準位、\$n\_j\$ は励起準位を表しており、\$E\_{g\_j}\$、\$E\_{n\_j}\$ はそれぞれの準位のエネルギーである。\$S\_j\$ (\$j=1, 2\$) は磁性原子のスピン、\$L\_j\$ は磁性原子の軌道角運動量、\$\lambda\$、\$J\$ は \$LS\$ 結合の係数である。このような相互作用のことを Dzyaloshinsky-Moriya 相互作用 (以降 DM 相互作用) と呼ぶ。この DM 相互作用はスピンの外積で表現できることから対称性の制約を受ける。外積の性質 \$\mathbf{a} \times \mathbf{b} = -\mathbf{b} \times \mathbf{a}\$ により、式 (1.6) のスピンを入れ替えた時のエネルギーが異なる。そのため、DM 相互作用は反対称的な性質を持つ。また、守谷によると 2 つの磁性イオンを結ぶ線分を AB としその対称心を C とするとき、

- スピンの空間的重心と対称心 C が一致するとき

$$D = 0$$

- 線分 AB と垂直かつ C を通る鏡面があるとき

$$D \perp AB$$

- 線分 AB を含む鏡面があるとき

$$D \perp \text{鏡面}$$

- C を通り、AB に垂直な二回軸がある場合

$$D \perp \text{二回軸}$$

- AB を軸とする \$n\$ 回軸 (\$n > 2\$) がある場合は

$$D \parallel n \text{ 回軸}$$

と結晶の対称性によって  $D$  のとる方向が決定する. 上記の制約を守谷ルールと呼ぶ. この守谷ルールから結晶の対称性が相互作用に直接影響していることがわかる.  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  や  $\text{MnCO}_3$  のような物質では磁気モーメントが隣同士でキャントし, 対称性交換相互作用だけでなく DM 相互作用が働いていることが報告されている [7].

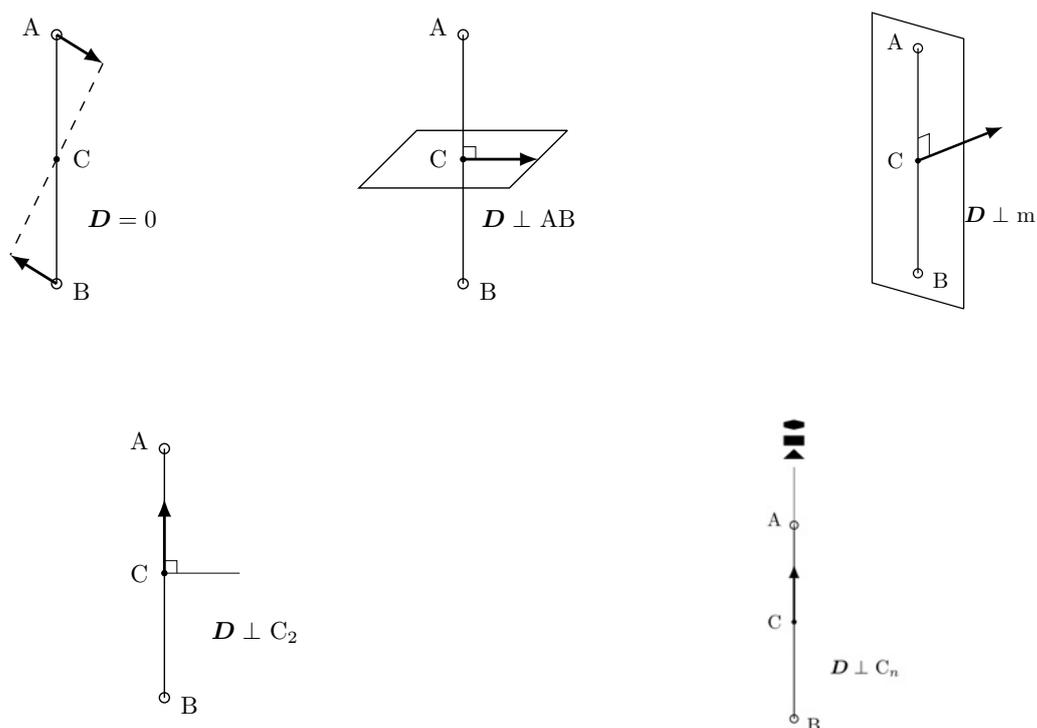


図 1.1: 対称性と守谷ルールの関係

### 1.2.3 キラルな磁気構造

DM ベクトルが  $n$  回軸と平行なとき、交換相互作用の平行、反平行に揃えようとする相互作用と DM 相互作用のスピンを垂直に向けようとする相互作用は互いに競合する。隣り合うスピんに交換相互作用と DM 相互作用がそれぞれ働くとき、ハミルトニアンは次のように記述できる。

$$H = -J \sum_n \mathbf{S}_n \cdot \mathbf{S}_{n-1} + \mathbf{D} \cdot \sum_n \mathbf{S}_n \times \mathbf{S}_{n-1} \quad (1.8)$$

先ほどの吉森型らせんの式変形と同様、スピンを古典的に考え、隣同士のスピンのキャント角  $\theta$  として考える。ハミルトニアンが最小となる角度  $\theta$  は次のように記述することができる。

$$\theta = \tan^{-1} \left( -\frac{D}{2J} \right) \quad (1.9)$$

先ほどの吉森型のらせん構造と異なる点は、DM 相互作用がスピンの外積で効くため、 $\mathbf{D}$  ベクトルの方向によってキャント角の正負が異なる。そのため、右手系、左手系のらせん構造のエネルギーの縮退は解け、どちらか一方が選択される。このような反対称のらせん磁気構造を持つ物質を表 1.1 にまとめる。いずれも、キラルな結晶構造により磁気構造のキラリティも一意的に決まっている。

表 1.1: 反対称性らせん磁気構造が現れる無機キラル磁性体の例。L(0)(Å) はゼロ磁場におけるらせん周期。

	空間群	L(0)(Å)	参考文献
CsCuCl <sub>3</sub>	$P6_122$ or $P6_522$	220	[8]
CrNb <sub>3</sub> S <sub>6</sub>	$P6_322$	480	[9, 10]
YbNi <sub>3</sub> Al <sub>9</sub>	$R32$	34	[11]
MnSi	$P2_13$	180	[12]
FeGe	$P2_13$	700	[13]
Fe <sub>1-x</sub> Co <sub>x</sub> Si	$P2_13$	250	[14]

右手系、左手系のらせん構造の縮退が解けることは、単に磁気構造にキラリティを与えるだけではない。磁場を加えてらせん磁気構造を壊すときに現れるキラルソリトン格子 (CSL) とスキルミオン格子が対称性交換相互作用だけでは現れない最も得意な例である。CSL は岸根らによって提唱された非線形な長周期構造であり、図 1.2 で示すような磁気構造を形成する場合のハミルトニアンは以下のように記述される [15]。

$$H = -J \sum_n \mathbf{S}_n \cdot \mathbf{S}_{n-1} + \mathbf{D} \cdot \sum_n \mathbf{S}_n \times \mathbf{S}_{n-1} - 2\mu_B \mathbf{H} \sum_n \mathbf{S}_n \quad (1.10)$$

第 1 項はスピンを平行に並べようとする交換相互作用、第 2 項はスピ同士を垂直に傾けようとする DM 相互作用、第 3 項はらせん軸に対して垂直に磁場をかけた時の Zeeman 分裂である。磁気構造の特徴は反対称な DM 相互作用の影響により、スピスが傾く方向が一方向に制限されることである。Zeeman 分

裂が無視できるゼロ磁場の時はスピンを平行に並べようとする交換相互作用とスピンを傾けようとするDM相互作用が互いに競合し、らせん構造を形成する。磁場を加えると、Zeeman項によりスピスが磁場方向に揃おうとする。このとき、局所的にらせんを巻いている(ソリトン)構造とらせんがほどけスピスが平行に並ぶ構造が周期的に入れ替わった特異な磁気構造が現れる。ソリトン間の周期は磁場が大きくなるにつれて長くなり、最終的に臨界磁場で強制強磁性となる。図1.3はらせん軸に対して垂直な磁場を加えた時の磁化過程を表しており、らせんがほどけていく過程が反りあがる様子として現れる。CSLの磁場応答は、スピスが連続的に配列しているとし、 $\sum_j \rightarrow a_0^{-1} \int_0^L dz$  に近似されたサインゴルドンモデルでよく説明できる [16].

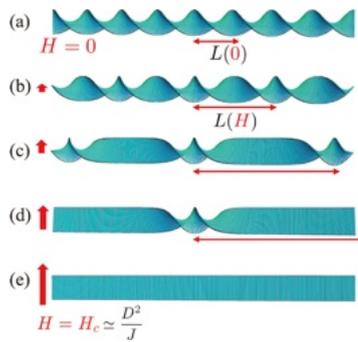


図 1.2: キラルソリトンの模式図  
( [16] より転載).

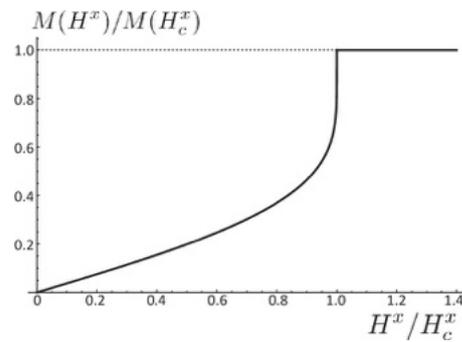


図 1.3: キラルソリトンの磁化曲線  
( [16] より転載).

これまでの相互作用の議論はすべてスピンによって行ってきた。しかし、希土類ではスピン角運動量  $S$  から全角運動量  $J$  が磁気モーメントの保存量となる。次の項では結晶中の希土類の固有状態と結晶の異方性について考える。

### 1.3 結晶場

周り取り囲む原子によって作られる異方的な電気ポテンシャルによって、磁気異方性を示すものがある。このような電気ポテンシャルのことを結晶場と呼ぶ。4*f* 電子系において、結晶場によるエネルギー準位の分裂は数 K から数十 K ほどのオーダーで実現し、基底準位付近の特徴が現れる低温の磁化、比熱といった特徴は結晶場分裂によって決まる。結晶場を表現するには、局在 4*f* 電子系を原点周りに分布しているものとし、その周りに点電荷を配置する点電荷モデルが最も簡単である。 *i* 番目の *f* 電子が位置を  $\mathbf{r}_i$ 、 *j* 番目点電荷の位置を  $\mathbf{R}_j$ 、有効電荷を  $Z_j$  としたとき、ハミルトニアンを次のように表される。

$$\mathcal{H}_{\text{CEF}} = -e \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^N \frac{Z_j e}{|\mathbf{R}_j - \mathbf{r}_i|} \quad (1.11)$$

$$= \sum_{i=1}^n V_c(\mathbf{r}_i) \quad (1.12)$$

局在 *f* 電子系を扱う場合の電子状態は、合成角運動量  $J$  とその  $z$  成分の量子数  $J_z$  を用いて状態  $|J, J_z\rangle$  で表記される。状態  $|J, J_z\rangle$  に対して式 (1.12) のハミルトニアンは固有値の計算が難しいため、この点電荷は球面調和関数を用いて展開する [17]。展開された式は、

$$V_c(r, \theta, \phi) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \sum_{j=1}^N r^l \left( \frac{4\pi}{2l+1} \right) \left( \frac{-Z_j e^2}{R_j^{l+1}} \right) Y_l^{m*}(\theta_j, \phi_j) Y_l^m(\theta, \phi) \quad (1.13)$$

$$= \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{j=1}^N r^l q_{lm} C_m^{(l)}(\theta, \phi) \quad (1.14)$$

と書くことができる。ここで、

$$q_{lm} = \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} \sum_{j=1}^N \left( \frac{-Z_j e^2}{R_j^{l+1}} Y_l^{m*}(\theta_j, \phi_j) \right) \quad (1.15)$$

$$C_m^l = \left( \frac{4\pi}{2l+1} \right) Y_l^m(\theta, \phi) \quad (1.16)$$

と有効点電荷の大きさと配置を球面調和関数で書き換えている。球面調和関数で展開された結晶場であれば球テンソル等価演算子法により状態  $|J, J_z\rangle$  に対して固有値を求めることができる。行列要素で表された等価演算子  $O_{lm}$  を用いて次のように書ける。

$$\mathcal{H}_{\text{CEF}} = \sum_{l,m} A_{l,m} \theta_J^{(l)} \langle r^l \rangle O_{lm} \quad (1.17)$$

$$= \sum_{l,m} B_l^m O_l^m \quad (1.18)$$

$\theta_J^{(l)}$ 、 $\langle r^l \rangle$  はそれぞれスティーブン因子と電子軌道の動径の  $l$  乗を表している [18]。  $A_{l,m}$ 、  $B_l^m$  の値は結晶から受ける場のパラメータである。  $A_{l,m}$  の値は結晶構造で決まるのに対して、  $B_l^m$  は結晶構造だけでなく、結晶を構成している原子の価数も含んでいる。点電荷の計算によって求めることもできるが、実際の系では電子の遮蔽や完全な点電荷でないことから、実験値と一致するわけではない。そのため多くの場合は  $B_l^m$  をフィッティングパラメータとして扱い、実験結果を再現するように選ぶ。

## 1.4 電気四極子

### 1.4.1 四極子モーメント

球対称性かつ時間反転対称性が保たれているとき、電荷分布、磁化分布の熱平均は全方向で打ち消しあってゼロとなるが、外場、分子場によって時間反転、球対称性が破れたとき、異方的な電荷、磁化が生じる。これらの異方的な電荷、磁荷の分布を多極子展開したときの成分に対応する物理量のことを多極子モーメントと呼ぶ。電荷を  $\rho(\mathbf{r})$  とするとき、電気多極子モーメントは結晶場で定義した球テンソル演算子をもちいて以下のように記述することができる。

$$Q_{lm} \equiv \int d\mathbf{r} O_{lm}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) \quad (1.19)$$

この記述方法は量子力学的な演算子を用いた量子統計の期待値として得られるものである、多極子モーメントを量子化するために、電荷分布に対応する演算子を次のように定義する。

$$\hat{\rho}(\mathbf{r}) = e \sum_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \quad (1.20)$$

したがって、多極子演算子は、

$$\hat{Q}_{lm} = \int d\mathbf{r} O_{lm}(\mathbf{r})\hat{\rho}(\mathbf{r}) = -e \sum_{j=1}^n O_{lm}(\mathbf{r}_j) \quad (1.21)$$

と書ける。  $O_{lm}$  は結晶場ハミルトニアンで使用した等価演算子と同一である。結晶場ハミルトニアンの等価演算子と電気四極子モーメントの等価演算子を区別するため、結晶場に由来する等価演算子を  $O_l^m$  電気四極子に由来する等価演算子を  $O_{lm}$  と表記する。

多極子モーメント中でも4つの電荷が局所的に分布しているときのモーメントは電気四極子モーメントまたは単に四極子モーメントと呼ばれている。図1.4.1に四極子モーメントと原子の関係を模式的に表している。模式図では原子の変形を四極子モーメントで表現しているが、格子歪みによる結晶場の変化も局所的な電荷の発生ととらえることもできる。四極子モーメント成分との歪みの対応関係を表1.2と図1.4.1にまとめる。

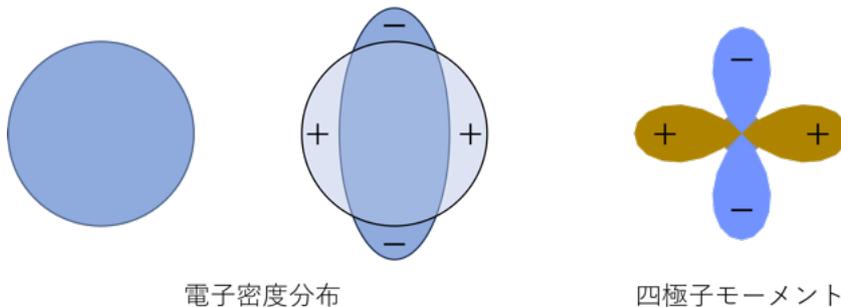


図 1.4: 希土類原子周りの局所的な構造

表 1.2: 四極子モーメントの成分.

四極子の成分	歪み	テンソル演算子
$O_{20}$	$\varepsilon_u = \frac{1}{2}(2\varepsilon_{zz} - \varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy})$	$\frac{1}{2}(2J_z^2 - J_x^2 - J_y^2)$
$O_{22}$	$\varepsilon_v = \frac{\sqrt{3}}{2}(\varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy})$	$\frac{\sqrt{3}}{2}(J_x^2 - J_y^2) = \frac{\sqrt{3}}{4}(J_+^2 - J_-^2)$
$O_{yz}$	$\varepsilon_{yz}$	$\frac{\sqrt{3}}{2}(J_y J_z + J_z J_y) = -i\frac{\sqrt{3}}{4}((J_+ - J_-)J_z + J_z(J_+ - J_-))$
$O_{zx}$	$\varepsilon_{xz}$	$\frac{\sqrt{3}}{2}(J_z J_x + J_x J_z) = \frac{\sqrt{3}}{4}((J_+ + J_-)J_z + J_z(J_+ + J_-))$
$O_{xy}$	$\varepsilon_{xy}$	$\frac{\sqrt{3}}{2}(J_x J_y + J_y J_x) = \frac{\sqrt{3}}{4}(J_+^2 + J_-^2)$

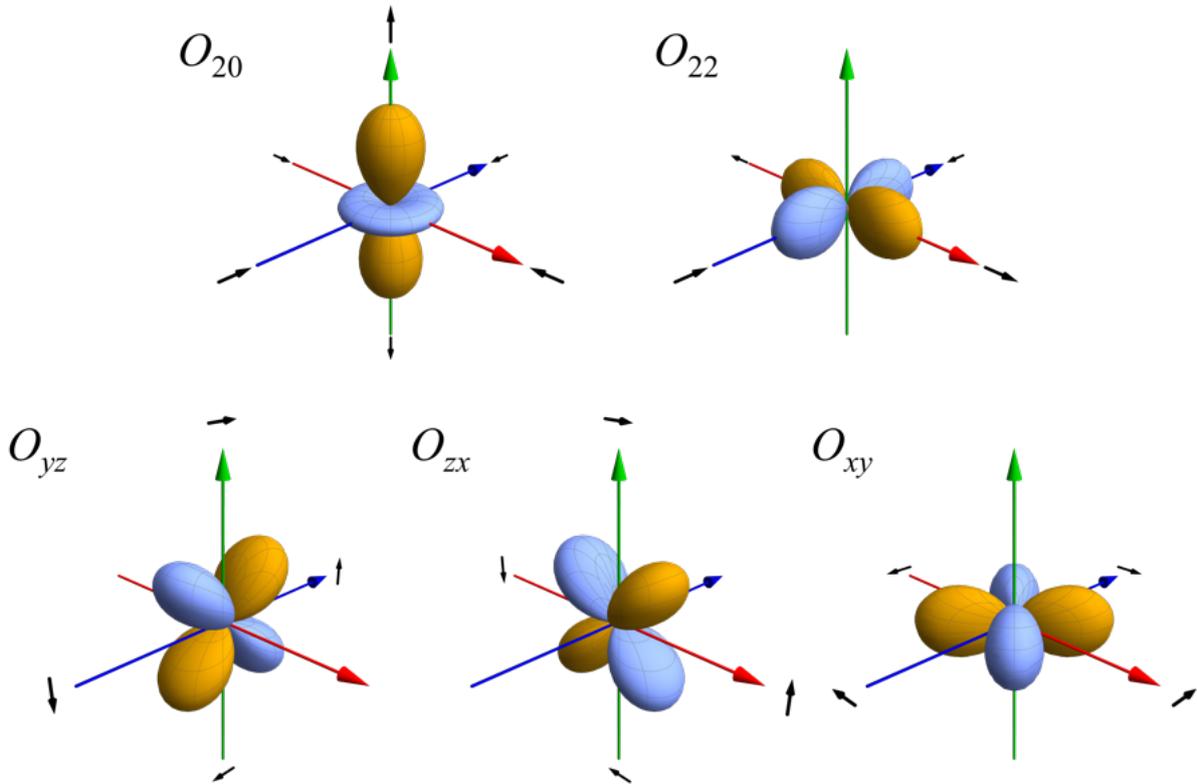


図 1.5: 四極子モーメントと歪みの方向

### 1.4.2 四極子秩序

高対称な結晶中にある磁性イオンは基底準位に軌道自由度が残る場合がある。これらの縮退が何らかの相互作用によって除かれる時、基底準位となる軌道格子の歪みと結合し、結晶の対称性低下を引き起こす。このような転移は Jahn-Teller 効果と呼ばれている。転移によって縮退が解かれるため、自由度を失った四極子モーメントは秩序を示し、同時に格子の歪みが生じる。近年では四極子モーメントそのものが自発的に対称性を破る例が見つかっており、Jahn-Teller 効果のように格子変形を伴わず四極子が秩序化する場合と区別して四極子秩序と呼ばれている。四極子秩序は磁気交換相互作用  $-JS \cdot S$  と同様に最

近接の四極子間に有効な相互作用を導入し、

$$H_Q = -K_\Gamma \sum_i O_i \cdot O_i \quad (1.22)$$

のように記述できる。よく局在した  $4f$  電子系の場合、四極子相互作用は磁気的な RKKY 相互作用と同じような機構で働いている [19]。

四極子の自由度は基底準位にのみ存在しなければいけない制約はなく基底準位と第 1 励起準位のエネルギー差が小さければ四極子秩序は実現する。その例として、 $\text{DyB}_2\text{C}_2$  が挙げられる。 $\text{DyB}_2\text{C}_2$  は体心正方格子の  $\text{DyB}_2\text{C}_2$  型の構造をとる。Dy のサイトは  $C_{2h}$  の対称性に属しており、7 個の結晶場パラメータで記述される。この複雑な結晶場のもと、Dy のエネルギー準位は全て Kramers 二重項となり、基底準位には四極子自由度は残らない。比熱測定では、反強四極子転移温度  $T_Q = 24.7$  K と反強磁性転移温度  $T_N = 15.3$  K で異常がみられる。エントロピーは  $T_Q$  で  $R \ln 4$  付近の値をとり、基底準位と第一励起準位の二つの Kramers 二重項が四極子自由度をもつ [20]。このように結晶場分裂が小さく擬四重縮退を取りうる場合は励起状態までの自由度が秩序に寄与し、四極子秩序が実現しうる。

これまで報告されている電気四極子秩序の格子整合な秩序構造をとり、らせん磁気秩序やサイクロイド磁気秩序、スキルミオン格子のような格子不整合で多様な構造をとる例は電気四極子では未だ発見されていない。しかし、四極子相互作用の起源は磁気モーメントの相互作用とほとんど同じであり、格子整合にのみ制限される要因はない。これまでに報告されている四極子秩序を示す物質はどれも鏡面对称性を有しており、キラルな結晶構造によるキラルな秩序構造を示す可能性に興味をもたれる。

キラルな四極子の秩序構造を観測するためには、キラルな結晶構造をもつこと、全角運動量  $J$  が大きいこと、クラマース縮退する物質であれば基底二重項と第一励起二重項が近い値をとることの三つの条件を満たす必要がある。本研究で注目する  $\text{DyNi}_3\text{Ga}_9$  はこの条件を満たし、強四極子秩序を形成している可能性がある。

## 1.5 $RNi_3X_9$ 系化合物

本研究の大枠の目標は、キラルな結晶構造内において四極子秩序とらせん磁気秩序の競合、 $4f$  電子系のキラルソリトン格子について研究することである。研究対象とした  $RNi_3X_9$  は Gd - Ln までの希土類を導入することができるキラルな金属である。

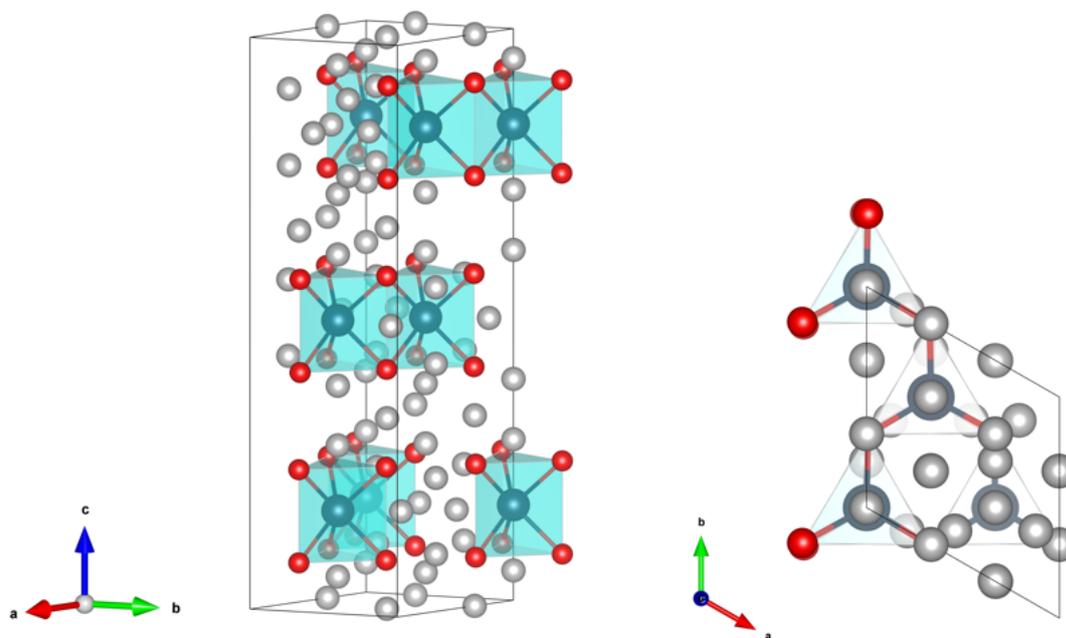
このうち、 $DyNi_3Ga_9$  と  $YbNi_3Al_9$  について研究を行ってきた。Dy は  $S = 5/2$ ,  $L = 5$ ,  $J = 15/2$  と希土類の中でも大きな  $L$ ,  $J$  を持つ。  $DyNi_3Ga_9$  の超音波測定ではこの大きな  $L$  と  $J$  により生じた強四極子秩序と考えられる巨大なソフト化を観測している [21, 22]。その一方で、磁化測定と中性子回折実験により転移温度 10 K 直下では格子不整合のらせん構造をとっていると考えられ、磁気モーメントに一軸異方性を与える強四極子秩序とらせん秩序が共存する矛盾する結果が報告されている [23]。

Yb は  $S = 1/2$ ,  $L = 3$ ,  $J = 7/2$  をとり、Dy と比べて  $L$ ,  $J$  は小さい。  $YbNi_3Al_9$  は磁化測定、共鳴 X 線回折実験により転移温度以下でキララらせん構造をとることで知られている。Ni を Cu に置換するとらせんの周期は長くなり、らせんに垂直な方向に磁場をかけるとキラルソリトン格子を形成する [11, 24, 25]。具体的な磁気構造は特定できているものの、磁気構造を特徴づける交換相互作用  $J$ , DM 相互作用  $D$  の向きと大きさ、結晶場は未だに決定されていない。

### 1.5.1 $RNi_3X_9$ の結晶構造

$RNi_3X_9$  は希土類と遷移金属の Ni, 13 族の金属から構成されている。空間群は  $R32(D_3^7 \#155)$  に属し、反転中心、鏡映面をを持たないキラルな結晶構造をとる。図 1.6 に  $RNi_3X_9$  の結晶構造を示す。図 1.6 で示す格子は六方格子である。  $RNi_3X_9$  の結晶構造は磁性イオンを担う  $Yb_2Al_3$  層、非磁性の Ni と Al の層で構成されている。表 1.3, 1.4 に示すように希土類元素の Wyckoff position は  $6c$  であり、  $DyNi_3Ga_9$ ,  $YbNi_3Al_9$  の原子座標の  $z$  成分は  $1/3$  に近い値をとり、結晶構造内部に希土類原子のハニカム構造が形成される。Ni と Al はこの希土類原子のハニカム構造を挟み込むようにして乱れた三角格子を形成している。この乱れた三角格子が菱面体の並進操作  $(2/3, 1/3, 1/3)$ ,  $(1/3, 2/3, 2/3)$  により積層することで 3 回らせん軸が生じる。

図 1.7 に希土類原子周りの局所的な構造を示す。Ni 原子や 13 族金属原子は正三角形の頂点に配置されており、正三角形中心のを通る軸上に希土類原子が配置されている。Ni と 13 族金属原子は一見して正三角柱を構成しているように見えるが、上下の正三角形は並進移動しても完全には重なり合わない。これは前述した乱れた三角格子により生じたずれである。

図 1.6: VESTA で描画した  $RNi_3X_9$  の結晶構造.表 1.3:  $DyNi_3Ga_9$  の原子位置 [23].

Site	Wyckoff position	$x$	$y$	$z$
Dy	$6c$	0	0	0.16697(3)
Ni	$18f$	0.3335(3)	0.0060(3)	0.08452(6)
Ga1	$6c$	0	0	0.38495(9)
Ga2	$6c$	0	0	0.28341(9)
Ga3	$6c$	0	0	0.05054(9)
Ga4	$9d$	0.3331(3)	0	0
Ga5	$6c$	0.2084(3)	0	0.5
Ga6	$18f$	0.3330(3)	0.3366(3)	0.10000(8)

表 1.4:  $\text{YbNi}_3\text{Al}_9$  の原子位置 [23].

Site	Wyckoff position	$x$	$y$	$z$
Yb	$6c$	0	0	0.166875(3)
Ni	$18f$	0.33330(4)	0.00686(4)	0.085228(9)
Al1	$6c$	0	0	0.38720(3)
Al2	$6c$	0	0	0.28179(3)
Al3	$6c$	0	0	0.05202(3)
Al4	$9d$	0.3340(1)	0	0
Al5	$6c$	0.21006(9)	0	0.5
Al6	$18f$	0.33342(9)	0.33582(9)	0.09991(3)

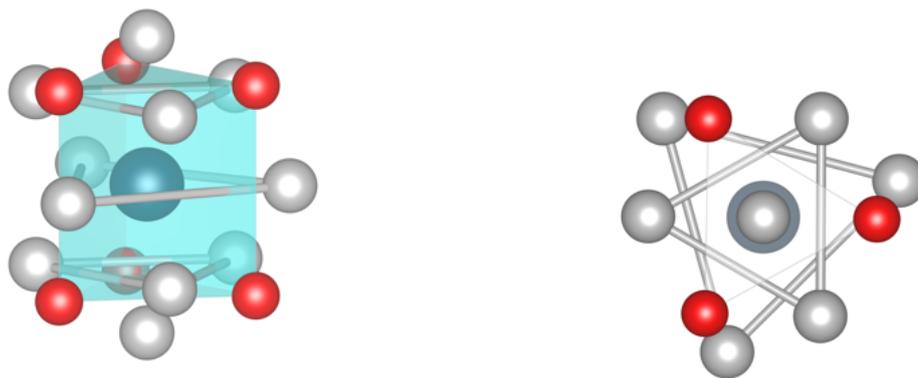


図 1.7: 希土類原子周りの局所的な構造

$RNi_3X_9$  が属する空間群  $R32$  がもつ対称操作は、図 1.8 に示すように  $c$  軸に平行な 3 回回転軸と  $a$  軸,  $b$  軸,  $a + b$  方向に 2 回回転軸を持つ。特に, 3 回回転軸は三方晶をにより特徴づけられている。  $R32$  の空間群から 3 回回転軸を除いた部分群は単斜晶の  $C2$  である。対称性が低い単斜晶の格子を六方格子の並進ベクトルで表現する場合, 次のように記述することができる [26].

$$\begin{cases} \mathbf{a}_{m1} = -\mathbf{a} + \mathbf{b} \\ \mathbf{b}_{m1} = \mathbf{a} + \mathbf{b} \\ \mathbf{c}_{m1} = \frac{1}{3}(\mathbf{a} - \mathbf{b} - \mathbf{c}) \end{cases} \quad (1.23a)$$

$$\begin{cases} \mathbf{a}_{m2} = -\mathbf{a} - 2\mathbf{b} \\ \mathbf{b}_{m2} = -\mathbf{a} \\ \mathbf{c}_{m2} = \frac{1}{3}(\mathbf{a} + 2\mathbf{b} - \mathbf{c}) \end{cases} \quad (1.23b)$$

$$\begin{cases} \mathbf{a}_{m3} = 2\mathbf{a} + \mathbf{b} \\ \mathbf{b}_{m3} = -\mathbf{b} \\ \mathbf{c}_{m3} = -\frac{1}{3}(2\mathbf{a} + \mathbf{b} + \mathbf{c}) \end{cases} \quad (1.23c)$$

上記式は全て六方格子の  $c$  面が単斜格子  $c$  面と平行となり,  $c$  面に格子点が配置されている。このとき,  $\mathbf{a}_{mi}$  と  $\mathbf{c}_{mi}$  ( $i = 1, 2, 3$ ) のなす角  $\beta$  のみ  $90^\circ$  より大きくなり, そのほかのなす角は  $90^\circ$  をとる。図 1.9 に示すように, 三回軸によって三種類の単斜格子を取ることができる。これらの格子は逆空間ベクトルの定義,

$$\mathbf{a}^* = 2\pi \frac{\mathbf{b}^* \times \mathbf{c}^*}{|\mathbf{a} \cdot \mathbf{b}^* \times \mathbf{c}^*|} \quad (1.24)$$

$$\mathbf{b}^* = 2\pi \frac{\mathbf{c}^* \times \mathbf{a}^*}{|\mathbf{a} \cdot \mathbf{b}^* \times \mathbf{c}^*|} \quad (1.25)$$

$$\mathbf{c}^* = 2\pi \frac{\mathbf{a}^* \times \mathbf{b}^*}{|\mathbf{a} \cdot \mathbf{b}^* \times \mathbf{c}^*|} \quad (1.26)$$

$$(1.27)$$

を適用することができる。逆空間ベクトルを行列形式は,

$$\mathbf{B} = (\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*) \quad (1.28)$$

$$= \begin{pmatrix} a_x^* & b_x^* & c_x^* \\ a_y^* & b_y^* & c_y^* \\ a_z^* & b_z^* & c_z^* \end{pmatrix} \quad (1.29)$$

と書くことができ, この行列に対し, 右から指数  $(h, k, l)$  の縦ベクトルを掛けると

$$\begin{pmatrix} x^* \\ y^* \\ z^* \end{pmatrix} = \mathbf{B} \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix} \quad (1.30)$$

のように指数  $(h, k, l)$  における逆空間の直交座標ベクトルに変換できる。対称性がおちてない状態では六方格子と単斜格子の逆空間の直交座標ベクトルは等しいため、次の式で指数の変換することができる。

$$\begin{aligned} B_m \begin{pmatrix} h_m \\ k_m \\ l_m \end{pmatrix} &= B_h \begin{pmatrix} h_h \\ k_h \\ l_h \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} h_m \\ k_m \\ l_m \end{pmatrix} &= B_m^{-1} B_h \begin{pmatrix} h_h \\ k_h \\ l_h \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (1.31)$$

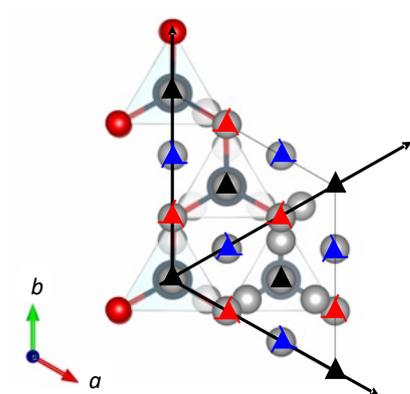


図 1.8:  $RNi_3X_9$  の対称操作の位置

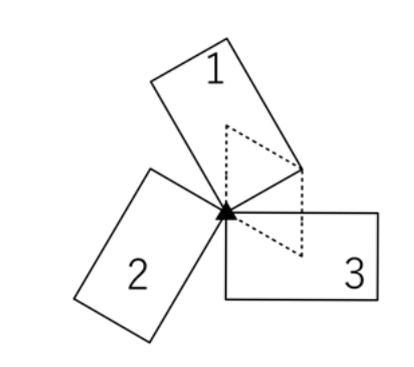


図 1.9: 六方格子と単斜格子の位置関係

1.5.2 DyNi<sub>3</sub>Ga<sub>9</sub> の基礎物性

## ●逆磁化率

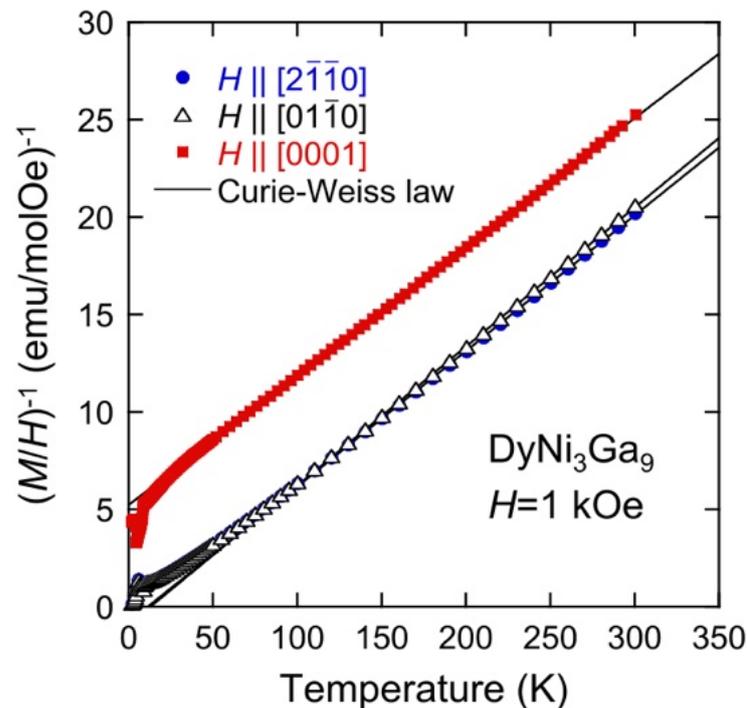
図 1.10: DyNi<sub>3</sub>Ga<sub>9</sub> の逆磁化率 ([23] より転載).

図 1.10 は  $H \parallel b$  ( $[2\bar{1}\bar{1}0]$ ),  $H \parallel a^*$  ( $[01\bar{1}0]$ ),  $H \parallel c$  ( $[0001]$ ) 方向に 1 kOe の磁場を印加して測定した逆磁化率である [23]. それぞれの逆帯磁率は黒の実線で示すように,  $b$ ,  $a^*$  軸は約 100 K 以上,  $c$  軸は約 50 K 以上の温度でキュリー-ワイス則に従う. キュリー-ワイス則でフィットされた有効磁気モーメントとキュリー温度は  $b$  軸方向では  $\mu_{\text{eff}} = 10.7 \mu_B$ ,  $\Theta_P = 11$  K,  $a^*$  軸方向では  $\mu_{\text{eff}} = 10.6 \mu_B$ ,  $\Theta_P = 11$  K,  $c$  軸方向では  $\mu_{\text{eff}} = 11.0 \mu_B$ ,  $\Theta_P = -80$  K である. 得られた  $\mu_{\text{eff}}$  の値はいずれも Dy<sup>+3</sup> の理論値  $10.65 \mu_B$  に近いから, Dy イオンは高温では価数が +3 価である.

## ●比熱と磁気特性

図 1.11 に二宮らによって測定された磁気比熱を温度で割った  $C_{\text{mag}}/T$ , 磁気エントロピー  $S_{\text{mag}}$  と磁化の温度依存性を示す [23].  $T_N = 10$  K に明確な  $\lambda$  型の相転移が観測されており, 磁化の異常は非常に小さい. 中性子回折実験の結果では,  $T_N$  以下で  $\mathbf{q} \sim (0, 0, 0.45)$  の磁気ピークが観測されており, らせん磁気構造であると予想されている.  $T_N$  以下では, 磁気エントロピーは  $R \ln 4$  の値を持つ. これに類似したふるまいとして, DyB<sub>2</sub>C<sub>2</sub> は疑四重縮退によって四極子秩序を示し磁気エントロピーは転移温度で  $R \ln 4$  ほどの大きさになる [20]. DyNi<sub>3</sub>Ga<sub>9</sub> でも同様に四極子秩序をとっている可能性が示唆される.  $T_N = 9$  K で比熱に小さな異常が見られ, 磁化の上昇を示す. 図 1.12(a) は DyNi<sub>3</sub>Ga<sub>9</sub> の 2 K における磁化曲線

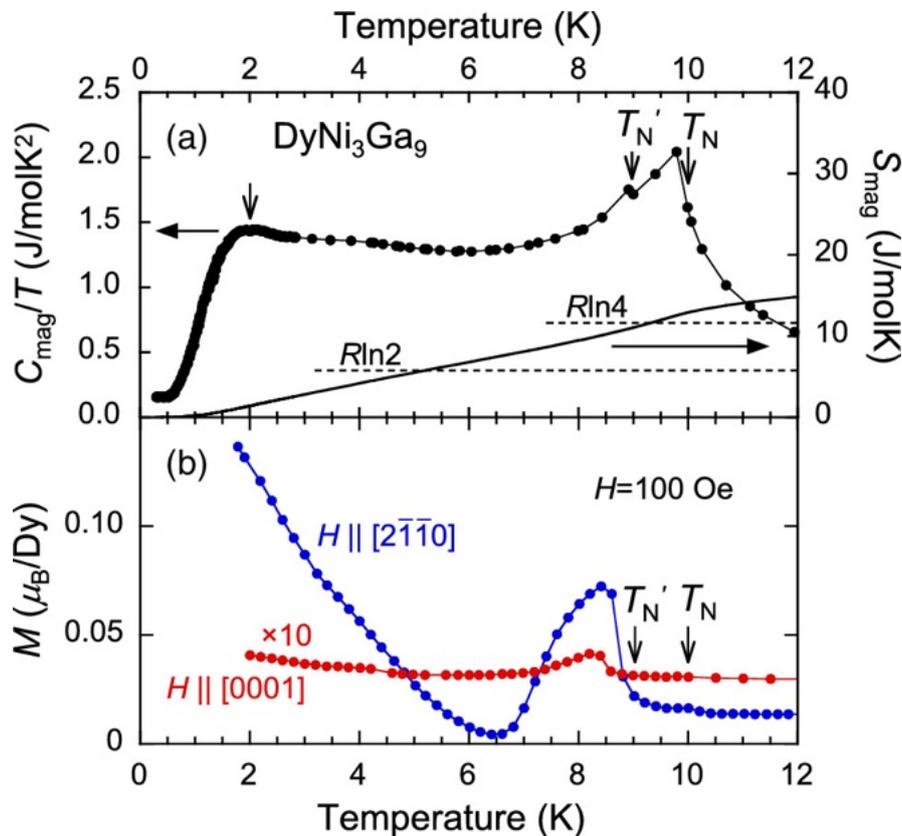


図 1.11: (a)  $\text{DyNi}_3\text{Ga}_9$  の磁気比熱を温度で割った  $C_{\text{mag}}/T$  と磁気エントロピー  $S_{\text{mag}}$ . (b) 100 Oe の磁場印可したときの磁化 ( $M$ ) の温度依存性 ([23] より転載).

であり, (b) は 0-2 kOe の領域を拡大している. 磁場を  $H \parallel b$  方向にかけたとき, 自発磁化  $0.28 \mu_B$ , 残留磁化  $0.55 \mu_B$  の小さなヒステリシスループを示す.  $H \parallel c$  方向に磁場をかけた場合には, わずかな残留磁化はあるものの, 磁化は磁場に対しておよそ直線的に増加する.

●磁気相図

図 1.13(a)-(c) は磁化測定と比熱測定による  $\text{DyNi}_3\text{Ga}_9$  の磁気相図である. FF, P はそれぞれ強制強磁性相, 常磁性相である. ゼロ磁場付近では相 I-IV の複数の秩序相が存在する. 転移温度  $T_N$  は 20 kOe までわずかに上昇し, 20 kOe 以上では低温側へ抑制される. この特徴は  $\text{CeB}_6$ ,  $\text{DyB}_2\text{C}_2$  の四極子秩序を示す磁気相図において報告されている.

中性子回折実験では, I 相では  $\mathbf{q} = (0, 0, q)$  ( $q \sim 0.45$ ) の伝搬ベクトルが観測されている. この状態では  $c$  軸周りのらせん軸を形成していると考えられている. 磁化が上昇を始める  $T_N' = 9.5$  K 以下では  $\mathbf{q} = (0, 0, 0)$ ,  $(0, 0, 0.5)$  のピークが観測されている. II, III では伝搬ベクトルが変化していないものの, 温度を下げるとピーク強度が増大することが確認されている. II は  $\mathbf{q} = (0, 0, 0)$  のキャント反強磁性であると考えられ, ピーク強度の温度変化はキャント角の変化であると考えられる.

ゼロ磁場における逐次転移だけでなく, 低温層の磁場中では多段のメタ磁性転移, 磁化プラトーを示す. この物質ではハニカム構造上で第一近接, 第二近接, 第三近接の磁気交換相互作用が競合, 結晶キラ

リティに由来する DM 相互作用, 四極子相互作用が絡み合って複雑な磁気相図を示すと考えられている。

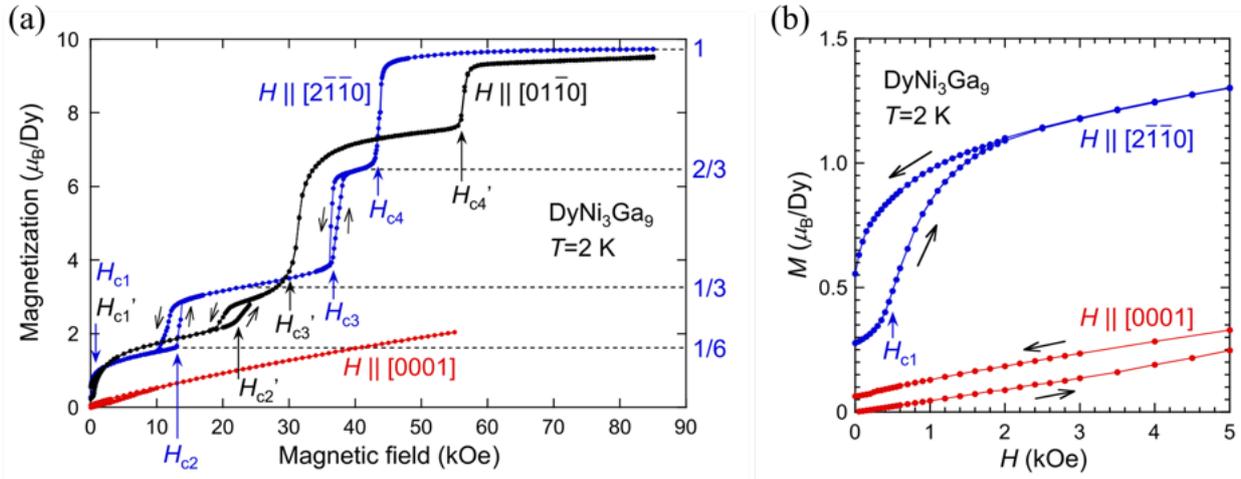


図 1.12: (a) 磁場を  $H \parallel b$ ,  $H \parallel a^*$ ,  $H \parallel c$  に磁場をかけた時の磁化曲線. 水平な破線は  $H \parallel b$  の飽和磁化を 1 としたときの  $1/6$ ,  $1/3$ ,  $2/3$  に対応する値を示す. (b)  $T = 2$  K で測定された 0-5 kOe における  $\text{DyNi}_3\text{Ga}_9$  の磁化曲線 ([23] より転載).

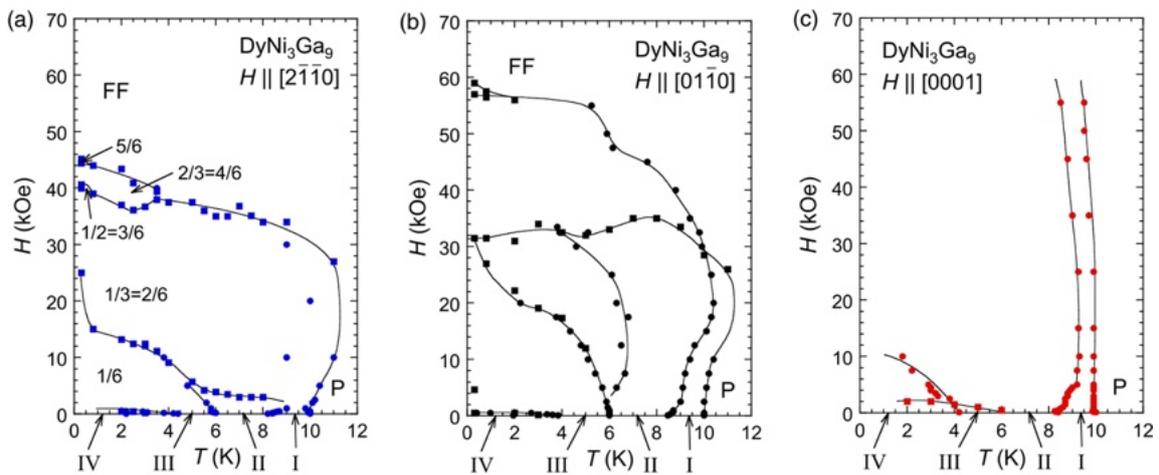


図 1.13:  $\text{DyNi}_3\text{Ga}_9$  の磁気相図 ([23] より転載).

●弾性率

弾性定数の測定は石井によって報告されている [21, 22]. 図 1.14 は各方向の弾性率の温度変化を表している.  $C_{11}$ ,  $C_{33}$  はそれぞれ  $a$  軸,  $c$  軸に沿って伝搬する縦波の振動である.  $C_{44}$ ,  $C_{66}$  はそれぞれ  $a$  軸,  $c$  軸に沿って伝搬する横波で, 振動方向は  $c$  軸,  $c$  面に沿ったモードである. 三方晶の対称性から  $C_{66} = (C_{11} - C_{12})/2$  と  $C_{44} = C_{55}$  で縮退している.  $C_{11}$  は 40 K から 5.5 K にかけてソフト化が始まる.  $T_N = 10$  K 以下で小さなハード化したのち, 再び 5.5 K までソフト化する.  $C_{33}$  は  $T_N = 10$  K まで

ハード化し、2.5 K, 5.5 K 付近に変曲点を伴いながら緩やかにソフト化する。\$C\_{44}\$, \$C\_{66}\$ はどちらも高温ではハード化、\$C\_{11}\$ と同様に約 40 K から \$T\_N\$ までソフト化を示す。\$C\_{44}\$ は \$T\_N\$ から 8 K の間でハード化したのち、8 K 以下で再びソフト化が見られる。\$C\_{66}\$ は \$C\_{11}\$, \$C\_{44}\$ の 2.5 % と 3.0 % のソフト化と比べて 8% 以上と著しいソフト化がみられ、\$T\_N\$ 以下では超音波の減衰が大きすぎることで信号が消失している。

巨大なソフト化は結晶場と四極子相互作用の観点から議論されている。結晶場の計算では逆磁化率の結果を元にパラメータが決定されている。決定された結晶場では第一励起状態のエネルギーが 6 K, 第二励起状態のエネルギーが 11 K, 第三励起状態のエネルギーが 33 K となる。第一励起準位のエネルギーは \$T\_N\$ と比べて十分小さく、基底二重項と第一励起二重項は疑四重項を形成していると考えられる。\$C\_{66}\$ の巨大なソフト化は以下の関数でフィットされている。

$$C_{ii}(T) = \frac{-N_0 g_i^2 \chi_s(T)}{1 - g_i \chi_s(T)} + C_0(T) \quad (1.32)$$

四極子相互作用の大きさを表す定数 \$g\_i\$ は図 1.14(d) に示すように有限な正の数を取り、\$T\_N\$ へ向かう巨大なソフト化は強的な四極子秩序が原因となる明確な証拠を示している。

\$C\_{66}\$ は \$(C\_{11} - C\_{12})/2\$ と縮退しており、それぞれ四重極モーメント \$O\_{xy}\$, \$O\_{22}\$ に対応する歪み \$\varepsilon\_{xy}\$ と \$\varepsilon\_{xx} - \varepsilon\_{yy}\$ に対する線形応答している。すなわち、\$T\_N\$ の歪みは \$c\$ 面の対称性を破る構造相転移が予想される。

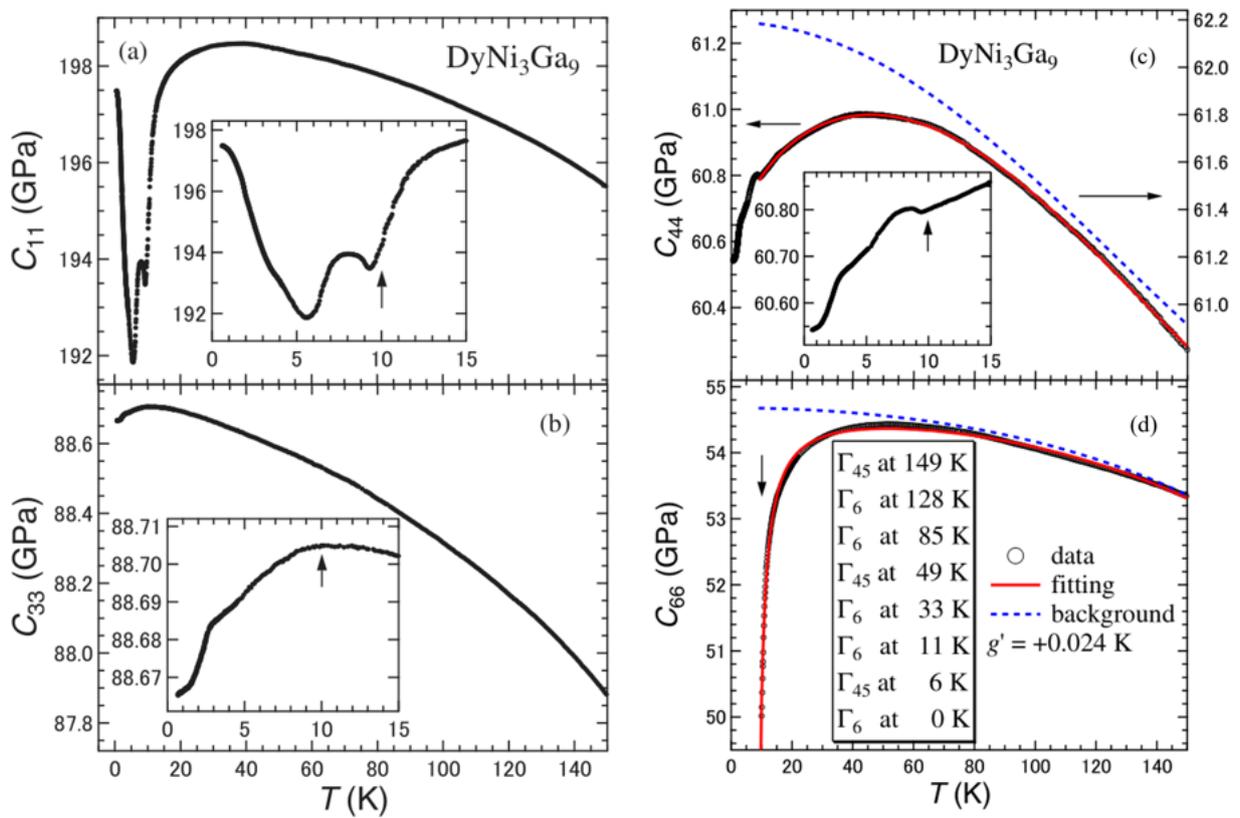


図 1.14: DyNi<sub>3</sub>Ga<sub>9</sub> の弾性率の温度変化. (a), (b)  $C_{11}$ ,  $C_{33}$  の 0.5 – 140 K までの温度変化と 0 – 14 K の温度変化の拡大図. (c), (d)  $C_{44}$ ,  $C_{66}$  の 0.5 – 140 K までの温度変化. 赤色の実線はフィット結果, 青色の破線はバックグラウンドを示す ([21] より転載).

### 1.5.3 YbNi<sub>3</sub>Al<sub>9</sub> の基礎物性

#### ●電気抵抗

YbNi<sub>3</sub>Al<sub>9</sub> の電気抵抗は大原, 山下らによって報告されている. LuNi<sub>3</sub>Al<sub>9</sub> の電気抵抗は典型的な金属の振る舞いを示し,  $a$  軸,  $c$  軸方向の電気抵抗率には異方性がほとんどみられない. 図 1.15 は電気抵抗率の温度依存を対数スケールで表している. YbNi<sub>3</sub>Al<sub>9</sub> は 3.4 K で典型的な重い電子系の反強磁性的な相転移を示す. 実線で示している電気低効率の磁性部分は  $-\log T$  依存性を示し, 30 K から 40 K にかけて結晶場と近藤効果の競合による幅のあるピークが現れる. ピークは  $a$  軸方向で顕著であり, LuNi<sub>3</sub>Al<sub>9</sub> と異なり明確な異方性を示す. このことは YbNi<sub>3</sub>Al<sub>9</sub> に電気抵抗率への近藤効果による散乱の寄与あり, 異方的な  $c$ - $f$  混成が存在することを示している [27].

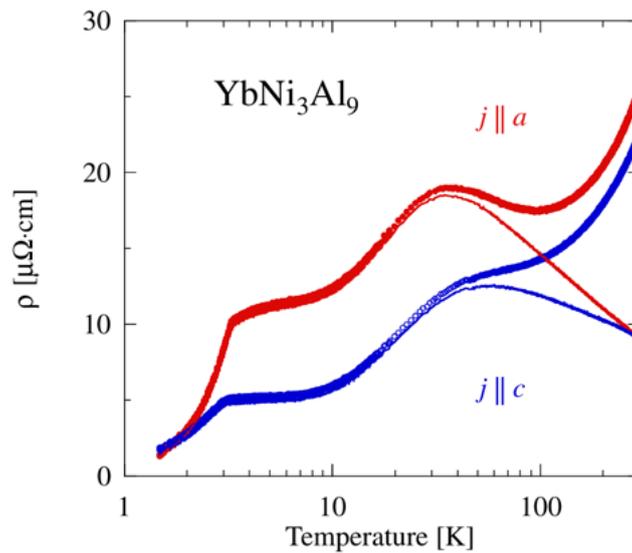


図 1.15: YbNi<sub>3</sub>Al<sub>9</sub> の電気抵抗率の温度変化. プロットは実験値で実線は LuNi<sub>3</sub>Al<sub>9</sub> の電気抵抗率を差し引いた値 ([24] より転載).

## ●比熱

図 1.16 は  $\text{YbNi}_3\text{Al}_9$ ,  $\text{LuNi}_3\text{Al}_9$  の比熱を温度で割ったものを対数スケールで表したものである。 $\text{LuNi}_3\text{Al}_9$  の比熱は通常の金属的な振る舞いを示しており、電子比熱と格子比熱の寄与を考慮した  $C/T = \gamma + \beta T^2$  のフィット関数により、 $\gamma = 5.7 \text{ mJ}/(\text{mol}\cdot\text{K}^2)$ ,  $\beta = 0.29 \text{ mJ}/(\text{mol}\cdot\text{K}^4)$  が見積もられている。この結果から Debye 温度は  $\Theta = 440 \text{ K}$  であるとされている。 $\text{YbNi}_3\text{Al}_9$  の比熱には  $T_N = 3 \text{ K}$  付近で  $\lambda$  型のピークを形成している。このピークは磁化率や電気抵抗で確認されている反強磁性転移と一致している。20 K 付近に幅のあるピークが存在しているが、これは結晶場により分裂した Kramers 二重項によるショットキー比熱である。

図 1.17 は  $\text{YbNi}_3\text{Al}_9$  の比熱から  $\text{LuNi}_3\text{Al}_9$  の比熱を差し引いた磁気比熱の寄与である。緑の破線は  $T^n$  ( $n = 1, 2, 3$ ) に比例する反強磁性マグノンによる比熱を表している。電子比熱、格子比熱、マグノンの比熱によるフィット結果では、電子比熱係数は  $\gamma = 100 \text{ mJ}/(\text{mol}\cdot\text{K}^2)$  をとることが報告されている。黒の破線で示されているブロードなピークはフィットから求められたショットキー比熱である。基底準位のエネルギーを 0 とし、 $\Delta_1 = 47 \text{ K}$ ,  $\Delta_2 = 58 \text{ K}$ ,  $\Delta_3 = 152 \text{ K}$  のエネルギー差をもつ。

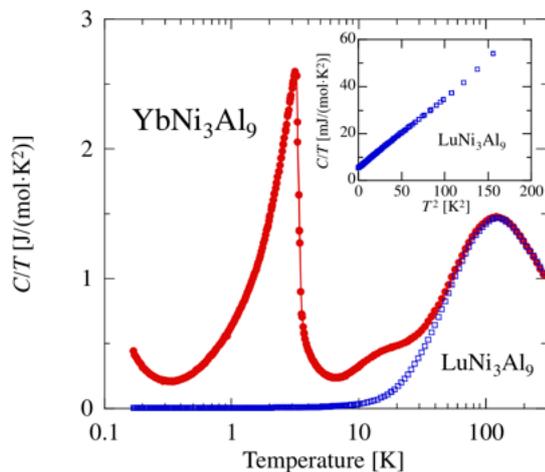


図 1.16:  $\text{YbNi}_3\text{Al}_9$  と  $\text{LuNi}_3\text{Al}_9$  の比熱の温度依存性 ([24] より転載).

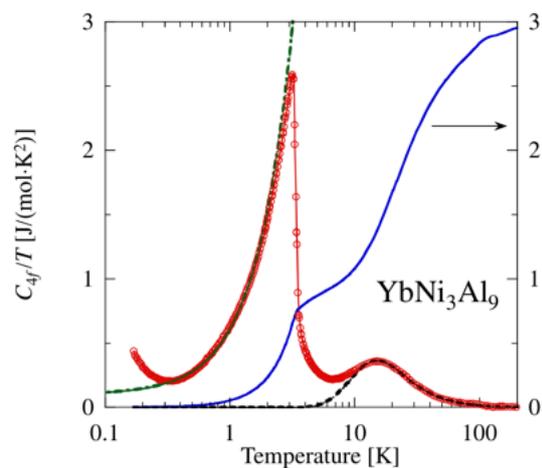


図 1.17:  $\text{YbNi}_3\text{Al}_9$  の磁気比熱の温度依存性 ([24] より転載).

● YbNi<sub>3</sub>Al<sub>9</sub> の磁気特性

YbNi<sub>3</sub>Al<sub>9</sub> の逆磁化率の温度依存性と磁化過程を、磁場を *c* 軸方向と *a* 軸方向にそれぞれ印加した測定が行われている。図 1.18 は磁化率、逆磁化率の温度依存性を表している。50 K より高温では Curie-Weiss 則に従っている。有効 Bohr 磁子は  $\mu_{\text{eff}} = 4.37\mu_B$  ( $H \parallel a$ ),  $\mu_{\text{eff}} = 4.40\mu_B$  ( $H \parallel c$ ) となり、自由な Yb<sup>3+</sup> イオンから推定される  $\mu_{\text{eff}} = 4.55\mu_B$  とほぼ一致している。Curie 温度  $\Theta_p = -16.6$  K ( $H \parallel a$ ), 18.4 K ( $H \parallel c$ ) であり、*a* 軸方向で  $\Theta_p$  が負の値になっていることから、近藤効果による相互作用の存在が示されている。3*d* 電子の Ni は LuNi<sub>3</sub>Al<sub>9</sub> が反磁性を示すことから Ni は非磁性であり、磁性イオンは Yb のみである。50 K 以下で Curie-Weiss 則から大きなずれが確認できるが、これは 50 K 以下でショットキー比熱の異常が観測されることから、結晶場効果の影響であると考えられる。 $H \parallel a$  の磁化率では 2.5 K で鋭いピークが観測されており、 $H \parallel a$  では 3.4 K 以下で磁化率が一定値をとるようになる。このことから、反強磁性秩序では磁化容易軸が *c* 面ないにあることがわかる。

図 1.19 は温度 2 K における YbNi<sub>3</sub>Al<sub>9</sub> の磁化過程を示している。 $H \parallel a$  のときは、 $H_c$  でメタ磁性転移を示し、磁化は飽和する。 $H \parallel c$  のときは、測定範囲の 55 kOe までおおむね直線的に増加するが、 $H_c = 10$  kOe で小さな異常がみられる。2 K では *c* 軸が磁化困難軸であるが、 $H \parallel c$  の磁化は 50 kOe 以上で  $H \parallel a$  の磁化を追い越す。実線で示している磁化曲線は別のサンプルで測定された  $H \parallel a$  方向の磁化過程であり、プロットで示す値と重ならない。これは Yb<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> 層の格子欠陥によるものと考えられている。

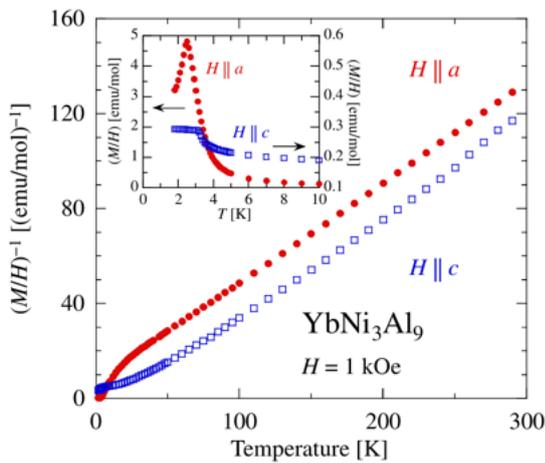


図 1.18: 1 kOe 印加中の逆磁化率の温度依存性。 ([24] より転載)。挿入されている図は 10 K 以下の磁化率。

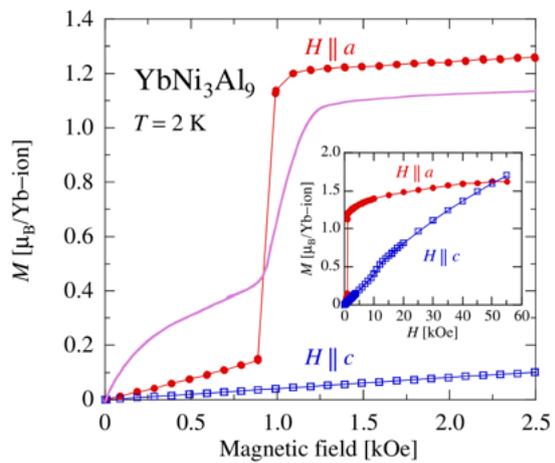


図 1.19: 2 K で測定された磁化曲線 ( [24] より転載)。

### ● Yb の価数

YbNi<sub>3</sub>Al<sub>9</sub> における Yb の価数について硬 X 線光電子分光 (HAXPES) によって研究が行われている [28]. 図 1.20(a) に示すスペクトルからわかるように, 1520 eV の Yb<sup>2+</sup> ピークの強度は 1524-1534 eV の Yb<sup>3+</sup> の強度に比べて非常に小さく, 価数がほとんど三価である. 三価のピーク強度は温度変化が非常に小さく, 磁化率が常磁性相で Curie 則に従い, モーメントの大きさが三価に近いことと矛盾しない. 図 1.20(b) は 22 K で測定されたプロファイルをフィッティングをした結果を表している. Yb<sup>2+</sup> ピークは P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub> の二つの成分で構成されていると仮定している. Yb<sup>2+</sup>+P<sub>2</sub> ピーク強度は 300 K から 150 K にかけて徐々に減少し, 150 K 以下では殆ど強度が変化しない. P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub> の起源は特定できていないが, Cu 置換試料では Ni スペクトルで同様の特徴が観測されている.

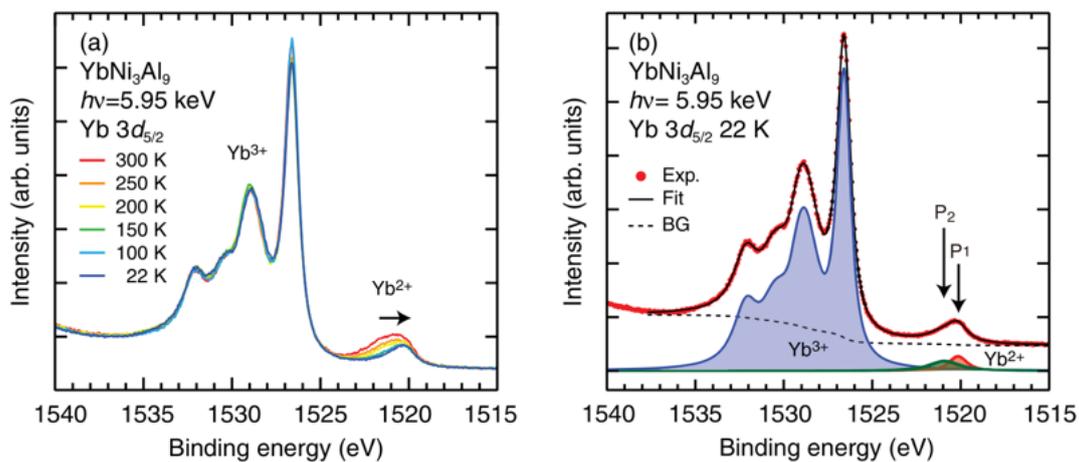


図 1.20: (a) YbNi<sub>3</sub>Al<sub>9</sub> の Yb 3d<sub>5/2</sub> 軌道の HAXPES の温度依存性. (b) 22 K における HAXPES の測定結果とフィッティング ([28] より転載).

### ● YbNi<sub>3</sub>Al<sub>9</sub> の Cu 置換効果

図 1.21 は YbNi<sub>3</sub>Al<sub>9</sub> と Yb(Ni<sub>0.94</sub>Cu<sub>0.06</sub>)<sub>3</sub>Al<sub>9</sub> の *c* 面内に磁場を印可した際 ( $H \perp c$ ) の磁化過程の比較である [25]. 図 1.21(a) では Ni に Cu を 6% 置換したことにより飽和磁化が大きくなり, メタ磁性的な転移から反りあがるような磁化曲線へ変化している. (b) は Yb(Ni<sub>0.94</sub>Cu<sub>0.06</sub>)<sub>3</sub>Al<sub>9</sub> の  $T_N$  以下のいくつかの温度における *c* 面 ( $H \perp c$ ) の磁化曲線である. 矢印で示すように温度が高くなるにつれて転移磁場は急激に減少する. 図 1.22(a) は YbNi<sub>3</sub>Al<sub>9</sub>, (b) Yb(Ni<sub>0.94</sub>Cu<sub>0.06</sub>)<sub>3</sub>Al<sub>9</sub> にいくつかの磁場を  $H \perp c$  に印可したときの磁化の温度変化を表している. YbNi<sub>3</sub>Al<sub>9</sub>, Yb(Ni<sub>0.94</sub>Cu<sub>0.06</sub>)<sub>3</sub>Al<sub>9</sub> は共に転移温度で明確なカスプを示し, 印可磁場は転移磁場と一致している.  $M-T$  曲線は, 印可磁場と転移磁場の割合 ( $H/H_m$ ) で YbNi<sub>3</sub>Al<sub>9</sub>, Yb(Ni<sub>0.94</sub>Cu<sub>0.06</sub>)<sub>3</sub>Al<sub>9</sub> の両方でよく似ている.

磁化過程では, 転移磁場以上で線形的に磁化が上昇する過程は見られず, 扇状磁気構造を伴わないカイラルならせん磁性の特徴を示す. また,  $H/H_m$  の温度変化は CSL に基づく理論的な予測ともよく一致する.

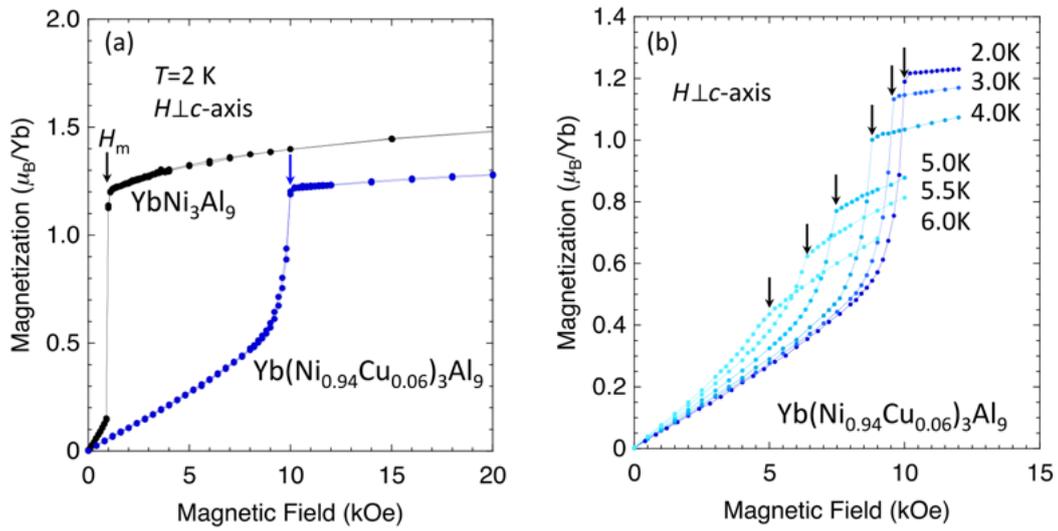


図 1.21: (a) $c$  面内方向 ( $H \perp c$ ) に磁場を印可した際の  $\text{YbNi}_3\text{Al}_9$  と  $\text{Yb}(\text{Ni}_{0.94}\text{Cu}_{0.06})_3\text{Al}_9$  の磁化曲線.  
 (b) $\text{Yb}(\text{Ni}_{0.94}\text{Cu}_{0.06})_3\text{Al}_9$  の転移温度以下における飽和磁場の変化 ( [25] より転載).

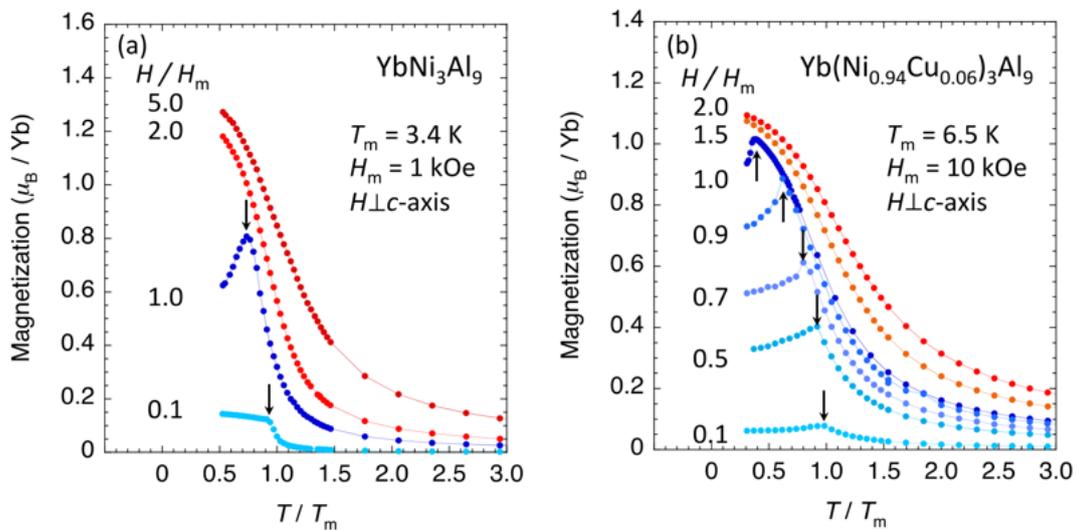


図 1.22: (a) では  $\text{YbNi}_3\text{Al}_9$ , (b) では  $\text{Yb}(\text{Ni}_{0.94}\text{Cu}_{0.06})_3\text{Al}_9$  の磁化率の温度変化 ( [25] より転載).

### ●キラルソリトン格子の観測

磁場中の共鳴 X 線回折実験により  $\text{Yb}(\text{Ni}_{0.94}\text{Cu}_{0.06})_3\text{Al}_9$  で存在が予想されていた CSL の形成を観測されている [11]. ゼロ磁場におけるらせん磁気秩序では右結晶と左結晶でらせん磁気構造の巻く向きが決定されることが見出されている. CSL のらせんが局所的にほどけた状態はらせん磁気構造の高調波成分  $2q, 3q$  の足し合わせとした multi- $q$  構造である. 図 1.23(a), (b) は Cu 置換量  $x = 0.06$ , 磁場方向  $H \perp c$  の逆格子スキュンを表している. 基本波  $(0, 0, 21-q)$  のピークは磁場を大きくしていくと, 低波数側へ少しずつシフトしらせん周期が少しずつ長くなる. 2 倍波の  $(0, 0, 21-2q)$  はゼロ磁場でピーク強度がゼロであるが, 磁場をかけていくと徐々に強度が増していく. 同様の測定を Cu の置換量を変えて行われており, 図 1.24 に磁気回折ピークの中心と強度をまとめている.  $x=0$  については 1 kG で強磁性相転移してしまうため, CSL が観測可能なほど発達しなかったと考えられている. 磁場によるらせん周期の変化, らせんが周期的にほどけによる  $2q, 3q \dots$  の高調波成分の強度の磁場変化は Sine-Gordon モデルに基づいた計算値とよく一致している. Sine-Gordon モデルは連続体近似であり,  $3d$  電子系のキラルソリトン格子を発現する  $\text{CrNb}_3\text{S}_6$  でうまく適用できるのは, らせん磁気秩序の周期が  $480 \text{ \AA}$  ほどの大きさであり, 単位格子一個分の長さ  $12.1 \text{ \AA}$  と比べてはるかに長いいため連続体近似が適用できるためである. しかし,  $\text{Yb}(\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x)_3\text{Al}_9$  では最も長いらせん周期であっても  $61 \text{ \AA}$  であり, 単位格子一個分の長さ  $9.1 \text{ \AA}$  と比べて 6.7 倍ほどの大きさしかない. このスケールではらせんはどう見ても離散的であると考えられるが, 実際 Sine-Gordon モデルに基づく計算が一致する要因は不明である. また,  $x = 0.06$  では,  $H_c$  近傍の  $9 - 9.5 \text{ kG}$  にわたって,  $q = 0.375 = 3/8$  の格子整合な波数にロックされる  $3d$  電子系では見られない特徴が現れる.

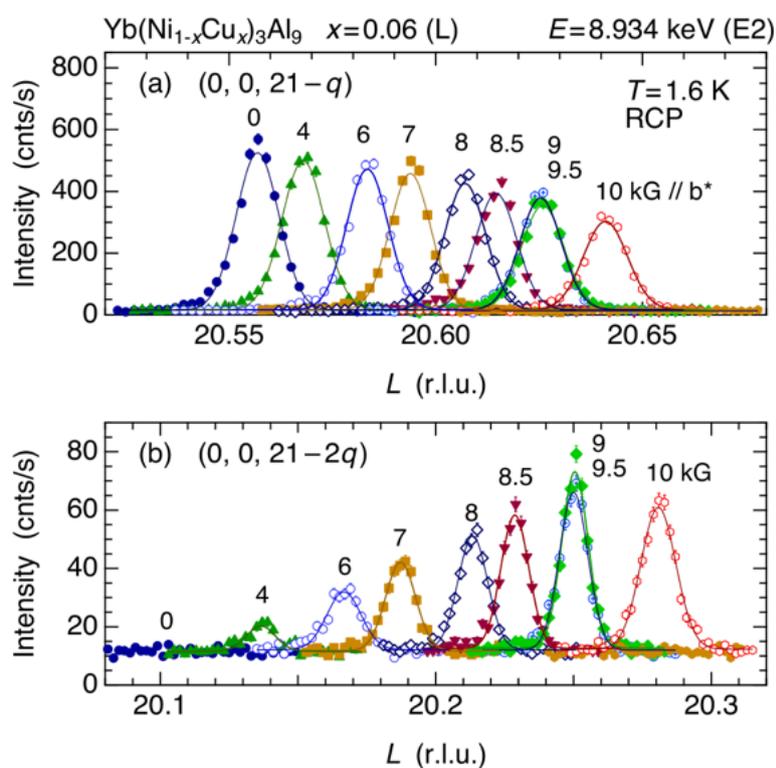


図 1.23: (a)  $\text{Yb}(\text{Ni}_{0.94}\text{Cu}_{0.06})_3\text{Al}_9$  の右円偏光を入射したときの磁気反射  $(0, 0, 21-q)$  の磁場依存性. (b) (a) の 2 倍波,  $(0, 0, 21-2q)$  の磁場依存性. 磁場方向は全て  $H \perp c$  ([11] より転載).

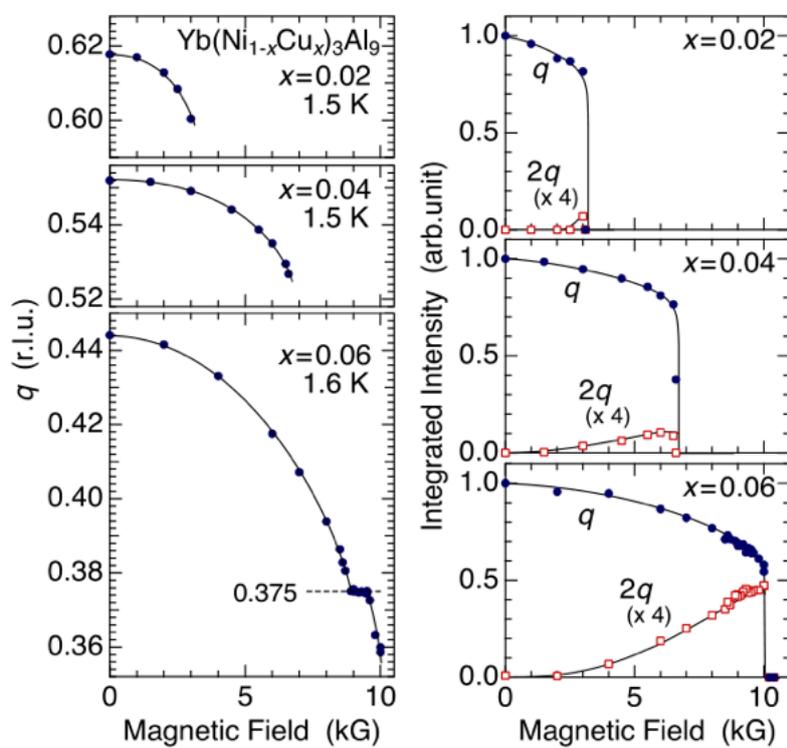


図 1.24:  $\text{Yb}(\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x)_3\text{Al}_9$  の磁気反射の伝搬ベクトルと回折強度の磁場変化.

● YbNi<sub>3</sub>Al<sub>9</sub> の結晶場効果と軌道に依存する交換相互作用

伊藤らは YbNi<sub>3</sub>Al<sub>9</sub> の磁気特性を結晶場効果と平均場で再現を試みている [29]. 磁化過程, 逆磁化率の結果から予想された結晶場パラメータは表 1.5 にまとめている. Yb サイトの対称性は  $C_3$  対称性を持つため, 結晶場パラメータは 6 つある.  $B_4^3$ ,  $B_6^3$  の値が 0 であるが, これは Yb まわりの局所的な構造を示す図 1.7 を見ればわかるように,  $c$  軸まわりの 3 回回転操作であるところを 6 回回転操作とみなせるほど  $c$  軸周りのずれが非常に小さいことを反映している.

図 1.25 では 14.5 T までの磁化過程の測定結果と結晶場を利用した単一イオンモデルの計算値を表している. 1.4 K で  $H \parallel c$  ( $\theta = 0^\circ$ ) の磁化過程が  $H \perp c$  ( $\theta = 90^\circ$ ) の磁化過程を追い越す振る舞いが単一イオンモデルでも再現することができる. 2 T 以下の  $H \perp c$  の磁化過程の不一致は交換相互作用の影響を考慮していないためであり, 交換相互作用の影響が少ない高磁場の振る舞いはよく再現している.

図 1.25 の緑の破線は単一イオンの結晶場モデルで計算された逆磁化率を表している.  $H \parallel c$  の場合, 結晶場計算で得られた結果に強磁性的な交換相互作用を考慮して磁化を増大させる方向にシフトするだけで挙動を再現することができるが,  $H \parallel a$  は 30 K 以下で見られる急激な磁化の低下や 30 K 以上で傾きが急激に増大する減少は再現することはできない.  $H \parallel a$  の計算と実験結果の不一致について, 結晶場の分裂した準位に依存する交換相互作用, つまり軌道に依存する異方的な交換相互作用で説明している [30].

軌道に依存する交換相互作用を考慮した磁気モーメントは以下のように記述することができる.

$$\langle \mu \rangle = \sum_i \langle \mu_i \rangle + \sum_{i,j} \langle \mu_{[ij]} \rangle \quad (1.33)$$

$$\langle \mu_i \rangle = \chi_i^{(0)} \left( H + \sum_h \lambda_{ij} \langle \mu_j \rangle + \sum_{j,k} \lambda_{i[jk]} \langle \mu_{[jk]} \rangle \right) \quad (1.34)$$

$$\langle \mu_{[jk]} \rangle = \chi_{[jk]}^{(0)} \left( H + \sum_k \lambda_{k[ij]} \langle \mu_k \rangle + \sum_{j,k} \lambda_{[ij][kl]} \langle \mu_{[kl]} \rangle \right) \quad (1.35)$$

$\langle \mu_i \rangle$  は結晶場によってわかれた 4 つの Kramers 二重項の状態  $|\varphi_i\rangle$  による Curie 項であり,  $\langle \mu_{[ij]} \rangle$  は状態  $|\varphi_i\rangle$  と状態  $|\varphi_j\rangle$  の間で誘起される Van-Vleck 項である.  $\chi_i^{(0)}$  は結晶場分裂による状態  $|\varphi_i\rangle$  の磁化率の Curie 項,  $\chi_{[ij]}^{(0)}$  は結晶場分裂による状態  $|\varphi_i\rangle$  と状態  $|\varphi_j\rangle$  の間で誘起されるの磁化率の Van-Vleck 項である.  $\lambda_{ij}$ ,  $\lambda_{i[jk]}$  と  $\lambda_{[ij][kl]}$  はそれぞれ,  $\langle \mu_i \rangle$  と  $\langle \mu_j \rangle$  間,  $\langle \mu_i \rangle$  と  $\langle \mu_{[jk]} \rangle$  間,  $\langle \mu_{[ij]} \rangle$  と  $\langle \mu_{[kl]} \rangle$  間の平均場の交換相互作用定数である. これらの定数は Yb の 2 サイト間の結晶場分裂による 4 つの Kramers 二重項の状態の組み合わせだけパラメータが存在するため, 10 個の定数がある. これらのをすべて考慮することは非常に困難であるため, それぞれの軌道から受ける相互作用を Curie 成分と Van-Vleck 成分だけに絞ることで, 定数の数を 3 つまで減らすことができる. 定数を減らした後の磁気モーメントは次のように記述できる.

$$\langle \mu \rangle = \langle \mu_c \rangle + \langle \mu_v \rangle \quad (1.36)$$

$$\langle \mu_c \rangle = \chi_c^{(0)} (H + \lambda_{cc} \langle \mu_c \rangle + \lambda_{cv} \langle \mu_v \rangle) \quad (1.37)$$

$$\langle \mu_v \rangle = \chi_v^{(0)} (H + \lambda_{cc} \langle \mu_c \rangle + \lambda_{vv} \langle \mu_v \rangle) \quad (1.38)$$

それぞれの軌道から受ける磁気モーメントの Curie 成分を  $\langle\mu_{vc}\rangle$ , Van-Vleck 成分を  $\langle\mu_v\rangle$  とまとめている。図 1.25 の実線は軌道に依存した交換相互作用を考慮した磁化率を表している。パラメータはそれぞれ、 $\lambda_{cc}(a) = 6$ ,  $\lambda_{cv}(a) = -6$ ,  $\lambda_{vv}(a) = -20$ ,  $\lambda_{cc}(c) = -5$ ,  $\lambda_{cv}(c) = 0$ ,  $\lambda_{vv}(c) = 4$  (mol/emu) としている。単一イオンのモデルでは再現できなかった  $H \parallel a$  の 30 K 以下で見られる急激な磁化の低下や 30 K 以上で傾きが急激に増大する挙動をよく説明することができているが、 $\lambda(a)$ ,  $\lambda(c)$  が一致していない問題がある。

表 1.5: 予想された結晶場パラメータ [29].

$B_2^0$	$B_4^0$	$B_4^3$	$B_6^0$	$B_6^3$	$B_6^6$
-0.6	-0.001	0	0.001	0	0.04

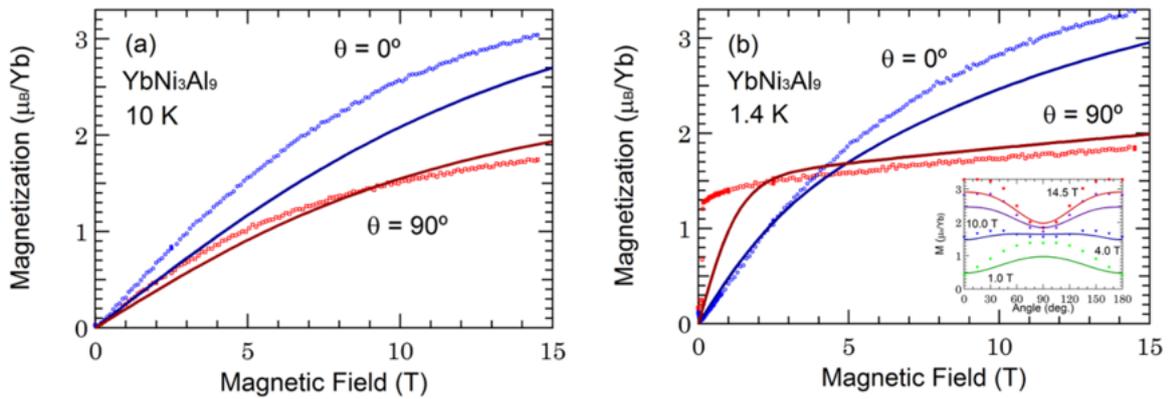


図 1.25: 14.5 T まで測定した磁化過程 ([29] より転載)。実線は結晶場パラメータを用いた単一イオンモデルの磁化曲線の計算値。

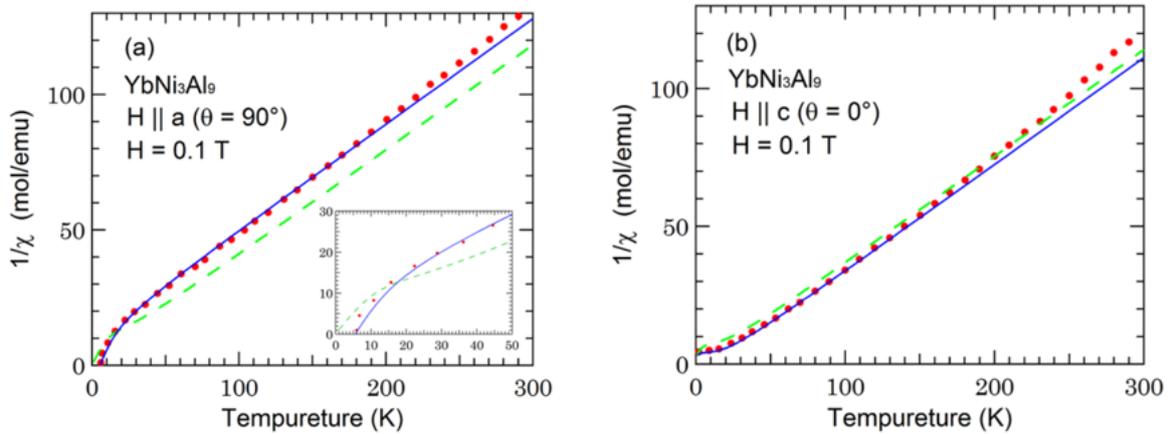


図 1.26: 1 kOe 印加中の逆磁化率の温度依存性。 ([29] より転載)。実線は結晶場パラメータを用いた単一イオンモデルの磁化曲線の計算値。

## 1.6 研究目的と概要

### 1.6.1 研究目的

本研究の目標は  $4f$  電子系のキラル磁性体を研究を進め、磁気モーメント以外のキラリティを持つ秩序パラメータとして四極子モーメントに注目し、キラル四極子秩序を探索すること、 $4f$  電子系のキラルらせん磁気構造、キラルソリトン格子の解明のため、交換相互作用、DM 相互作用、結晶場の大きさと向きを明らかにすることである。今回、 $RNi_3X_9$  において、結晶のキラリティによるらせん磁気機構を発現しする  $DyNi_3Ga_9$ 、 $YbNi_3Al_9$  に注目し、いかに示す 2 つの事柄を研究目的とする。

- $DyNi_3Ga_9$  の低磁場相における秩序パラメータと具体的な構造を明らかにする。

$4f$  電子系では磁気的な相互作用のほかに電気四極子秩序が多数報告されているものの、キラルな結晶構造で四極子秩序を持つ系は報告されていない。 $DyNi_3Ga_9$  は  $T_N$  で強四極子秩序とみられる巨大なソフト化を示すだけでなく、中性子非弾性散乱によって伝搬ベクトル  $q = (0, 0, 0.45)$  が報告されている。強四極子秩序はモーメントの方向を拘束するが、伝搬ベクトルに対して垂直な面を容易軸とするらせん磁気秩序を妨げるはずであり、互いの性質は相反する。この問題の解決として、電気四極子のらせん秩序が共存する可能性がある。 $T_N'$  以下では  $q = (0, 0, 0)$ 、 $(0, 0, 0.5)$  の格子整合な構造に変化する。もう一つ  $DyNi_3Ga_9$  について興味深い特徴は 6 K で磁化率が消失する III - IV の相転移である。これは一見単純なフェリ磁性の振る舞いに見えるが、真のメカニズムは傾角反強磁性に関連付けて説明されるべきである。以上のような  $DyNi_3Ga_9$  の逐次転移における磁気双極子、電気四極子交換相互作用、DM 相互作用、磁気異方性のそれぞれの役割を理解するためには磁気モーメントと四極子モーメントの秩序構造をミクロな視点から調べる必要がある。

- $YbNi_3Al_9$  の結晶場パラメータを明らかにする。

$YbNi_3Al_9$  は  $3d$  電子系のキラルソリトン格子の周期よりもはるかに短かく、殆ど離散的ともいえる磁気構造に対して連続体近似が適用できてしまう。この要因を考えるためには、磁気構造を特徴づける交換相互作用、DM 相互作用の大きさと向きを明らかにしなければならない。交換相互作用、DM 相互作用はスピン波の分散関係を測定によりその大きさを決定できるが、スピン波の実験値を計算、比較するためには結晶場と波動関数を決定する必要がある。今回、最も基本となる磁気異方性や波動関数を考えるうえで重要な  $YbNi_3Al_9$  の結晶場について明らかにすることを目的としている。

$YbNi_3Al_9$  は低温、低磁場の磁化容易方向が  $c$  面内方向であるらせん磁気構造をとるが、高磁場や高温領域では磁化容易軸が  $c$  軸へ変化する。このような異方性の変化は結晶場により分裂した基底準位と励起準位で異方性が異なることが示唆されている。比熱のショットキー異常からエネルギー準位が推定され、 $M(H)$  曲線の解析から結晶場パラメータが提案されているが、磁気励起を観測する最も直接的な方法である中性子非弾性散乱によって結晶場状態を確認する必要がある。

### 1.6.2 実験, 結果, 解析の構成

本論文は  $\text{DyNi}_3\text{Ga}_9$  の X 線回折実験,  $\text{YbNi}_3\text{Al}_9$  中性子非弾性散乱実験の結果とその解析について記述する.  $\text{DyNi}_3\text{Ga}_9$  の実験で用いた実験方法は第2章第2節に記述する.  $\text{DyNi}_3\text{Ga}_9$  はらせん磁性秩序相, 傾角反強磁性秩序相, 強四極子秩序相についてそれぞれ X 線回折実験を行った.

#### ● $\text{DyNi}_3\text{Ga}_9$ のらせん磁性相

$T_N$  直下でらせん磁性秩序相をとり, 伝搬ベクトル  $\mathbf{q} \sim (0, 0, 0.43)$  の格子不整合相が観測された.  $T'_N$  以下では格子整合な  $\mathbf{q} = (0, 0, 0.5), (0, 0, 0)$  が出現する. 格子不整合ならせん磁気構造は片方のヘリシティだけを持つものに対して, 格子整合ならせん磁気構造は右巻き, 左巻き両方のヘリシティを持つ. 左右のヘリシティが混ざる原因は DM 相互作用と六角形の結晶場異方性の競合による結果である. らせん磁性相の詳細については 3.1.1 に記載する.

#### ● $\text{DyNi}_3\text{Ga}_9$ の傾角反強磁性相内のスピフロップ

$T'_N$  以下では  $\mathbf{q} = (0, 0, 0)$  の傾角反強磁性相をとる. Thomson 散乱と磁気散乱の干渉が  $T_{sf} < T$  と  $T_{sf} > T$  で異なり, 磁気モーメントがフロップすることが明らかになった. このスピフロップは四極子秩序により歪んだ六角形の結晶場と Zeeman エネルギーの競合による結果である. 傾角反強磁性相の詳細は 3.1.2 に記載する.

#### ● $\text{DyNi}_3\text{Ga}_9$ の強四極子秩序による歪み

$T_N$  以下で強四極子秩序による  $(6, 0, 0)$  ピークの分裂とシフトが観測された.  $(6, 0, 0)$  のピークシフトの様子と分裂したピークの大きさから, 強四極子秩序が発生し, 四極子モーメントが大きくなると磁気モーメントと結合し, 格子のドメインが磁場によって選択される. 強四極子秩序の詳細は 3.1.3 に記載する.

#### ● $\text{YbNi}_3\text{Al}_9$ の結晶場

中性子非弾性散乱によって結晶場励起スペクトルを観測し, 結晶場を決定した. 基底二重項と第一励起二重項は  $(|\pm 7/2\rangle - |\mp 5/2\rangle)/\sqrt{2}, (|\pm 7/2\rangle + |\mp 5/2\rangle)/\sqrt{2}$  と記述することができる. これは  $c$  面が容易面になることを示しており, らせん磁気構造の容易方向と一貫して説明できる. 結晶場励起スペクトルの結果はこれまで報告された静磁化率の測定結果と一致する. 詳細は 3.2 に記載する.

## 第2章

# 実験方法・原理

### 2.1 自己フラックス法による結晶育成

DyNi<sub>3</sub>Ga<sub>9</sub> については, Ga 自己フラックス法で作製されたサンプルを名古屋工業大学の大原研究室から提供していただいた [23].

YbNi<sub>3</sub>Al<sub>9</sub> の実験で用いたサンプルは Al 自己フラックス法で作製した [24]. YbNi<sub>3</sub>Al<sub>9</sub> の作製には, 原料に使用した Yb(レアメタリック社, Shot, 99.9%) のショットをアーク溶解炉で精製し, 精製した Yb, Ni(レアメタリック社, Ingot, 99.99%), Al(レアメタリック社, Shot, 99.999%) のインゴットを 1.1:3:30 の比でアルミナのタンマン管に入れ, Ar 雰囲気中で封管した. 図 2.3 に封管された石英管の模式図である. 封管された原料を箱型電気炉で反応させ, 反応後は 700 °C で遠心分離機でサンプルを回収した. 電気炉のシーケンスは図 2.4 に示す. 遠心分離機で取り除ききれなかった Al は質量パーセント濃度およそ 0.5% の NaOH 水溶液で Al を除去した.

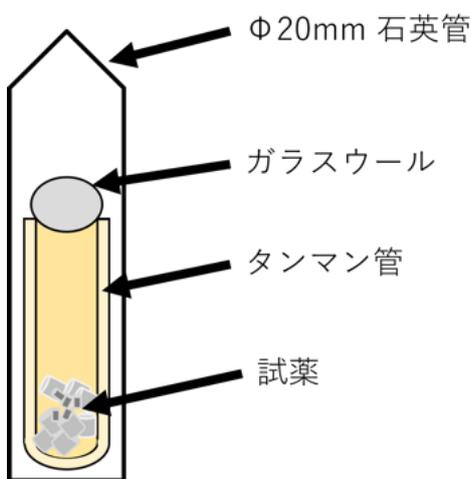


図 2.1: 封管したサンプルとタンマン管の模式図.

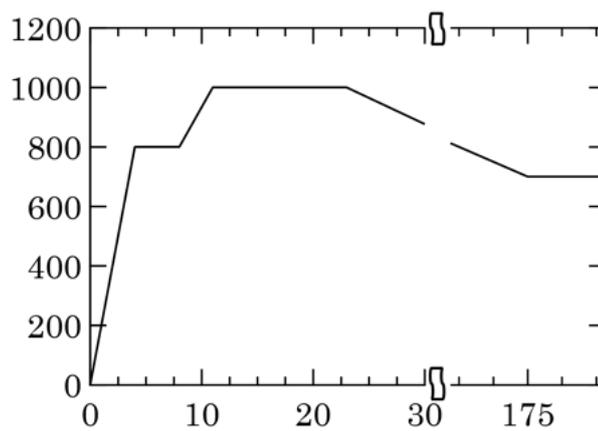


図 2.2: YbNi<sub>3</sub>Al<sub>9</sub> 作製で利用した温度プログラム.

$\text{YbNi}_3\text{Al}_9$  の合成方法は大原研究室で行われている自己フラックス法から以下のような改良点を加えている。

1. 原料の Yb インゴットをアーク溶解し，内部に含まれる酸素を追い出す過程の追加。
2. 合成比を  $\text{Yb:Ni:Al}=1:3:30$  から  $\text{Yb:Ni:Al}=1.1:3:30$  へ変更。
3. 結晶が析出する除冷シーケンスを  $-5\text{ }^\circ\text{C/hour}$  から  $-2\text{ }^\circ\text{C/hour}$  へ変更

特に 1. の改良点は合成一回あたりに析出する小さい結晶の量を減らすことができ，図 2.5 に示す最大 1 g の巨大な単結晶育成に成功している。



図 2.3: アーク溶解前の Yb インゴット。



図 2.4: アーク溶解後の Yb インゴット。

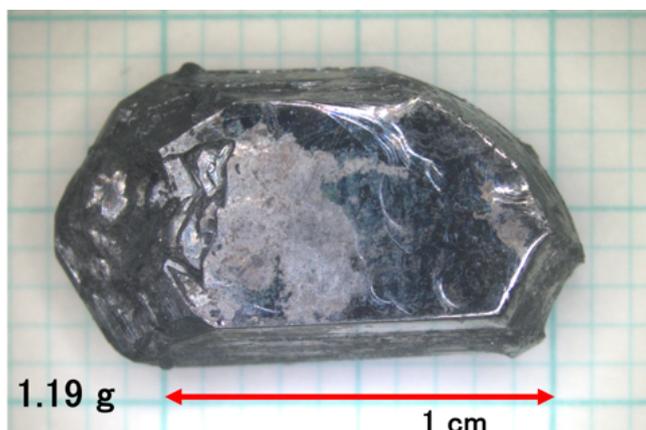


図 2.5: 現在作製されている中で最大の  $\text{YbNi}_3\text{Al}_9$  単結晶。

## 2.2 X線回折実験

### 2.2.1 X線の散乱原理

原子に束縛された電子に電磁波を照射したときの状況を想定する。原子に束縛されている電子が電磁場の作用を受けるとき、電磁場も含めたハミルトニアンは以下のように書ける。

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \sum_i \frac{1}{2m} \left( \mathbf{p}_i - \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}_i) \right)^2 - \sum_i \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{i,j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \frac{e\hbar}{mc} \sum_i \mathbf{s}_i \cdot \nabla \times \mathbf{A}(\mathbf{r}_i) \\ & - \frac{e\hbar}{2m^2c^2} \sum_i \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}_i) \times \left( \mathbf{p}_i - \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}_i) \right) + \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \hbar\omega_{\mathbf{k}} \left( a_{\mathbf{k}, \lambda}^\dagger a_{\mathbf{k}, \lambda} + \frac{1}{2} \right) \end{aligned} \quad (2.1)$$

大一行は電磁場中の電子の運動エネルギー、第二項は原子と電子のクーロン相互作用、第三項は電子同士  
のクーロン相互作用、第四項は電子スピンと磁場の相互作用、第五項はスピン軌道相互作用、第六項は電  
磁場のエネルギーを表す。  $i, j$  は電子に着けた番号である。このハミルトニアンを式変形し、原子の項、  
電磁波の項、電子とX線の相互作用の項にまとめて次のように次のようにまとめることができる。

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_R + \mathcal{H}' \quad (2.2)$$

$$\mathcal{H}_0 = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} - \sum_i \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{i,j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_i \xi(\mathbf{r}_i) \hbar^2 \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{l}_i \quad (2.3)$$

$$\xi(\mathbf{r}_i) = \frac{e}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{d\phi(\mathbf{r})}{dr} \quad (2.4)$$

$$\mathcal{H}_R = \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \hbar\omega_{\mathbf{k}} \left( a_{\mathbf{k}, \lambda}^\dagger a_{\mathbf{k}, \lambda} + \frac{1}{2} \right) \quad (2.5)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{H}' = & \frac{e^2}{2mc^2} \sum_i \mathbf{A}(\mathbf{r}_i)^2 - \frac{e^2\hbar}{2m^2c^4} \sum_i \mathbf{s}_i \cdot \left( \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \times \mathbf{A} \right) \\ & - \frac{e}{mc} \sum_i \mathbf{A}(\mathbf{r}_i) \cdot \mathbf{p}_i - \frac{e\hbar}{mc} \sum_i \mathbf{s}_i \cdot (\nabla \times \mathbf{A}(\mathbf{r}_i)) \end{aligned} \quad (2.6)$$

$$= \mathcal{H}'_1 + \mathcal{H}'_2 + \mathcal{H}'_3 + \mathcal{H}'_4 \quad (2.7)$$

ここで、ベクトルポテンシャルは生成消滅演算子を用いて、

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{V\omega}} \left( \varepsilon_{\mathbf{k}\lambda} a_{\mathbf{k}\lambda} e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \omega t)} + \varepsilon_{\mathbf{k}\lambda}^* a_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger e^{-i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \omega t)} \right) \quad (2.8)$$

$a_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger$  は波数ベクトル  $\mathbf{k}$ 、偏光状態  $\lambda$  の光子の生成演算子、 $a_{\mathbf{k}\lambda}$  は波数ベクトル  $\mathbf{k}$ 、偏光状態  $\lambda$  の光子の消  
滅演算子である。 $\varepsilon_{\mathbf{k}\lambda}$  は光子の偏光ベクトル、 $\omega$  は角周波数、 $V$  は規格化体積である。指数  $\lambda$  は例えば散  
乱の直交する二つの成分 ( $\sigma$  偏光,  $\pi$  偏光等) を表すのに使う。電磁波は横波であるので、次のような関係  
が成り立つ。

$$\mathbf{k} \cdot \varepsilon_{\mathbf{k}\lambda} = 0 \quad (2.9)$$

電磁波と原子の相補作用によって系の状態が始状態  $|i\rangle$  から終状態  $|f\rangle$  への遷移する単位時間当たりの遷移は Fermi の黄金律により

$$w = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle f | \mathcal{H}' | i \rangle + \sum_n \frac{\langle f | \mathcal{H}' | n \rangle \langle n | \mathcal{H}' | i \rangle}{E_i - E_f} \right| \delta(E_i - E_f) \quad (2.10)$$

と書ける。電子状態が  $|a\rangle$ 、波数ベクトル  $\mathbf{k}$  で偏光状態  $\lambda$  の光子がいくつもある状態を始状態とする。その講師が一個消滅し、波数ベクトル  $\mathbf{k}'$  の別の光子が一個新たにでき、電子系の状態が  $|a'\rangle$  になった状態を終状態とするとき、光子の散乱を表す。今回、ベクトルポテンシャル  $\mathbf{A}$  は生成演算子、消滅演算子のどちらか一方をもつため、 $\mathbf{A}$  の二次の項をもつ  $\mathcal{H}'_1$  と  $\mathcal{H}'_2$  は対角項の寄与を表す一次摂動で、 $\mathbf{A}$  の一次の項を持つ  $\mathcal{H}'_3$  と  $\mathcal{H}'_4$  は非対角項に寄与する二次摂動で有限な値をもつ。二次摂動の中間状態  $|n\rangle$  は光子が一個消滅し、電子系が  $|b\rangle$  になった状態である。いずれの摂動項においても初期状態から  $|\mathbf{k}\lambda\rangle$  の光子が消滅し、終状態では  $|\mathbf{k}'\lambda'\rangle$  の光子が生成される。

散乱断面積は単位時間当たりの遷移確率  $w$ 、終状態の状態密度を  $\rho(E_f)$ 、入射する電磁波のフラックス  $I_0 (= c/V)$  を用いて表すと、

$$\left( \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \right) = \frac{w\rho(E_f)}{I_0} \quad (2.11)$$

$$\rho(E_f) = \frac{V\omega^2}{(2\pi)^3 \hbar c^3} \quad (2.12)$$

と書ける。状態  $|a, \mathbf{k}\lambda\rangle$  から  $|a', \mathbf{k}'\lambda'\rangle$  への散乱断面積は

$$\begin{aligned} \left( \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \right) &= \left( \frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \left| \langle a' | \sum_j e^{-i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}_j} | a \rangle (\boldsymbol{\varepsilon}'^* \cdot \boldsymbol{\varepsilon}) - i \frac{\hbar\omega}{mc^2} \langle a' | \sum_j \mathbf{s}_j e^{-i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}_j} | a \rangle \cdot (\boldsymbol{\varepsilon}'^* \times \boldsymbol{\varepsilon}) \right. \\ &\quad \left. \frac{1}{m} \sum_b \left\{ \frac{\langle a' | \boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{k},\lambda'}^* \cdot \mathbf{J}^\dagger(\mathbf{k}') | b \rangle \langle b | \boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{k},\lambda} \cdot \mathbf{J}(\mathbf{k}) | a \rangle}{E_a - E_b + \hbar\omega + i\Gamma_b/2} + \frac{\langle a' | \boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{k},\lambda'} \cdot \mathbf{J}(\mathbf{k}') | b \rangle \langle b | \boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{k},\lambda}^* \cdot \mathbf{J}^\dagger(\mathbf{k}) | a \rangle}{E_a - E_b - \hbar\omega - i\Gamma_b/2} \right\} \right|^2 \end{aligned} \quad (2.13)$$

と書ける。ここで、散乱ベクトル  $\boldsymbol{\kappa}$  は

$$\mathbf{k}' - \mathbf{k} = \boldsymbol{\kappa} \quad (2.14)$$

である。また、

$$\mathbf{J}(\mathbf{k}) = \sum_j e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_j} (\mathbf{p}_j - i\hbar\mathbf{k} \times \mathbf{s}_j) \quad (2.15)$$

は電子の運動量密度演算子である。弾性散乱である場合、始状態  $|a\rangle$  と終状態  $|a'\rangle$  を区別する必要がないため、 $|a\rangle = |a'\rangle$  として扱う。第三項  $\hbar\omega \gg E_b - E_a$  としても 0 にならない成分を含んでいるため、これを分離する。 $|\hbar\omega - E_b + E_a| \gg \Gamma_b$  になるとき、0 になる部分と 0 にならない部分を分けるため、次のような変形を行う。

$$\frac{1}{E_a - E_b + \hbar\omega + i\Gamma_b/2} \approx \left( \frac{E_b - E_a}{\hbar\omega} \right) \frac{1}{E_a - E_b + \hbar\omega + i\Gamma_b/2} + \frac{1}{\hbar\omega} \quad (2.16)$$

$$\frac{1}{E_a - E_b - \hbar\omega - i\Gamma_b/2} \approx - \left( \frac{E_b - E_a}{\hbar\omega} \right) \frac{1}{E_a - E_b - \hbar\omega - i\Gamma_b/2} - \frac{1}{\hbar\omega} \quad (2.17)$$

さらに、共鳴項と非共鳴項を分離するために、散乱振幅をベクトル表記から次のテンソル表記に直すと、

$$\begin{aligned}
F &= \left( \frac{e^2}{mc^2} \right) \left\{ \langle a' | \sum_j e^{-i\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{r}_j} | a \rangle (\boldsymbol{\varepsilon}'^* \cdot \boldsymbol{\varepsilon}) - i \frac{\hbar\omega}{mc^2} \langle a' | \sum_j \mathbf{s}_j e^{-i\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{r}_j} | a \rangle \cdot (\boldsymbol{\varepsilon}'^* \times \boldsymbol{\varepsilon}) \right. \\
&\quad \left. \frac{1}{m} \sum_b \left\{ \frac{\langle a' | \boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{k}, \lambda'}^* \cdot \mathbf{J}^\dagger(\mathbf{k}') | b \rangle \langle b | \boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{k}, \lambda'} \cdot \mathbf{J}(\mathbf{k}) | a \rangle}{E_a - E_b + \hbar\omega + i\Gamma_b/2} + \frac{\langle a' | \boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{k}, \lambda'} \cdot \mathbf{J}(\mathbf{k}') | b \rangle \langle b | \boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{k}, \lambda'}^* \cdot \mathbf{J}^\dagger(\mathbf{k}') | a \rangle}{E_a - E_b - \hbar\omega - i\Gamma_b/2} \right\} \right\} \\
&= \left( \frac{e^2}{mc^2} \right) \sum_{\alpha, \beta} \varepsilon_\alpha \varepsilon_\beta \left\{ \langle a' | \sum_j e^{-i\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{r}_j} | a \rangle \delta_{\alpha\beta} - i \frac{\hbar\omega}{mc^2} \langle a' | \sum_j s_{j\gamma} e^{-i\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{r}_j} | a \rangle \varepsilon^{\alpha\beta\gamma} \right. \\
&\quad \left. + \frac{1}{m} \sum_b \left\{ \frac{\langle a' | J_\alpha^\dagger(\mathbf{k}') | b \rangle \langle b | J_\beta(\mathbf{k}) | a \rangle}{E_a - E_b + \hbar\omega + i\Gamma_b/2} + \frac{\langle a' | J_\alpha(\mathbf{k}') | b \rangle \langle b | J_\beta^\dagger(\mathbf{k}') | a \rangle}{E_a - E_b - \hbar\omega - i\Gamma_b/2} \right\} \right\} \quad (2.18)
\end{aligned}$$

とかけるこのうち、第三項に式 (2.16), (2.17) を適用すると

$$\begin{aligned}
&\frac{1}{m} \sum_b \left\{ \frac{\langle a' | J_\alpha^\dagger(\mathbf{k}') | b \rangle \langle b | J_\beta(\mathbf{k}) | a \rangle}{E_a - E_b + \hbar\omega + i\Gamma_b/2} + \frac{\langle a' | J_\alpha(\mathbf{k}') | b \rangle \langle b | J_\beta^\dagger(\mathbf{k}') | a \rangle}{E_a - E_b - \hbar\omega - i\Gamma_b/2} \right\} \\
&= \frac{1}{m\hbar\omega} \langle a' | \mathbf{J}_\alpha^\dagger(\mathbf{k}') \mathbf{J}_\beta(\mathbf{k}) - \mathbf{J}_\beta(\mathbf{k}) \mathbf{J}_\alpha^\dagger(\mathbf{k}') | a \rangle \\
&\quad + \frac{1}{m} \sum_b \left( \frac{E_b - E_a}{\hbar\omega} \right) \left( \frac{\langle a' | J_\alpha^\dagger(\mathbf{k}') | b \rangle \langle b | J_\beta(\mathbf{k}) | a \rangle}{E_a - E_b + \hbar\omega + i\Gamma_b/2} + \frac{\langle a' | J_\alpha(\mathbf{k}') | b \rangle \langle b | J_\beta^\dagger(\mathbf{k}') | a \rangle}{E_a - E_b - \hbar\omega - i\Gamma_b/2} \right) \quad (2.19)
\end{aligned}$$

式 (2.19) 第一項の交換演算子  $[\mathbf{J}_\alpha^\dagger(\mathbf{k}') \mathbf{J}_\beta(\mathbf{k})]$  の行列要素となっている。これを書き下し、全ての散乱振幅は次のようにまとめることができる。

$$F = (F_c + F_{\text{mag}}) + F_{\text{reso}}$$

$$F_c = -\frac{e^2}{mc^2} \langle a' | \sum_j e^{-i\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{r}_j} | a \rangle (\boldsymbol{\varepsilon}'^* \cdot \boldsymbol{\varepsilon}) \quad (2.20)$$

$$F_{\text{mag}} = -\frac{e^2}{mc^2} \left( -i \frac{\hbar\omega}{mc^2} \right) \langle a' | \sum_j e^{-i\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{r}_j} \left\{ \frac{i}{\hbar\kappa^2} (\mathbf{p}_j \times \boldsymbol{\kappa}) \cdot \mathbf{A} + \mathbf{s}_j \cdot \mathbf{B} \right\} | a \rangle \quad (2.21)$$

$$F_{\text{reso}} = -\frac{e^2}{mc^2} \sum_{\alpha, \beta} \varepsilon_\alpha' \varepsilon_\beta \frac{1}{m} \sum_b \left( \frac{E_b - E_a}{\hbar\omega} \right) \left\{ \frac{\langle a' | J_\alpha^\dagger(\mathbf{k}') | b \rangle \langle b | J_\beta(\mathbf{k}') | a \rangle}{E_a - E_b + \hbar\omega + i\Gamma_b/2} - \frac{\langle a' | J_\beta(\mathbf{k}') | b \rangle \langle b | J_\alpha^\dagger(\mathbf{k}') | a \rangle}{E_a - E_b - \hbar\omega + i\Gamma_b/2} \right\} \quad (2.22)$$

ここで、ベクトル  $\mathbf{A}$  と  $\mathbf{B}$  は次のように表される。

$$\mathbf{A} = 2(1 - \hat{\mathbf{k}} \cdot \hat{\mathbf{k}}') (\boldsymbol{\varepsilon}'^* \times \boldsymbol{\varepsilon}) = 4 \sin^2 \theta (\boldsymbol{\varepsilon}'^* \times \boldsymbol{\varepsilon}) \quad (2.23)$$

$$\mathbf{B} = (\boldsymbol{\varepsilon}'^* \times \boldsymbol{\varepsilon}) - (\boldsymbol{\varepsilon} \cdot \hat{\mathbf{k}}') (\boldsymbol{\varepsilon}'^* \cdot \hat{\mathbf{k}}') + (\boldsymbol{\varepsilon}'^* \cdot \hat{\mathbf{k}}) (\boldsymbol{\varepsilon} \cdot \hat{\mathbf{k}}) - (\hat{\mathbf{k}}' \times \boldsymbol{\varepsilon}'^*) \times (\hat{\mathbf{k}}' \times \boldsymbol{\varepsilon}) \quad (2.24)$$

$\hat{\mathbf{k}}, \hat{\mathbf{k}}'$  はその方向の単位ベクトルを表す。

## 2.2.2 共鳴 X 線散乱, 回折

運動量密度演算子のうち, 最も効果の大きい部分を近似によって得られる.

$$e^{i\cdot\mathbf{k}} \approx 1 + i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} \quad (2.25)$$

と近似すると得られる. この近似によって運動量密度演算子を含む式 (2.22) を次のように変形できる.

$$F_{\text{reso}} = -\frac{e^2}{mc^2} \sum_b \left\{ \frac{m\omega_{ba}^3}{\omega} \frac{\langle a | \sum_{j'} \varepsilon'^* \cdot \mathbf{r}_{j'} (1 - \frac{i}{2} \mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}_{j'}) | b \rangle \langle b | \sum_j \varepsilon^* \cdot \mathbf{r}_j (1 - \frac{i}{2} \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j) | a \rangle}{\hbar\omega - \hbar\omega_{ba} + i\Gamma_b} + \frac{\hbar^2\omega_{ba}}{4m\omega} \frac{\langle a | \varepsilon'^* \cdot ((\mathbf{l}_{j'} + 2\mathbf{s}_{j'}) \times \mathbf{k}') | b \rangle \langle b | \varepsilon^* \cdot ((\mathbf{l}_j + 2\mathbf{s}_j) \times \mathbf{k}) | a \rangle}{\hbar\omega - \hbar\omega_{ba} + i\Gamma_b} \right\} \quad (2.26)$$

第一項と第二項を比較したとき, 第二項は 5 桁だけ小さいため, 第二項は無視する.  $\hbar\omega_{ba} = E_b - E_a$  とした. 原子の電気双極子, 電気四極子を表す演算子を,  $\alpha, \beta = x, y, z$  として,

$$R_\alpha = \sum_j r_{j\alpha} \quad (2.27)$$

$$Q_{\alpha\beta} = \sum_j r_{j\alpha} r_{j\beta} \quad (2.28)$$

と書き表すと, さきほどの式 (2.26) の第一項による共鳴散乱の散乱振幅は

$$F_{\text{reso}}^{(E)} = -\frac{e^2}{mc^2} \sum_b \frac{m\omega_{ba}^3}{\omega} \sum_{\alpha,\beta} \varepsilon'_\alpha{}^* \varepsilon'_\beta \sum_{\gamma,\delta} \frac{\langle a' | R_\alpha - \frac{i}{2} Q_{\alpha\gamma} k_\gamma | b \rangle \langle b | R_\beta + \frac{i}{2} Q_{\beta\delta} k'_\delta | a \rangle}{\hbar\omega - \hbar\omega_{ba} + i\Gamma_b} \quad (2.29)$$

と表せる. このうち,  $\langle a' | R_\alpha | b \rangle \langle b | R_\beta | a \rangle$  による散乱を電気双極子 ( $E1$ ) 遷移による共鳴散乱,  $\langle a' | Q_{\alpha\gamma} | b \rangle \langle b | Q_{\beta\delta} | a \rangle$  による散乱を電気四極子 ( $E2$ ) 遷移による共鳴散乱と呼ぶ.

例として式 (2.29) から ( $E1$ ) の散乱のみを考える. 偏光ベクトルと電子遷移にわけて書き直すと,

$$F_{\text{reso}}^{(E1)} = \sum_{\alpha,\beta} \varepsilon'_\alpha{}^* \varepsilon_\beta \sum_b \left( -\frac{e^2\omega^3}{mc^2\omega} \frac{\langle a' | R_\alpha | b \rangle \langle b | R_\beta | a \rangle}{\hbar\omega - \hbar\omega_{ba} + i\Gamma_b} \right) = \sum_{\alpha,\beta} \varepsilon'_\alpha{}^* \varepsilon_\beta f_{\alpha\beta} \quad (2.30)$$

$$f_{\alpha\beta} = -\frac{e^2\omega^3}{mc^2\omega} \sum_b \frac{\langle a' | R_\alpha | b \rangle \langle b | R_\beta | a \rangle}{\hbar\omega - \hbar\omega_{ba} + i\Gamma_b} \quad (2.31)$$

と書ける. このうち,  $f_{\alpha\beta}$  は  $3 \times 3$  の成分を持っているため, これらを行列形式で,

$$F_{\text{reso}}^{(E1)} = \begin{pmatrix} \varepsilon'_x{}^* & \varepsilon'_y{}^* & \varepsilon'_z{}^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} f_{xx} & f_{xy} & f_{xz} \\ f_{yx} & f_{yy} & f_{yz} \\ f_{zx} & f_{zy} & f_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_x \\ \varepsilon_y \\ \varepsilon_z \end{pmatrix} \quad (2.32)$$

と書くことができる. 行列表形式にできることからわかるように,  $E1$  遷移は 2 階テンソルとして表現できる. 2 階テンソルは  $2 \cdot 2 + 1$  個の成分を持つことができ,  $E1$  遷移は単極子から四極子までの物理量と結びついていると考えることができる. 単極子, 双極子, 四極子はそれぞれテンソルの対角部分, 反対称部分, 対称部分に分解して記述することができる.  $E2$  遷移も同様に考えることができるが,  $E2$  遷移の場合  $3 \times 3 \times 3 \times 3$  の 4 階のテンソルになり十六極子まで結びついていると考えられる. しかし, この方法

はモーメントの成分がテンソルの成分に含まれるため直感的でなく、スペクトル関数もこのテンソルに含まれるため、テンソルによる解析は困難である。長尾と五十嵐によって、立法調和関数に基づいた多極子演算子表記で定式化されている [31–33]。長尾五十嵐による表記で次のように表現することができる。

$$F_{\text{reso}}(\omega) = F_{E1}(\omega) + F_{E2}(\omega)$$

$$F_{E1}(\omega) = \sum_{\nu=0}^2 \alpha_{E1}^{(\nu)}(\omega) \sum_{\mu=1}^{2\nu+1} P_{E1,\mu}^{(\nu)}(\boldsymbol{\varepsilon}, \boldsymbol{\varepsilon}'^*) \langle z_{\mu}^{(\nu)} \rangle \quad (2.33)$$

$$F_{E2}(\omega) = \sum_{\nu=0}^4 \alpha_{E2}^{(\nu)}(\omega) \sum_{\mu=1}^{2\nu+1} P_{E2,\mu}^{(\nu)}(\boldsymbol{\varepsilon}, \boldsymbol{\varepsilon}'^*, \mathbf{k}, \mathbf{k}') \langle z_{\mu}^{(\nu)} \rangle \quad (2.34)$$

ここで、 $\langle z_{\mu}^{(\nu)} \rangle$  は多極子演算子の期待値を取り、モーメントの成分を表す。 $\nu$  は多極子のランク、 $\mu$  は成分の番号を表す番号である。 $\alpha$  はスペクトル関数であり、ランクによって決まる。実験的に決定することはランク0の電気単極子を除き困難である。SmRu<sub>4</sub>P<sub>12</sub>では、磁気双極子のスペクトル関数の決定はX線磁気円二色性によって決定されている [34]。 $P_{\mu}^{(\nu)}$  は  $\langle z_{\mu}^{(\nu)} \rangle$  に対する幾何的構造因子であり、X線の波数、偏光ベクトルで記述される。

散乱の原理では原子一個を考えてきたが、周期的に原子が並ぶ結晶では散乱光が互いに干渉しあい、波が強めあう位置と弱めあう位置ができる。これを回折と呼び、回折光は  $j$  番目の原子から放出される散乱振幅の足し合わせとして次のように記述することができる。

$$F(\mathbf{G}, \omega) = \sum_j F_j(\omega) e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_j} \quad (2.35)$$

$$F_n = F_{c,j} + F_{\text{mag},j} + F_{\text{reso},j}(\omega)$$

ここで、 $\mathbf{G}$  は逆空間並進ベクトルである。回折条件を考えるためには、 $F$  に含まれる散乱ベクトル、または多極子の伝搬ベクトルを含むフーリエ成分を考えればよい。非共鳴 Thomson 散乱と非共鳴磁気散乱に含まれるフーリエ成分は  $e^{-i\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{r}_j}$  であるため、 $\boldsymbol{\kappa} = \mathbf{G}$  となるとき、回折振幅が強くなる。共鳴散乱の場合、多極子構造演算子にフーリエ成分  $e^{-i\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{r}_j}$  を加えればよい。これを多極子構造因子とよび、式 (2.33)、(2.34) は多極子構造因子  $Z_{\mu}^{(\nu)}$  を用いて次のように記述することができる。

$$F_{E1}(\omega) = \sum_{\nu=0}^2 \alpha_{E1}^{(\nu)}(\omega) \sum_{\mu=1}^{2\nu+1} P_{E1,\mu}^{(\nu)}(\boldsymbol{\varepsilon}, \boldsymbol{\varepsilon}'^*) Z_{\mu}^{(\nu)}$$

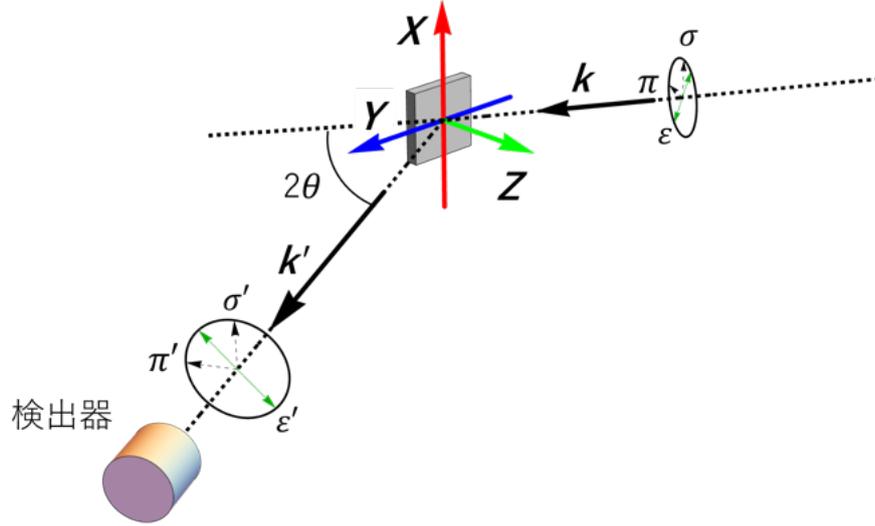
$$= \sum_{\nu=0}^2 \alpha_{E1}^{(\nu)}(\omega) G_{E1}^{(\nu)}(\boldsymbol{\varepsilon}, \boldsymbol{\varepsilon}'^*) \quad (2.36)$$

$$F_{E2}(\omega) = \sum_{\nu=0}^4 \alpha_{E2}^{(\nu)}(\omega) \sum_{\mu=1}^{2\nu+1} P_{E2,\mu}^{(\nu)}(\boldsymbol{\varepsilon}, \boldsymbol{\varepsilon}'^*, \mathbf{k}, \mathbf{k}') Z_{\mu}^{(\nu)}$$

$$= \sum_{\nu=0}^4 \alpha_{E2}^{(\nu)}(\omega) G_{E2}^{(\nu)}(\boldsymbol{\varepsilon}, \boldsymbol{\varepsilon}'^*, \mathbf{k}, \mathbf{k}') \quad (2.37)$$

$$Z_{\mu}^{(\nu)} = \sum_j \langle z_{\mu}^{(\nu)} \rangle_j e^{-i\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{r}_j} \quad (2.38)$$

ここで、 $G_{E1}^{(\nu)}$ 、 $G_{E2}^{(\nu)}$  は位相とスペクトル強度を除いた共鳴回折光の振幅を表している。

図 2.6: 実験室の座標系と回折角  $2\theta$  の関係.

実験室の座標系と回折角，サンプルの関係は図 2.6 のように定義する．ここで， $\mathbf{k}$ ， $\mathbf{k}'$  を含む面を散乱面と呼ぶ．この散乱面に対して垂直な偏光を  $\sigma$  偏光，散乱面に対して水平な偏光を  $\pi$  偏光と呼ぶ．図 2.6 のように定義された座標で，入射，回折 X 線の波数ベクトル，散乱ベクトル，偏光ベクトルは次のように表される．

$$\mathbf{k} = k(0, \cos\theta, -\sin\theta), \quad \mathbf{k}' = k'(0, \cos\theta, -\sin\theta) \quad (2.39)$$

$$\boldsymbol{\varepsilon}_\sigma = (1, 0, 0), \quad \boldsymbol{\varepsilon}'_\sigma = (1, 0, 0) \quad (2.40)$$

$$\boldsymbol{\varepsilon}_\pi = (0, -\sin\theta, -\cos\theta), \quad \boldsymbol{\varepsilon}'_\pi = (0, \sin\theta, -\cos\theta) \quad (2.41)$$

$$\boldsymbol{\kappa} = \mathbf{k}' - \mathbf{k} = (0, 0, 2k \sin\theta) \quad (2.42)$$

図 2.6 の実験配置で，直線偏光の散乱過程を考える．次のように 4 つの散乱過程に対する散乱振幅を行列形式で

$$\hat{G} = \begin{pmatrix} G_{\sigma\sigma'} & G_{\sigma\pi'} \\ G_{\pi\sigma'} & G_{\pi\pi'} \end{pmatrix} \quad (2.43)$$

と書ける．このような行列  $\hat{G}$  を散乱振幅演算子と呼ぶ．共鳴散乱の場合，多極子モーメントの主軸が重要となる．実験室の座標系の成分で表わした多極子モーメントの主軸  $\mathbf{u} = (u_x, u_y, u_z)$  を定義する．E1 遷移の散乱振幅の強度は式 (2.33) で記述される単一原子上にある電気単極子，磁気双極子，電気四極子

による散乱は  $\mathbf{u}$  の成分を用いて次のように書ける.

$$\sum_{\mu=1}^1 P_{E1}^{(0)} \langle z_{\mu}^{(0)} \rangle = (\varepsilon'^* \cdot \varepsilon) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \cos 2\theta \end{pmatrix} \quad (2.44)$$

$$\sum_{\mu=1}^3 P_{E1}^{(1)} \langle z_{\mu}^{(1)} \rangle = (\varepsilon'^* \times \varepsilon) \cdot \mathbf{u} = \begin{pmatrix} 0 & u_y \cos \theta - u_z \sin \theta \\ -u_y \cos \theta - u_z \sin \theta & -u_x \sin 2\theta \end{pmatrix} \quad (2.45)$$

$$\sum_{\mu=1}^5 P_{E1}^{(2)} \langle z_{\mu}^{(2)} \rangle = (\varepsilon'^* \cdot \mathbf{u})(\varepsilon \cdot \mathbf{u}) = \begin{pmatrix} u_z^2 & -u_x(u_y \sin \theta + u_z \sin \theta) \\ u_x(u_y \sin \theta - u_z \sin \theta) & u_z^2 \cos^2 \theta - u_y^2 \sin^2 \theta \end{pmatrix} \quad (2.46)$$

これらの成分に多極子構造因子のフーリエ成分を反映すれば, 共鳴回折の散乱振幅演算子となる.

## 2.2.3 回折計

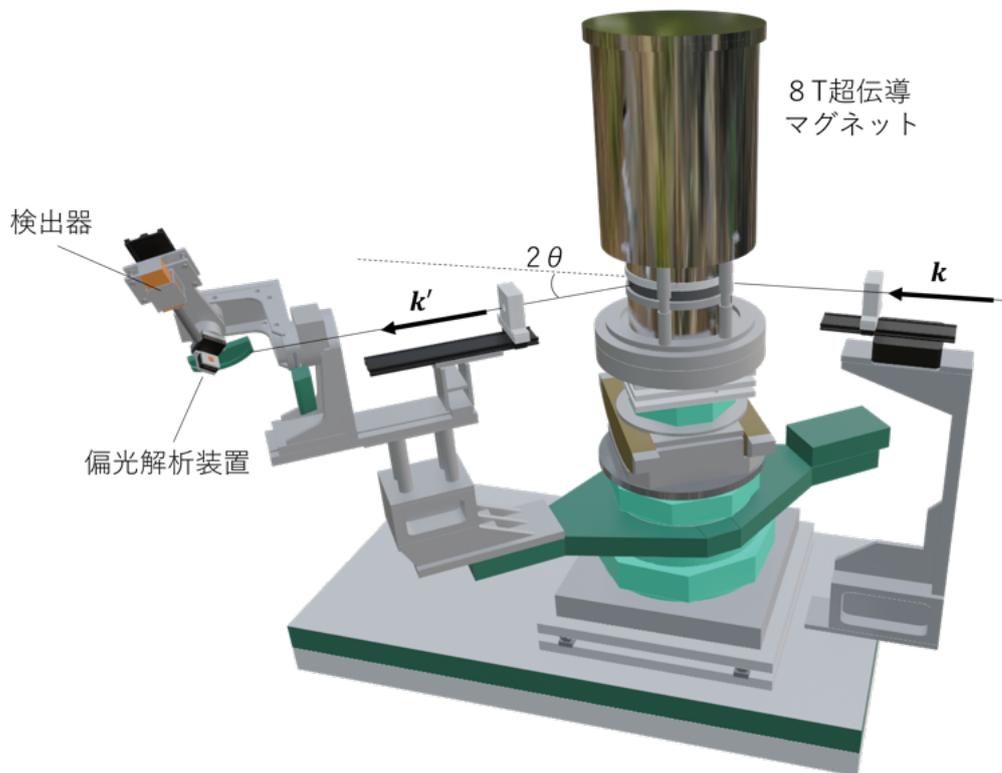


図 2.7: BL-3A で利用した回折計の概略図. SPring-8 の BL22XU も大まかな機構は同じである.

実験は SPring-8 の BL22XU と高エネルギー加速器研究所 (KEK) の BL-3A で行った. 図 2.14 に回折計の概略図を示す. 実験で使用した回折計では移相子, 偏光解析装置の単結晶により三回の回折を起こしている. 偏光ベクトル  $\epsilon$ ,  $\epsilon'$  を実験座標で定義してしまうと, 複数回の回折現象で計算が複雑になってしまう. 実際に必要な情報は, 結晶に対する振動方向であるため, サンプル結晶と偏光解析用結晶で共通の偏光のパラメータを使える方が便利である. そのため, 偏光状態をより簡単に表現するため, Stokes パラメータを用いる. Stokes パラメータは三つの成分のベクトルを持ち, それぞれの成分は次のように定義される [35].

$$\mathbf{P} = (P_1, P_2, P_3) \quad (2.47)$$

$P_1 = 1$  で  $45^\circ$  直線偏光,  $P_1 = -1$  で  $-45^\circ$  直線偏光

$P_2 = 1$  で右回り円偏光,  $P_2 = -1$  で左回り円偏光

$P_3 = 1$  で  $\sigma$  偏光,  $P_3 = -1$  で  $\pi$  偏光

何らかの状態に完全に偏光していた場合,  $P_0 = \sqrt{P_1^2 + P_2^2 + P_3^2} = 1$  となる. 逆に, 無偏光状態ならば,  $P_0 = 0$  となる.

偏光ベクトルから Stokes パラメータへ変換する際には密度行列演算子を用いる。光子の状態を表す密度行列演算子  $\hat{\mu}$  を次のように定義することができる。

$$\hat{\mu} = \frac{1}{2}(\hat{I} + \mathbf{P} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}) = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 + P_3 & P_1 - iP_2 \\ P_1 + iP_2 & 1 - P_3 \end{pmatrix} \quad (2.48)$$

ここで、 $\hat{I}$  は単位行列、 $\hat{\boldsymbol{\sigma}}$  は Pauli 行列である。 $\hat{\mu}$  は偏光ベクトルを実験座標から Stokes パラメータ形式に変換する時には、 $\boldsymbol{\epsilon}^\dagger \hat{\mu} \boldsymbol{\epsilon}$  で変換できる。

散乱振幅演算子  $\hat{G}$  は単位行列  $\hat{I}$  と Pauli 行列  $\hat{\boldsymbol{\sigma}}$  を用いて、

$$\hat{G} = \beta \hat{I} + \boldsymbol{\alpha} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}} \quad (2.49)$$

$$= \begin{pmatrix} \beta + \alpha_3 & \alpha_1 - i\alpha_2 \\ \alpha_1 + i\alpha_2 & \beta - \alpha_3 \end{pmatrix} \quad (2.50)$$

の形式で表現することができる。この時、 $\beta$  と  $\boldsymbol{\alpha}$  は

$$\begin{aligned} \beta &= (G_{\sigma\sigma'} + G_{\pi\pi'})/2 \\ \alpha_1 &= (G_{\pi\sigma'} + G_{\sigma\pi'})/2 \\ \alpha_2 &= i(G_{\pi\sigma'} - G_{\sigma\pi'})/2 \\ \alpha_3 &= (G_{\sigma\sigma'} - G_{\pi\pi'})/2 \end{aligned} \quad (2.51)$$

の関係で結びつけられている。

散乱断面積の期待値は散乱振幅演算子  $\hat{G}$  を用いて、 $\hat{G}^\dagger \hat{G}$  と表現できる。密度行列を用いて Stokes パラメータのを用いた形式

$$\begin{aligned} \left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right) &= \text{Tr}\{\hat{\mu} \hat{G}^\dagger \hat{G}\} \\ &= \beta^\dagger \beta + \boldsymbol{\alpha}^\dagger \cdot \boldsymbol{\alpha} + \beta^\dagger (\mathbf{P} \cdot \boldsymbol{\alpha}) + (\mathbf{P} \cdot \boldsymbol{\alpha}^\dagger) \beta + i\mathbf{P} \cdot (\boldsymbol{\alpha}^\dagger \times \boldsymbol{\alpha}) \end{aligned} \quad (2.52)$$

と変形できる。

### ●移相子

SPring-8, KEK は円形加速器から X 線が放射される。放射された X 線はサンプルの散乱面内に電場ベクトルが振動する  $\pi$  偏光ビームである。この直線偏光ビームを  $\sigma$  偏光や円偏光等、偏光状態を制御する素子を移相子と呼ぶ。今回の実験で利用した移相子は色差補正のため、図 2.14 で示すような 2 枚のダイヤモンドを利用して偏光状態を制御している [36, 37]。移相子に使われているダイヤモンドは完全結晶であり、結晶中では多重散乱が起こっており、結晶中で X 線の波動場が形成される。ダイヤモンド結晶を透過するとき  $\sigma$  偏光と  $\pi$  偏光で屈折率が異なるため、わずかな位相差が生じる。この性質を利用してサンプルに照射する X 線の偏光状態を制御する。

今回、磁気構造のキラリティが重要であり、右回り円偏光、左回り円偏光に制御する必要がある。円偏光に制御するため、図 2.14 のように波数ベクトル周りの回転  $\chi_{\text{pr}} = -45^\circ$  に固定した。Bragg 反射が起こる角度  $\theta_{\text{pr1,B}}$ ,  $\theta_{\text{pr2,B}}$  を中心としたオフセット角をそれぞれ  $\Delta\theta_{\text{pr1}} = \theta_{\text{pr1}} - \theta_{\text{pr1,B}}$ ,  $\Delta\theta_{\text{pr2}} = \theta_{\text{pr2}} - \theta_{\text{pr2,B}}$  とする。実験では、 $\Delta\theta_{\text{pr}} = \Delta\theta_{\text{pr1}} = \Delta\theta_{\text{pr2}}$  の関係を保つように移相子の角度を制御した。制御された X

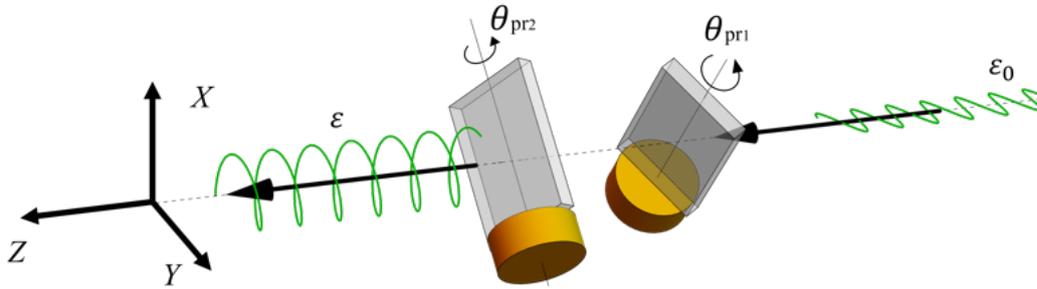


図 2.8: BL22XU で利用した移相子の模式図.

線の偏光状態は Stokes パラメータを用いて次のように表現できる.

$$P_1 = 0 \tag{2.53}$$

$$P_2 = \sin\left(-\frac{2At}{\Delta\theta_{pr}}\right) \tag{2.54}$$

$$P_3 = -\cos\left(-\frac{2At}{\Delta\theta_{pr}}\right) \tag{2.55}$$

$t$  は移相子一枚当たりの厚みであり, 係数  $A$  は

$$A = \frac{\pi}{2} \left[ \frac{r_e^2 \text{Re}(F_{hkl} F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}) \lambda^3 \sin(2\theta_B)}{\pi^2 V^2} \right] \tag{2.56}$$

で表せられる.  $r_e$  は古典電子半径,  $\lambda$  は X 線の波長,  $V$  は単位格子の体積,  $F_{hkl}$  と  $F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}$  は  $hkl$  反射と  $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$  反射の結晶構造因子である. 実験ではこれらをパラメータとしてフィットして扱い, 解析に用いた. 入射 X 線の偏光状態と  $\theta_{pr}$  の関係は図 2.9 のようになる.

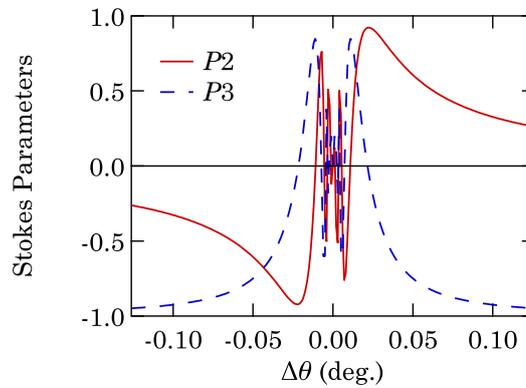


図 2.9: 移相子の角度と回折光の偏光状態の変化.

●偏光解析装置

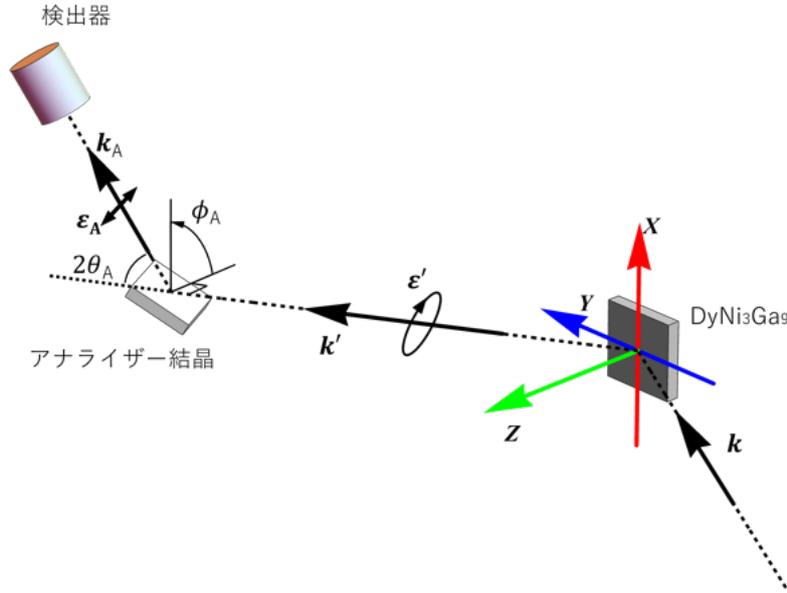


図 2.10: BL22XU, BL-3A で利用した偏光解析装置の模式図

回折光の偏光状態は多極子構造によって入射光の偏光状態から変化するため、回折後の偏光状態は多極子の構造を特定するための重要な要素となる。偏光解析装置では回折光の直線偏光成分の大きさと向きによって非共鳴 Thomson 散乱の強度が変化することを利用して、サンプルから放出される回折光の偏光状態を調べる。偏光解析装置に取り付けられた単結晶のことをアナライザークリスタルと呼び、アナライザークリスタルと検出器の幾何学的な関係を図 2.10 に示す。まず、回折光の偏光状態について考える。Stokes パラメータを使用したサンプルの回折強度、式 (2.52) と回折光の Stokes パラメータ  $\mathbf{P}'$  は

$$\begin{aligned} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right) \mathbf{P}' &= \text{Tr}\{\hat{\mu}\hat{G}^\dagger\hat{\sigma}\hat{G}\} \\ &= \beta^\dagger\boldsymbol{\alpha} + \boldsymbol{\alpha}^\dagger\beta - i(\boldsymbol{\alpha}^\dagger \times \boldsymbol{\alpha}) + \beta^\dagger\beta\mathbf{P} - i\beta^\dagger(\mathbf{P} \times \boldsymbol{\alpha}) + i(\mathbf{P} \times \boldsymbol{\alpha}^\dagger)\beta \\ &\quad + \boldsymbol{\alpha}^\dagger(\mathbf{P} \cdot \boldsymbol{\alpha}) - \boldsymbol{\alpha}^\dagger \times (\mathbf{P} \times \boldsymbol{\alpha}) \end{aligned} \quad (2.57)$$

の関係がある。式 (2.57) は回折後の Stokes パラメータを基底としたベクトルである。それぞれのベクトルの成分を散乱断面積で割ることで回折後の Stokes パラメータを取り出せる。

次に、アナライザークリスタルの非共鳴 Thomson 散乱による回折強度は式 (2.52)、アナライザークリスタルから見たときの偏光状態  $\mathbf{P}_A$  を用いて次のように記述することができる。

$$I = K \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right) \left\{ 1 - \frac{1}{2}(1 - P_{3A}) \sin^2 2\theta_A \right\} \quad (2.58)$$

$$P_{3A} = -P'_1 \sin 2\phi_A + P'_3 \cos 2\phi_A \quad (2.59)$$

$K$  は非共鳴 Thomson 散乱の散乱振幅の二乗に比例する。測定では全て同じ Bragg 反射で測定するため、 $K$  は定数である。 $(\frac{d\sigma}{d\Omega})$  はサンプルの散乱断面積であり、式 (2.52) で計算される。式 (2.59) に含まれる  $P'_1$ ,  $P'_3$  は式 (2.57) から計算されるものである。

## 2.3 中性子非弾性散乱

### 2.3.1 中性子非弾性散乱の原理

#### ●一般磁化率

位置と時間に依存した外部磁場  $\mathbf{H}(\mathbf{r}, t)$  が磁気モーメント密度に働いた場合、空間依存性だけでなく時間依存性も生じる。時刻  $t$ 、点  $\mathbf{r}$  に生じる磁気モーメント密度を求めるためには

$$\boldsymbol{\mu}(\mathbf{r}, t) = \int d\mathbf{r}' \int_{-\infty}^t dt \chi(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t') \mathbf{H}(\mathbf{r}', t') \quad (2.60)$$

を考えればよい。ここで  $\chi(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t')$  はある時間  $t'$  の点  $\mathbf{r}'$  に局所的な磁場がかかった時の感受率である。時間に依存する磁場を特殊な場合  $\mathbf{H}(\mathbf{r}', t') = \mathbf{H}_0 e^{-i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}' - \omega t')}$  と仮定すると、

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\mu}(\mathbf{r}, t) &= \int d\mathbf{r}' \int_{-\infty}^t dt \chi(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t') \mathbf{H}_0 e^{-i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}' - \omega t')} \\ &= \chi(\mathbf{q}, \omega) \mathbf{H}_0 e^{i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \end{aligned} \quad (2.61)$$

となる。すなわち、磁気モーメント密度が振動数  $\omega$ 、波数  $\mathbf{q}$  の磁場の波の影響を受けると磁気モーメント密度にも波が生じることを意味する。ただし、磁気モーメント密度の波は磁場の波に比べて遅れている。これに対応する一般的な磁化率は

$$\chi(\mathbf{q}, \omega) = \chi'(\mathbf{q}, \omega) + i\chi''(\mathbf{q}, \omega) \quad (2.62)$$

で表され、空間的、時間的なずれは磁化率の虚部で表現される。磁場を周期的な波ではなく、より一般的な表現に直すため、フーリエ変換で表した

$$\mathbf{H}(\mathbf{r}', t') = \int d\mathbf{q} \int d\omega \chi(\mathbf{q}, \omega) \mathbf{H}(\mathbf{q}, t) e^{i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}' - \omega t')} \quad (2.63)$$

の磁場を考える。式 (2.61) のときと同様に式 (2.63) 磁場を磁気モーメント密度を作用させると、

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\mu}(\mathbf{r}, t) &= \int d\mathbf{q} \int d\omega \chi(\mathbf{q}, \omega) \mathbf{H}(\mathbf{q}, t) e^{i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}' - \omega t')} \\ &= \int d\mathbf{q} \int d\omega \mu(\mathbf{q}, t) \end{aligned} \quad (2.64)$$

となる。 $\boldsymbol{\mu}(\mathbf{r}, t)$  のフーリエ変換  $\mu(\mathbf{q}, t)$  は磁場  $\mathbf{H}(\mathbf{r}, t)$  のフーリエ変換  $H(\mathbf{q}, t)$  に比例し、

$$\mu(\mathbf{q}, t) = \chi(\mathbf{q}, \omega) \mathbf{H}(\mathbf{q}, t) \quad (2.65)$$

と表すことができる。

磁場に対する感受率、すなわち帯磁率を周波数応答関数とみなして実部と虚部を Kramers-Kronig の関係により、次のように表現できる。

$$\chi'(\boldsymbol{\kappa}, \omega) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{x}{x^2 - \omega^2} \chi''(\boldsymbol{\kappa}, x) dx \quad (2.66)$$

$$\chi''(\boldsymbol{\kappa}, \omega) = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{x}{x^2 - \omega^2} \chi'(\boldsymbol{\kappa}, x) dx \quad (2.67)$$

式 (2.66) に  $\omega=0$  を代入すると,

$$\chi'(\boldsymbol{\kappa}, 0) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi''(\boldsymbol{\kappa}, \hbar\omega)}{\hbar\omega} d\hbar\omega \quad (2.68)$$

となり, 静磁場による応答を表す静帯磁率に対応する.

一般磁化率の虚部と温度  $T$  における磁気モーメント密度の時間相関関数とは揺動散逸定理により

$$\chi''_{\alpha\beta}(\boldsymbol{\kappa}, \omega) = \frac{N}{2\hbar} (1 - e^{-\hbar\omega/k_B T}) \int_{-\infty}^{\infty} \langle \mu_{\alpha}(-\boldsymbol{\kappa}, 0) \mu_{\beta}(\boldsymbol{\kappa}, t) \rangle e^{-i\omega t} dt \quad (2.69)$$

となる.

### ●中性子散乱関数

電子が持つスピンと中性子が磁氣的相互作用によって, スピン非偏極の中性子が  $|k\rangle$  から  $|k'\rangle$  の状態へ散乱されるとき, 散乱断面積は

$$\left( \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} \right) = (\gamma r_e)^2 \frac{k'}{k} S(\boldsymbol{\kappa}, \omega) \quad (2.70)$$

と書ける [38]. ここで,  $\gamma = 1.913$ ,  $r_e$  は古典電子半径である.  $S(\boldsymbol{\kappa}, \omega)$  は中性子散乱関数であり, 積分形式で以下のように書くことができる.

$$S(\boldsymbol{\kappa}, \omega) = \sum_{\alpha, \beta} (\delta_{\alpha, \beta} - \tilde{\kappa}_{\alpha} \tilde{\kappa}_{\beta}) \sum_{l, l', d, d'} \frac{g_{d'} g_d}{4} F_{d'}^* F_d \frac{1}{2\pi\hbar} e^{-i\boldsymbol{\kappa} \cdot (\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_{l'})} e^{-i\boldsymbol{\kappa} \cdot (\mathbf{r}_d - \mathbf{r}_{d'})} \int_{-\infty}^{\infty} \langle e^{i\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{u}_{l'd'}} e^{-i\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{u}_{ld}(t)} \rangle \langle J_{l'd'\alpha}(0) J_{ld\beta}(t) \rangle e^{-i\omega t} dt \quad (2.71)$$

$\langle \rangle$  は熱揺らぎの平均を表し,  $\langle e^{i\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{u}_{l'd'}} e^{-i\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{u}_{ld}(t)} \rangle$ ,  $\langle J_{l'd'\alpha}(0) J_{ld\beta}(t) \rangle$  はそれぞれ原子の振動と角運動量の時間相関関数である.  $\mathbf{u}_{ld}$  は原子からの平均一からのずれを示すベクトルであり,  $\mathbf{R}_{ld}(t) = \mathbf{R}_l + \mathbf{u}_{ld}$  としている. ここで, 原子振動による  $\langle e^{i\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{u}_{l'd'}} e^{-i\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{u}_{ld}(t)} \rangle$  の部分は Debye-Waller 因子  $W_d$  を使って  $e^{-W_d'(\boldsymbol{\kappa})} e^{-W_d(\boldsymbol{\kappa})} (1 + \dots)$  で表される. したがって,

$$\boldsymbol{\mu}(\boldsymbol{\kappa}, t) = \frac{1}{N} \sum_{l, d} \frac{g_d}{F_d}(\boldsymbol{\kappa}) e^{-W_d(\boldsymbol{\kappa})} \mathbf{J}_{ld}(t) e^{-i\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{R}_{ld}} \quad (2.72)$$

のように磁気モーメント密度を以下のように定義し, 中性子散乱関数を式 (2.71) から

$$S(\boldsymbol{\kappa}, \omega) = \sum_{\alpha, \beta} (\delta_{\alpha, \beta} - \tilde{\kappa}_{\alpha} \tilde{\kappa}_{\beta}) \frac{N^2}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \langle \mu_{\alpha}(-\boldsymbol{\kappa}, 0) \mu_{\beta}(\boldsymbol{\kappa}, t) \rangle e^{-i\omega t} dt \quad (2.73)$$

と書くことができる.  $N$  は単位格子の数,  $\boldsymbol{\kappa}$  は散乱ベクトル  $\mathbf{k}' - \mathbf{k}$  である. 散乱ベクトル  $\boldsymbol{\kappa}$ , 遷移エネルギー  $\hbar\omega$  における中性子非弾性散乱の散乱断面積は, 磁気モーメント密度  $\boldsymbol{\mu}(\boldsymbol{\kappa}, t)$  の時間相関  $\langle \mu_{\alpha}(-\boldsymbol{\kappa}, 0) \mu_{\beta}(\boldsymbol{\kappa}, t) \rangle$  をフーリエ変換したものである. これを一般磁化率の虚部, 式 (2.69) に置き換え, 最終的に,

$$S(\boldsymbol{\kappa}, \omega) = \sum_{\alpha, \beta} (\delta_{\alpha, \beta} - \tilde{\kappa}_{\alpha} \tilde{\kappa}_{\beta}) \left\{ \frac{g}{2} F(\boldsymbol{\kappa}) e^{-W(\boldsymbol{\kappa})} \right\}^2 \frac{\chi''_{\alpha\beta}(\omega)}{1 - e^{-\hbar\omega/k_B T}} \quad (2.74)$$

と表すことができる.

## ●スペクトル関数

式 (2.68) を念頭に置き、スペクトル関数  $P_{\alpha\beta}(\boldsymbol{\kappa}, \hbar\omega)$  を導入して、

$$\chi''_{\alpha\beta}(\boldsymbol{\kappa}, \omega) = \pi\hbar\omega\chi'_{\alpha\beta}(\boldsymbol{\kappa}, 0)P_{\alpha\beta}(\boldsymbol{\kappa}, \hbar\omega) \quad (2.75)$$

スペクトル関数はエネルギー  $\hbar\omega$  で積分すると 1 となるようにする。

$$\int_{-\infty}^{\infty} P_{\alpha\beta}(\boldsymbol{\kappa}, \hbar\omega)d(\hbar\omega) = 1 \quad (2.76)$$

ここで、 $\chi''(\omega)$  は奇関数であるため、スペクトル関数  $P(\hbar\omega)$  は偶関数である。そのため、有限な正の位置にピークが生じる場合、対象となる負の位置でも同じピークがある。スペクトル関数は Lorentz 型を用いて、

$$P_{\alpha\beta}(\hbar\omega; \hbar\omega_0) = \frac{1}{2\pi} \left\{ \frac{\Gamma}{(\hbar\omega - \hbar\omega_0)^2 + \Gamma^2} + \frac{\Gamma}{(\hbar\omega + \hbar\omega_0)^2 + \Gamma^2} \right\} \quad (2.77)$$

$\hbar\omega_0$  はピーク位置、 $\Gamma$  はピークのエネルギー幅を表す。この  $P(\hbar\omega; \hbar\omega_0)$  に対する式 (2.75) と、それを Kramers-Kronig 変換した  $\chi'(\omega; \omega_0)$  は、 $\chi'(0) = 1$  として、

$$\chi'(\omega; \omega_0) = \frac{1}{2} \left\{ \frac{-(\hbar\omega - \hbar\omega_0)\hbar\omega_0 + \Gamma^2}{(\hbar\omega - \hbar\omega_0)^2 + \Gamma^2} + \frac{(\hbar\omega + \hbar\omega_0)\hbar\omega_0 + \Gamma^2}{(\hbar\omega + \hbar\omega_0)^2 + \Gamma^2} \right\} \quad (2.78)$$

$$\chi''(\omega; \omega_0) = \frac{\hbar\omega}{2} \left\{ \frac{\Gamma}{(\hbar\omega - \hbar\omega_0)^2 + \Gamma^2} + \frac{\Gamma}{(\hbar\omega + \hbar\omega_0)^2 + \Gamma^2} \right\} \quad (2.79)$$

である。結晶場分裂のような準位構造がある場合、 $i$  番目と  $j$  番目の準位から生じる帯磁率  $\chi(\boldsymbol{\kappa}, \omega; \omega_{ij})$  は

$$\begin{aligned} \chi''_{\alpha\beta}(\boldsymbol{\kappa}, \omega) &= \sum_{i,j} \chi''_{\alpha\beta}(\boldsymbol{\kappa}, \omega; \omega_{ij}) \\ &= \pi\hbar\omega \sum_{i,j} \chi'_{\alpha\beta}(\boldsymbol{\kappa}, 0; \omega_{ij})P_{\alpha\beta}(\boldsymbol{\kappa}, \hbar\omega; \hbar\omega_{ij}) \end{aligned} \quad (2.80)$$

と書き表すと、中性子散乱関数は

$$S(\boldsymbol{\kappa}, \omega) = \sum_{\alpha, \beta} (\delta_{\alpha, \beta} - \tilde{\kappa}_{\alpha}\tilde{\kappa}_{\beta}) \frac{N\hbar\omega}{1 - e^{-\hbar\omega/k_B T}} \sum_{i,j} \chi'_{\alpha\beta}(\boldsymbol{\kappa}, 0; \omega_{ij})P_{\alpha\beta}(\boldsymbol{\kappa}, \hbar\omega; \hbar\omega_{ij}) \quad (2.81)$$

## 2.3.2 三軸分光器

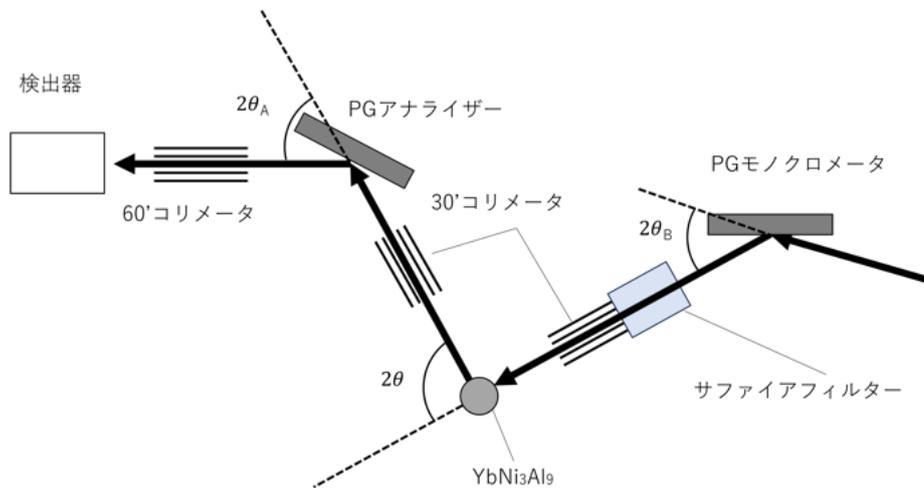


図 2.11: JRR-3 TOPAN の三軸分光器の模式図

実験は JRR-3 に設置されている中性子分光器 TOPAN で行った。TOPAN は図 2.11 で示すように、熱分解グラファイト (PG) 結晶のモノクロメータ、PG のアナライザー分光器の三軸から構成されている。原子炉から放出された白色中性子は PG の (002) の Bragg 反射を利用したモノクロメータで分離され、単色中性子を取り出す。余分な高調波中性子の除去、角度分解能向上のため、モノクロメータと  $\text{YbNi}_3\text{Al}_9$  の間にサファイアのフィルターと 30' コリメータを設置した。 $\text{YbNi}_3\text{Al}_9$  で散乱された光を PG 結晶でさらに分光し、検出器で中性子の数をカウントしている。 $\text{YbNi}_3\text{Al}_9$  と PG アナライザー、PG アナライザーと検出器の間にそれぞれ、30', 60' のコリメータを設置している。非弾性スペクトルの測定は、PG アナライザーの回折角  $2\theta_A$  を固定し、モノクロメータ回折角  $2\theta_B$  を動かす、すなわちエネルギー遷移  $\Delta E = E_i - E_f$  は  $E_f$  を固定し、 $E_i$  を動かして測定した。この条件の分解能関数はバナジウムの非干渉性散乱 (図 3.18) で測定され、Gauss 関数でフィットしている。また、FWHM は 3.19 に示す曲線に従う。測定されたスペクトルは中性子のフラックスで規格化される必要がある。図 2.14 は今回の規格化で利用した補正曲線である。

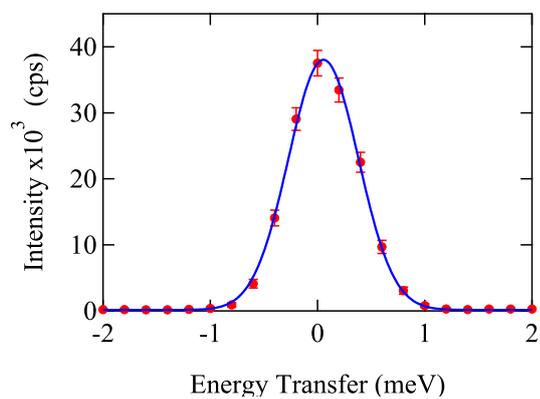


図 2.12: バナジウムの非干渉性散乱

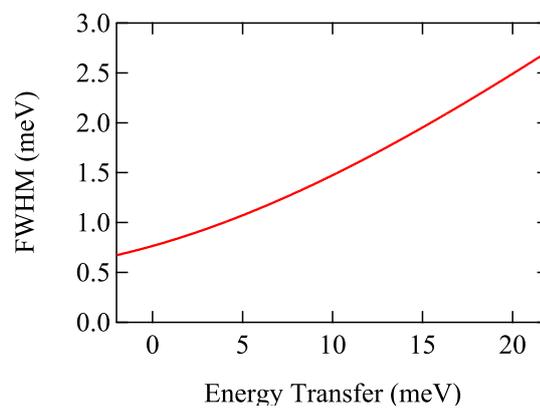


図 2.13: FWHM のエネルギー依存性

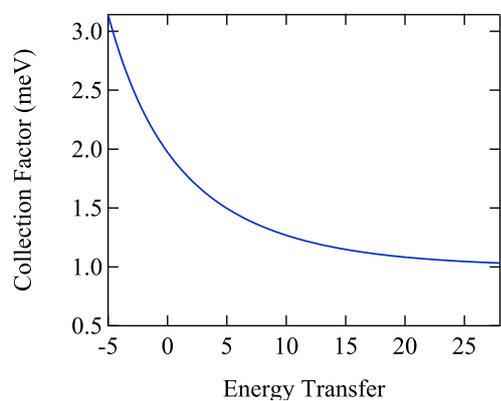


図 2.14: 熱中性子の Cowley 補正曲線

## 第3章

# 実験結果・考察

### 3.1 DyNi<sub>3</sub>Ga<sub>9</sub> の研究

#### 3.1.1 $T_N'' < T < T_N$ の共鳴回折実験

##### ●各相における磁気回折ピーク

図 3.1 に温度ごとに  $(1, 0, L)$  軸をスキャンした結果を示す.  $T_N'' (= 8.5) < T < T_N$  で伝播ベクトル  $(0, 0, q_{ic})$  ( $q_{ic} \sim 0.42$ ) の格子不整合なピーク,  $(0, 0, 0.5)$ ,  $(0, 0, 1.5)$  の格子整合なピークを観測した. 格子不整合な  $(0, 0, q_{ic})$  のピークを IC, 格子整合な  $(0, 0, 0.5)$  のピークを C1,  $(0, 0, 1.5)$  のピークを C2 とする. 3つのピークはそれぞれ伝播ベクトルが  $z$  成分のみであり, 逆格子空間の  $(0, 0, L)$  上には現れない. このときの磁気構造因子は

$$\sum_j (\boldsymbol{\mu}_{1,j} + \boldsymbol{\mu}_{2,j}) \exp(iq_z z_j) \quad (3.1)$$

と書くことができる. このときの  $j$  番目のハニカム相内にある Dy-1 と Dy-2 の磁気モーメントを  $\boldsymbol{\mu}_{1,j}$ ,  $\boldsymbol{\mu}_{2,j}$  としており,  $(0, 0, L)$  が 0 となる条件は,  $\boldsymbol{\mu}_{1,j} + \boldsymbol{\mu}_{2,j} = 0$  となる. したがって, 面内の Dy-1 と Dy-2 に配置されている磁気モーメントが互いに反対に向いていると解釈できる. 基本反射  $\mathbf{q} = 0$  の回折強度が  $T_N'$  以下で強くなっており, 磁化率の温度変化で強磁性成分が出現することと一致している. 図 3.1 に示した IC, C1, C2 のピーク上でエネルギーを変化させながら回折強度を測定した. 図 3.3 に  $\pi$ - $\pi'$  偏光と  $\pi$ - $\sigma'$  偏光で Dy の  $L_{III}$  吸収端近傍で観測された回折強度のエネルギー変化を示している. エネルギーが最も高くなるのは 7.794 keV の時であり, これは Dy の  $E1$  遷移 ( $2p \leftrightarrow 5d$ ) である.  $\pi$ - $\sigma'$  のみで明瞭に現れる 7.786 keV のピークは  $E2$  遷移 ( $2p \leftrightarrow 4f$ ) である. このことから, Dy の共鳴回折ピークであることがわかる. 7.76 keV 以下の低エネルギー側に引いている裾は非共鳴磁気散乱と関係している.

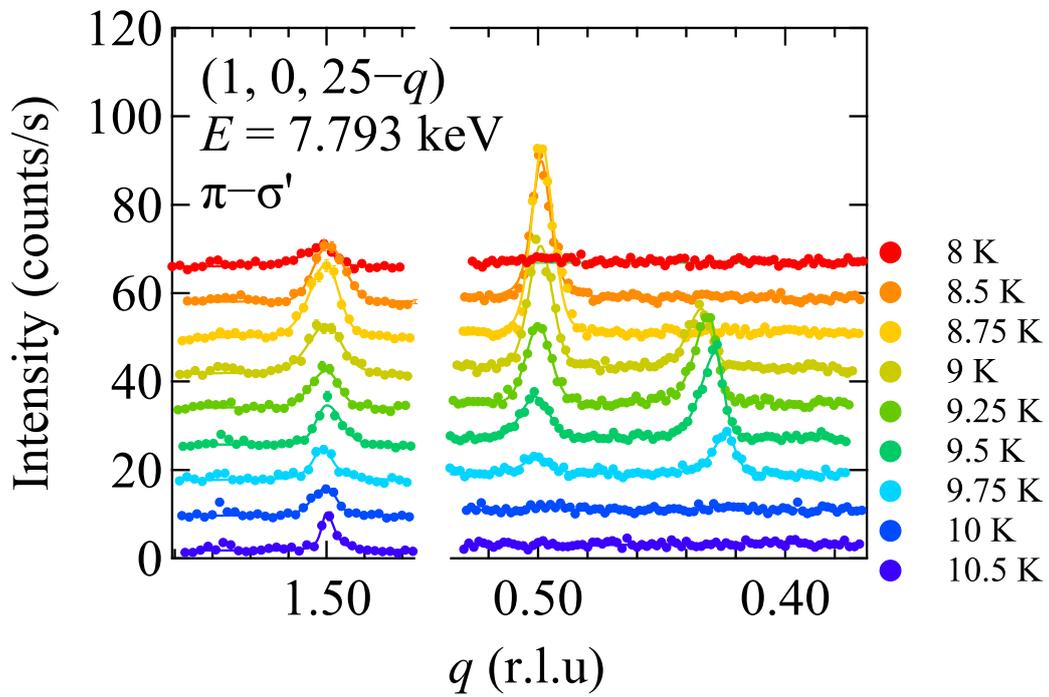


図 3.1:  $(1, 0, L)$  上をスキャンした結果.  $(0, 0, q_{ic})$ ,  $(0, 0, 0.5)$ ,  $(0, 0, 1.5)$  の共鳴回折ピークが見られる.

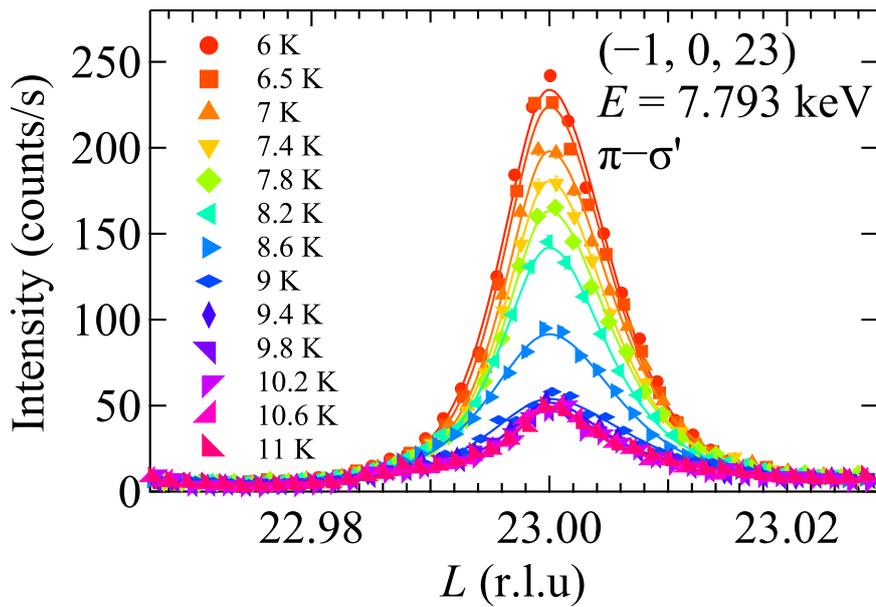


図 3.2:  $(-1, 0, 23)$  の共鳴回折ピーク.  $\pi - \sigma'$  偏光により磁気共鳴の強度だけ反映されている.

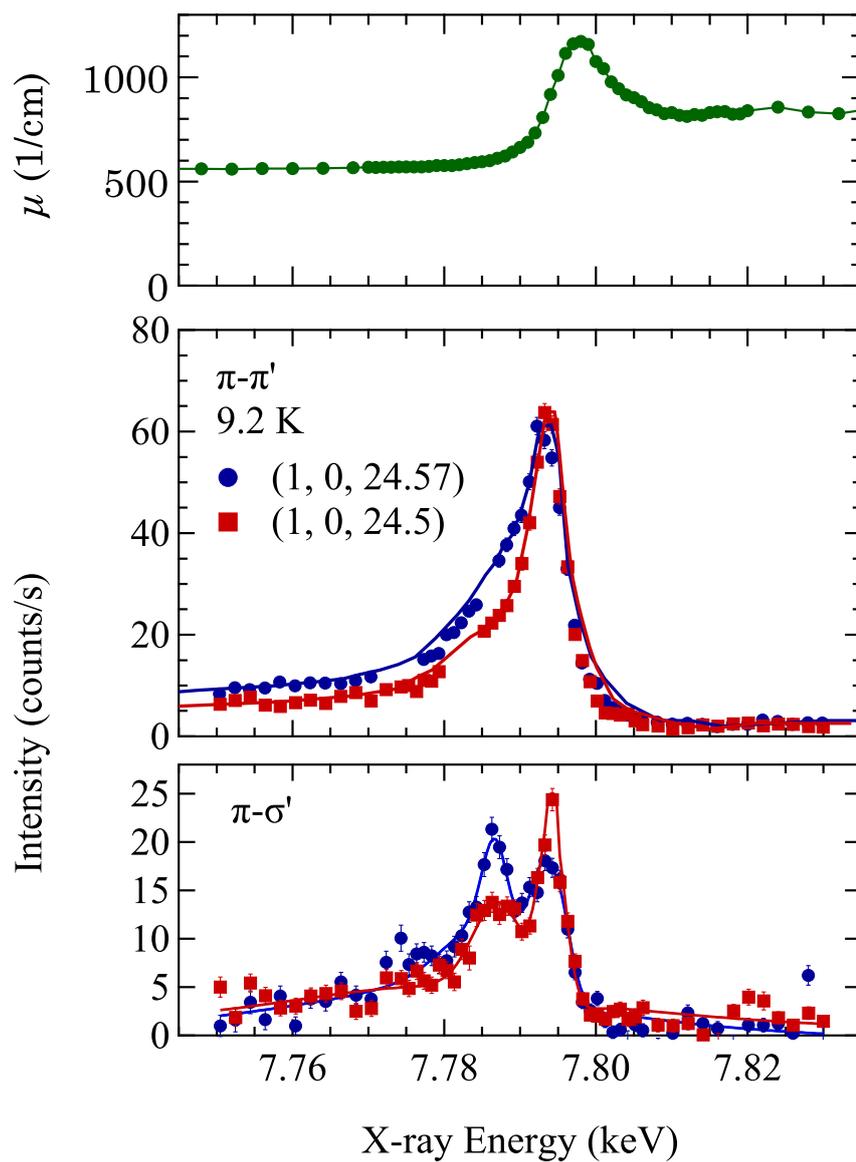


図 3.3: 蛍光スペクトルからえられる吸収係数と IC, C1 の回折ピークのエネルギー依存性.

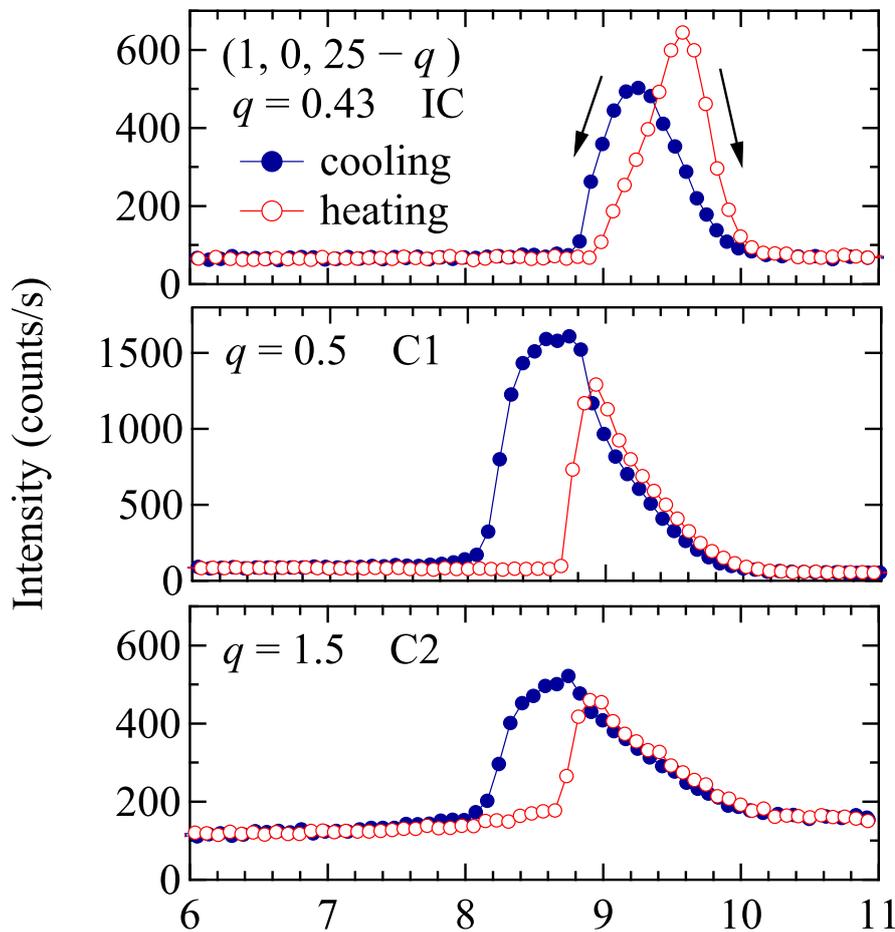


図 3.4: IC, C1, C2 のピーク強度の温度変化.

$q_{ic}$  の値と基本反射  $(-1, 0, 23)$ , IC, C1, C2 の回折強度の温度変化を図 3.4, 3.5 に示す. これらのデータは全て  $\pi$ - $\sigma'$  偏光で測定されており, Thomson 散乱の影響はない.  $(-1, 0, 23)$  ピーク ( $\mathbf{q}=(0, 0, 0)$ ) の回折強度は  $T_N'$  以下で増加しており, 磁化率の温度変化が  $T_N'$  以下で強磁性的になることと一致している [23]. ピーク C1, C2 は  $T_N''$  で突然現れ,  $\mathbf{q}=(0, 0, 0)$  のピークと共存している.  $T_N'$  以上では  $\mathbf{q}=(0, 0, 0)$  のピークが消失し, IC のピークが出現する. C1 と C2 ピークの温度に対する強度変化はよく一致しており, 温度上昇に伴い強度は減少しているものの,  $T_N'$  以上でもピーク強度は残っている. C1, C2 ピークはの温度依存性はよく一致しているだけでなく, C1 の伝播ベクトル  $(0, 0, 0.5)$  の三倍が C2 の伝播ベクトル  $(0, 0, 1.5)$  とも一致している. すなわち, C1 の高調波は C2 として共存し, これらのピークは同一の磁気構造のフーリエ成分を反映している. 基本反射  $\mathbf{q}=(0, 0, 0)$  と格子整合なピーク C1, C2 と格子不整合なピーク IC は温度変化による挙動が異なるが特定の温度で共存することができる. これらの秩序変数の共存の特徴は  $T_N'$  と  $T_N''$  が一次の相転移であることを示している. 図 3.4 に IC, C1, C2 の回折強度の温度変化を示しており, 一次相転移の特徴として加熱過程と冷却過程のヒステリシスが現れる.

図 3.5 では C1 + C2 のピークと IC ピークが広い温度範囲で共存してしており、一つの磁気構造のフー

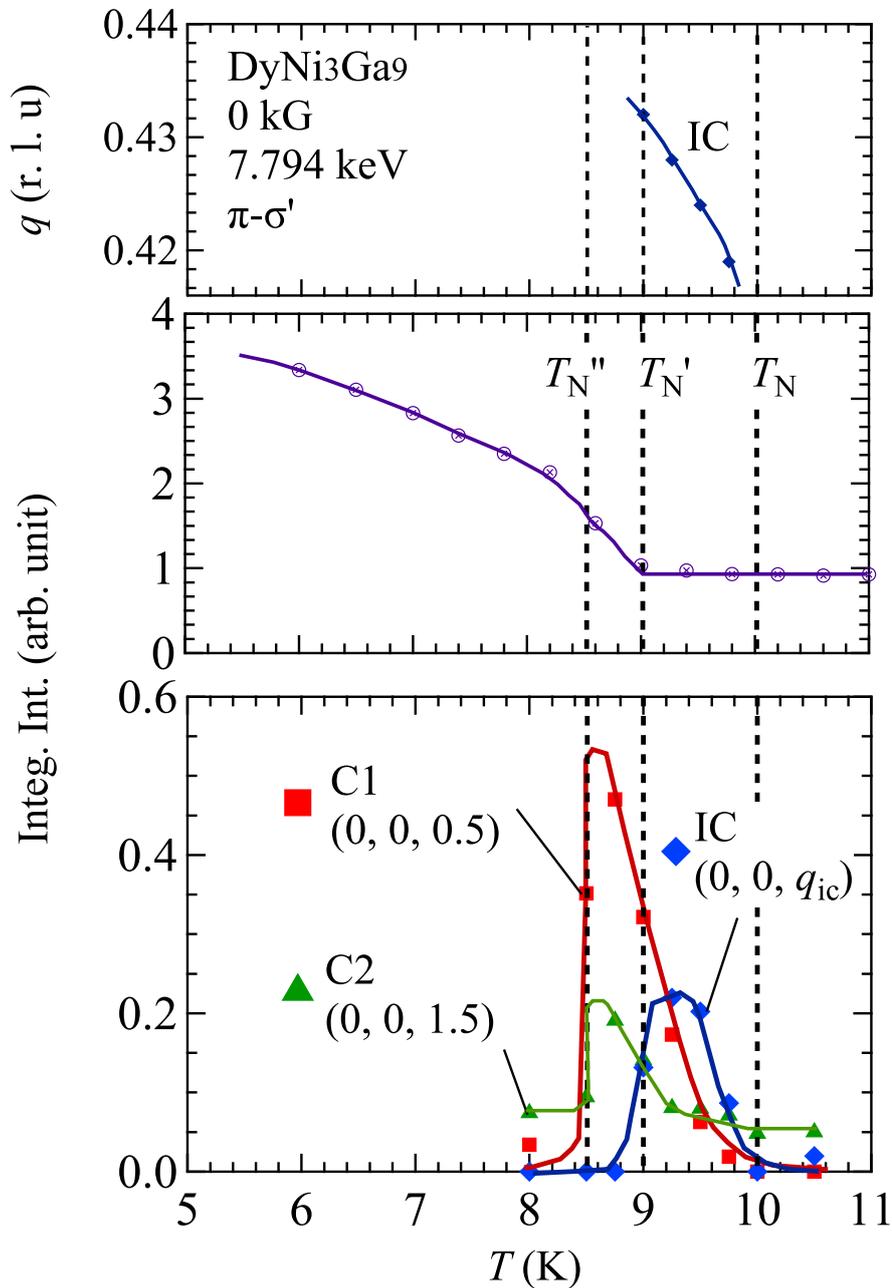


図 3.5: IC ピークの伝播ベクトルの温度変化と基本反射  $(-1, 0, 23)$ , IC, C1, C2 の積分強度の温度変化.

リエ成分のようにも見えるが、 $T_N'$  の一次転移によって明確に相が異なると考えている。図 3.5 で示した IC のピーク位置と回折強度の温度変化は少しずつ  $T_N'$  に近づくにつれ少しずつ  $q = (0, 0, 0.5)$  に近づてゆき、磁気モーメントがロックインされて格子整合な C1+C2 へ転移を反映している。

図 3.6 に I 相の 9.2 K で測定した, IC と C1 の回折強度の磁場変化を示す. 測定は  $\pi$ - $\pi'$  で行った. 磁場が 1-2kG ほどで C1 の回折強度は著しく小さくなる. しかしながら, IC のピークは C1 のピークが小さくなると同時に強度が強くなっていることがわかる. このことから, I 相の秩序パラメータは IC であることがわかる.

図 3.5 で相転移以外に注目すべき点は, 温度で変化する IC ピークの  $q$  である. この値  $q \sim 0.43$  は  $\text{Yb}(\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x)_3\text{Al}_9$  とほとんど同じである [11]. また, 温度が低下すると  $q$  の値が増加する方向も同じである.  $\text{DyNi}_3\text{Ga}_9$  では, 9 k から 10 K の狭い温度領域で  $q$  が 0.44 から 0.425 に減少している. これは  $T_N$  の 10 K に対して 10 % ほどの温度変化に相当するが,  $x=0.06$  の  $\text{Yb}(\text{Ni}_{0.94}\text{Cu}_{0.06})_3\text{Al}_9$  が同じだけ  $q$  を変化するには約 40% の  $T_N$  を必要とする. これは,  $\text{Yb}(\text{Ni}_{0.94}\text{Cu}_{0.06})_3\text{Al}_9$  の温度領域よりも 4 倍強い温度依存性を持つことを示す. これは Dy の磁気モーメントが Yb の磁気モーメントよりも大きいことと関連していると考えられる.

温度に依存する  $q$  ベクトルは, 秩序モーメントの発達に伴う RKKY 相互作用  $J(q)$  の変化を意味する [39,40]. Yb の磁気モーメントよりも Dy の磁気モーメントの方が大きいため, 磁気秩序による伝導電子系への摂動を通して  $\chi(q)$  が大きく変化する. それにより, フェルミエネルギー  $\varepsilon_{k'} = \varepsilon_{k+q}$  のギャップが開いて交換相互作用  $J(q)$  が大きく変化する. その結果,  $q$  値の温度依存性は秩序モーメントの大きさにほぼ比例する. 同様の温度依存する  $q$  は主に Gd 化合物で報告されている [41–46].  $\text{DyNi}_3\text{Ga}_9$  の今回の結果は,  $T_N$  直下の I 相では, 面内異方性はほとんどないことを示唆している. この弱い異方性は, らせん磁性構造形成の必要条件であると考えられる.

磁場による回折強度の変化を測定した. 図 3.6 は I 相の 9.2 K, 偏光状態は  $\pi$ - $\pi'$  で IC, C1 ピークの強度を観測した. C1 の強度は 1 kG 未満で速やかに弱くなるのに対して, IC の強度は 2 kG まで強度が減少しない. これは, 9.2 K の I 相が格子不整合な磁気構造で安定することを意味している.

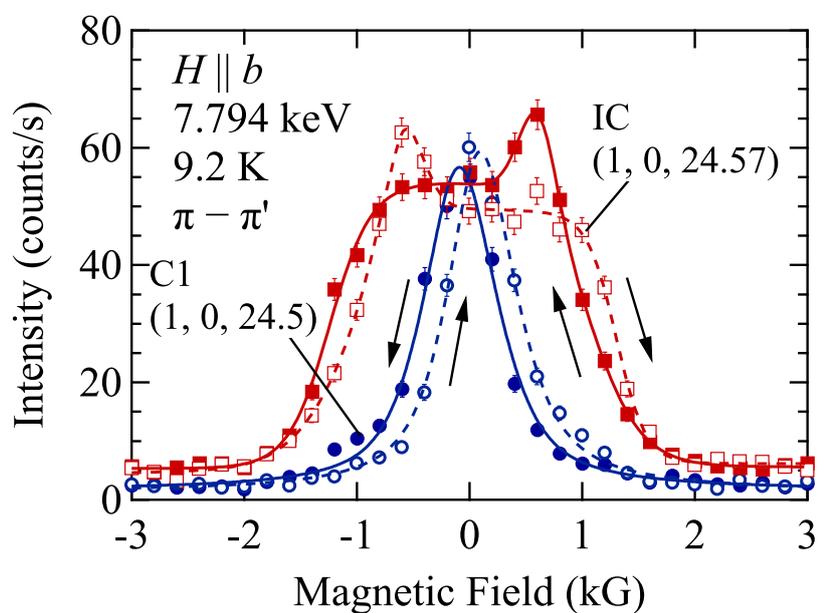


図 3.6: IC, C1 の磁場変化. 塗りつぶされているプロットは磁場の上げ過程を示しており, 白抜きのプロットは磁場の下げ過程を示す.

●磁気回折光の偏光状態と移相子スキャン

磁気回折光の偏光状態を測定し、磁気モーメントの方向を解析した。図 3.7 に  $\pi$  偏光を入射したときの各磁気回折ピーク上でアナライザー角  $\Phi_A$  のスキャンを示す。IC, C1 のピークは  $\Phi_A \sim 90^\circ$  で強度が最大,  $\Phi_A \sim 0^\circ$  をとる。この結果は  $c$  面が磁化容易面となるらせん構造で説明することができる。(0, 0,  $L$ ) 上に磁気共鳴ピークがあらわれないことから, Dy-1, Dy-2 サイトの磁気モーメントは面内で互いに反平行に向いていることがわかる。よって,  $i$  番目にある面内の Dy-1, Dy-2 の磁気モーメントを次のように表現することができる。

$$\mu_{1,i} = \hat{x}\mu_x \cos qz_i + \hat{y}\mu_y \cos(qz_i + \phi) \tag{3.2}$$

$$\mu_{2,i} = -\mu_{1,i} \tag{3.3}$$

偏光解析装置による測定では、ヘリシティに関するストークスパラメータ  $P_2'$  を解析することができないが、磁気モーメントの向きと相対的な大きさを決定することができる。IC, C1 については、 $\mu_x = \mu_y$ ,  $\phi = \pi/2$  となるように磁気モーメントを仮定している。この表現では磁気モーメントが  $c$  軸方向に伝播するとき、磁気モーメントが  $c$  軸まわりに時計、あるいは反時計回りに回転する構造をとる。図 3.7 に示すように、実験値のプロットと計算値の実線がよく一致していることがわかる。

C2 のピークは IC, C1 のピークとは強度の最大値, 最小値をとるアナライザー角  $\Phi_A$  の値が異なる。回折強度の  $\Phi_A \sim -25^\circ$  で最小値,  $\Phi_A \sim 65^\circ$  で最大値になる。図 3.9 の緑の実線で示している計算値は  $\Phi_A = -25^\circ$  で強度の最小値となるように磁気モーメントを決めると、パラメータは  $\mu_{qy} = -0.4\mu_{qx}$ ,  $\phi = 0$  となる。

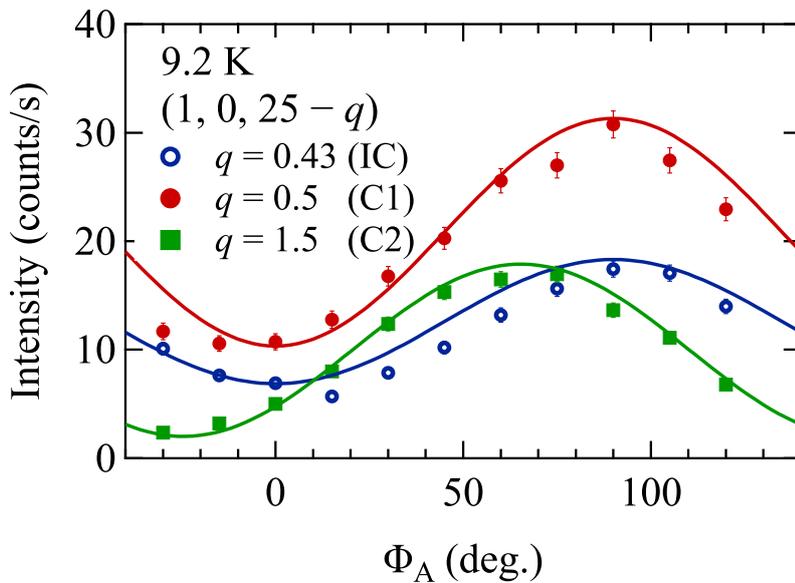


図 3.7: IC, C1, C2 の回折強度の偏光解析の結果実線はらせん磁気構造モデルを用いた計算値。

移相子スキャンを挿入し、右円偏光 (RCP,  $P_2 = +1$ ), 左円偏光 (LCP,  $P_2 = -1$ ) の X 線を入射したときの (1, 0,  $L$ ) 上の測定をした。図 3.8 に測定結果を示す。IC ピークは (1, 0,  $22 - q$ ) で RCP を入射す

ると回折ピークが強く、LCPを入射したときはピークが消失する。この関係は  $(1, 0, 22+q)$  では逆転する。このような明瞭な強度変化はキラリティが一意に決まっていることを意味する。しかし、C1のピークはRCP, LCPの入射X線に対する強度差がICピークほど強くは現れない。RCPで入射したとき、 $(1, 0, 22+0.5)$ の強度はLCPよりも強くなっているが、LCPを入射したときも明らかに有限な強度が存在していることがわかる。

図3.9に偏光解析装置を  $\Phi_A=90^\circ$  に設定したときのICとC1の回折強度の入射偏光依存性を示している。 $\Delta\theta_{PR}$ をスキャンすることで図2.9のように入射X線の偏光を変えながら測定することができる。ICの強度は、 $(1, 0, 22-q)$ ,  $(1, 0, 22+q)$ はそれぞれLCP, RCPの位置で強度がバックグラウンドまで強度が弱くなっている。C1の強度は非対称的な振る舞いは $\pm q$ で反転するものの、スキャン全体でバックグラウンドまで強度が小さくなることはない。磁気構造がIC, C1の両方のフーリエ成分を持つなら、C1ピークもICと同様に固有のヘリシティを持つはずだが、実験結果では異なるヘリシティを持っている。これは、格子整合相と格子非整合相が一次転移によって明確に分離されているもう一つの証拠である。図3.9に示すICピークの計算値は磁気モーメントの位相が $\phi = -\pi/2$ である典型的ならせん磁気構造を仮定して得られた。一方、C1ピークのデータを適合させるためには、逆のヘリシティ $\phi = -\pi/2$ をもつ構造からの強度を混合させている。図3.10示すように、二つのヘリシティの偏光依存性は互いに反対称であり、 $\phi = -\pi/2$ と $\phi = \pi/2$ のヘリシティを8:2の比で足し合わせると、測定値によく一致する。

図3.7, 図3.9, 図3.10のICとC1の計算値は、 $\mu_{qy} = \mu_{qx}$ かつ $\phi = -\pi/2$ の理想的ならせん磁気構造を仮定している。したがって、c軸に疎って伝播するとき、磁気モーメントは反時計回り(右回り)に回転していると結論付けられる。データのわずかな差異は $\mu_{qy}$ ,  $\mu_{qx}$ ,  $\phi$ を修正することで改善することができるが、理想的ならせん磁気構造から修正については本研究の範囲ではない。

今回、共鳴磁気散乱が $\sigma - \sigma'$ で強度がないことを利用して、四重極モーメントのらせん秩序を同定を試みたが、IC, C1で $\sigma - \sigma'$ を検出することはできなかった。図3.9で示すバックグラウンドはc軸に沿った $\text{Dy}_2\text{Ni}_6\text{Ga}_{18}$ 層の積層欠陥に起因するThomson散乱であると仮定している[47]。ICとC1のデータは共鳴磁気散乱とThomson散乱が干渉する全散乱係数にThomson散乱が含まれるように扱った。

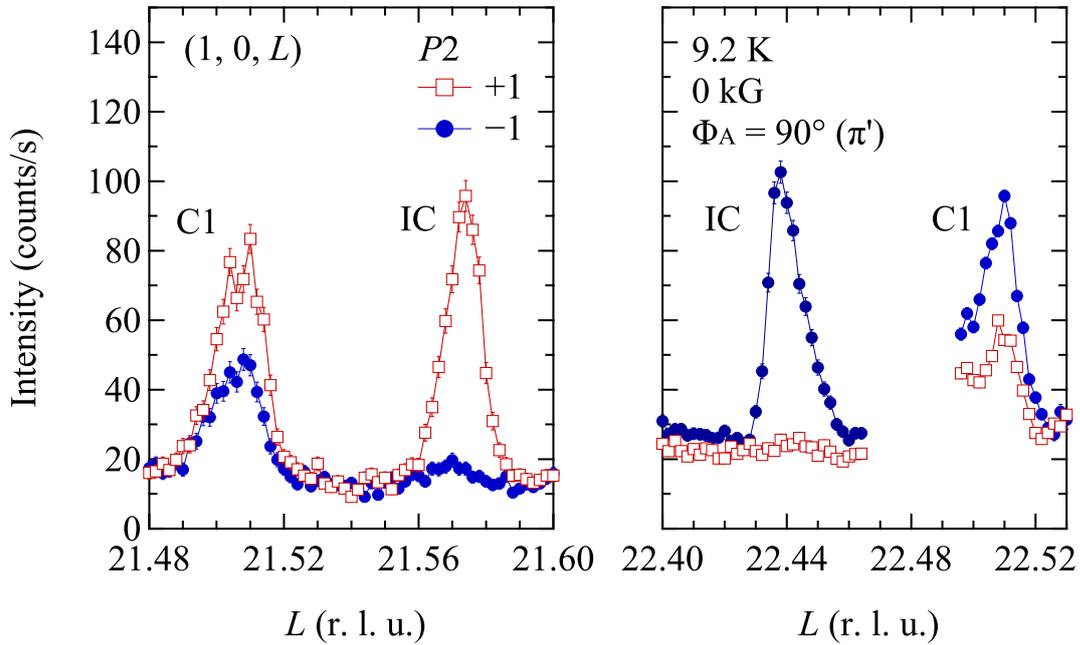


図 3.8: 左円偏光と右円偏光を入射したときの IC, C1 のピークプロファイル.

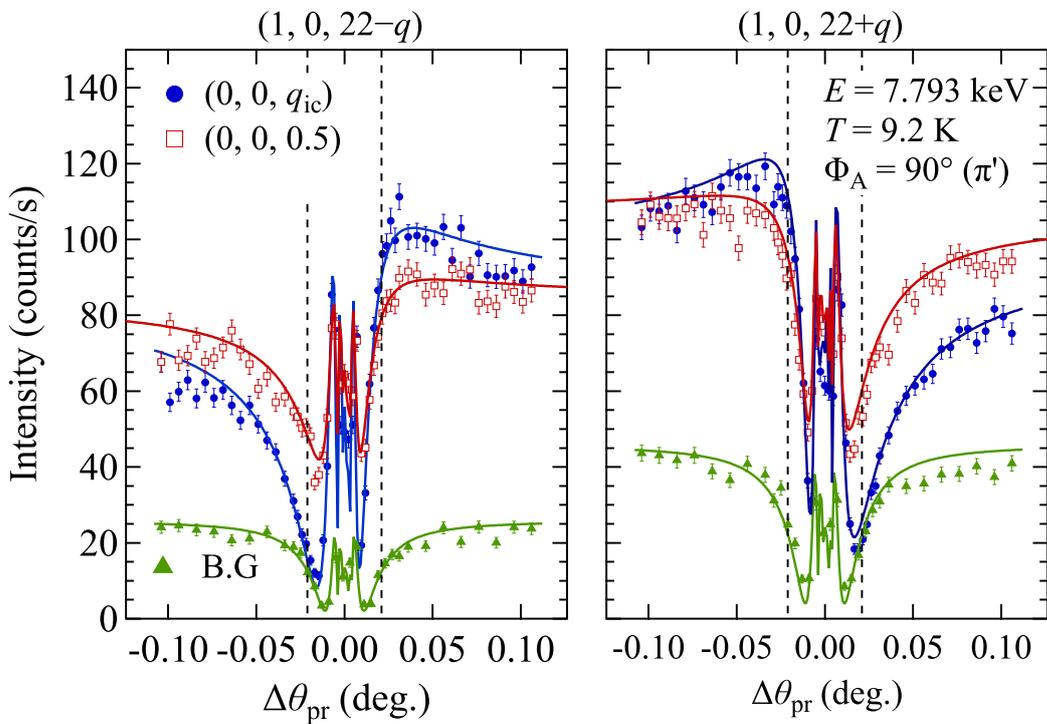


図 3.9: IC, C1 の回折強度の入射偏光依存性. 実線はらせん磁気構のモデルを用いて計算した値.

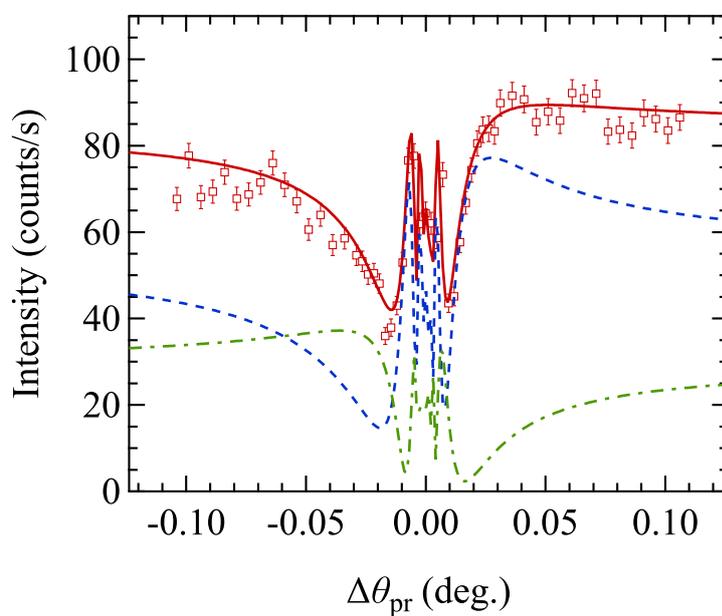


図 3.10: C1 ピークを構成するらせん磁気構造ごとの計算値。プロットは実験値，実線は全体の計算値を表している。緑色の破線は  $\phi = -\pi/2$ ，青色の破線は  $\phi = \pi/2$  のらせん磁気構造の偏光依存性の計算値。

● I,II 相における磁気構造

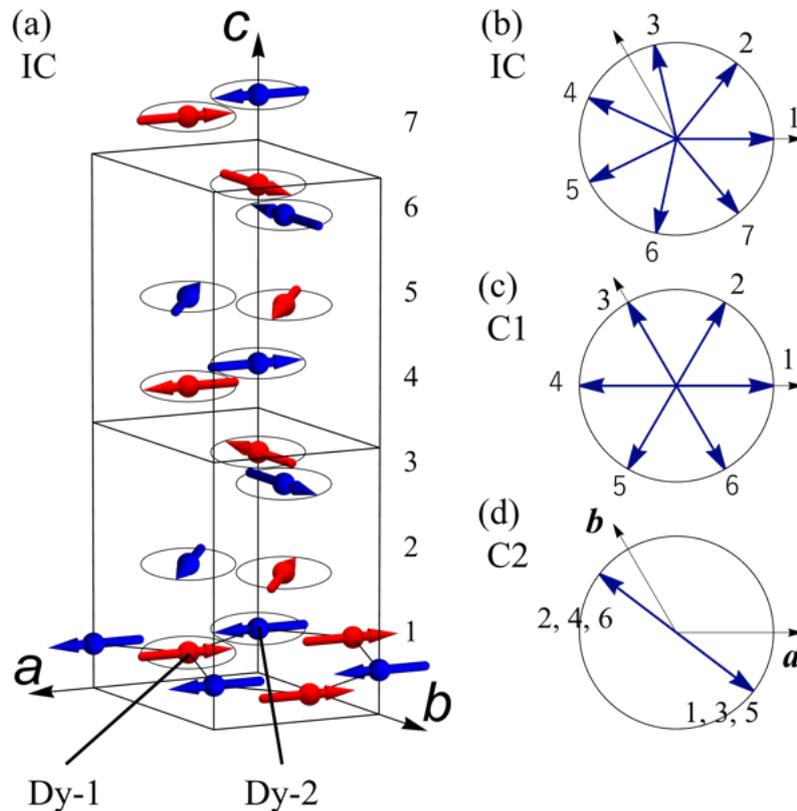


図 3.11: (a)  $q = 0.43$  の格子不整合のらせん磁気構造モデル。青、赤の矢印はそれぞれ Dy-1, Dy-2 の磁気モーメントを示す。 (b)  $q = 0.43$ (IC) をもつらせん磁気構造の 7 層分の Dy-1 の磁気モーメントの方向。 (c)  $q = 0.5$  をもつ格子整合らせん磁気構造の Dy-1 の磁気モーメント。 (d)  $q = 1.5$  をもつ格子整合な反強磁性構造の Dy-1 の磁気モーメント。

IC, C1, C2 ピークに対応する磁気構造のモデルを図 3.11 に示す。  $(0, 0, L)$  上に回折ピークがないことから、同じハニカム格子内の Dy-1 と Dy-2 のモーメントは反強磁性的に結合している。  $T_N$  と  $T'_N$  の間の I 相では、磁気モーメントはこの右巻き結晶の  $c$  軸に沿って伝播するとき、反時計回りのらせん構造をとる。 DyNi<sub>3</sub>Ga<sub>9</sub> における磁気らせんと結晶のキラリティの関係は、YbNi<sub>3</sub>Al<sub>9</sub> における関係と逆となる。 図 3.11(a) の磁気構造は Dy-1 の菱面体副格子と Dy-2 の菱面体副格子の内部では互いに強磁性的に秩序化し、二つの格子がハニカム格子を組む時に、二つの副格子が互いに反強磁性的に結合している。二つの菱面体副格子で形成される層がらせん磁性に秩序化したものとみなすことができる。 Dy-1 と Dy-2 の間の反強磁性的な結合は最低温度までの全温度範囲で維持されるため、相内の格子間最近接の反強磁性相互作用が最も支配的な交換相互作用であると考えられる。  $q = 0.43$  におけるらせんのピッチ角はハニカム格子間のはるかに弱い RKKY 相互作用によって決定される。 磁気構造のヘリシティは最終的に DM 相互作用によって決定されるが、これは最も弱い相互作用であると予想される。 しかし、らせん磁性構造

のヘリシティが単一であることは面内反強磁性相互作用が非常に強い場合でも、DMの反対称性相互作用が重要な役割をになっていることを示している。

この格子不整合のらせん磁気構造は  $c$  面内の全ての方向に磁気モーメントが向いており、面内異方性に影響を受けないことを示している。  $q = 3/7 = 0.4286$  のとき、格子に整合しているとも解釈できるが、 $q$  の値は温度によって連続的に変化するため、結晶格子にロックインされる振る舞いはない。

$T_N$  以下の格子整合な II 相では、磁気構造は C1 成分と C2 成分の重ね合わせによって記述できる。C1 と C2 の成分ごとに分離した磁気構造の例をそれぞれ図 3.11(c) と図 3.11(d) に示す。隣り合うハニカム格子間の磁気モーメントのピッチ角は、C1 ではちょうど  $60^\circ$ 、C2 では  $180^\circ$  である。図 3.11(c) では、一層目の磁気モーメントの方向を  $a$  軸と平行になるよう描画しているが、今回のデータでは  $ab$  面内の磁気モーメントの方向を決定できない。図 3.11(c) は 6 回のらせんを示す例であり、常磁性相の六方晶 CEF 異方性と一致する。図 3.11(d) の C2 成分の磁気モーメントの方向は図 7 のデータを反映している。C1+C2 相の実際の磁気構造は C1 成分と C2 成分の重ね合わせで記述されるはずであるが、2 成分の位相関係についてはまだ十分な実験結果は得られていない。

### 3.1.2 傾角反強磁性相 ( $T < T_N''$ ) の共鳴回折実験

● (1, 0, 22) と (-1, 0, 23) の磁場変化

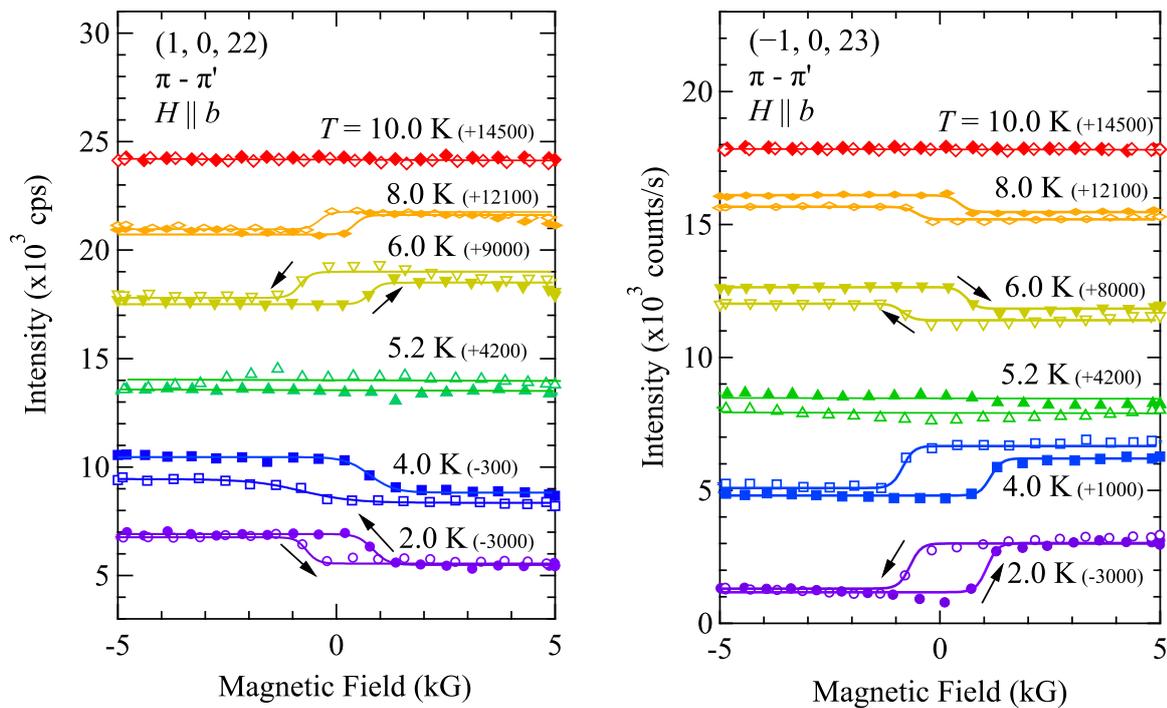


図 3.12: (1, 0, 22), (-1, 0, 23) 回折ピークの強度の磁場変化を示している。塗りつぶされているマーカーは磁場の上げ過程, 白抜きのマーカーは磁場の下げ過程を示す。

$T_N''$  の一次転移以下の II 相では, 主要な磁気構造は伝播ベクトル  $\mathbf{q} = (0, 0, 0)$  で記述され, 傾角反強磁性構造の出現を反映している。  $\mathbf{q} = (0, 0, 0.5)$  には, 傾角反強磁性のわずかな周期のずれを反映する弱い信号が残っており, これは我々の実験でも観測しているが, 詳細はこの研究の範囲外である。したがって,  $T_N''$  以下の弱い磁場では, 主な秩序変数は傾角反強磁性である。

図 3.12 は E1 共鳴エネルギーにおける  $\pi$ - $\pi'$  偏光において, 温度の上昇とともに測定された (1, 0, 22) と (-1, 0, 23) 基本反射の強度の磁場依存性を示している。この測定は傾角反強磁性モーメントの振る舞いをよく捉えている。2 K では, 磁場が負から正へ増加すると (-1, 0, 23) の強度はステップ状に上昇するが, 5 K 以上ではこの挙動が逆転する。(1, 0, 22) 反射では, 磁場にする挙動が (-1, 0, 23) と逆転しており, 2 K では正から負へ減少するのに対し, 5 K では負から正へ増加する。磁場方向が反転したときのこの強度変化は, 図 3.13 に示す  $\pm 5$  kG の磁場により異なるエネルギースペクトルが示すように, Thomson 散乱と共鳴磁気散乱の干渉から生じる。磁場の反転によって, 磁気モーメントの向きが変わると, 共鳴磁気構造因子  $F_M$  の符号が変わるが, 結晶構造因子  $F_C$  は変わらない。スペクトル関数を  $\alpha(\omega)$  をとしたとき, 観測される強度は  $|F_C + \alpha(\omega)F_M|^2$  に比例するため, 強磁性モーメントの向きが変わると強度は上下する。図 3.12 のデータについて,  $|F_C|^2$  に比例する基本反射の強度  $I_0$ ,  $2F_C F_M$  に比例する

干渉項  $\Delta I$  を用いて以下関数でフィットされる.

$$I = I_0 + \frac{2\Delta I}{\pi} \arctan \frac{H - H_0}{\Gamma} \quad (3.4)$$

図 3.14 にフィットで決定された強度比  $\Delta I/I_0$  をプロットした.  $(1, 0, 22)$  反射では,  $|F_C|$  の符号が反対であるため,  $\Delta I$  の符号が逆になる. この結果で, 注目すべきは,  $F_M$  が 5 K で符号を変えることである. これは帯磁率が消失する温度と一致する [23]. この符号の変化は温度を変えることでスピントロップ転移が起こることを示している.

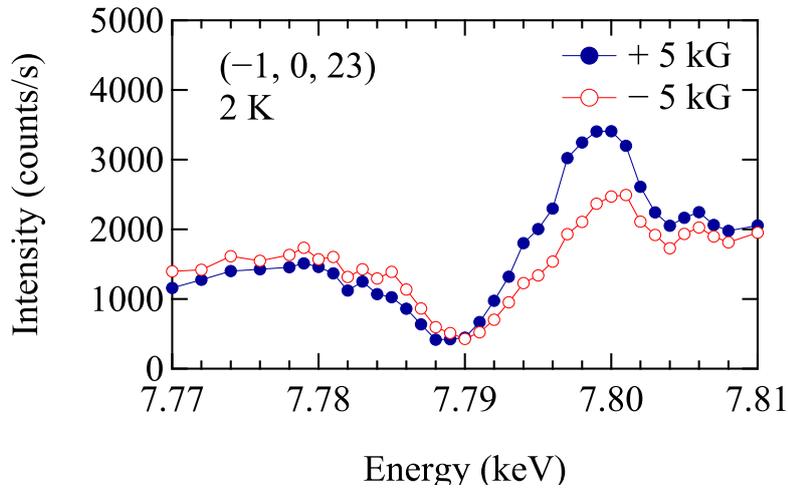


図 3.13:  $(-1, 0, 23)$  ピークの +5 kG, -5 kG で測定したエネルギーキャン.

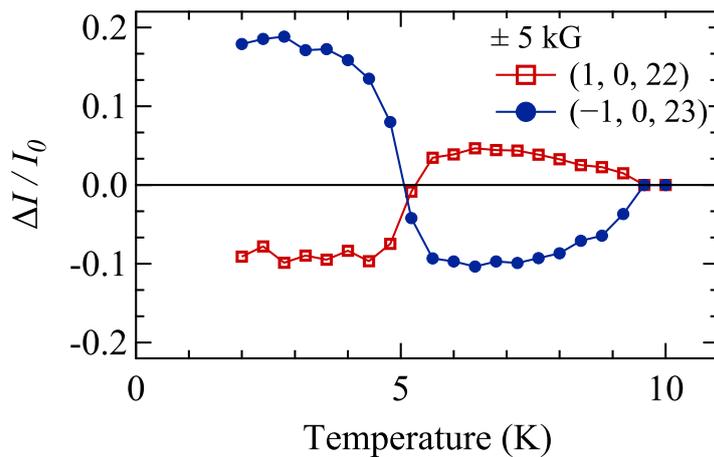


図 3.14:  $(1, 0, 22)$ ,  $(-1, 0, 23)$  ピークの +5kG, -5kG における回折強度の差分.

### ●スピントロップ転移の解析と傾角反強磁性構造の推定

スピントロップによる磁気構造の変化を考える。二宮らによって報告されている原子サイトを用いると、結晶構造因子は以下のように計算される。

$$\begin{aligned} F_C(1, 0, 22) &= -2.76f_{Dy} + 3.59f_{Ga} - 0.144f_{Ni} \\ F_C(-1, 0, 23) &= 3.25f_{Dy} - 3.50f_{Ga} + 0.288f_{Ni} \end{aligned} \quad (3.5)$$

(1, 0, 22) と (-1, 0, 23) の結晶構造因子は互いに逆の符号を持つ。Dy-1 と Dy-2 の磁気モーメントを図 3.15 のように  $\mu_1 = (\cos \theta_1, \sin \theta_1, 0)$ ,  $\mu_2 = (\cos \theta_2, \sin \theta_2, 0)$  とした。磁気共鳴構造因子は上記で定

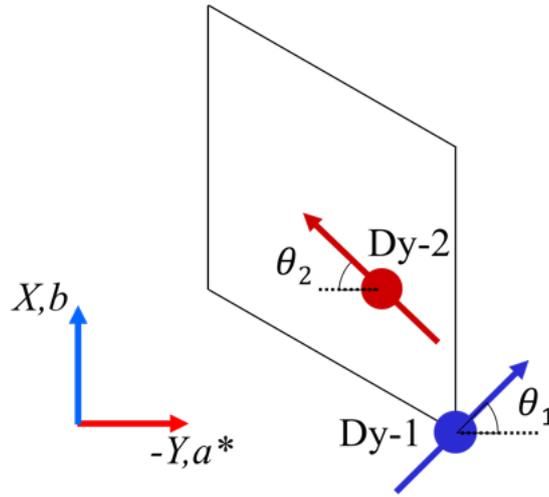


図 3.15: 磁気モーメントと結晶軸の関係。X, Y は実験室の座標, b, a\* は結晶軸を示す。

義した磁気モーメント  $\mu_1$ ,  $\mu_2$  を用いて次のように表すことができる。

$$F_M = -i(\epsilon \times \epsilon')(\mu_1 e^{-2\pi\kappa \cdot r_1} + \mu_2 e^{-2\pi\kappa \cdot r_2}) \quad (3.6)$$

今回の測定では、 $\pi$ - $\pi'$  であるため、検出できる磁気モーメントの成分は実験座標の X 成分だけである。b 軸方向に平行な磁化測定結果を参考にし、 $\theta_1$  と  $\theta_2$  の角度は M(H) 曲線で観測される飽和モーメントの 10% となるよう、 $M_X = (\mu_1 + \mu_2)/2 = 0.1$  に固定し、磁場方向が反転すると、 $M_X = -0.1$  に反転すると仮定した。(1, 0, 22) ピークの回折強度  $|F_C + \alpha F_M|^2$  ( $\alpha = 1$ ) を式 (3.5), (3.6) を用いて、 $-90^\circ < \theta_1 < 90^\circ$ ,  $-90^\circ < \theta_2 < 90^\circ$  の範囲で計算した結果を図 3.16, 図 3.17 に示す。図 3.17 は  $M = 0.1$  となる位置に赤のプロット、 $M = -0.1$  となる位置に青のプロットで表している。今回の実験で観測された磁場を正方向に印加したときと負の方向に印加したときの強度差は、 $\Delta I$  は赤のプロットで示す強度から青のプロットで示す強度の差分として考えることができる。

実験結果を説明する条件は、磁場で  $\theta_1$  と M が同時に符号が反転し、 $T < 5K$  では  $\theta_1 > 0$ ,  $T > 5K$  では  $\theta_1 < 0$  となればよい。実験結果を説明できる解の一つとして  $\theta_1 = 30^\circ$  を例をして考える。(1,0, 22) の回折ピークは  $T < 5K$  のときは  $\Delta I$  は負の値を持つ。負の値になる解として、 $\theta_1 = -30^\circ$  と  $\theta_1$  が反転し、かつ  $M = -0.1$  となればよい。 $T > 5K$  では、 $\theta_1 = -30^\circ$  と  $\theta_1$  をとり、かつ  $M = 0.1$  に

フロップすると考える。磁場を印加すると、 $\theta_1$ ,  $M$  の符号を反転することによって  $\Delta I$  は正の値を持つ。 $(-1, 0, 23)$  でも同様な手順で  $\Delta I$  の符号を再現することができる。この計算では、スペクトル関数による位相情報を  $\alpha = e^{-i3}$  として計算しているが、実際には Thomson 散乱と共鳴磁気散乱の位相は今回の実験で決定することはできないため、磁気モーメントの方向を一意的に決定することはできず、温度でスピフロップしていることしか説明できないことに留意する必要がある。

温度によるスピフロップは異方性エネルギーと Zeeman エネルギーの競合によって引き起こされると考えられる。その詳細は異方性エネルギーの議論は 3.1.4 の項目で説明する。

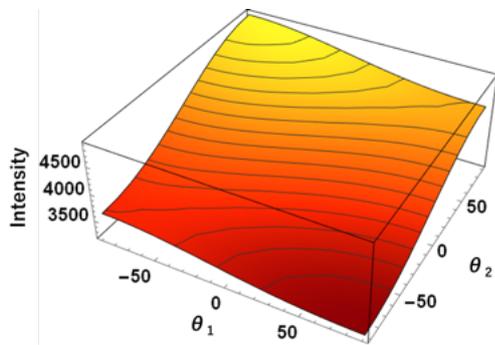


図 3.16:  $(1, 0, 22)$  の回折強度  $|F_C + e^{-i3}F_M|^2$  と磁気モーメントの相対角度  $\theta_1, \theta_2$  の関係。

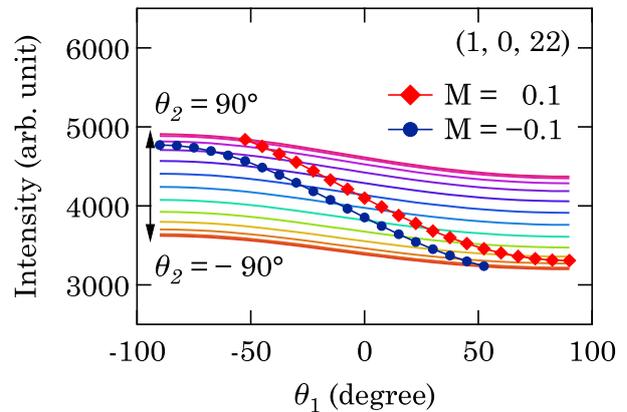


図 3.17: 回折強度  $|F_C + e^{-i3}F_M|^2$  と磁気モーメントの相対角度  $\theta_1, \theta_2$  の関係。  $M=0.1$ ,  $M=-0.1$  となる相対角度の解をそれぞれ赤と青のプロットで表している。

### 3.1.3 $T_N$ 以下の歪み

● (6, 0, 0) 反射の分裂

図 3.18, 図 3.19 に (6, 0, 0) 反射で測定したピークプロファイルの温度変化, 磁場変化を示している.  $T_N$  以下の温度になると, (6, 0, 0) 反射は少しずつ高角側にシフトしており,  $T_N''$  以下になると, 明確に二つのピークに分裂する様子がわかる. 以降では高角側に分裂したちよほどの強いピークを A, 低角側に分裂した小さなピークを B とする. ピークがシフトする  $T_N$  以下で弾性定数  $C_{66}$  が発散することからも, 結晶が歪んでいることを反映していると考えられる. ピークが明確に分裂している 2 K で磁場を印加すると, 低角側のピーク B が非常に小さくなる.

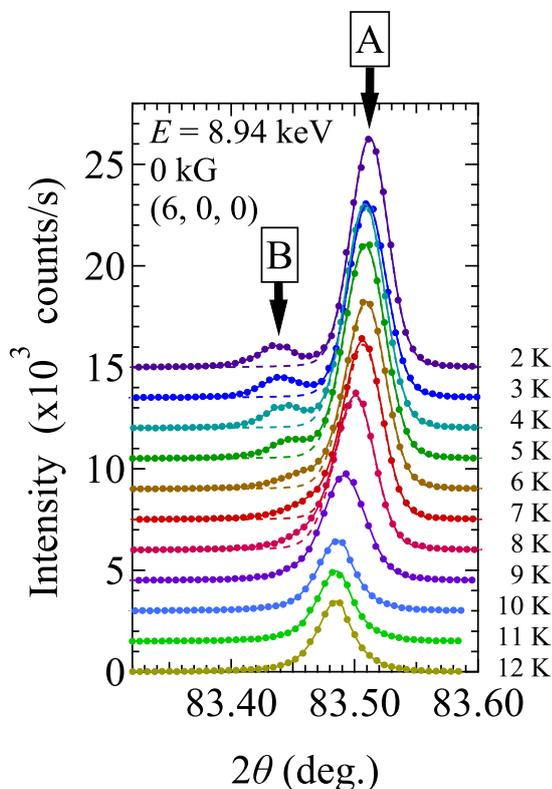


図 3.18: (6, 0, 0) 反射の温度変化.

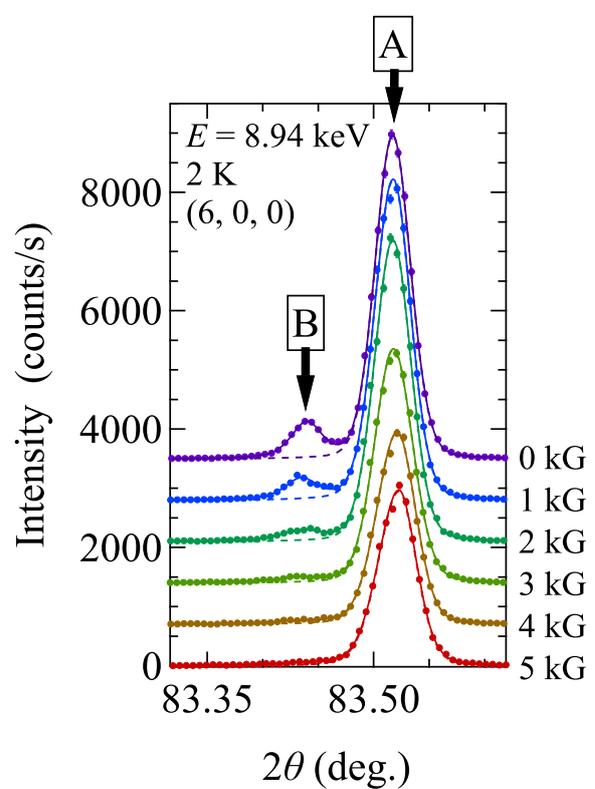


図 3.19: 2 K で測定された (6, 0, 0) 反射の磁場変化.

図 3.20 に二つのピークの回折強度とピーク中心の温度と磁場変化を示す. 0 kG のとき, 積分強度は  $T_N$  以下で積分強度が大きくなり, らせん磁性相へ転移する温度と一致する.  $T_N''$  以下ではピーク A からピーク B が識別できるほどピーク強度, 分裂が大きくなる. 5 kG の磁場をかけると, ピーク A, ピーク B の強度が小さくなり,  $T_{sf}$  以下ではその特徴が顕著に現れる.  $T_{sf}$  以下の強度変化が顕著に現れるのは, ピーク B に対応するドメインが著しく抑制されていることを示す. ピーク A の強度の増大は回折強度の消衰効果の影響を強く受けていると考えられる.  $T_N$  以上の常磁性相では歪みが小さいため, (6, 0, 0) 反射の強度は消衰効果の影響を強く受ける.  $T_N$  以下になると三方晶系の対称性は保たれている可能性があ

るが、歪みの影響を強く受けるために格子が不安定となり、結晶のモザイク性が増えることによって消衰効果が弱くなる。 $T_N''$  以下の温度では単斜晶系へ変化するほど歪みが大きくなるため、温度が下がるにつれて強度が強くなる。磁場中で  $T_{sf}$  以下でドメインが選択されたことによって消衰効果が再び強くなり、ピーク A の強度が下がる。

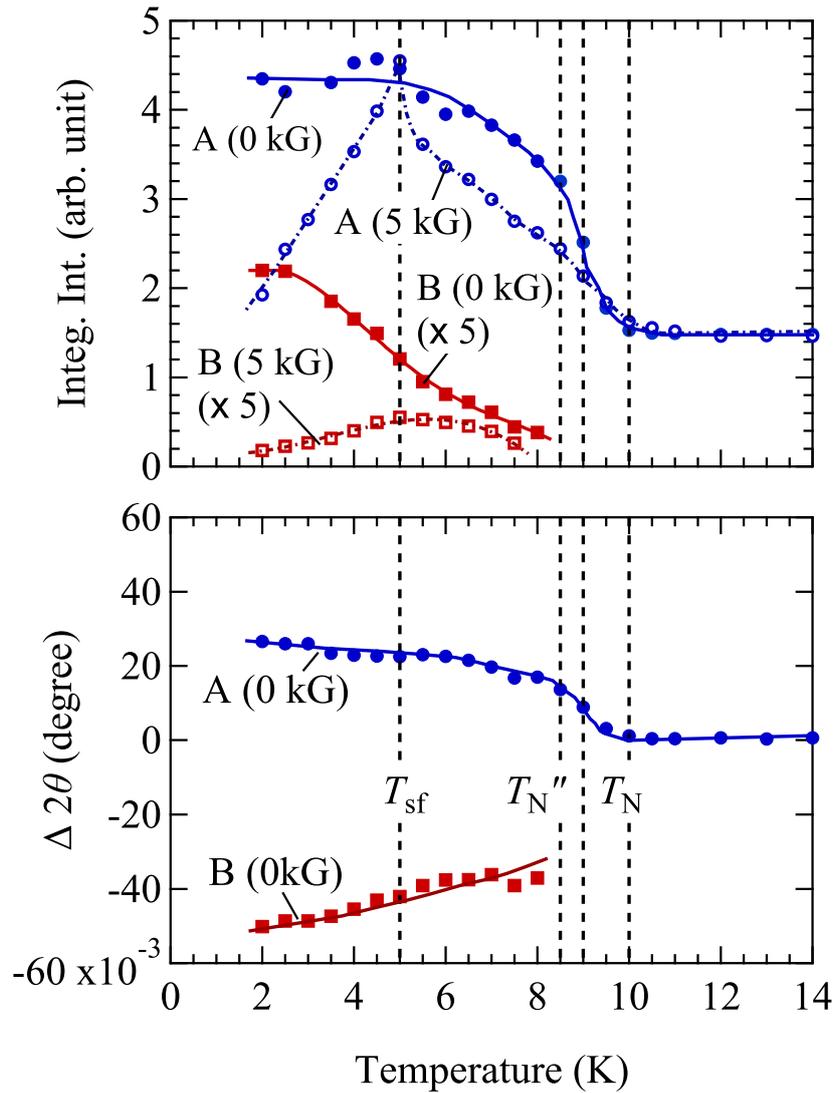


図 3.20: (6, 0, 0) 反射の積分強度とピークの分裂の温度変化.

●結晶の歪みの解析と考察

$RNi_3X_9$  は  $c$  面が歪むと、三回回転対称を失う。空間群  $R32$  から三回対称を除くと、単斜晶の空間群  $C2(\#5)$  へ変化する。その時、方位が異なる単斜晶のドメインがそれぞれピークの分裂として観測されたと考える。 $RNi_3X_9$  の三回回転対称が保たれているとき、六方格子の並進ベクトルを用いて単斜格子の並進ベクトルを 1.3.1 章、式 (1.23) のように 3 種類の表現をとることができる。これらの並進ベクトルで表現した時のミラー指数は式 (1.31) で変換することができる。(6, 0, 0) 反射に対応する単斜晶の指数を表 (3.1) に示す。三回回転対称が崩れると、六方格子の並進ベクトルで表現することはできなくなるが、単斜格子の取り方は変わらないため、指数の対応関係は保たれる。

表 3.1: 三方晶の変身ベクトルにおける (6, 0, 0) 反射に対応する単斜晶の指数。

Domain1	Domain2	Domain3
(-6, 6, 2)	(-6, -6, 2)	(12, 0, -4)

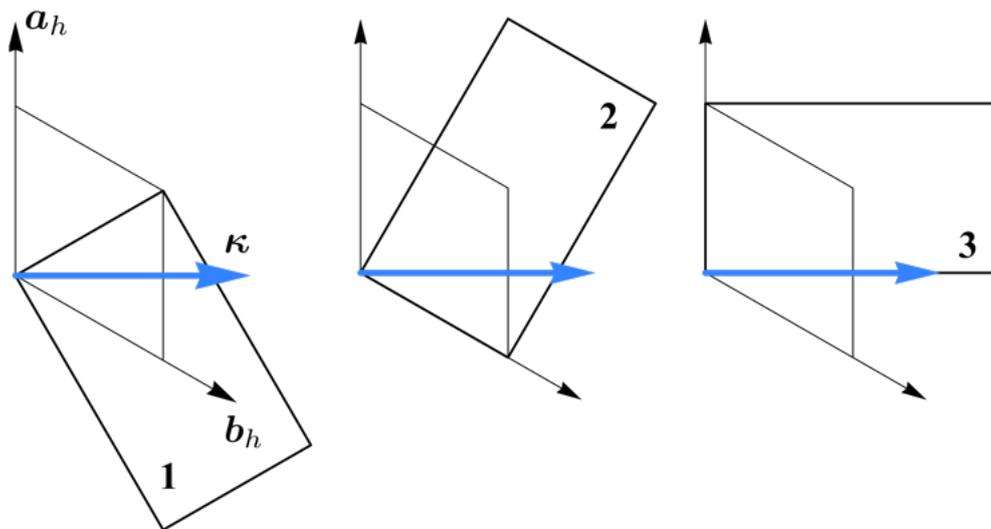


図 3.21: (6, 0, 0) 反射の散乱ベクトルと単斜晶ドメインの方位。

角度  $2\theta$  は格子の方位に依存せず、面間隔のみに依存する。面間隔と格子定数の関係は、Bragg の法則を式変形して次のように書くことができる。

$$\lambda = 2d \sin \theta$$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} = \frac{1}{\sin^2 \beta} \left( \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2 \beta}{b^2} - \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl \cos \beta}{ac} \right) \quad (3.7)$$

$a, b, c$  は並進ベクトルの長さ、 $\beta$  は並進ベクトル  $a$  と  $c$  のなす角を表す格子定数である。歪みによる格子ドメインは 3 つ現れるが、そのうちドメイン 1, ドメイン 2 については式 (3.7) に代入すると等価、すなわち  $2\theta$  スキャンでは (-6, 6, 2) と (-6, -6, 2) の回折ピークは重なって現れる。単斜晶の逆空間ベクトル  $c_m^*$  は六方晶の逆空間ベクトル  $c^*$  と平行であるため、指数は (0, 0,  $l$ ) となり、 $1/d^2 = l^2/(c \sin \theta)^2$  と

なる。3.1.1章、図3.2に示すように、指数  $l$  が  $h$  よりもはるかに大きい位置では、温度変化によりピーク中心は変化しない。したがって、格子定数  $c$ ,  $\beta$  は温度に対して変化しないと考えてよい。2つのピーク中心を Bragg の式 (3.7) に代入することで、連立方程式として  $a$ ,  $b$  について解くことができる。ピーク A, B と (12, 0, 4), (-6, 6, 2) の対応関係は不明であるため、二通りの連立方程式を解く必要がある。解いた結果は図3.22に示す。今回、単斜晶に对称性が変化していると仮定しているため、 $a$ ,  $b$  軸のなす角は  $90^\circ$  である。Case1 では  $a$ ,  $b$  の歪みがそれぞれ大きさが異なるため、歪のモードは  $\varepsilon_B + \varepsilon_u + \varepsilon_v$  に対応する。Case2 では  $a$ ,  $b$  の歪みが同じ大きさであるため、歪のモードは  $\varepsilon_v$  ただ一つになる。弾性率測定では  $C_{11}$ ,  $C_{66}$  に巨大なソフト化がみられ、 $O_{22}$  または  $O_{xy}$  が強四極子の秩序パラメータである [21, 22]。今回の測定では  $c$  軸の歪みは大きくないため、 $a$ ,  $b$  の歪みを異なる大きさにできるほど  $O_{20}$  は成長していないと考えられる。したがって、Case2 の格子定数が妥当であり、秩序パラメータは  $O_{22}$  または  $O_{xy}$  に対応していると考えられる。今回の測定では結晶場異方性を決定することはできないため、 $J_x$ ,  $J_y$  の方位と並進ベクトル  $\mathbf{a}_m$ ,  $\mathbf{b}_m$  を対応、すなわち  $O_{22}$  と  $O_{xy}$  の線形結合の係数はここで議論することはできない。

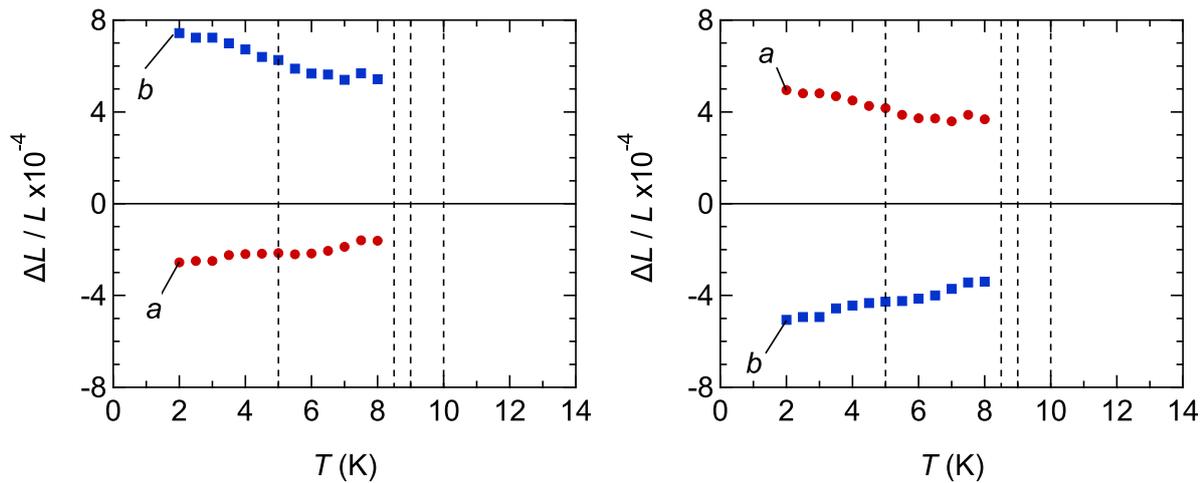


図3.22: 連立方程式によって得られた格子定数  $a$ ,  $b$  の歪の大きさ。左の図は (12, 0, 4) がピーク A, (-6, 6, 2) がピーク B に対応し、右の図は (-6, 6, 2) がピーク A, (12, 0, 4) がピーク A に対応させて解いている。

3.1.4 DyNi<sub>3</sub>Ga<sub>9</sub> の逐次転移

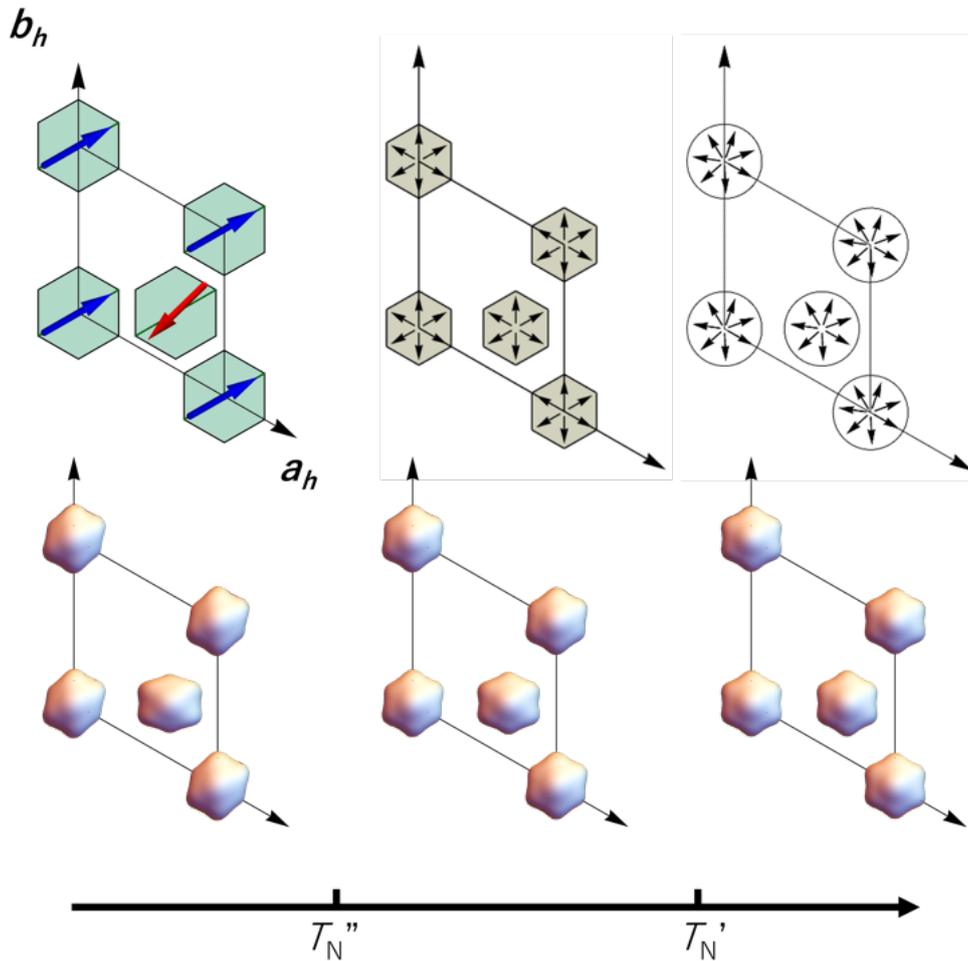


図 3.23: 結晶場異方性と磁気モーメントの方向の模式図と電荷分布.

DyNi<sub>3</sub>Ga<sub>9</sub> のらせん秩序と強四極子秩序と矛盾するため、二つの秩序が両立可能な状態は秩序モーメントと格子歪の両方が小さい  $T_N$  直下の温度領域でのみ許される。この特徴な図 3.5 の IC ピークと C1 ピークの温度依存性に反映される。最初の転移は IC ピークは  $T_N$  直下で発現し、RKKY と DM 相互作用が磁気秩序を支配していることを示している。非整合な伝搬ベクトル  $q$  は約 0.43 付近であり、長距離 RKKY 相互作用によって決まる  $c$  軸方向の磁気交換相互作用  $J(q)$  の最大値を反映していると考えられる。らせん磁気構造のキラリティの縮退は弱い DM 相互作用によって解かれるとき、らせん磁気構造のキラリティは結晶構造によって決定される。面内の反強磁性相互作用はこれらの相互作用よりもはるかに強いと予想される。今回の結果では、ハニカム層内で強く結合した反強磁性のモーメントが片方のヘリシティを持つらせん磁気構造を形成することを示している。これは、CrNb<sub>3</sub>S<sub>6</sub> における強い層間反強磁性と弱い層内強磁性相互作用による秩序状態が弱い DM 相互作用によって変形されたらせん磁気秩序とは対称的である [48].

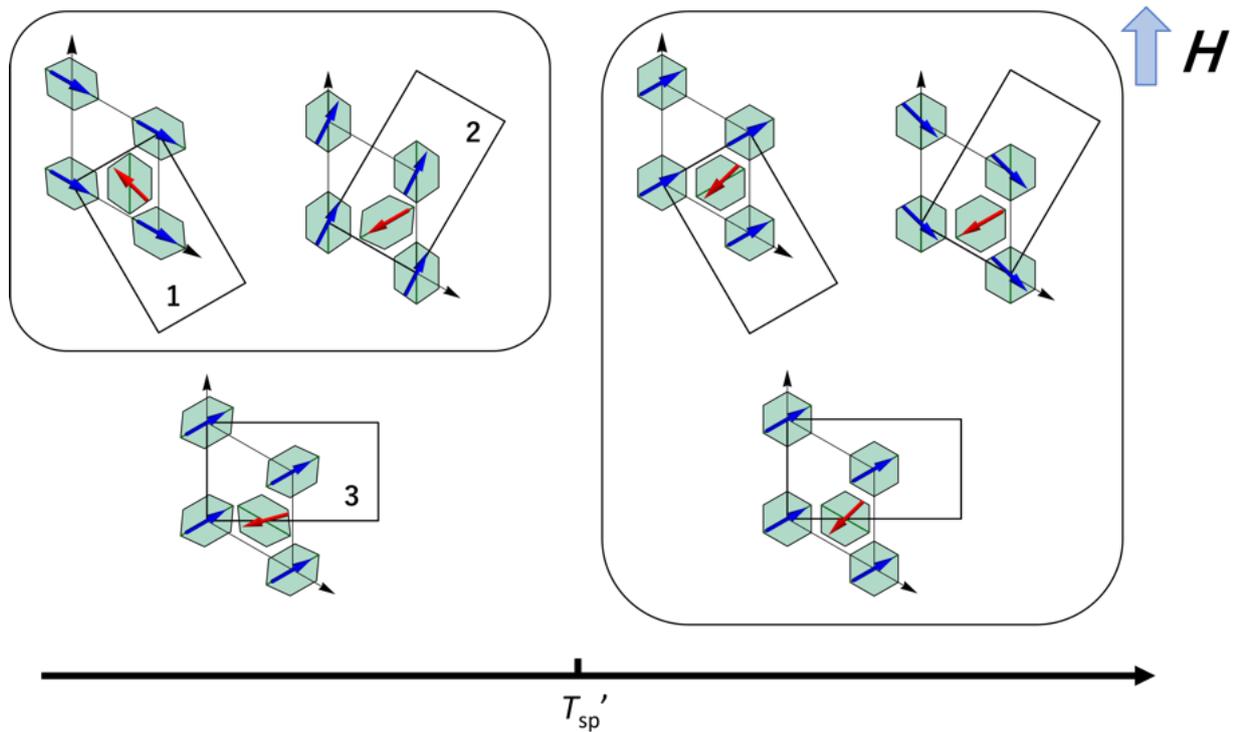


図 3.24: 磁気モーメントと格子ドメインの関係。実線で囲まれているドメインが磁場で選択されているドメインを示す。

I相での格子歪みは非常に小さく、対称性が低下していない可能性がある。その場合、六方晶型の結晶場の主軸は、 $T_N$  以下のII相で固定される前にほぼ六角形の対称性を維持したまま揺らいでいる可能性がある。この状態は図 3.23 の  $T_N$  以上で示すような丸い異方性から  $T_N$  以下の主軸が定まっていない六角形の異方性に変化していると推察される。この解釈はI相の  $C_{66}$  モードで観測された強いソフト化は、このような格子の不安定な状態を反映しており、面内反強磁性秩序、およびI相では  $(6, 0, 0)$  反射の分裂が確認できないことを説明することができる。

温度の低下に伴って秩序モーメントの大きさが増加すると、結晶場の異方性が増加するため、C1+C2相(II相)がIC相(I相)よりも有利になる。このような  $q = 0.5$  は、格子不整合なRKKY相互作用  $J(q)$  と六方晶型の結晶場異方性との妥協点と解釈できる。DM相互作用はC1らせん磁性構造を単一ヘリシティにするはずであるが、実際の秩序状態では逆のヘリシティが混在している。このことはC1+C2ではDM相互作用がIC相よりも重要な役割を果たしていないことを示唆している。 $c$ 軸に沿ったRKKY相互作用と六方晶型結晶場異方性が磁気秩序を支配しているが、どちらも面内反強磁性相互作用よりもはるかに弱い。IC相とC1+C2相が共存し、それぞれ純粋なヘリシティと混合ヘリシティを持つのは、DM相互作用と六方晶型結晶場異方性の競合を反映している。

$T_N''$  以下のIII相に入ると、秩序モーメントの発達に伴って、強四極子秩序が支配的になる。非整合秩序を好むRKKY相互作用はここでは重要でなくなり、秩序構造は強い結晶場異方性と面内反強磁性相互作用に支配される。Dyサイトにおける重要な要素は、単射晶結晶場項  $B_2^2$ ,  $B_4^4$ ,  $B_6^4$ ,  $B_6^2$ ,  $B_6^4$  の出現である。また、Dy-1とDy-2では  $c$  面内のCEFの主軸が異なる。この結果、Dy-1サイトとDy-2サイトで

異なる結晶場異方性をもつ単射格子歪みが固定され、傾角反強磁性構造をとる。電気四極子モーメントの成分は、Dy-1 と Dy-2 には  $D_3$  群で同じ既約表現に属する  $O_{22}$  と  $O_{xy}$  の異なる線形結合が誘起される。この状態は  $\mathbf{q} = (0, 0, 0)$  の強四極子秩序とみなすことができる。図 3.20 に示す  $(6, 0, 0)$  ピークの分裂が多段転移でないことから、温度によって電気四極子モーメントはフリップしないことがわかる。温度によるスピントロップは、異方性エネルギーと Zeeman エネルギーの競合の結果である。強四極子モーメントの成長する過程ではまだ Zeeman エネルギーの方が重要な要素を担い、強四極子モーメントが成長しきると Zeeman エネルギーよりも異方性エネルギーによる影響が強くなる。図 3.24 はドメイン選択の模式図である。磁場を印加すると  $T_{sf}$  以上で異方性が弱いときは、電気四極子モーメントと磁気モーメントの結合が弱いため、格子と磁気モーメントの結合は格子ドメインを選択できるほど大きくはない。 $T_{sf}$  以下で異方性エネルギーが主要となるとき、電気四極子モーメントは磁気モーメントと強い結合を持つようになり、磁場によって格子ドメインが選択されるようになる。

### 3.1.5 まとめ

本章ではキラル磁性体  $\text{DyNi}_3\text{Ga}_9$  において、強四極子秩序とらせん磁気秩序が  $T_N = 10$  K 以下で共存することが示唆される。 $T_N$  直下では格子不整合らせん磁性秩序が発現し、 $\mathbf{q} = (0, 0, q)$  ( $q \sim 0.43$ ) は  $c$  軸方向の RKKY 相互作用を反映している。IC のらせん磁性構造では、ハニカム層内で Dy が強く結合した反強磁性モーメントは、右巻き結晶の  $c$  軸に沿って伝搬する際に反時計回りに回転し、弱い DM 相補作用によってキラリティの縮退が解除されることを示している。IC のらせん磁性構造は片側のヘリシティを持つが、格子整合のらせん磁気構造はヘリシティが混在している。この結果はらせん磁性構造が DM 相互作用よりも結晶場の異方性の影響を受けていることを示す。 $T_N'' = 8.5$  K 以下では、らせん磁性のピークは完全に消失し  $\mathbf{q} = (0, 0, 0)$  の傾角反強磁性秩序が、単斜晶と推察される格子歪を伴って発現する。傾角反強磁性構造は弱い磁場中で温度を変化させることで、5 K でスピントロップ転移を示す。これらの特徴はすべて、DM 相互作用、RKKY 相互作用、結晶場の異方性、面内反強磁性相互作用における Zeeman エネルギーの競合によって引き起こされる。

### 3.2 YbNi<sub>3</sub>Al<sub>9</sub> の研究

#### 3.2.1 YbNi<sub>3</sub>Al<sub>9</sub> の中性子非弾性散乱実験の結果

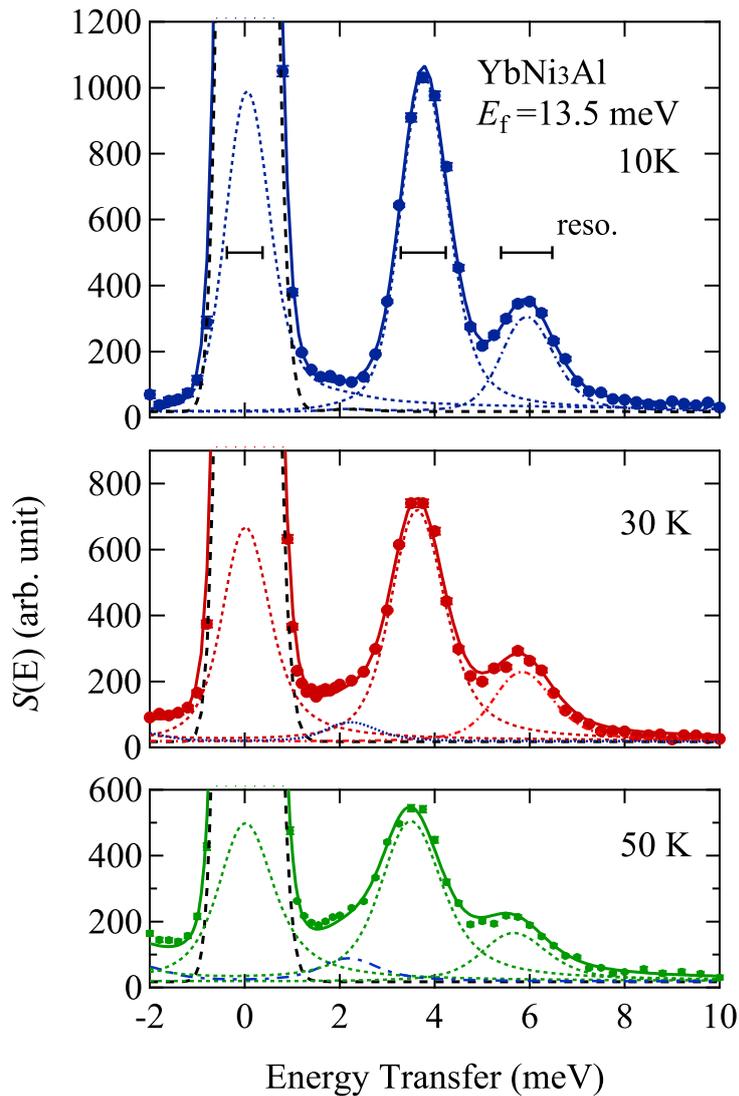


図 3.25: YbNi<sub>3</sub>Al<sub>9</sub> の中性子非弾性散乱スペクトル. プロットは測定値, 実線はフィット結果, 点線はそれぞれ準位に対応するスペクトルを示す.

非弾性散乱スペクトルの測定は  $E_f$  を 13.5 meV に固定し, 入射中性子を変化させて測定している. 図 3.25 には中性子非弾性散乱実験で観測された散乱スペクトルを示している. 図 3.25 で示すスペクトルは空のセルによるバックグラウンドを差し引き, Cowley 曲線で補正している. グラフの横軸で示すエネルギーの遷移は  $E_i - E_f$  をあらわしている. 最低温度の 10K では 3.8 meV, 6 meV で明瞭なスペクトルが観測された. これらの明瞭なスペクトルは分解能と同じであり, 分散はほとんどない. 30 K, 50 K に

なると、二つのスペクトル強度は減少していき、2 meV のスペクトル強度が強くなる。これらは、前者二つのスペクトルは基底準位からの遷移を表し、後者のスペクトルは前者二つのスペクトルのエネルギー差に一致しているため、3.8 meV から 6 meV の準位への遷移である。10 meV を超えるスペクトルは観測されていない。

YbNi<sub>3</sub>Al<sub>9</sub> の空間群は  $R32$  であり、Yb サイトの対称性は点群  $C_3$  に属する。点群  $C_3$  では結晶場ハミルトニアンは以下の要素を考える。

$$\mathcal{H}_{\text{CEF}} = B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 + B_6^0 O_6^0 + B_6^6 O_6^6 + B_4^3 O_4^3 + B_6^3 O_6^3 \quad (3.8)$$

考えなければならない結晶場パラメータの数は計 6 つであるが、実験背景で述べたように、伊藤らによって  $D_3$  よりも対称性が高い  $D_{3h}$  に近い結晶場をとっていると報告している。点群  $D_{3h}$  で与えられる結晶場パラメータは次のように記述できる。

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{CEF}} &= B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 + B_6^0 O_6^0 + B_6^6 O_6^6 \\ &= \begin{matrix} & \left| \frac{7}{2} \right\rangle & \left| \frac{5}{2} \right\rangle & \left| \frac{3}{2} \right\rangle & \left| \frac{1}{2} \right\rangle & \left| -\frac{1}{2} \right\rangle & \left| -\frac{3}{2} \right\rangle & \left| -\frac{5}{2} \right\rangle & \left| -\frac{7}{2} \right\rangle \\ \left\langle \frac{7}{2} \right| & \left( \begin{array}{cccccccc} a_7 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & a_{75} & 0 \\ 0 & a_5 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & a_{75} \\ 0 & 0 & a_3 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & a_1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & a_1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & a_3 & 0 & 0 \\ a_{75} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & a_5 & 0 \\ 0 & a_{75} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & a_7 \end{array} \right) \end{matrix} \end{aligned} \quad (3.9)$$

結晶場ハミルトニアンの非対角成分は  $B_6^6$  の項で特徴づけられ、 $\langle \pm \frac{7}{2} | \mathcal{H}_{\text{CEF}} | \mp \frac{5}{2} \rangle$  で表される。結晶場による固有状態は次のように記述できる。

$$\left. \begin{aligned} |\varphi_{1\pm}\rangle &= \alpha |\pm 7/2\rangle - \beta |\mp 5/2\rangle \\ |\varphi_{2\pm}\rangle &= \alpha |\pm 7/2\rangle + \beta |\mp 5/2\rangle \\ |\varphi_{3\pm}\rangle &= |\pm 1/2\rangle \\ |\varphi_{4\pm}\rangle &= |\pm 3/2\rangle \end{aligned} \right\} \quad (3.10)$$

磁化過程を再現した結果から、 $\alpha \approx \beta$  であることが予想されている [29]。新しい固有状態の全角運動量  $J_x$ ,  $J_y$ ,  $J_z$  は

$$J_x = \begin{matrix} & |\varphi_{1+}\rangle & |\varphi_{1-}\rangle & |\varphi_{2+}\rangle & |\varphi_{2-}\rangle & |\varphi_{3+}\rangle & |\varphi_{3-}\rangle & |\varphi_{4+}\rangle & |\varphi_{4-}\rangle \\ \langle\varphi_{1+}| & \left( \begin{array}{cccccccc} 0 & -\sqrt{7}\alpha\beta & 0 & \frac{\sqrt{7}(\alpha^2-\beta^2)}{2} & 0 & 0 & 0 & -\sqrt{3}\beta \\ -\sqrt{7}\alpha\beta & 0 & \frac{\sqrt{7}(\alpha^2-\beta^2)}{2} & 0 & 0 & 0 & -\sqrt{3}\beta & 0 \\ 0 & \frac{\sqrt{7}(\alpha^2-\beta^2)}{2} & 0 & \sqrt{7}\alpha\beta & 0 & 0 & 0 & \sqrt{3}\alpha \\ \frac{\sqrt{7}(\alpha^2-\beta^2)}{2} & 0 & \sqrt{7}\alpha\beta & 0 & 0 & 0 & \sqrt{3}\alpha & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2 & \frac{\sqrt{15}}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 2 & 0 & 0 & \frac{\sqrt{15}}{2} \\ 0 & -\sqrt{3}\beta & 0 & \sqrt{3}\alpha & \frac{\sqrt{15}}{2} & 0 & 0 & 0 \\ -\sqrt{3}\beta & 0 & \sqrt{3}\alpha & 0 & 0 & \frac{\sqrt{15}}{2} & 0 & 0 \end{array} \right) \\ \langle\varphi_{1-}| \\ \langle\varphi_{2+}| \\ \langle\varphi_{2-}| \\ \langle\varphi_{3+}| \\ \langle\varphi_{3-}| \\ \langle\varphi_{4+}| \\ \langle\varphi_{4-}| \end{matrix} \quad (3.11)$$

$$J_x = \begin{matrix} & |\varphi_{1+}\rangle & |\varphi_{1-}\rangle & |\varphi_{2+}\rangle & |\varphi_{2-}\rangle & |\varphi_{3+}\rangle & |\varphi_{3-}\rangle & |\varphi_{4+}\rangle & |\varphi_{4-}\rangle \\ \langle\varphi_{1+}| & \left( \begin{array}{cccccccc} 0 & i\sqrt{7}\alpha\beta & 0 & -i\frac{\sqrt{7}(\alpha^2-\beta^2)}{2} & 0 & 0 & 0 & -i\sqrt{3}\beta \\ -i\sqrt{7}\alpha\beta & 0 & i\frac{\sqrt{7}(\alpha^2-\beta^2)}{2} & 0 & 0 & 0 & i\sqrt{3}\beta & 0 \\ 0 & -i\frac{\sqrt{7}(\alpha^2-\beta^2)}{2} & 0 & -i\sqrt{7}\alpha\beta & 0 & 0 & 0 & i\sqrt{3}\alpha \\ i\frac{\sqrt{7}(\alpha^2-\beta^2)}{2} & 0 & i\sqrt{7}\alpha\beta & 0 & 0 & 0 & -i\sqrt{3}\alpha & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -2i & \frac{i\sqrt{15}}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 2i & 0 & 0 & -\frac{i\sqrt{15}}{2} \\ 0 & -i\sqrt{3}\beta & 0 & i\sqrt{3}\alpha & -\frac{i\sqrt{15}}{2} & 0 & 0 & 0 \\ \sqrt{3}\beta & 0 & -i\sqrt{3}\alpha & 0 & 0 & \frac{i\sqrt{15}}{2} & 0 & 0 \end{array} \right) \\ \langle\varphi_{1-}| \\ \langle\varphi_{2+}| \\ \langle\varphi_{2-}| \\ \langle\varphi_{3+}| \\ \langle\varphi_{3-}| \\ \langle\varphi_{4+}| \\ \langle\varphi_{4-}| \end{matrix} \quad (3.12)$$

$$J_z = \begin{matrix} & |\varphi_{1+}\rangle & |\varphi_{1-}\rangle & |\varphi_{2+}\rangle & |\varphi_{2-}\rangle & |\varphi_{3+}\rangle & |\varphi_{3-}\rangle & |\varphi_{4+}\rangle & |\varphi_{4-}\rangle \\ \langle\varphi_{1+}| & \left( \begin{array}{cccccccc} \frac{7\alpha^2-5\beta^2}{2} & 0 & 6\alpha\beta & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{7\alpha^2-5\beta^2}{2} & 0 & -6\alpha\beta & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 6\alpha\beta & 0 & \frac{7\beta^2-5\alpha^2}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -6\alpha\beta & 0 & -\frac{7\beta^2-5\alpha^2}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{3}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{3}{2} \end{array} \right) \\ \langle\varphi_{1-}| \\ \langle\varphi_{2+}| \\ \langle\varphi_{2-}| \\ \langle\varphi_{3+}| \\ \langle\varphi_{3-}| \\ \langle\varphi_{4+}| \\ \langle\varphi_{4-}| \end{matrix} \quad (3.13)$$

と書ける.  $J_x, J_y, J_z$  の有限な非対角項を以下に示す.

$$\left. \begin{aligned} |\langle \varphi_{1\pm} | J_{x,y} | \varphi_{2\mp} \rangle| &= \sqrt{7} |\alpha^2 - \beta^2| / 2 \\ |\langle \varphi_{1\pm} | J_{x,y} | \varphi_{2\pm} \rangle| &= 6 |\alpha\beta| \\ |\langle \varphi_{1\pm} | J_{x,y} | \varphi_{4\mp} \rangle| &= \sqrt{3} |\beta| \\ |\langle \varphi_{2\pm} | J_{x,y} | \varphi_{4\mp} \rangle| &= \sqrt{3} |\alpha| \\ |\langle \varphi_{3\pm} | J_{x,y} | \varphi_{4\pm} \rangle| &= \sqrt{15} / 2 \end{aligned} \right\} \quad (3.14)$$

$\phi_1$  を基底クラマース状態と仮定すると,  $\phi_2, \phi_{4\pm}$  への二つの励起が許容遷移となる.  $\alpha \sim \beta$  としたとき,  $|\langle \varphi_{1\pm} | J_{x,y} | \varphi_{2\pm} \rangle| = 6 |\alpha\beta|$  は  $|\langle \varphi_{1\pm} | J_{x,y} | \varphi_{4\mp} \rangle| = \sqrt{3} |\beta|$  よりも大きいため, 10 K での強度比は  $E_2 - E_1 = 44K$ ,  $E_4 - E_1 = 69K$  を意味する.  $E_3$  を知るためには, 高温での  $\phi_3, \phi_4$  間の遷移を実験から求める必要がある.  $E_3$  の推定は比熱のショットキー異常から推定した. 中性子の実験結果から得られた  $E_2, E_4$  を用いて計算したショットキー比熱  $C_{\text{mag}}$  から  $E_3$  が 60-80 K の間に位置し,  $C_{\text{mag}}$  は 20 K で極大値をもつことがわかる.  $E_3$  が 60-80 K に位置する場合,  $E_4$  はほとんど縮退してる. そのため,  $\varphi_3$  から  $\varphi_4$  への遷移に対応する非弾性ピークは 1 meV 以下であると予想され, 今回の実験ではバックグラウンドに隠れる.

結晶場の  $a_5 = a_7$  の時に  $\alpha = \beta = 1/\sqrt{2}$  となる理想的なケースが得られる. この場合,  $a_{75} = 22K$  は  $E_2 - E_1 = 44 K$  の分裂を与える. このとき,  $B_{66} = 0.0231 K$  となる. ここで,  $E_3 - E_1 = 64 K$  の場合, 結晶場パラメータは表 3.2 のように予想され,  $a_7 = a_5 = -22.25 K$ ,  $a_3 = 24.75 K$ ,  $a_1 = 19.75 K$  となる. 図 3.26 と表 3.2 にこのとき用いた結晶場パラメータとエネルギー準位, Yb の電荷分布を示す [49].

図 3.25 の実線は以下のフィット関数で与えられる.

$$S(E) = \frac{CE}{1 - e^{-E/k_B T}} \sum_{i,j} f_{ij} P(E; \Delta_{ij}, \Gamma) \quad (3.15)$$

$$f_{ij} = \frac{2e^{-\varepsilon_i/k_B T}}{Z} \frac{|\langle \varphi_i | J_{\perp} | \varphi_j \rangle|^2}{E_j - E_i} \quad (3.16)$$

$P(E; \Delta_{ij}, \Gamma)$  は  $E = \Delta_{ij}$  にピークを持ち  $\Gamma$  の半値半幅 (HWHM) をもつローレンツ型のスペクトル関数であり,  $f_{ij}$  は  $\varphi_i, \varphi_j$  間の理論的な強度である.  $J_{\perp}$  は散乱ベクトルに垂直な磁気モーメントを表す. フィッティングは,  $\alpha = \beta = 1/\sqrt{2}$  の理想的な波動関数を強度計算に用いた. 計算するとき, (i, j) = (1, 2), (1, 4), (2, 4) の非弾性ピークの強度は粉末試料と同様全方位の平均から求めた計算値で固定した.  $E = 0$  を中心とする準弾性ピークの強度は弾性ピークの裾をフィットするために自由パラメータとした.  $E = 0$  の非干渉性散乱によるバックグラウンドも上記フィットに含めている. フィッティングは, 2. 3. 2 章で与えられる装置分解能関数との畳み込みフィットを行った. 得られたパラメータは表 3.2.1 に示す. 不確かさの値は  $3\sigma$  で与えられる. 図 3.25 の実線で示すように, データは図 3.26 に示すエネルギー準位と波動関数に基づく強度計算でよく実験結果を再現する. 励起エネルギーは温度上昇とともに減少し, HWHM は上昇する. これらの結果は, 局在  $f$  電子と遍歴伝導電子との交換相互作用に起因する [50-52]. 高温のスケール因子  $C$  のわずかな増加は, 単一イオン CEF モデルがデータを説明するためには不十分であることを示している. 非弾性中性子散乱のスペクトル強度の温度依存性は静磁化率  $\chi(T)$  の温度依存性と一致している. 静磁化率  $\chi(T)$  の測定結果は単一イオンの CEF 計算からずれるため, 非弾性スペクトルが単

一イオンの CEF 計算からずれることは妥当である。これは交換相互作用による影響が考えられ、後述する平均場近似における軌道に依存する交換相互作用の章で議論する。

表 3.2:  $\alpha = \beta = 1/\sqrt{2}$ ,  $E_3 = 64$  K となる時の  $\text{YbNi}_3\text{Al}_9$  の結晶場パラメータ。

$B_2^0$	$B_0^4$	$B_6^0$	$B_6^6$
- 1.393 K	0.0128 K	0.00128 K	0.0231 K

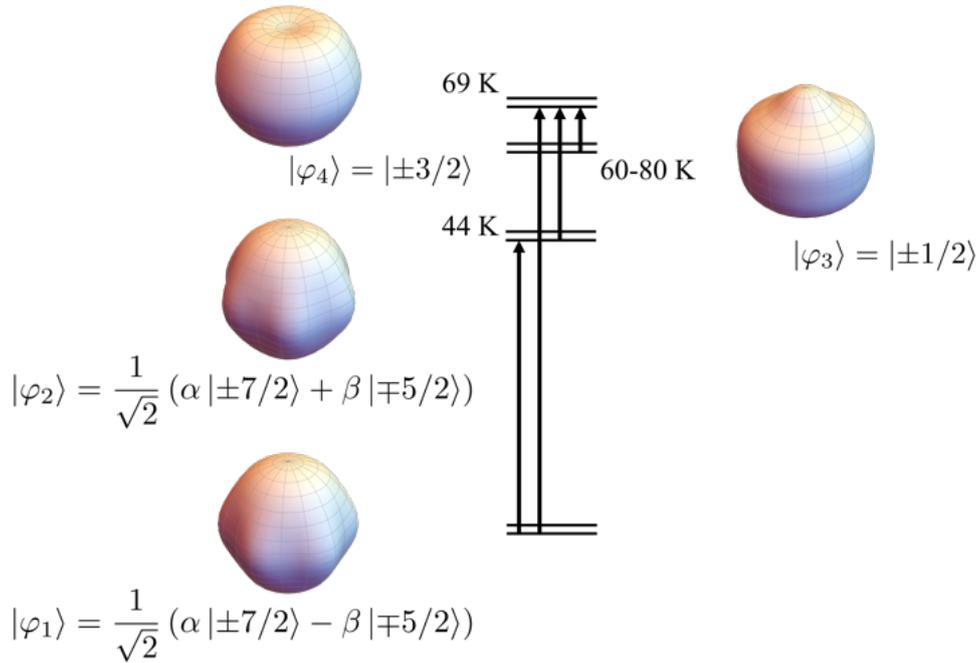


図 3.26: 結晶場によって分裂したエネルギー準位。

表 3.3: フィッティングによって得られたパラメータ。括弧内の数字はパラメータの下 1 桁の不確かさを表す。

T(K)	$\Delta_{12}$ (meV)	$\Delta_{14}$ (meV)	$\Gamma$ (meV)	$C$
10	3.76(2)	5.93(4)	0.21(2)	370(9)
30	3.60(2)	5.74(6)	0.34(3)	0450(12)
50	03.48(3)	5.62(9)	0.48(3)	500(16)

$\varphi_1, \varphi_2$  に含まれる  $\alpha, \beta$  は今回の実験では決定することはできない。これは  $B_6^0$  の符号と関連しており、図 3.26 で示す  $\varphi_1, \varphi_2$  の順序は  $B_6^0$  の符号によって逆転する。結晶場の  $x$  軸と結晶の  $a$  軸の関係は不明であり、 $30^\circ$  の曖昧さがある。これらを明らかにするためには、 $ab$  面内の磁気異方性を正確に測定すれば、有用な情報が得られる可能性がある。過去に行われた実験では、正方晶  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  や  $\text{CeCu}_2\text{Ge}_2$  の  $B_4^4$  を決定するために適用されたように非共鳴非弾性 X 線散乱の  $B_6^0$  の符号を解決する可能性がある [53, 54]。別の方法として、 $\text{CeCu}_2\text{Ge}_2$  で行われた硬 X 線光電子分光も候補の一つである [55]。

Ybの局所的な対称性は本来 $C_3$ の点群に属するため、式(3.8)で示すように $B_6^3, B_4^3$ の含まれる[56,57]. この項が有限な値をもつ場合、結晶場ハミルトニアンには $|M \pm 6\rangle$ だけでなく、 $|M \pm 3\rangle$ の非対角要素が追加され、3つのピークが生じるはずである. しかし、追加のピークは小さすぎて検出できないことから、式(3.9)の仮定が妥当であることがわかる.

YbNi<sub>3</sub>Al<sub>9</sub>で $\alpha = \beta = 1/\sqrt{2}$ となるのは偶然によるものである. 第一に、負の $B_2^0$ は $|\pm 7/2\rangle$ 状態のエネルギーを下げるため、 $c$ 軸が容易軸となる. 第二に、 $B_4^0, B_6^0$ の項は $|\pm 5/2\rangle$ 状態のエネルギーを下げ、偶然にも縮退している. 第三に、 $B_6^0$ の非対角項がこれらの状態を混合して縮退を解除し、面内 $J_x, J_y$ モーメントが大きな対角要素を持つことを可能にする. したがって、基底二重項は異方的な $g$ 因子をもつ $S = 1/2$ スピン系として扱うことができ、 $g_{xy} = 3.02, g_z = 1.14$ となる.

## 3.2.2 実験結果と基礎物性の考察

図 3.27 に  $\text{YbNi}_3\text{Al}_9$  の磁気比熱を示している.  $\alpha = \beta = 1/\sqrt{2}$ ,  $E_3=64$  K となる表 3.2 の結晶場パラメータを用いてショットキー比熱  $C_{\text{mag}}$  を計算した. 計算値の極大値に対して, 実験値の極大値は小さいのは, 近藤効果によるものであると考えられる [24, 58].  $x = 0.06$  の Cu 置換系では,  $C_{\text{mag}}(\text{T})$  の極大値は高温側にシフトし, 磁化は減少する [25, 59]. この結果は全エネルギー分裂が増加し,  $\alpha$  と  $\beta$  が  $1/\sqrt{2}$  からずれることを示している.  $x=0.06$  の  $C_{\text{mag}}$  にあう結晶場パラメータの例として,  $B_2^0 = -1.5$  K,  $B_4^0 = 0.022$  K,  $B_6^0 = 0.0022$  K,  $B_6^6 = 0.024$  K となり, 全エネルギーの分裂が増加し,  $\alpha = 0.578$ ,  $\beta = 0.816$  となる. 図 3.27 の破線は  $x = 0.06$  のときの計算値であり,  $C_{\text{mag}}(\text{T})$  の変化傾向の一部を説明できる.

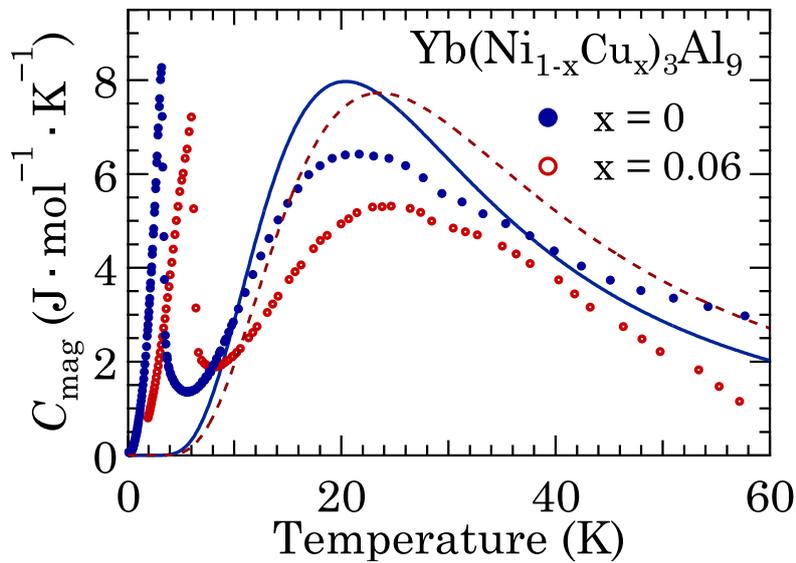


図 3.27: 磁気比熱の測定結果と結晶場パラメータを用いたショットキー比熱の計算値.

図 3.28 は格子定数の温度依存性を示している。これは実験室規模の  $\text{CuK}\alpha$  線源を用いた単結晶 X 線回折によって測定されたものである。 $\text{YbNi}_3\text{Al}_9$  の 50 K 見られる  $\Delta c/c$  の極小値は価数揺らぎのある Yb 化合物でしばしば観測されるが、 $\text{YbNi}_3\text{Al}_9$  の場合、全ての温度領域で 3 価であるため CEF 効果に関連する可能性が高い [60]。格子定数  $c$  は励起された CEF 準位がより多く存在すると減少する。

一軸圧力  $p$  に対する線熱膨張係数は、

$$\alpha = \left( \frac{\partial L}{\partial T} \right)_p = \frac{\kappa\gamma C}{V} \quad (3.17)$$

で表される。ここで、 $V = AL$  は長さ  $L$ 、断面  $A$  の試料体積、 $\kappa = -(\partial L/\partial p)_T/L$  は等温圧縮率、 $\gamma$  は Grüneisen 係数、 $C$  は熱容量パラメータである。 $\kappa\gamma/V$  をそれぞれ  $c$  軸と  $a$  軸のパラメータとして扱い、熱容量をモデル化することで  $\Delta a/a$  と  $\Delta c/c$  を結晶場パラメータで計算することができる。図 3.28 に示す  $\text{LuNi}_3\text{Al}_9$  の実線、 $\text{YbNi}_3\text{Al}_9$  の実線は Debye モデルによる寄与と温度に対して一定な状態密度の寄与でフィットされている。 $\Delta c/c$  への  $4f$  電子の寄与は以下のように  $O_{20}$  型四極子モーメントの熱平均の変化に比例するものとして扱った。

$$\left( \frac{\Delta c}{c} \right) = K(\langle O_{20} \rangle_T - \langle O_{20} \rangle_{T=0}) \quad (3.18)$$

4 つのクラマース二重項状態の対角要素は  $\langle O_{20} \rangle_1 = \langle O_{20} \rangle_2 = 6$ 、 $\langle O_{20} \rangle_3 = -4.5$ 、 $\langle O_{20} \rangle_4 = -7.5$  であり、 $\text{Yb}^{3+}$  の二次のスティープン因子が正であるため、 $\varphi_1$  と  $\varphi_2$  の  $f$  電子の電荷分布は  $c$  軸にそって伸び、 $\varphi_3$  と  $\varphi_4$  の電荷分布は  $c$  面に伸びる。このことは、高温で励起準位の占有率が高くなると、 $c$  軸が減少することにつながる。 $\text{YbNi}_3\text{Al}_9$  では  $K = 2.91 \times 10^{-5}$  となった。フィットの結果を図 3.28 の実線と点線で示す。実線は  $4f$  電子の寄与、Debye モデルによる寄与、温度に対して一定な状態密度の寄与の全てを含み、点線は  $4f$  電子の寄与のみを示す。 $\Delta c/c$  とは対称的に、 $\Delta a/a$  はこのような極小値を示さない。これは  $O_{22}$  型、 $O_{xy}$  型四極子モーメントが対角要素を持たないことを意味している。図 3.28 の  $x = 0.06$  の  $\Delta c/c$  の実線は、 $x = 0$  の  $\Delta c/c$  の実線と同じである。これは  $\Delta c/c$  の温度依存性が  $C_{\text{mag}}(T)$  ほど準位の占有率に敏感でないためである。

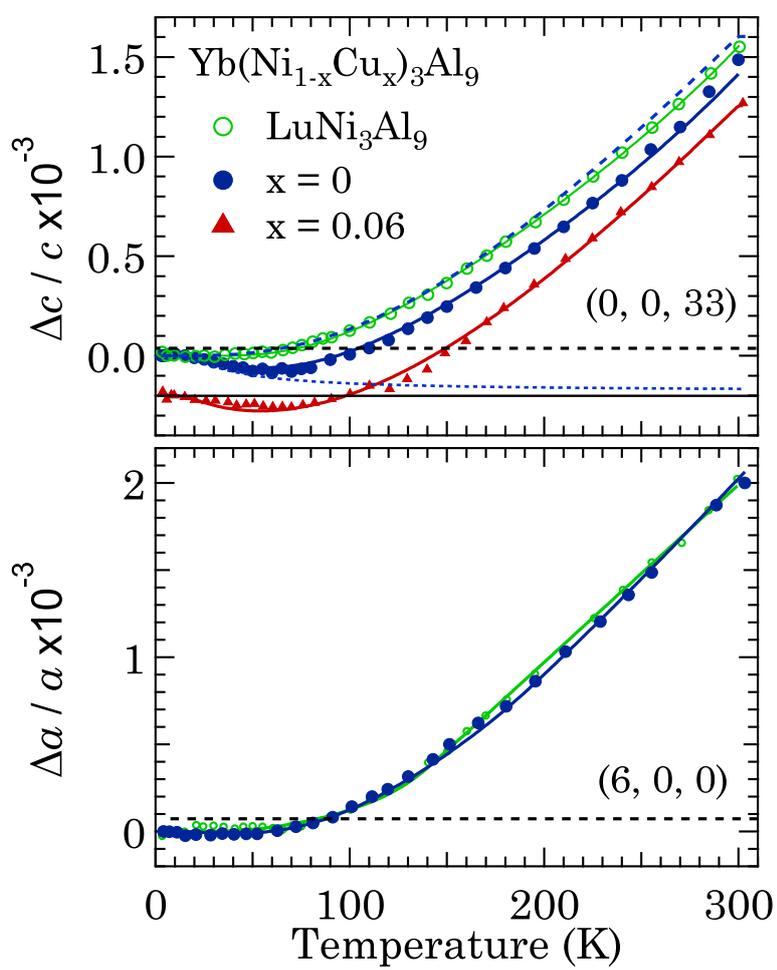


図 3.28: 格子定数の温度変化

図 3.29 に示す実線は表 3.2 の結晶場パラメータを用いた  $\alpha = \beta = 1/\sqrt{2}$ ,  $E_3 - E_1 = 6$  K の理想的な波動関数に対する以下の単一イオン結晶場モデルの計算結果である。

$$M = Ng\mu_B \sum_i \frac{e^{-\frac{E_i}{k_B T}}}{Z} \langle \varphi_i | \mathbf{J} | \varphi_i \rangle \quad (3.19)$$

この計算結果では磁気秩序による内部磁場は考慮されておらず、1.4 K の低磁場領域は説明できない。 $c$  面におけるらせん秩序は  $|\langle \varphi_{\pm 1} | J_{x,y} | \varphi_{\mp 1} \rangle|$  が  $|\langle \varphi_{\pm 1} | J_z | \varphi_{\pm 1} \rangle|$  よりも大きくなっていることに起因する [29]。  $H \perp c$  に対する  $1.5 \mu_B$  の飽和モーメントもこれらの面内対角要素によるものである。高磁場の  $H \parallel c$  方向の増大は、大きな非対角要素  $|\langle \varphi_{\pm 1} | J_z | \varphi_{\pm 2} \rangle| = 3$  の Van-Vleck 項によって生じ、4 T 付近で 1.4 K の  $H \perp c$  の磁化曲線を追い越す原因となり、 $c$  軸は励起準位があらわれる高磁場・低温では容易軸になることが示される。今回の計算結果は伊藤らが報告した結果に比べてデータとの整合性がよくなっている [29]。

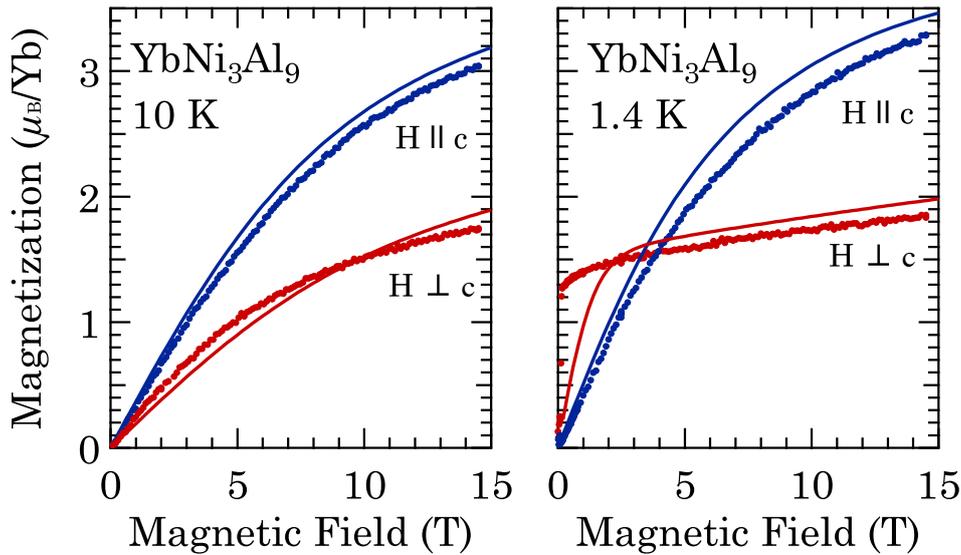


図 3.29: 10 K, 2 K で測定した磁化過程。プロットは測定値，実線は非弾性中性子散乱で決定した結晶場による磁化の計算値

### 3.2.3 軌道に依存する交換相互作用

逆磁化率  $1/\chi$  の温度変化について考えていく。図 3.30 に逆磁化率の温度変化を示している。実験値を示すプロットに対して結晶場パラメータのみ反映した逆磁化率の計算値は破線で示しており、 $H \parallel c$  の実験値を再現することができても、 $H \parallel a$  の実験値は 20 K 以上で実測値よりも小さくなる。式 (1.36), (1.37), (1.38) による軌道に依存する交換相互作用を考慮した逆磁化率の計算値は実線で示している。交換相互作用定数は  $\lambda_{cc}^{(a)} = \lambda_{cc}^{(c)} = 5$ ,  $\lambda_{cv}^{(a)} = \lambda_{cv}^{(c)} = -3$ ,  $\lambda_{vv}^{(a)} = 20$ ,  $\lambda_{vv}^{(c)} = 0$  である。

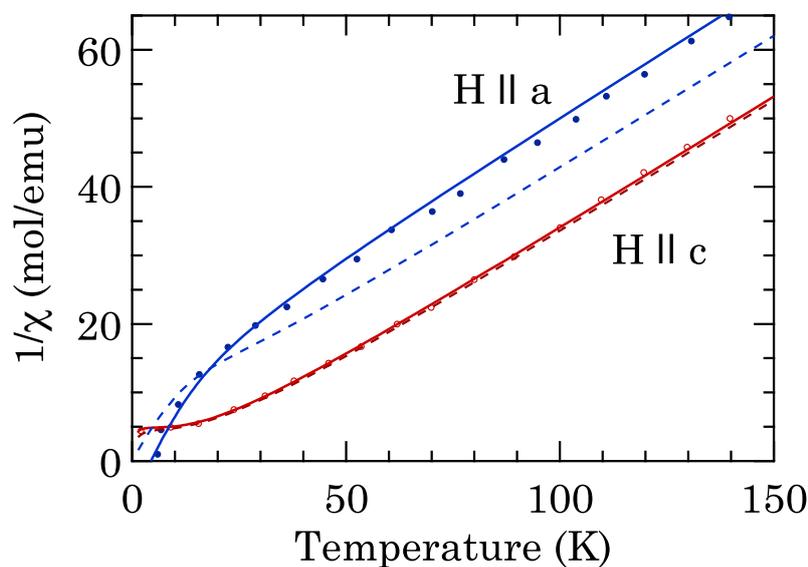


図 3.30: 逆磁化率の温度変化。プロットは測定値を表しており、破線は結晶場パラメータのみ使用した計算値。実線は平均場近似を取り入れた計算値。

最後に、前述した軌道に依存する交換相互作用を用いた逆磁化率の再現が妥当性を検証する。中性子非弾性散乱の強度は一般磁化率に比例することから、両者の比較をすることができる。図 3.31 の点線、破線は単一イオンモデルの計算結果を示している。積分強度は式 (3.16) の  $I_{ij} = C f_{ij}$  で表せられる。実験強度に関しては、 $C$  は表 3.2.1 にまとめたように温度に依存しているが、計算では定数である。実験強度は高温で計算値と乖離している。一方、準弾性散乱強度を含む全強度の和と粉末の平均  $(\chi_{\text{exp}}(\chi_c + 2\chi_a))/3$  をとった後の静磁化率と比べると両者はよく一致する。これは全強度が正しく見積もられていることを示している。したがって、非弾性散乱強度を計算するためには、前述の軌道に依存する交換相互作用を考慮する必要がある。図 3.31 では  $I_{12} + I_{14} + I_{24}$  の値と磁化率 Van-Vleck 成分  $\chi_{vv}$ 、準弾性散乱強度  $I_{QE}$  は、磁化率の Curie 成分  $\chi_c$  と比較される。これらの強度の温度依存性は平均場近似によって良く再現されている。 $\text{YbNi}_3\text{Al}_9$  のように  $f$  電子がよく局在している場合、結晶場励起強度の温度依存性は局在  $f$  電子と伝導電子の交換相互作用の影響をほとんど受けない。交換相互作用によってピーク幅は広がり、実質的な励起エネルギーは弱くなるが、ピーク強度の温度依存性は交換相互作用のない谷津イオンモデルとほとんど変わらない。したがって、図 3.31 に示すような単一イオンモデルからの強度のずれは、近藤効果では説

明できず、局在モーメント間のイオン間交換相互作用に起因すると考えられる。ここで提案した軌道に依存する交換相互作用を確認するためには、強度の温度依存を寄り精密に測定する必要があり、特に例中性子を用いて準弾性ピーク強度を測定し、Curie 項と Van-Vleck 項の磁化率を別々に分析する必要がある。

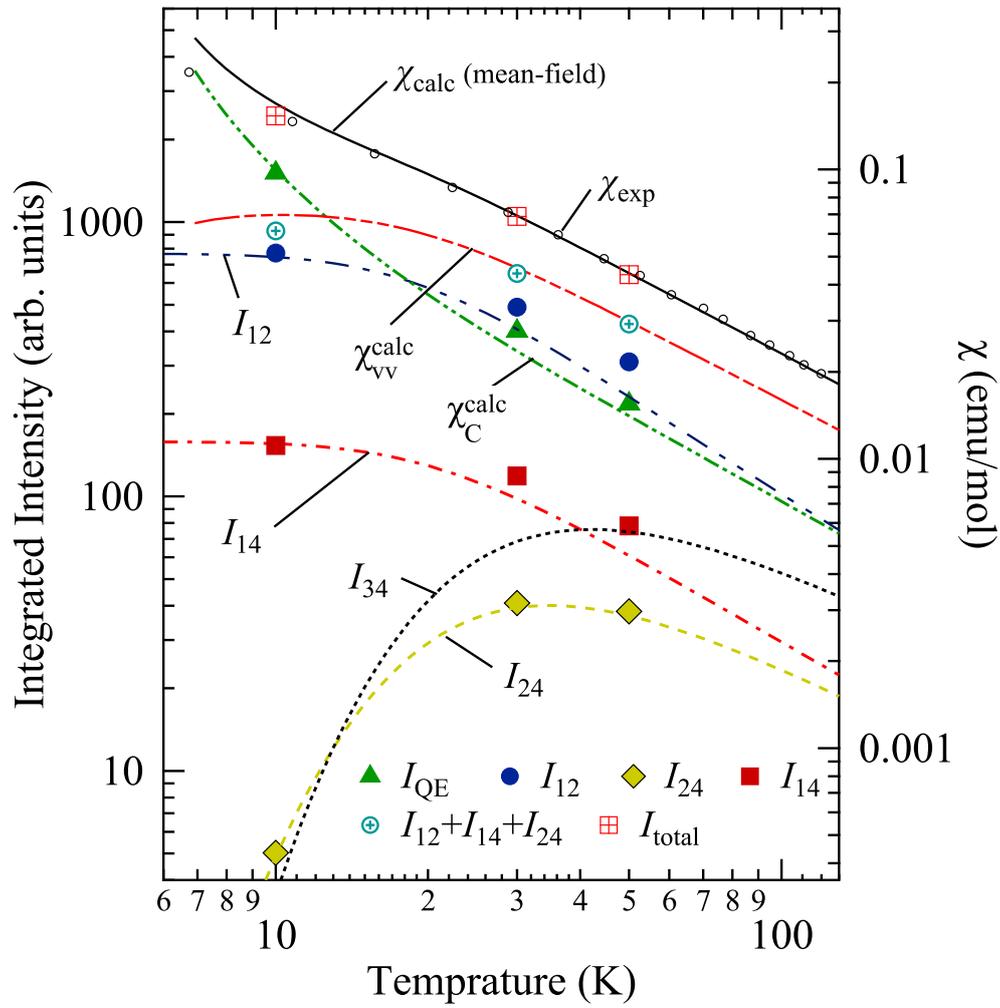


図 3.31: 結晶場準位間の  $\varphi_1-\varphi_2(I_{12})$ ,  $\varphi_1-\varphi_4(I_{14})$ ,  $\varphi_2-\varphi_4(I_{24})$ ,  $\varphi_3-\varphi_4(I_{34})$  非弾性遷移の積分強度の温度依存性 (左軸). 単一イオンモデルの計算強度は, 青色の二重破線 ( $I_{12} = Cf_{12}$ ), 赤の二重破線 ( $I_{14} = Cf_{14}$ ), 黄色の破線 ( $I_{24} = Cf_{24}$ ), 黒色の点線 ( $I_{34} = Cf_{34}$ ) で表される

### 3.2.4 まとめ

本章では、一軸キララらせん磁性体  $\text{YbNi}_3\text{Al}_9$  の中性子非弾性散乱実験を行い、結晶場準位と波動関数を決定した。基底二重項と第一励起二重項はそれぞれ 0 K と 44 K であり、近似的に  $(|\pm 7/2\rangle - |\mp 5/2\rangle)/\sqrt{2}$  または  $(|\pm 7/2\rangle + |\mp 5/2\rangle)/\sqrt{2}$  で記述される。これは基底状態の磁気異方性と  $c$  面におけるらせん磁性秩序を一貫して説明することができる。軌道に依存する交換相互作用を考慮した静磁化率の解析も行い、 $c$  面内の帯磁率に関して、低温では基底二重項の Curie 対角成分の強磁性相互作用が重要な役割を果たすが、高温では Van-Vleck の非対角成分の反強磁性相互作用が重要になり、これは散乱スペクトルの強度にも反映されていることを示した。

## 第4章

# 総括

本論文ではキラルな結晶構造を持つ希土類化合物  $RNi_3X_9$  のもつ巨大な全角運動量  $J$  による新しいキラル秩序の探索及び  $4f$  電子系のキララセン磁気構造, キラルソリトン格子を理解するために必要な結晶場異方性について研究した. 得られた結果と展望は以下のようになる.

- $DyNi_3Ga_9$  の転移温度直下のらせん磁気構造

$\mathbf{q} = (0, 0, 0.45)$  の伝搬ベクトルを持つ秩序構造の詳細を共鳴 X 線回折実験により明らかにした. ゼロ磁場の  $T_N = 10$  K 直下ではハニカム層内部で互いに反強磁性の磁気モーメントが  $c$  軸に沿った伝搬ベクトル  $\mathbf{q} \sim (0, 0, 0.42)$  の格子不整合ならせん磁気構造をとっている. らせん磁気構造はハニカム層間に RKKY 相互作用と DM 相互作用が働き, 単一のヘリシティをとる.  $T'_N = 9.0$  K 以下では結晶場効果によってらせん磁気構造は  $\mathbf{q} = (0, 0, 0.5)$ ,  $(0, 0, 1.5)$  にロックされる. 格子整合にロックされる要因は結晶場異方性によるものであり, DM 相互作用, RKKY 相互作用, 結晶場異方性が互いに競合し, ヘリシティが混在する.

$T'_N < T < T_N$  のらせん磁気相では格子歪みによる  $(6, 0, 0)$  ピーク強度の増大とピーク位置のシフトは観測されているため, 四極子秩序は成長していると考えられるが, 電気四極子モーメントの共鳴ピークは未だ観測できていない. 電気四極子の共鳴ピークが見なかった原因は今回の測定範囲である  $(0, 0, L)$  軸の以外に存在するのか, 強度が非常に弱くバックグラウンドに隠れて観測できていない可能が挙げられる. 電気四極子モーメントが磁気モーメントと同じ主軸をとっているのであれば, 磁気構造の伝搬ベクトルの 2 倍の大きさを持たなければならない. そのため, 今回の測定範囲内で観測できなかった原因は回折ピークがバックグラウンドに埋もれてしまったことが最も大きな要因であると考えている. 今後, 磁気伝搬ベクトルの伝搬ベクトルの 2 倍波に重点をおき, 電気四極子の共鳴ピークの探索し, 電気四極子構造が決定できることを期待している.

- $DyNi_3Ga_9$  の傾角反強磁性相におけるスピフロップと対称性の低下

$DyNi_3Ga_9$  は 6 K でフェリ磁性のような磁化率の消失を示し, 伝搬ベクトルは  $\mathbf{q} = (0, 0, 0)$  から変化しない. したがって, 基本反射の上で Thomson 散乱と共鳴散乱の干渉効果の磁場変化, さらに対称性の変化と磁場中の格子ドメインの選択される様子を X 線回折実験で明らかにした.

基本反射の強度は磁場を  $b$  軸に対して平行と反平行に印可したときの強度差を測定した. 強度差の符

号は  $T_{sf} = 6 \text{ K}$  を境に反転する。これはモーメントがフロップしていることを意味する。一方、 $T_N''$  以下で明確にみられた  $(6, 0, 0)$  ピークの分裂は磁場によって低角側に分裂したピーク強度を抑制することがわかった。これは磁場によって格子ドメインが選択されていることを意味している。RKKY 相互作用と DM 相互作用は重要な要素ではなくなり、四極子相互作用と結晶場異方性、Zeeman エネルギーが重要になる。 $T_{sf} < T < T_N''$  では四極子モーメントが成長しておらず、結晶場異方性もまだ弱いため、Zeeman エネルギーが支配的である。この温度領域では磁場によって格子のドメイン選択は起きず、Zeeman エネルギーによって磁場に対して垂直な成分が強くなる。 $T < T_{sf}$  では四極子モーメントが結晶場を変形するほど成長すると、Zeeman エネルギーよりも結晶場異方性が支配的になる。結晶場異方性によって磁気モーメントが磁場方向に対して平行な成分を持てるようになる。また、磁気モーメントと電気四極子モーメントの結合が強くなると、磁場によって格子ドメインが選択されるようになる。

今回の実験では低磁場領域で測定しているが、低温、高磁場における磁化過程がステップ状に上昇する。このメタ磁性転移を示す各層における磁気構造と四極子構造の関係はまだ明らかになっておらず、実験的に決める必要がある。

- 非弾性中性子散乱実験による  $\text{YbNi}_3\text{Al}_9$  の結晶場パラメータの決定

$\text{YbNi}_3\text{Al}_9$  は  $4f$  電子系の特有の非常に短いらせん磁気構造を形成する。らせんの周期を決定している交換相互作用  $J$  と DM ベクトル  $\mathbf{D}$  の大きさを実験的に決定するためには、スピン波の分散関係を測定し、その実験結果を結晶場パラメータを軸にして解析しなければならない。今回、スピン波の分散関係を決定するために最も重要となる結晶場準位と波動関数の決定を行った。10 K で観測されるピークが2つであるため、 $B_4^3$ ,  $B_6^3$  を無視することができる。 $\text{YbNi}_3\text{Al}_9$  の基底二重項と第一励起二重項はそれぞれ 0 K と 44 K であり、近似的に、 $|\pm 7/2\rangle - |\mp 5/2\rangle / \sqrt{2}$  または  $|\pm 7/2\rangle + |\mp 5/2\rangle / \sqrt{2}$  で記述される。これは基底状態が  $c$  面に容易方向を持ち、らせん磁気秩序を一貫して説明する。第三、第四励起準位は  $|\pm 1/2\rangle$ ,  $|\pm 3/2\rangle$  で記述され、高温、高磁場領域では  $c$  軸が容易軸となる。軌道に依存する交換相互作用を考慮した静磁化率の解析も行い、 $c$  面内の帯磁率に関して、低温では基底二重項の Curie 対角項の強磁性相互作用が重要な役割を果たす。高温では、Van Vleck の非対角成分の反強磁性相互作用が必要となる。静磁化率の測定結果とフィットによって決まったパラメータは非弾性散乱スペクトルの強度にもよく反映していることが分かった。

現在、キラソリトン格子の長さを決める交換相互作用  $J$  と DM ベクトル  $\mathbf{D}$  の大きさを中性子非弾性散乱実験によってスピン波分散を測定している。中性子非弾性散乱実験は ANSTO(オーストラリア)の SIKKA で単結晶を用いた非弾性散乱実験を行っている。実験では図 2.5 で示した単結晶を含む 0.5 - 1 g ほどの単結晶を 4 個使用している。しかし、これらの単結晶は右手系と左手系が混ざっているため、交換相互作用の大きさを決めるが、結晶構造の左右に依存する DM ベクトルの方向は決定することができない。DM ベクトルの方向を決めるためには、右手系、左手系に分離する必要がある。

現在アルゴン雰囲気中で使用する攪拌機構の導入と攪拌中の酸素混入の対策を検討している。 $\text{CsCuCl}_3$  では攪拌機構の導入により左右の結晶が混ざった結晶から片側の結晶に分離することに成功している [61]。高温で回転させる例は浮遊帯溶融法による育成で多結晶棒と単結晶棒の回転方向を制御することによって  $\text{MnSi}$  の結晶の左右を制御できる [62]。これらの事例は  $\text{YbNi}_3\text{Al}_9$  が結晶が張り付くことにより片側の単結晶育成に応用できると考えている。現在、アルゴン雰囲気中扱える回転導入機の制作してい

る.  $\text{YbNi}_3\text{Al}_9$  のような金属間化合物の合成の際, 少量の酸素でも酸化物によって溶液表面が固まり, 攪拌を遮ってしまう. アルゴン雰囲気下で完全に酸素を遮断するため, Oリングシールによる攪拌導入機構だけでなく, 酸化ホウ素による溶液表面の封止と酸化物除去の実験を行っている. 今後の研究でこの自然文章をしない問題を解決し, スピン分散の測定を行うことを期待している.

## 謝辞

初めに、松村武教授と比嘉野乃花助教には配属から5年間に亘って、最後まで実験や議論など研究のご指導していただきました。本論文の内容以外についての研究にも参加することができ、多くの経験を積むことができたことを深く感謝しております。

名古屋工業大学の大原繁男教授、中村翔太助教試料提供および本研究の対象物質である  $RNi_3X_9$  の一部試料提供や議論など共同で研究した頂けたこと、お礼申し上げます。共鳴 X 線回折実験をするにあたり、SPring-8 の BL22XU と KEK-PF の BL-3A を使用させていただきました。SPring-8 では埼玉大学の道村真司准教授、量子科学技術研究開発機構の稲見俊哉博士、KEK-PF では高エネルギー加速器研究機構、物質構造科学研究所の中尾裕則准教授には大変お世話になりました。中性子非弾性散乱実験では日本原子力開発機構 JRR-3 の 6G, TOPAN を使用させていただきました。実験の際、東北大学の池田陽一助教には大変お世話になりました。

博士課程後期の3年間は広島大学大学院リサーチフェローシップ制度により研究費、研究専念支援金により支援していただき、学生生活が安定したものとなりました。感謝申し上げます。

最後に、博士課程後期までの進学を快諾していただいた両親のおかげで、最大限研究することができました。心より感謝しております。

## 付録 A

# DyNi<sub>3</sub>Ga<sub>9</sub> の共鳴 X 線回折実験補足

### A.1 結晶構造のキラリティの決定

DyNi<sub>3</sub>Ga<sub>9</sub> のらせん磁気構造は DM 相互作用に由来するため、らせん磁気構造のヘリシティは結晶構造のキラリティに依存する。今回、実験で使用した単結晶の大きさは 5 mm × 3 mm × 0.5 mm ほどの大きさであるが、単結晶中でキラリティが入れ替わる位置があるため、磁気反射の測定を行った位置でキラリティを判定する必要がある。

キラリティの判定には (1, 1, 18), (-1, -1, 18) 反射で回折強度のエネルギー変化を測定した。表 1.3 に記述される原子座標をとる結晶を右手系結晶とし、この座標に対して鏡面を映した構造を左手系結晶とする。結晶構造因子  $F(\omega, h, k, l) = \sum_i f_i(\omega) \exp(-i\mathbf{\kappa} \cdot \mathbf{r}_i)$  で表現されるうち、Ni と Ga の結晶構造因子は複素数である。複素数を含む異常散乱が大きく変化する吸収端周辺でエネルギーを変化させると、右手結晶と左手結晶で回折強度に違いが現れる。図 A.1 は実験で得られた測定強度と右手結晶の回折強度の計算値を表している。エネルギースペクトルはよく一致しており、この結晶が右手結晶であると結論付けている。

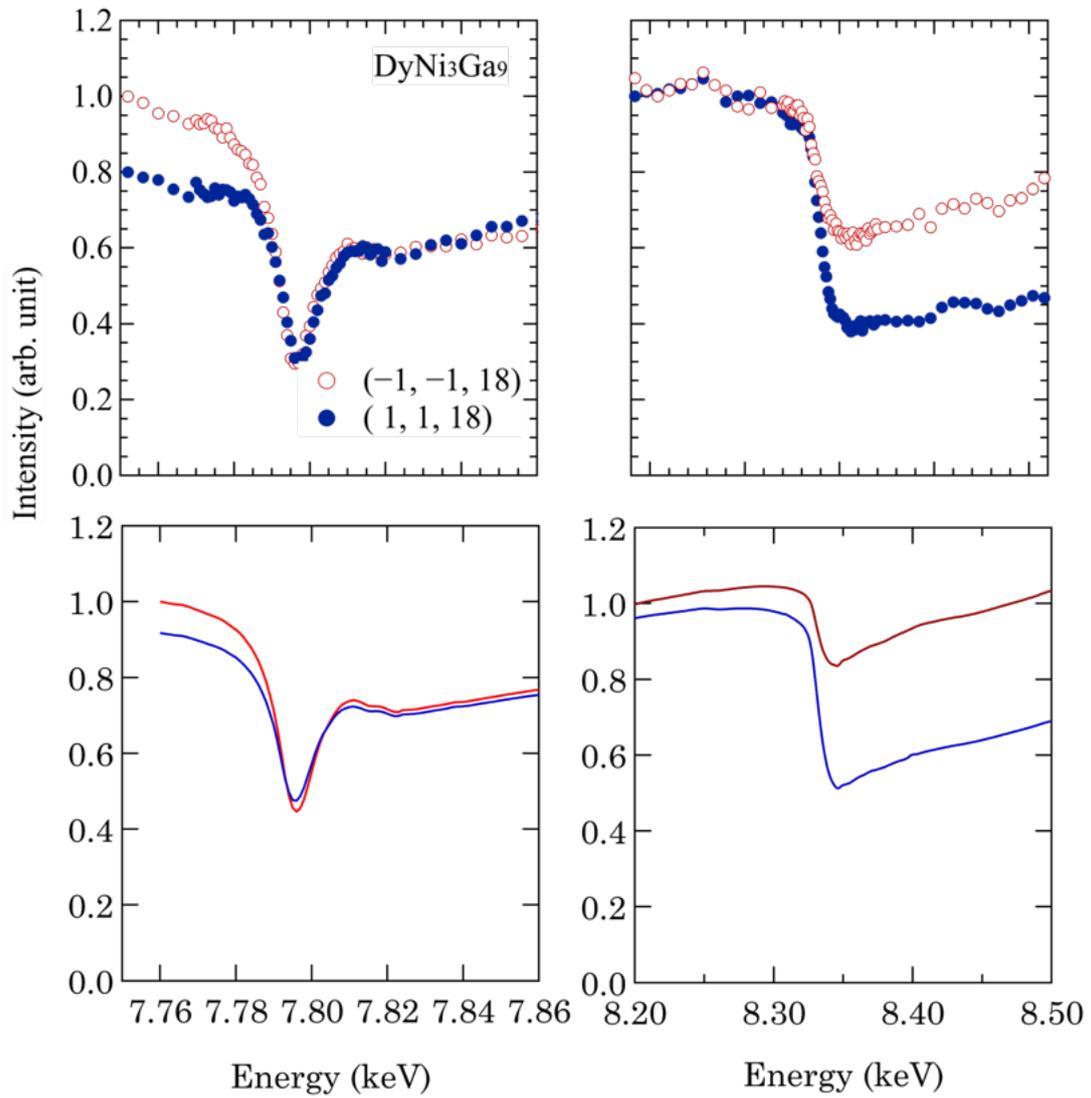


図 A.1: Dy の *L*<sub>III</sub> 吸収端, Ni の *K* 吸収端近傍における (1, 1, 18), (-1, -1, 18) の回折強度のエネルギー変化. マーカーは実験値, 実線は右手結晶の回折強度の計算値を表す.

## A.2 $\sigma - \sigma'$ 偏光による回折実験

式 (2.45), (2.46) より, 磁気構造の回折は  $\sigma - \sigma'$  では回折強度がゼロになるのに対して, 四極子構造の回折強度は四極子モーメントの主軸  $u_z^2$  に比例し, 回折角  $\theta$  に依存しない有限な値をとる. この性質により, 四極子構造に起因するピークの探索を行った. 図 A.2 には  $\sigma - \sigma'$  偏光状態における図 3.1 と同じ範囲で  $(1, 0, L)$  軸上をスキャンした結果を示している.  $\sigma - \sigma'$  偏光状態ではバックグラウンドが 500 counts/s ほどの大きさがあり, 図 3.1 で見られる磁気ピークの強度と比べても非常に大きい. 磁気構造と結合した四極子構造と結合している場合, 磁気構造の伝搬ベクトルの 2 倍の大きさを持つと予想されるが, 共鳴ピークが埋もれるほどバックグラウンドが大きかったため, 四極子構造に由来するピークを観測するに至らなかった.

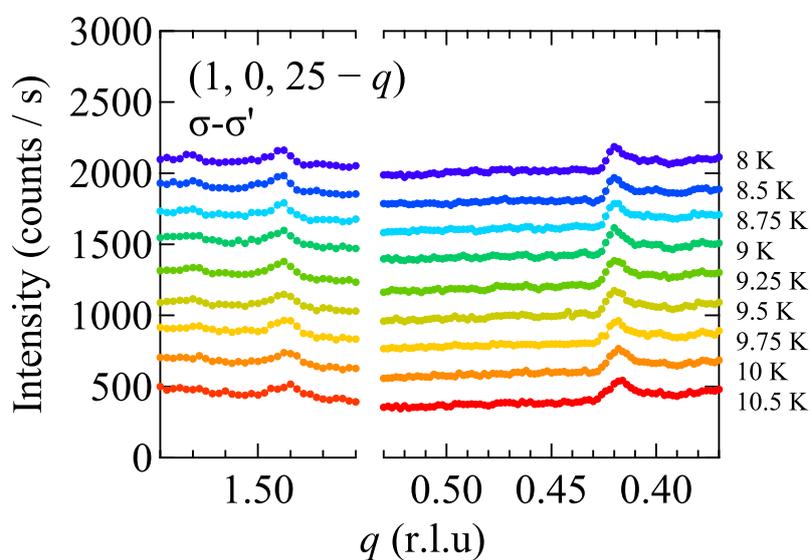


図 A.2:  $\sigma - \sigma'$  偏光状態における  $(1, 0, L)$  軸上のスキャン結果.

## 参考文献

- [1] M. A. Ruderman and C. Kittel, *Phys. Rev.* **96** 99 (1954).
- [2] T. Kasuya, *Progress of Theoretical Physics* **16** 45 (1956).
- [3] K. Yosida, *Phys. Rev.* **106** 893 (1957).
- [4] A. Yoshimori, *J. Phys. Soc. Jpn* **14** 807 (1959).
- [5] I. Dzyaloshinsky, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **4** 241 (1958).
- [6] T. Moriya, *Phys. Rev.* **120** 91 (1960).
- [7] T. Moriya, *Phys. Rev. Lett.* **4** 228 (1960).
- [8] K. Adachi, N. Achiwa, and M. Mekata, *J. Phys. Soc. Jpn* **49** 545 (1980).
- [9] T. Moriya and T. Miyadai, *Solid State Communications* **42** 209 (1982).
- [10] Y. Togawa, T. Koyama, Y. Nishimori, Y. Matsumoto, S. McVitie, D. McGrouther, R. L. Stamps, Y. Kousaka, J. Akimitsu, S. Nishihara, K. Inoue, I. G. Bostrem, V. E. Sinitsyn, A. S. Ovchinnikov, and J. Kishine, *PhysRevB* **92** (2015).
- [11] T. Matsumura, Y. Kita, K. Kubo, Y. Yoshikawa, S. Michimura, T. Inami, Y. Kousaka, K. Inoue, and S. Ohara, *J. Phys. Soc. Jpn* **86** 124702 (2017).
- [12] Y. Ishikawa, K. Tajima, D. Bloch, and M. Roth, *Solid State Communications* **19** 525 (1976).
- [13] T. Ericsson, W. Karner, L. Häggström, and K. Chandra, *Physica Scripta* **23** 1118 (1981).
- [14] S. V. Grigoriev, D. Chernyshov, V. A. Dyadkin, V. Dmitriev, S. V. Maleyev, E. V. Moskvina, D. Menzel, J. Schoenes, and H. Eckerlebe, *Phys. Rev. Lett.* **102** 037204 (2009).
- [15] J. Kishine, K. Inoue, and Y. Yoshida, *Progress of Theoretical Physics Supplement* **159** 82 (2005).
- [16] Y. Togawa, Y. Kousaka, K. Inoue, and J. Kishine, *J. Phys. Soc. Jpn* **85** 112001 (2016).
- [17] M. Hutchings, *Solid State Phys.* **16** 227 (1964).
- [18] K. W. H. Stevens, *Proceedings of the Physical Society. Section A* **65** 209 (1952).
- [19] H. H. Teitelbaum and P. M. Levy, *Phys. Rev. B* **14** 3058 (1976).
- [20] H. Yamauchi, H. Onodera, K. Ohoyama, T. Onimaru, M. Kosaka, M. Ohashi, and Y. Yamaguchi, *J. Phys. Soc. Jpn* **68** 2057 (1999).
- [21] I. Ishii, K. Takezawa, T. Mizuno, S. Kamikawa, H. Ninomiya, Y. Matsumoto, S. Ohara, K. Mitsumoto, and T. Suzuki, *J. Phys. Soc. Jpn* **87** 013602 (2018).
- [22] I. Ishii, K. Takezawa, T. Mizuno, S. Kumano, T. Suzuki, H. Ninomiya, K. Mitsumoto, K. Umeo, S. Nakamura, and S. Ohara, *Phys. Rev. B* **99** 075156 (2019).

- [23] H. Ninomiya, Y. Matsumoto, S. Nakamura, Y. Kono, S. Kittaka, T. Sakakibara, K. Inoue, and S. Ohara, *J. Phys. Soc. Jpn* **86** 124704 (2017).
- [24] T. Yamashita, R. Miyazaki, Y. Aoki, and S. Ohara, *J. Phys. Soc. Jpn* **81** 034705 (2012).
- [25] S. Ohara, S. Fukuta, K. Ohta, H. Kono, T. Yamashita, Y. Matsumoto, and J. Yamaura, *JPS Conf. Proc.* **3** 017016 (2014).
- [26] T. Hahn: *THE INTERNATIONAL UNION OF CRYSTALLOGRAPHY* (SPRINGER, 1983), Vol. A1, p. 639.
- [27] J. Kondo, *Progress of Theoretical Physics* **32** 37 (1964).
- [28] Y. Utsumi, H. Sato, S. Ohara, T. Yamashita, K. Mimura, S. Motonami, K. Shimada, S. Ueda, K. Kobayashi, H. Yamaoka, N. Tsujii, N. Hiraoka, H. Namatame, and M. Taniguchi, *Phys. Rev. B* **86** 115114 (2012).
- [29] D. Ito, T. Matsumura, and S. Ohara, *JPS Conf. Proc.* **30** 011168 (2020).
- [30] Y. Aoki and T. Kasuya, *Solid State Communications* **36** 317 (1980).
- [31] T. Nagao and J. Igarashi, *Phys. Rev. B* **74** 104404 (2006).
- [32] T. Nagao and J. Igarashi, *J. Phys. Soc. Jpn* **77** 084710 (2008).
- [33] T. Nagao and J. Igarashi, *Phys. Rev. B* **82** 024402 (2010).
- [34] T. Matsumura, S. Michimura, T. Inami, C. H. Lee, M. Matsuda, H. Nakao, M. Mizumaki, N. Kawamura, M. Tsukagoshi, S. Tsutsui, H. Sugawara, K. Fushiya, T. D. Matsuda, R. Higashinaka, and Y. Aoki, *Phys. Rev. B* **102** 214444 (2020).
- [35] S. W. Lovesey and S. P. Collins: *X-ray Scattering and Absorption by Magnetic Materials* (Oxford, 1996).
- [36] T. Inami, S. Michimura, and T. Matsumura, *Journal of Physics: Conference Series* **425** 132011 (2013).
- [37] T. Matsumura, S. Michimura, T. Inami, T. Otsubo, H. Tanida, F. Iga, and M. Sera, *Phys. Rev. B* **89** 014422 (2014).
- [38] G. L. Squires: *Introduction to the Theory of Thermal Neutron Scattering* (Dover, 1996).
- [39] R. E. Watson, A. J. Freeman, and J. P. Dimmock, *Phys. Rev.* **167** 497 (1968).
- [40] R. J. Elliott and F. A. Wedgwood, *Proceedings of the Physical Society* **84** 63 (1964).
- [41] Y. Feng, J. Wang, D. M. Silevitch, B. Mihaila, J. W. Kim, J.-Q. Yan, R. K. Schulze, N. Woo, A. Palmer, Y. Ren, J. van Wezel, P. B. Littlewood, and T. F. Rosenbaum, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **110** 3287 (2013).
- [42] Y. Feng, D. M. Silevitch, J. Wang, A. Palmer, N. Woo, J.-Q. Yan, Z. Islam, A. V. Suslov, P. B. Littlewood, and T. F. Rosenbaum, *Phys. Rev. B* **88** 134404 (2013).
- [43] C. Detlefs, A. I. Goldman, C. Stassis, P. C. Canfield, B. K. Cho, J. P. Hill, and D. Gibbs, *Phys. Rev. B* **53** 6355 (1996).
- [44] T. Inami, N. Terada, H. Kitazawa, and O. Sakai, *J. Phys. Soc. Jpn* **78** 084713 (2009).
- [45] T. Matsumura, T. Yamamoto, H. Tanida, and M. Sera, *J. Phys. Soc. Jpn* **86** 094709 (2017).
- [46] T. Matsumura, Y. Ozono, S. Nakamura, N. Kabeya, and A. Ochiai, *J. Phys. Soc. Jpn* **88** 023704

- (2019).
- [47] K. Iba, T. Matsumura, A. Nakao, Y. Ishikawa, K. Ohishi, R. Kiyonagi, Y. Kousaka, and S. Ohara, .
- [48] M. Shinozaki, S. Hoshino, Y. Masaki, J.-i. Kishine, and Y. Kato, *J. Phys. Soc. Jpn* **85** 074710 (2016).
- [49] U. Walter, *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter* **62** 299 (1986).
- [50] K. W. Becker, P. Fulde, and J. Keller, *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter* **28** 9 (1977).
- [51] S. Maekawa, S. Takahashi, S.-i. Kashiba, and M. Tachiki, *J. Phys. Soc. Jpn* **54** 1955 (1985).
- [52] J. Otsuki, H. Kusunose, and Y. Kuramoto, *J. Phys. Soc. Jpn* **74** 2082 (2005).
- [53] T. Willers, F. Strigari, N. Hiraoka, Y. Q. Cai, M. W. Haverkort, K.-D. Tsuei, Y. F. Liao, S. Seiro, C. Geibel, F. Steglich, L. H. Tjeng, and A. Severing, *Phys. Rev. Lett.* **109** 046401 (2012).
- [54] J.-P. Rueff, J. M. Ablett, F. Strigari, M. Deppe, M. W. Haverkort, L. H. Tjeng, and A. Severing, *Phys. Rev. B* **91** 201108 (2015).
- [55] H. Aratani, Y. Nakatani, H. Fujiwara, M. Kawada, Y. Kanai, K. Yamagami, S. Fujioka, S. Hamamoto, K. Kuga, T. Kiss, A. Yamasaki, A. Higashiya, T. Kadono, S. Imada, A. Tanaka, K. Tamasaku, M. Yabashi, T. Ishikawa, A. Yasui, Y. Saitoh, Y. Narumi, K. Kindo, T. Ebihara, and A. Sekiyama, *Phys. Rev. B* **98** 121113 (2018).
- [56] R. E. Gladyshevskii, K. Cenzual, H. D. Flack, and E. Parthé, *Acta Crystallographica Section B* **49** 468 (1993).
- [57] S. Nakamura, J. Inukai, T. Asaka, J.-i. Yamaura, and S. Ohara, *J. Phys. Soc. Jpn* **89** 104005 (2020).
- [58] Y. Shimizu and O. Sakai, *J. Phys. Soc. Jpn* **65** 2632 (1996).
- [59] H. Ninomiya, T. Sato, K. Inoue, and S. Ohara, *Physica B: Condensed Matter* **536** 654 (2018).
- [60] T. Takeuchi, S. Yasui, M. Toda, M. Matsushita, S. Yoshiuchi, M. Ohya, K. Katayama, Y. Hirose, N. Yoshitani, F. Honda, K. Sugiyama, M. Hagiwara, K. Kindo, E. Yamamoto, Y. Haga, T. Tanaka, Y. Kubo, R. Settai, and Y. Ōnuki, *J. Phys. Soc. Jpn* **79** 064609 (2010).
- [61] Y. Kousaka, T. Koyama, M. Miyagawa, K. Tanaka, J. Akimitsu, and K. Inoue, *Journal of Physics: Conference Series* **502** 012019 (2014).
- [62] Y. Kousaka, S. Iwasaki, T. Sayo, H. Tanida, T. Matsumura, S. Araki, J. Akimitsu, and Y. Togawa, *Japanese Journal of Applied Physics* **61** 045501 (2022).