

## 新博士紹介

1. 氏名 奥山大輔
2. 論文提出大学 東北大学
3. 学位種類 博士 (理学)
4. 取得年月日 2007年3月
5. 題目 フラストレーション格子を持つ DyB<sub>4</sub> における  
磁気双極子と電気四極子の秩序と揺らぎ
6. 使用施設 KEK-PF-16A2
7. 要旨

## [序]

希土類化合物は、磁性を担う 4f 電子が良く局在し、結晶場よりもスピン軌道相互作用の効果が強いいため、全角運動量  $J$  が良い量子数となっている。そのため、イオンの持つ磁気モーメントと電子軌道は、磁化分布と電荷分布の球対称からのずれを表している磁気双極子と電気四極子を用いて大部分を表すことができる。本研究の対象物質である DyB<sub>4</sub> では、 $c$  面内の希土類イオンが正方格子と三角格子を組み合わせた Shastry-Sutherland 格子 (SSL) と幾何学的に等価な構造をしている (Fig. 1)。この物質では、三角格子を含んだ SSL が存在するため、幾何学的なフラストレーションの効果が磁気双極子や電気四極子の秩序状態に影響を与えることが期待されている。綿貫らは、DyB<sub>4</sub> の基礎物性、弾性定数、粉末中性子回折の測定を行い、以下の特徴的な多段相転移を報告している<sup>1,2)</sup>。DyB<sub>4</sub> では、常磁性相 Phase I ( $20.3 \text{ K} \leq T$ )、 $c$  軸方向の磁気双極子 ( $J_z$ ) のみが秩序化している反強磁性相 Phase II ( $12.7 \text{ K} \leq T \leq 20.3 \text{ K}$ )、 $c$  軸方向と  $c$  面内の磁気双極子 ( $J_z + J_x$ ) が秩序化した反強磁性相 Phase III ( $T \leq 12.7 \text{ K}$ ) の3つの相が存在している。更に、Phase II では、電気四極子  $O_{zx}$  に対応する弾性定数が大きなソフト化を示し、Phase III ではソフト化が止まることが報告されている。この弾性定数のソ

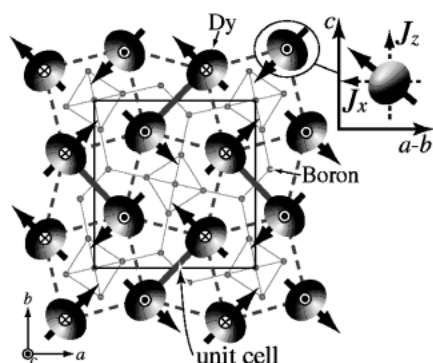


Fig. 1 Model of possible magnetic and quadrupolar structures of DyB<sub>4</sub>. The rotational ellipses with light and dark shapes represent charge distributions that are compressed above and below the plane of the paper, respectively. The arrows with  $c$ -axis and  $c$ -plane represent magnetic moments of  $J_z$  and  $J_x$ , respectively.

フト化は電気四極子  $O_{zx}$  の揺らぎを意味し、ソフト化の停止は電気四極子  $O_{zx}$  の秩序化を意味していると考えられる。Phase II の電気四極子の揺らぎは、幾何学的なフラストレーションが原因であると考察されているが、微視的な観点からの証拠はなく、散乱実験等による研究が期待されていた。

## [共鳴 X 線散乱]

本研究では、磁気双極子と電気四極子の秩序状態をほぼ直接的に観測することができる「共鳴 X 線散乱」という手法を用いて実験を行った。この共鳴 X 線散乱は、放射光の波長が可変である特性を生かした実験手法である。Dy の  $L_{III}$  吸収端のエネルギーの X 線を用いて  $5d$  軌道の異方性を調べることで、 $5d$  軌道に影響を及ぼしている  $4f$  軌道の磁気双極子秩序と電気四極子秩序の状態を観測することができる<sup>3,4)</sup>。また、散乱強度の方位角依存性を測定し、磁気構造や電気四極子の秩序構造を決定することも場合によっては可能である。

このような元素を選択して磁気双極子と電気四極子の秩序状態を観測できる方法は他に例がなく、系の磁気や電子軌道の秩序状態を観測する手段として、放射光を使った共鳴 X 線散乱の意味合いは大きい。

[DyB<sub>4</sub> で発見した短距離秩序状態]

電気四極子の幾何学的なフラストレーション効果が実現していると考えられている DyB<sub>4</sub> の磁気双極子と電気四極子の秩序状態を明らかにするために、共鳴 X 線散乱を行った。Fig. 2 は、実験時の DyB<sub>4</sub> サンプルと光学系の配置である。本実験では、 $c$  軸方向及び  $c$  面内の成分を持った磁気双極子と電気四極子を分離して観測するために、 $a$  軸を散乱ベクトルと一致させた配置とした。散乱面 ( $k_i - k_r$  面) に対して  $a$  軸を回転軸にサンプルを回転させることで、散乱光の方位角依存性を観測することができる。散乱面と  $c$  軸が一致した時をアジマス角  $\Psi = 0^\circ$ 、 $b$  軸が一致した時を  $\Psi = 90^\circ$  とした。また、入射 X 線 ( $\sigma$  偏光) がサン

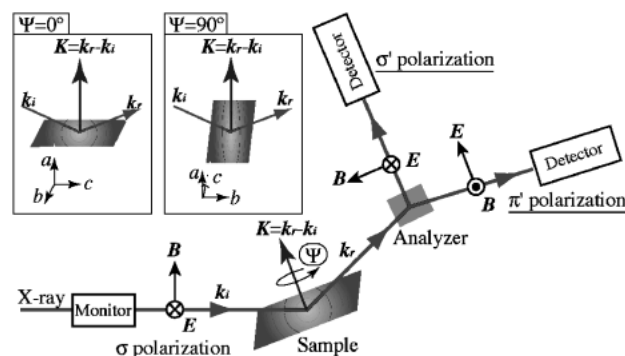
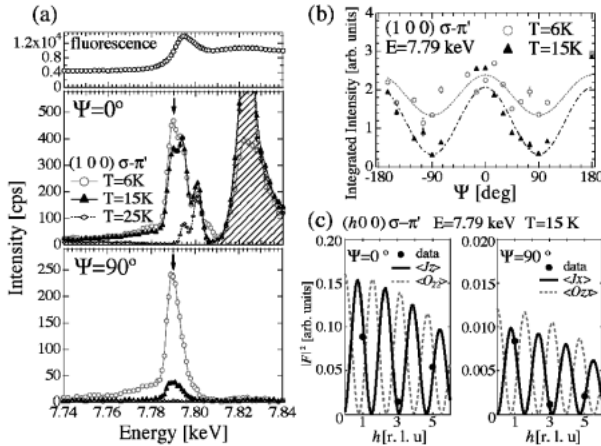


Fig. 2 Schematic view of the experimental configuration and definition of the optical system.



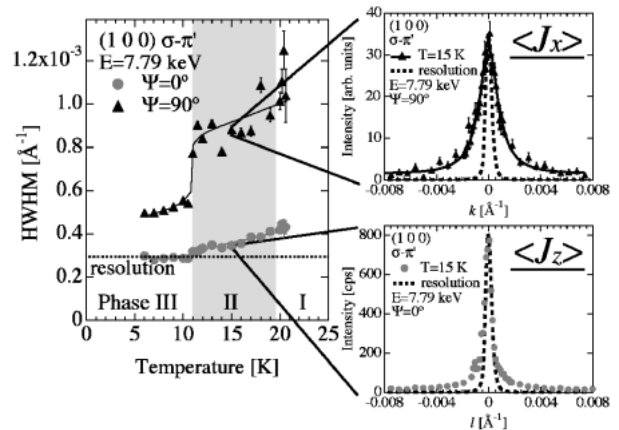
**Fig. 3** (a) Incident energy dependences of the intensity of the 100 forbidden reflection. The resonant enhancement is observed at  $L_{\text{III}}$  absorption edge, which is indicated by arrows. (b) Azimuthal-angle dependences of the integrated intensity of 100 reflection. (c) Integrated intensities of the  $h00$  ( $h=1, 3, 5$ ) reflections. Lines with solid and dotted represent the calculated intensities of the reflections from magnetic dipolar and electric quadrupolar moment, respectively.

ブルに散乱された時の偏光度の変化を観測するために、偏光解析装置を使用した。Fig. 3は、 $\text{DyB}_4$ の禁制位置100反射の $L_{\text{III}}$ 吸収端近傍における共鳴X線散乱の実験結果である。(a)は、 $L_{\text{III}}$ 吸収端近傍のエネルギースペクトルの温度変化を示している。矢印で示されている $L_{\text{III}}$ 吸収端では、 $\Psi=0^\circ$ と $\Psi=90^\circ$ のPhase III (6 K)とPhase II (15 K)で明瞭な共鳴現象が観測されている。斜線部分は多重散乱を示している。Phase I (25 K)で観測されている反射強度は、Dy イオンを囲む硼素の七員環の影響を受けたATS散乱であると考えられ、今回は議論しない。Phase IIIの粉末中性子回折とDy イオンの局所対称性を考慮したFig. 1の磁気双極子と電気四極子の秩序構造モデルを元にして、Loveseyらの手法<sup>5)</sup>を使い $\text{DyB}_4$ の禁制位置100反射の共鳴X線散乱の構造因子を計算した。

$$F_{\sigma\text{-}\sigma}^{(E)} = 0$$

$$F_{\sigma\text{-}\pi}^{(E)} = 2k_1 b \cos \theta (\sqrt{2} \langle J_z \rangle \cos \Psi - \langle J_x \rangle \sin \Psi) \\ \mp 2k_2 a \cos \theta (\sqrt{2} \langle O_{22} \rangle \cos \Psi + \langle O_{2x} \rangle \sin \Psi)$$

$\sigma\text{-}\sigma'$ 散乱の構造因子は0になり、 $\sigma\text{-}\pi'$ 散乱の構造因子は磁気双極子 $\langle J_z \rangle$ と $\langle J_x \rangle$ 、電気四極子 $\langle O_{22} \rangle$ と $\langle O_{2x} \rangle$ の関数となっている。磁気双極子 $\langle J_z \rangle$ と $\langle J_x \rangle$ は、それぞれ磁気双極子の $c$ 軸方向と $c$ 面内の成分を表し、Fig. 1の $c$ 軸方向と $c$ 面内の矢印に対応している。電気四極子 $\langle O_{22} \rangle$ と $\langle O_{2x} \rangle$ は、電気四極子の規約表現であり、 $O_{22} = J_z^2 - J_y^2$ 、 $O_{2x} = J_z J_x - J_x J_z$ を示している。また、Fig. 1の楕円は、球対称に電気四極子 $\langle O_{2x} \rangle$ の効果を加えた電荷分布を表している。 $k_1$ と $k_2$ は定数である。 $a$ と $b$ は $h00$ 反射の $h$ の関数であり、 $a = \cos(0.635\pi h)$ 、 $b = \sin(0.635\pi h)$ となっ



**Fig. 4** Temperature dependences of the HWHM of the rocking scan of the 100 reflection at  $L_{\text{III}}$  absorption edge. The temperature dependence of the HWHM at  $\Psi=90^\circ$  ( $J_x$ ) is quite different from that at  $\Psi=0^\circ$  ( $J_z$ ). The dotted line indicates the resolution limit.

ている。これらの式は、 $\Psi=0^\circ$ では $\langle J_z \rangle$ と $\langle O_{22} \rangle$ が観測され、 $\Psi=90^\circ$ では $\langle J_x \rangle$ と $\langle O_{2x} \rangle$ が観測されることを意味している。Phase IIとPhase IIIでは、Fig. 1のモデルより計算した構造因子で(b)のアジマス角依存性をよく説明できている。ここで注目していただきたいのは、Phase IIの $\Psi=90^\circ$ でも反射が観測されている点である。Phase IIでは、粉末中性子回折より $c$ 軸方向の成分 $\langle J_z \rangle$ のみが観測されている。 $\Psi=90^\circ$ では $\langle J_x \rangle$ もしくは $\langle O_{2x} \rangle$ が観測されるので、中性子では観測できなかった成分を発見し、Phase IIでもPhase IIIの秩序構造が存在していると考えられる。最近の実験結果より、共鳴X線散乱で観測しているのは磁気双極子成分であることが分かった。(c)に禁制反射 $h00$ の反射強度の $h$ 依存性を示す。 $h=1, 3, 5$ で測定した黒丸の実験データは、実線の磁気双極子 $\langle J_z \rangle$ と $\langle J_x \rangle$ の構造因子の計算値で最もよく説明された。点線の電気四極子 $\langle O_{22} \rangle$ と $\langle O_{2x} \rangle$ では、実験結果を全く説明することができなかった<sup>8)</sup>。更に、 $\Psi=90^\circ$ の磁気双極子 $\langle J_x \rangle$ による反射の半値半幅 (HWHM) の温度変化を測定したところ、Fig. 4のようにPhase IIでは明らかにHWHMが大きかった。これは、 $\langle J_z \rangle$ 成分の短距離秩序を意味している。また、強いスピン軌道相互作用のため、 $\langle J_z \rangle$ と $\langle J_x \rangle$ の秩序状態に付随する $\langle O_{2x} \rangle$ 成分も短距離秩序をなすと考えられる。一方、 $\Psi=0^\circ$ で観測されている $\langle J_z \rangle$ のHWHMは、点線で示される装置分解能とほぼ一致し、長距離秩序となっていた。

以上のように、共鳴X線散乱を行い、弾性定数の異常が観測されているPhase II近傍では、磁気双極子 $\langle J_x \rangle$ の短距離秩序が観測された。これらの現象は、通常の $\langle J_z \rangle$ と $\langle J_x \rangle$ の成分秩序だけでは説明できず、 $\langle J_x \rangle$ と $\langle O_{2x} \rangle$ が絡んだSSL特有の幾何学的なフラストレーション効果が原因であると期待される。

### [放射光と中性子を使った相補的な研究]

Phase II で観測された磁気双極子  $\langle J_x \rangle$  成分は、中性子回折でも観測できるはずである。最近行った  $\text{Dy}^{11}\text{B}_4$  を使った単結晶中性子回折実験でも、 $\langle J_x \rangle$  の成分はほとんど観測できなかった<sup>9)</sup>。従って、 $\langle J_x \rangle$  の成分は共鳴 X 線散乱が観測できる時間スケール約  $10^{-15}$  sec と中性子回折が観測できる時間スケール約  $10^{-12}$  sec の間の時間スケールで揺らいでいることが考えられる。

このように、放射光と中性子の特性をうまく使うことで、低温の磁気及び電気四極子の秩序構造や、揺らぎの時間スケールまで議論することができた。

### 参考文献

1) R. Watanuki: Ph.D. thesis, Yokohama National University

- (2004).
- 2) R. Watanuki, G. Sato, K. Suzuki, M. Ishihara, T. Yanagisawa, Y. Nemoto and T. Goto: to be published in J. Phys. Soc. Jpn. **74** (2005).
  - 3) J. P. Hannon, G. T. Trammell, M. Blume and D. Gibbs: Phys. Rev. Lett **61**, 1245 (1988); **62**, 2644 (1989) (E).
  - 4) T. Matsumura, D. Okuyama, N. Oumi, K. Hirota, H. Nakao, Y. Murakami and Y. Wakabayashi: Phys. Rev. B **71**, 012405 (2005).
  - 5) S. W. Lovesey and K. S. Knight: Phys. Rev. B **64**, 094401 (2001).
  - 6) D. Okuyama, T. Matsumura, H. Nakao and Y. Murakami: J. Phys. Soc. Jpn. **74**, 2434 (2005).
  - 7) D. Okuyama, T. Matsumura, H. Nakao and Y. Murakami: J. Phys. Soc. Jpn. **75**, Suppl. 198 (2006).
  - 8) In preparation for publication.
  - 9) T. Matsumura, D. Okuyama and Y. Murakami: Abstr. Meet. Physical Society of Japan (62st Spring. Meet., 2007), Part 3, p. 459, 19pTB-5 [in Japanese].

### 一口メモ

## 金盞花 (きんせんか)

南欧州原産の金盞花はキク科の一年草または越年草で、高さは30 cm 程度となる。無柄の葉はへら状で、花は盃状の頭状となり、帯赤黄色を呈し、茎の先に付く。国内では房総半島、淡路島などで主に仏花用に大規模に栽培されている。古くから花びらは皮膚の軟膏などの薬用として用いられてきた他、高価なサフランの代用として、ご飯やシチューの色付けに使われていたために、英名ではポットマリーゴールドと呼ばれている。

本年7月の中旬、高校時代の同級生4名と一緒に故郷の伊香保温泉に1泊の旅をしました。40年ぶりに会ったにもかかわらず、すぐに打ち解け、昔話から始めて最近の話題へと、夜遅くまでワインを飲みながら語りました。翌日は単独で町を探索しました。まずはロープウエーで見晴台に出て、町を眺めた後に、徒歩で、伊香保神社に戻りました。町内には万葉歌碑があり、徳富蘆花、竹久夢二を始めとして明治・大正時代の多くの文人が滞在した場所でしたので、いたるところにある名所、旧跡で立ち止まり、また蘆花文学記念館には入館しました。さらに、伊香保温泉露天風呂、石段の湯につかり体を癒した後に、バスで右に榛名山、左に赤城山を眺めながら高崎に出ました。高崎線の車窓からは妙義山も見え、上毛三山を後に、つくばに戻ってきました。

(No. 76, K. Ohshima)

