

トピックス

奨励賞受賞

X線異常分散項を利用した電荷・軌道秩序構造の研究

中尾裕則

東北大学大学院理学研究科物理学専攻*

Charge and Orbital Ordered States Studied by
Using X-Ray Anomalous Scattering Terms

Hironori NAKAO

Department of Physics, Graduate School of Science, Tohoku University

Abstract

Recently, the studies utilizing anomalous scattering term of atomic scattering factor near absorption edge, so called x-ray anomalous scattering and resonant x-ray scattering, have been rapidly developed. This technique has especially contributed to the determination of the charge-orbital ordered structure in strongly correlated electron system. In this paper, we present the typical examples—the charge ordering of V^{4+} and V^{5+} in NaV_2O_5 and the antiferro-quadrupole ordering (orbital ordering) of Ce^{3+} ions in CeB_6 .

1. はじめに

連続スペクトルを持つ放射光により可能となる研究の1つとして、原子のX線吸収端近傍での原子散乱因子の異常分散項を利用した研究がある。通常のX線散乱では、物質中のすべての電子が応答するのに対し、吸収端近傍での信号強度の変化を取り出すことにより目的の原子の情報のみを効率的に得ることができる。吸収測定であるEX-AFSは現在広く使われている研究手段であるが、吸収端近傍のX線散乱実験は定量的な評価が難しいためになかなか普及していなかった。ここでは、このX線吸収端近傍のX線散乱を利用することにより最近行った電荷秩序¹⁾や軌道秩序²⁾の研究について紹介する。この異常分散項を利用した実験手法は、分野ごとに様々な呼び方がされている。ここでも、電荷秩序の研究では“X線異常散乱”という言葉、また軌道秩序の研究では“共鳴X線散乱”という言葉を使わせて頂く。

2. NaV_2O_5 の電荷秩序状態

2.1 研究の背景

NaV_2O_5 の良質な単結晶を作製することにより、帯磁率の温度変化から低温 ($T_C=34$ K) において磁気相転移が発見された³⁾。この物質の結晶構造は、 VO_5 ピラミッドが稜及び角を共有してab面内に2次元ネットワークを構成し、この2次元構造がc軸方向に積層する、そして層間にNaが入り込んだ層状構造(空間群 $P2_1mn$)である⁴⁾。また結晶学上V原子サイトが2種類あることから、当初室温で電荷秩序が生じ磁性原子 V^{4+} ($s=\frac{1}{2}$) と非磁性原子 V^{5+} ($s=0$) がb軸方向に鎖を形成していると考えられた。構造的に、b軸方向に V^{4+} のスピン1次元鎖が V^{5+}

の非磁性鎖によって良く隔離された構造をとっており、また帯磁率の温度変化が転移点以上で $s=\frac{1}{2}$, 1次元反強磁性ハイゼンベルグで予想される Bonner and Fisher 曲線で良く説明できること、さらに転移点以下で帯磁率が指数関数的に減少することから、低温の磁気相転移がスピン・パイエルス転移であると考えられた。そして、X線散乱により転移温度以下での原子変位に起因する長周期構造 ($2a \times 2b \times 4c$) による超格子反射が観測され、また中性子散乱によりスピン一重項基底状態の形成に伴うエネルギーギャップが観測され、スピン・パイエルス転移の特徴的な2つの性質が観測された⁵⁾。しかしながら、各種物性研究が進むにつれてスピン・パイエルス転移と異なる性質も指摘され始めた。そんななかX線構造解析によって室温構造が再決定され、室温でそもそも V^{4+} のスピン1次元鎖は存在せず、平均価数4.5個のVがb軸に沿ったspin-ladderを形成する結晶構造(空間群 $Pmnm$)が明らかになった⁶⁾。また、ほぼ同時期に⁵¹V核のNMRの測定から、 T_C で電荷の秩序・無秩序転移がおきていると指摘された⁷⁾。一方理論的研究からは、2つの電荷秩序モデルが提唱された。1つは、室温構造として当初提唱されていたb軸方向に V^{4+} がスピン1次元鎖を形成するchain model⁸⁾ (Fig. 1(a)), もう一つはladder内で V^{4+} がzigzagパターンを形成するzigzag model 1である^{9,10)} (Fig. 1(b))。さらに本研究とほぼ同時期に低温X線構造解析が行われ、Fig. 1(c)に示すような、半分のVイオンが電荷秩序状態にあり、残りの半分は電荷無秩序状態の $V^{4.5+}$ になっている空間群 $Fmm2$ のzigzag model 2が提唱された¹¹⁾。しかしながら、V, Na核のNMRの実験結果^{7,12)}と矛盾すること、さらにスピン一重項基底状態を形成するには不自然である

* 東北大学大学院理学研究科物理学専攻 〒980-8578 仙台市青葉区荒巻字青葉
TEL: 022-217-6487 FAX: 022-217-6489 E-mail: nakao@iio.phys.tohoku.ac.jp
2002年度放射光学会奨励賞受賞研究に関連して寄稿して頂きました。

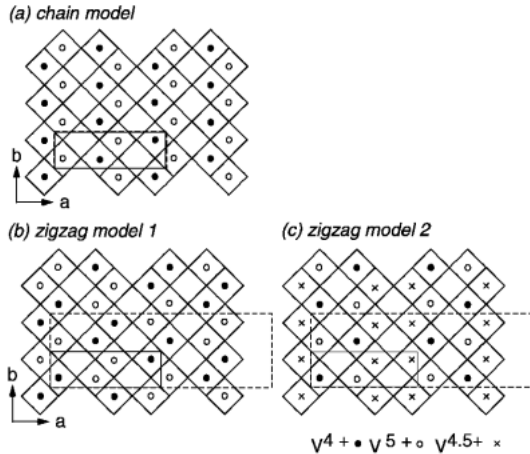


Figure 1. Schematic drawing of charge ordering in NaV_2O_5 below T_C projected on to the ab -plane. The filled circles, open circles and cross marks show V^{4+} , V^{5+} , and $\text{V}^{4.5+}$ sites, respectively. The solid and broken rectangles indicate the unit cell of charge ordered state at room temperature and low temperature phase, respectively. (a) chain model, (b) zigzag model 1, and (c) zigzag model 2.

など、依然として低温構造は未解決の問題として残った。この NaV_2O_5 の電荷秩序状態 ($T < T_C$) を解明するため着目したのが、X線異常散乱を利用した実験である。

2.2 異常分散項の決定

一般に X 線散乱実験で観測される反射強度 $I(E, hkl)$ は、次式のように表記される。

$$I(E, hkl) = \left| \sum_i f_i(E) \exp[-2\pi i(hx_i + ky_i + lz_i)] \right|^2$$

ここで反射強度は、原子散乱因子 $f_i(E)$ と原子位置に依存する項 (位相項) から成り立っている。また原子散乱因子は、 $f(E) = f_0 + f'(E) + if''(E)$ と表記され、 f_0 がトムソン散乱項、 f' , f'' が異常分散項の実部と虚部である。この f_0 がエネルギーに依存しないのに対し、異常分散項にはエネルギー依存性がある。特に、吸収端近傍で大きな変化を示すことが本実験でのポイントである。つまり、V 原子の K 吸収端近傍では V の原子散乱因子がエネルギーに対して大きく変化するために、反射強度のエネルギー依存性が観測される。このエネルギーに対する変化が観測できれば、V 原子の情報を選択的に得たことになる。さらに、 NaV_2O_5 の電荷秩序に関係する V^{4+} と V^{5+} は K 吸収端のエネルギーが僅かに異なる。したがって、反射強度 $I(E, hkl)$ から V^{4+} と V^{5+} を区別した情報を得ることができる。

まず、 $I(E, hkl)$ を計算するために、異常分散項 f' , f'' を求めた。異常分散項 f'' は、吸収スペクトルと $f''(E) = \frac{mcE}{2e^2\hbar} \mu$ で結び付いている。さらに、異常分散項の実部と虚部は Kramers-Kronig 変換で結び付いている。つまり、試料の吸収スペクトルから異常分散項 f' , f'' を求めることができる。ここで、幸運なことに NaV_2O_5 と結晶構造がほぼ同じで、 V^{4+} , V^{5+} 各々のみを持つ CaV_2O_5 と V_2O_5 が存

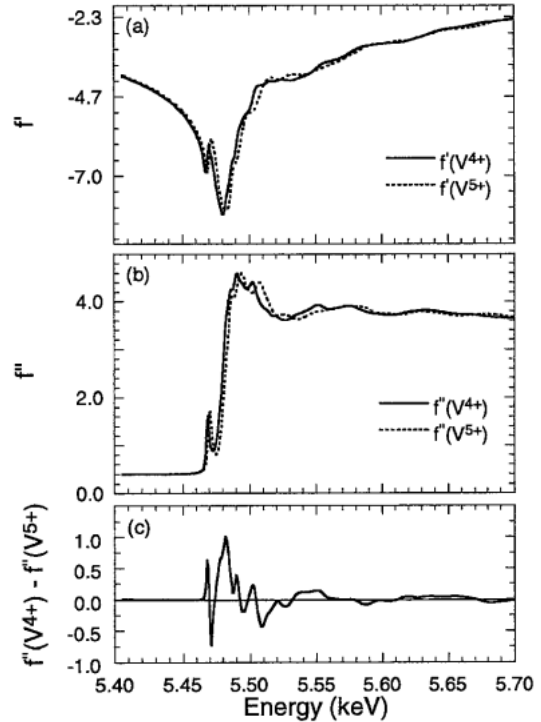


Figure 2. The energy dependence of anomalous scattering factors (a) f' and (b) f'' for V^{4+} (solid line) and V^{5+} (broken line), respectively. (c) The energy dependence of the difference $f''(\text{V}^{4+}) - f''(\text{V}^{5+})$.

在する。つまり、これらの吸収スペクトルを測定すれば V^{4+} , V^{5+} 各々の異常分散項が決定できる。**Fig. 2(b)** が CaV_2O_5 と V_2O_5 の吸収スペクトルから求めた異常分散項の虚部 f'' である。 V^{4+} , V^{5+} の吸収端エネルギーの約 1.8 eV の違いが観測され、過去の文献¹³⁾ と良く対応している。さらに、Kramers-Kronig 変換より求めた f' を **Fig. 2(a)** に示した。**Figure 2(c)** には、 V^{4+} , V^{5+} の異常分散項の虚部の差スペクトルを示しているが、吸収端近傍でのみ V^{4+} , V^{5+} の差が強く観測されることが分かる。つまり、吸収端近傍での大きな散乱強度の変化が捉えられれば、 V^{4+} , V^{5+} の配列に関する情報であり、電荷秩序に対する直接的な証拠となる。

2.3 X線異常散乱

このように求めた V^{4+} , V^{5+} の原子散乱因子を用いれば、**Fig. 1** に示す 3 つのモデルごとの散乱強度のエネルギー依存性が計算できる¹⁴⁾。**Figure 3** に、代表的な超格子反射位置での散乱強度のエネルギー依存性の実験結果及びモデル計算を示す。 $(\frac{15}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{4})$ では、 V^{4+} と V^{5+} の配列を反映したエネルギーに対する大きな散乱強度の変化が吸収端近傍で観測されている。モデル計算をみると chain model では、吸収端近傍での散乱強度のエネルギー依存性を再現できていない。これは、**Fig. 1(a)** に示すように電荷秩序の持つ低温相の単位胞が $a \times b \times c$ であり、 $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{4})$ 反射では原子変位を反映する散乱強度のみが計算されるか

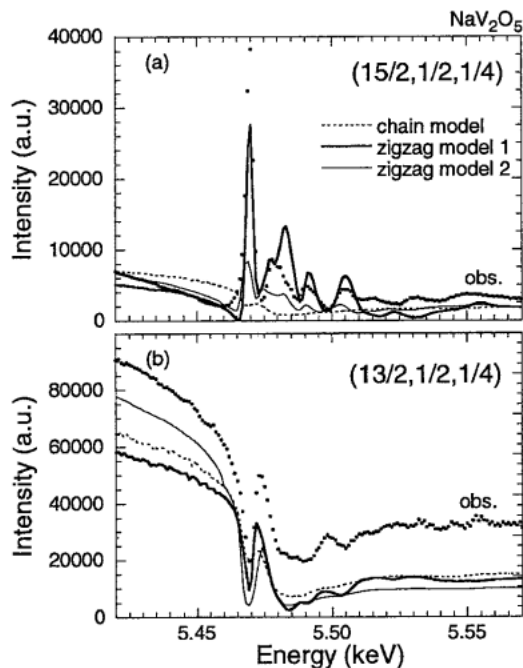


Figure 3. Energy dependence of the superlattice reflections (a) $(\frac{15}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{4})$ and (b) $(\frac{13}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{4})$ near V K-edge observed at $T=8$ K. Solid, thin solid, and dotted curves are the calculations based on the zigzag model 1, 2 and chain model, respectively.

らである。ところが、zigzag model 1, 2 では電荷秩序の持つ単位胞がともに $2a \times 2b \times 4c$ であり吸収端近傍での散乱強度の大きな変化が計算されている。さらに zigzag model 1 は、吸収端近傍での電荷秩序を反映した散乱強度が zigzag model 2 より強く、実験結果を良く再現している。この原因は、zigzag model 1 では V^{4+} , V^{5+} が完全に電荷秩序しているのに対し、zigzag model 2 では $V^{4.5+}$ の電荷無秩序状態を含むためである。Figure 3(b) の $(\frac{13}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{4})$ で観測される散乱強度は試料の吸収係数のエネルギー依存性を反映した結果にほぼ対応し、原子変位からの散乱強度を主に観測していること示している。つまり、価数の違いを反映する散乱強度と原子変位を反映する散乱強度の Q 依存性が異なっているために、観測する指数に依存してエネルギー依存性の様子が大きく変化したのである。この Q 依存性も、zigzag model 1 の計算で見事に再現できている。同様に、数か所の超格子反射強度のエネルギー依存性とモデル計算を比較することにより、 NaV_2O_5 の *ab* 面内の低温構造が zigzag model 1 の電荷秩序状態であることを明らかにした。

このように、実験的に電荷秩序構造を区別することは出来たものの定量的な解析をするために、解決すべき問題が幾つか残った。(ここでは、その後の研究により解決されたものも含めてまとめる。) 1 つは、低温の結晶構造が厳密に決まっていなかったために散乱強度を厳密に解くことが出来なかった。ただし、最近澤らの低温構造解析が成功した¹⁵⁾。2 つ目は、zigzag model 1 が単斜晶の結晶構造であ

ることから、ドメイン構造を避ける必要があった。しかしながら、単斜晶の結晶角の 90° からのズレが観測できなかったためにドメインを分離した散乱強度の測定が出来なかった。こちらも、澤らがドメインを分離した測定に成功した¹⁵⁾。3 つ目は、散乱強度に対する試料の吸収補正の問題である。そもそも吸収端近傍で試料の吸収が大きく定量的な補正が難しい。4 つ目は、決定した原子散乱因子の定量性の問題である。ここでは CaV_2O_5 , V_2O_5 が NaV_2O_5 とほぼ同じ結晶構造を持っているので、 NaV_2O_5 結晶中での V^{4+} , V^{5+} の原子散乱因子が求まるとした。しかしながら、厳密には同じではなくより定量的な秩序変数の決定には影響が出てくると考えられる。また、ここでは説明を省いていたが、通常スカラーの原子散乱因子が、吸収端近傍ではテンソルになっている¹⁶⁾。つまり、粉末試料の吸収スペクトルから求めた V^{4+} , V^{5+} の原子散乱因子そのものが使えない。現状では、 NaV_2O_5 で観測される散乱強度のアジマス角依存性から推測される原子散乱因子テンソルを用いた解析を行っている。このように、少しずつ問題は解決してきているものの定量的な解析にはまだ課題が残されている。現在も、ドメインを分離した測定を行い、求められた低温構造をもとにして *c* 軸方向の積層構造も含めた電荷秩序構造の決定、電荷秩序変数 δ_c の定量的な決定へと研究が進められている。

本稿では、X 線異常散乱による電荷秩序状態の解明を中心にまとめたが、 NaV_2O_5 の電荷・スピン・格子の寄与する興味深い相転移は研究を進めるほどに深まっている、関心をもって頂ければ文献¹⁷⁾を参照されたい。

3. CeB_6 の軌道秩序状態

3.1 研究の背景

f 電子系では JT 歪みを伴わない反強四極子 (AFQ) 転移と呼ばれる軌道秩序を示す物質がある。この AFQ 秩序の典型物質である CeB_6 は、日本を中心に実験的、理論的な研究が精力的に進められてきた系であり、多くの解説記事で紹介されている¹⁸⁾。ここでは、これまでに解明されてきた CeB_6 の物性を簡単に紹介する。

CeB_6 は、Fig. 4 左に示すように B_6 のクラスターと Ce が CsCl 型に配列した結晶構造を持つ¹⁹⁾。結晶中で Ce は 3 価イオンで、Kramers 縮退と四極子自由度 (軌道自由度) を併せ持った T_8 の四重項が基底状態である。これまでの研究から、2 つの相転移温度 $T_N \sim 2.3$ K, $T \sim 3.2$ K があり、低温から Phase III, II, I と呼ばれている。この中間相である Phase II が、注目している AFQ 秩序相である。

Phase III は、中性子散乱²⁰⁾により T_N 以下において磁気散乱が観測されること、また比熱測定²¹⁾で *4f* 電子のエントロピーが T_N で $R \ln 2$ にほぼ達していることから、Kramers 縮退がとけた磁気秩序相であることが明らかにされた。さらに Phase III は、4 つの波数ベクトルをもつ複雑な磁気構造を示す²⁰⁾ことから、背景として Phase II

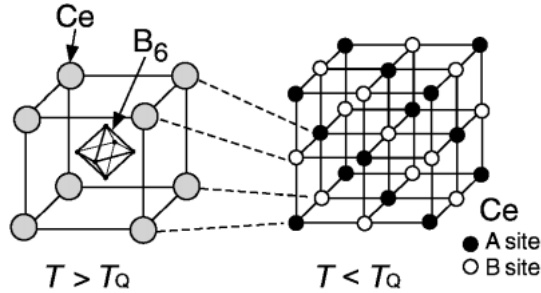


Figure 4. Crystal structure of CeB_6 at $T > T_Q$. (right) AFQ structure at $T < T_Q$. This is an NaCl-type ordering of Ce A, B sites; the structure expects the order parameter at $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. B_6 octahedron is omitted.

での AFQ 秩序があり、その制約を受けた磁気構造になっていると考えられた。

Phase II は、 T_Q で比熱²¹⁾などに異常があること、また超音波測定²²⁾により、 T_5 型 (O_{xy}, O_{yz}, O_{zx}) の AFQ 秩序を支持する弾性定数のソフト化が観測された。これらの状況証拠から、 T_Q は縮退した四極子が秩序化する AFQ 秩序状態への転移であると考えられた。しかしながら、四極子秩序に伴う結晶構造の対称性低下や超格子構造といった AFQ 秩序の直接的な証拠は得られなかった。一方、中性子散乱²⁰⁾と NMR²³⁾によって、磁場印加により誘起される磁気秩序が観測され、スピンと軌道の結合を通して、AFQ 秩序状態の存在が間接的ながら決定された。結果として、Phase II において Fig. 4 右のような $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ の波数ベクトルをもった 2 種類の T_5 型の軌道 A, B が交互に配列する AFQ 秩序が生じていることが示された。

このように、AFQ 秩序の存在は明らかになったものの AFQ 秩序変数の観測、特にゼロ磁場下での AFQ 秩序変数の直接観測は既存の方法では不可能であった。また秩序している四極子の波動関数は、これまで理論的な予測にとどまっていた。そこで、ここでも X 線吸収端近傍での異常分散項を利用した実験 (共鳴 X 線散乱) に着目した。

3.2 CeB_6 の共鳴 X 線散乱

実験には、超伝導マグネットを搭載した He-flow 型の冷凍機を用い、極低温 (2.5 K)・磁場中 (2 T) での測定を実現した。このとき磁場は、常に $[11\bar{2}]$ 方向に印加した。中性子散乱²⁰⁾からの予測をもとに、 $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ において AFQ 秩序変数からの共鳴散乱を探索した。Figure 5 にゼロ磁場下、2.7 K で測定した $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ での散乱強度 (●), (0.49, 0.49, 0.49) で観測したバックグラウンド (○), それらの差である実質の共鳴散乱 (▼) のエネルギー依存性を示す。ここでバックグラウンドは、試料からの蛍光 X 線強度のエネルギー依存性に主に依存している。この蛍光 X 線が最大強度を示す Ce の L_3 吸収端である $2p_{3/2} \rightarrow 5d$ の双極子遷移エネルギーにおいて、矢印で示すように散乱強度のエネルギー依存性に非常に微弱な共鳴散乱が観測されていることが分かる。入射 X 線を共鳴エネルギー 5.722

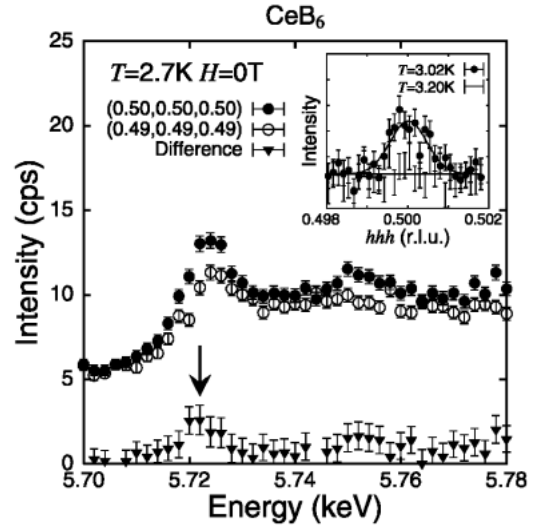


Figure 5. Energy dependence of scattering intensities at $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ (filled circles) and at (0.49, 0.49, 0.49) (open circles) with $H=0$ T and $T=2.7$ K. The difference of intensities between $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ and (0.49, 0.49, 0.49) (filled triangles). Inset: Temperature dependence of (hhh) scans at 5.722 keV and at $H=0$ T.

keV に固定し、 $\theta-2\theta$ スキャンを行った結果を Fig. 5 の挿入図に示す。散乱ベクトルに対する依存性があり、共鳴散乱が試料からの Bragg 散乱であることがわかる。また、ピーク幅は、今回の実験の精度の範囲内で分解能限界になっており、この秩序が長距離秩序に発達していることを示している。さらに、 T_Q まで温度を上げると信号が消失することから、この共鳴散乱成分は CeB_6 の AFQ 秩序変数であることが確認された。

CeB_6 に磁場を印加すると、Phase I, II の転移温度 T_Q が高温側にシフトするという不思議な振舞いは良く知られている²⁴⁾。つまり、磁場印加により T_Q が上昇するため、同じ温度の測定であっても秩序変数が十分に発達し、使用した冷凍機の最低温度での信号強度の増大が期待できる。また、磁場依存性を測定することにより、観測された共鳴散乱が AFQ 秩序変数として振る舞うかどうかを再確認することができる。そこで、AFQ 状態に関する磁場中での研究を行った。ゼロ磁場下での微弱な共鳴散乱と比べると予想通り秩序変数が発達し、磁場 (1.9 T) 印加下で明瞭なエネルギースペクトルが観測できた。その結果 Fig. 6 にまとめたように、磁場印加により、秩序変数やピーク幅の温度変化を明瞭に測定することができた。Figure 7 に、四極子転移の秩序変数の温度変化の磁場依存性をまとめる。磁場の印加により転移温度 T_Q が上昇し最低温度での散乱強度が増加している。一般に秩序変数の温度変化を $I \propto ((T_Q - T)/T_Q)^{2\beta}$ にフィットすることにより、臨界指数 β を定めることが可能である。ここでは、磁場により誘起される磁気散乱を測定した中性子散乱実験²⁵⁾から決定された $\beta=0.37$ を用い、今回の実験結果を合わせてみた。図中の実線で示すように、実験精度の範囲内で全ての磁場下で

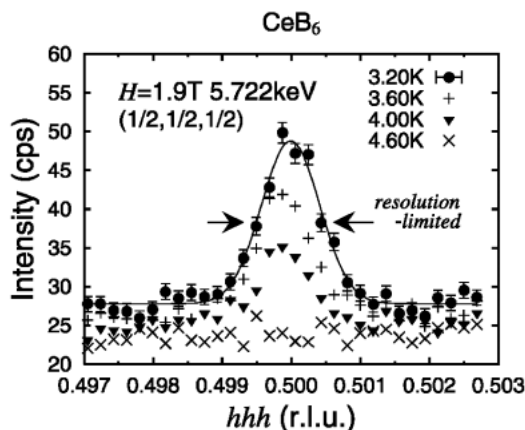


Figure 6. Temperature dependence of (hhh) scans at $E=5.722$ keV and $H=1.9$ T.

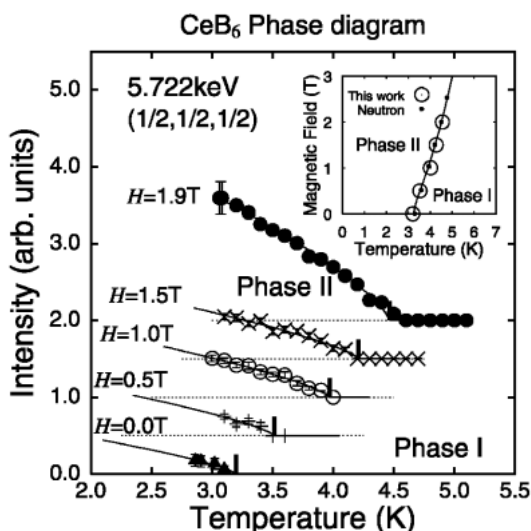


Figure 7. Temperature dependence of RXS intensities of CeB_6 with various magnetic fields, $H \parallel [112]$. The solid lines are results of fitting with the critical index $\beta=0.37$. The transition temperatures T_Q are indicated by thick vertical lines. The baselines are shifted for clarity. Inset: H - T phase diagram for the present result and the result of the neutron experiment with the magnetic field $H \parallel [111]$ ²⁰.

の結果を臨界指数 $\beta=0.37$ で合せることができる。このフィッティングから求めた転移温度 T_Q と磁場 H の関係を Fig. 7 の挿入図に示す。CeB₆ の特徴の1つである磁場印加に伴う転移温度の上昇が、今回の共鳴散乱実験によっても確認された。また、挿入図の中に示した中性子散乱の実験結果²⁰と我々の実験結果は非常に良く対応している。ピーク幅の温度変化から、 T_Q 以下では測定精度の範囲内ですぐに長距離秩序となっていることが分かった。一方、理論的に短距離秩序状態の形成が期待されている²⁶ T_Q 以上での相関長の決定は、散乱強度が弱く不可能であった。また、ここで観測された共鳴 X 線散乱は、4f 電子の軌道秩序状態が、4f-5d 間のクーロン相互作用により

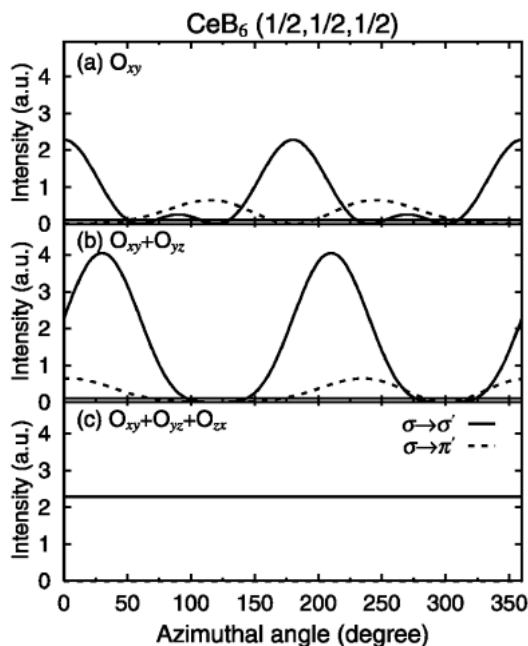


Figure 8. Azimuthal angle dependence of RXS at $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ induced quadrupole ordered state, (a) O_{xy} , (b) $O_{xy} + O_{yz}$ and (c) $O_{xy} + O_{yz} + O_{zx}$, in which the $\sigma \rightarrow \pi$ component is zero. The azimuthal angle is defined to be 0° when $\sigma \perp [11\bar{2}]$.

5d のエネルギーレベルに反映された結果と考られる。実際、4f 電子軌道の異方性が、原子内のクーロン相互作用を通して 5d 電子に影響を与え、共鳴散乱が現れることが、長尾らにより理論的に導かれている²⁷。

このように、Ce の L_3 吸収端の $2p_{3/2} \rightarrow 5d$ の双極子遷移エネルギーにおける共鳴 X 線散乱により、Phase II の秩序変数を直接測定ができ、さらに磁場相図も作成可能であることが示された。ただし、磁場を印加した状態で観測される共鳴散乱は、中性子散乱や NMR で観測されたものと同様に磁場誘起されたスピンの共鳴磁気散乱成分を含んでいる可能性があるので注意が必要である。一方、ゼロ磁場下で観測される共鳴散乱は、これまで間接的にしか観測することの出来なかった CeB₆ の AFQ 秩序変数であることは明白である。磁場を変化させても散乱強度に大きな変化が存在しないことから、磁場下で観測されている共鳴散乱も AFQ 秩序変数とみなして良いと考えている。

共鳴 X 線散乱手法の大きな特徴の1つは、原子散乱因子テンソルが、注目する原子周りの電子状態の異方性の情報を持っていることである。YTiO₃ の共鳴散乱では、アジマス角依存性を測定することにより求めた原子散乱因子テンソルと軌道状態を対応させ、秩序している軌道状態を定量的に取り扱っている²⁸。そこで CeB₆ でも、秩序した軌道の定量的な議論を試みる。CeB₆ では、磁場印加方向に依存して、様々な四極子秩序状態の出現が理論的に期待されている²⁹。例えば、磁場 ($H \parallel [001]$) 印加下では、 O_{xy} の軌道秩序状態が実現する。同様に $[101]$, $[111]$ 方向

に磁場を印加すると、それぞれ、 $O_{xy} + O_{yz}$, $O_{xy} + O_{yz} + O_{zx}$ の軌道秩序状態が実現する。これらの軌道状態をもとに行った、共鳴散乱強度のアジマス角依存性のモデル計算をFig. 8に示す。 $\sigma \rightarrow \sigma'$ 成分を実線で、 $\sigma \rightarrow \pi'$ 成分を破線で描いた³⁰⁾。秩序する軌道の対称性を反映し、散乱強度のアジマス角依存性が大きく変化していることが分かる。したがって、共鳴散乱強度のアジマス角依存性をもとに、秩序した軌道の波動関数を決定することが可能となる(ただし、立方晶から結晶の対称性が低下するのでドメインの問題に注意する必要がある)。我々はすでにゼロ磁場下でのアジマス依存性を測定したが、散乱強度が極めて弱いため、今のところ定量的な議論には達していない。

4. まとめ

このようにX線異常散乱・共鳴X線散乱の手法が、電荷秩序・軌道秩序構造の決定に大きな威力を発揮することを紹介した³¹⁾。ただ、すでに書いてきたようにいくつかの課題が残されているのも事実である。理論・実験両サイドからの更なる研究が必要とされている。しかしながら、スピン・電荷・軌道・格子系の秩序状態やこれらの自由度間の結合状態から多彩な物性を示す強相関電子系での研究において、X線の吸収端を使うことにより狙いの原子の状態を顕著に取り出せる当手法の重要性はさらに増していくものと考えられる。当分野の今後の発展に期待して頂きたい。

謝辞

本研究は、藤井保彦、武末尚久、磯部正彦、上田寛(東大・物性研)、大和田謙二(SPring-8・原研)、M. V. Zimmermann, J. P. Hill, D. Gibbs, J. C. Woicik (BNL), 國井暁、廣田和馬、村上洋一(東北大・理)、遠藤康夫(東北大・金研)、若林裕助(物構研・PF)、真岸孝一、小山晋之(徳島大・総合科学)の各氏との共同研究によって行われました。さらに、学生時代から今までにお世話になった多くの方々の御指導のもとに初めて行えたものです、ここに感謝致します。

参考文献

- 1) H. Nakao *et al.*: Phys. Rev. Lett. **85**, 4349 (2000).
- 2) H. Nakao *et al.*: J. Phys. Soc. Jpn. **70**, 1857 (2001); **71**,

- Suppl. 91 (2002).
- 3) M. Isobe and Y. Ueda: J. Phys. Soc. Jpn. **65**, 1178 (1996).
- 4) P. A. Carpy and J. Galy: Acta Cryst. B **31**, 1481 (1975). (斜方晶, 格子定数 $a=11.3$, $b=3.6$, $c=4.8$ Å)
- 5) Y. Fujii *et al.*: J. Phys. Soc. Jpn. **66**, 326 (1997).
- 6) H. Smolinski *et al.*: Phys. Rev. Lett. **80**, 5164 (1998); H. Schnering *et al.*: Z. Kristallogr. **213**, 246 (1998); A. Meetsma *et al.*: Acta Cryst. C **54**, 1558 (1998).
- 7) T. Ohama *et al.*: Phys. Rev. B **59**, 3299 (1999).
- 8) P. Thalmeier and P. Fulde: Europhys. Lett. **44**, 242 (1998).
- 9) H. Seo and H. Fukuyama: J. Phys. Soc. Jpn. **67**, 2602 (1998).
- 10) C. Gros and R. Valenti: Phys. Rev. Lett. **82**, 976 (1999); J. Riera and D. Poilblanc: Phys. Rev. B **59**, 2667 (1999).
- 11) J. Lüdecke *et al.*: Phys. Rev. Lett. **82**, 3633 (1999); J. L. de Boer *et al.*: Phys. Rev. Lett. **84**, 3962 (2000).
- 12) T. Ohama *et al.*: J. Phys. Soc. Jpn. **69**, 2751 (2000).
- 13) J. Wong *et al.*: Phys. Rev. B **30**, 5596 (1984).
- 14) この実験の段階で低温の結晶構造が決まっていなかったため散乱強度に対する原子変位からの寄与を厳密に計算することが出来ない。そこで、Vの価数の違いの影響が小さい低エネルギー側の散乱強度から各構造モデルに対する原子変位 δ を決定した。ただし、zigzag model 2に関しては、構造解析の結果¹¹⁾があるのでそれを用いた。
- 15) H. Sawa *et al.*: J. Phys. Soc. Jpn. **71**, 385 (2002).
- 16) H. Nakao *et al.*: Phys. Rev. Lett. **87**, 189703 (2001).
- 17) 藤井保彦: 固体物理 **37**, 9月号(2002).
- 18) 後藤輝孝: 固体物理 **25**, 1 (1990); 榊原俊郎: *ibid.* **33**, 321 (1998); 椎名亮輔, 酒井治: *ibid.* **33**, 631 (1998); 世良正文: *ibid.* **35**, 229 (2000); 半澤克郎: *ibid.* **36**, 459 (2001).
- 19) P. Blum and F. Bertaut: Acta Cryst. **7**, 81 (1954). (空間群 $Pm\bar{3}m$, 格子定数 $a=4.14$ Å)
- 20) J. M. Effantin *et al.*: J. Magn. Magn. Matter. **47 & 48**, 145 (1985).
- 21) T. Fujita *et al.*: Solid State Commun. **35**, 569 (1980).
- 22) S. Nakamura *et al.*: J. Phys. Soc. Jpn. **63**, 623 (1994).
- 23) M. Takigawa *et al.*: J. Phys. Soc. Jpn. **52**, 728 (1983).
- 24) この不思議な現象は、八極子相互作用²⁹⁾や四極子モーメントの揺らぎ²⁶⁾の効果によると理論的に考えられている。
- 25) J. Rossat-Mignod: Methods of Experimental Physics, Vol. 23C, ed. K. Sköld and D. L. Price (Academic Press, New York, 1978) p. 69.
- 26) N. Fukushima and Y. Kuramoto: J. Phys. Soc. Jpn. **67**, 2460 (1998).
- 27) T. Nagao and J. Igarashi: J. Phys. Soc. Jpn. **70**, 2892 (2001).
- 28) H. Nakao (unpublished).
- 29) O. Sakai *et al.*: J. Phys. Soc. Jpn. **66**, 3005 (1997); R. Shiina *et al.*: *ibid.* **67**, 941 (1998).
- 30) 散乱面に垂直(平行)な偏光を $\sigma(\pi)$ で表し、散乱後の偏光には'をつけて表記する。
- 31) 過去に本誌で紹介された同手法の研究も、興味を持たれた方は参照されたい。村上洋一: 放射光 **11**, 30 (1998); 松村武: *ibid.* **15**, 3 (2002).