

# 強磁場下の混合原子価希土類化合物における X 線吸収磁気円二色性

小谷章雄

高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所 〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1

## 要旨

強磁場によって磁化された混合原子価希土類化合物の X 線吸収とその磁気円二色性スペクトルについて、理論的側面を中心に解説する。40 T までのパルス強磁場下で X 線吸収磁気円二色性を測定する技術は、最近、世界に先駆けてわが国で開発されたもので、Yb 化合物や Eu 化合物に対して実験がおこなわれた。興味深い実験データが提供されたが、そこには簡単に説明できないいくつかの謎があった。いかにして謎を解いていったかを紹介したい。

## 1. はじめに

X 線吸収分光 (X-ray absorption spectroscopy, XAS) において、ヘリシティが + と - の X 線に対する吸収の差をとったものを X 線吸収磁気円二色性 (X-ray absorption magnetic circular dichroism, XMCD) と呼ぶ。XMCD は様々な強磁性 (およびフェリ磁性) 物質の磁性を担う電子状態の研究に大きな役割を果たしてきた<sup>1)</sup>。強磁性希土類化合物の  $L_{2,3}$  吸収端における XMCD の研究に関しては、たとえば文献<sup>2)</sup>を参照されたい。しかしながら、Ce, Eu, Yb などの化合物の中には、これらの希土類元素の原子価が整数値をとらないものがあり、それらの多くは強磁性やフェリ磁性を示さないため XMCD は観測されない。価数が整数値をとらない系を混合原子価系 (あるいは、価数揺動系) と呼ぶ。最近、強磁場下で XAS や XMCD を測定する実験技術がわが国を中心にして開発され、外場によって磁化された混合原子価希土類化合物の XAS や XMCD を測定することができるようになった。これにより、価数の磁場変化や磁化過程の詳細な研究ができるようになり、注目されている。

最初に、混合原子価希土類化合物に磁場をかけ、XMCD の測定に成功したのは Kappler ら<sup>3)</sup>で、2004年のことである。彼らは 4.5 K において 7 T の静磁場をかけ、CePd<sub>3</sub> の Ce  $L_{2,3}$  吸収端の XMCD を観測した。その頃、筆者は Kappler らの論文の共著者である Parlebas (および岡山大の原田グループ) と強磁性希土類化合物の XMCD の理論を共同研究していたので、いち早く実験データを入手したが、われわれの理論をはじめとする既存の理論ではその実験結果を説明することができなかった。われわれの理論については、2006年に上記の文献<sup>2)</sup>をレビュー論文として出版し、Kappler らの実験データを論文の最後に紹介したが、その機構は未解決の課題であると述べ

るにとどめた。

その後筆者は、Kappler らの実験結果を説明するために、不純物アンダーソン模型の中に外部磁場によるゼーマン効果を取り込んだ理論をつくった。混合原子価 Ce 化合物の基底状態は磁化をもたない近藤-重項束縛状態であるが、束縛エネルギー ( $k_B T_K$ , ただし  $T_K$  は近藤温度) だけエネルギーの高い励起状態は磁氣的な連続エネルギー状態である。磁場の効果はこの束縛状態に磁氣的励起状態を混ぜて磁化を発生させることで、そのようにして計算された Ce  $L_{2,3}$  端の XAS と XMCD は基本的に実験結果に整合するものであった。筆者はこれらの理論を 2008, 2009年に公表し<sup>4,5)</sup>、混合原子価 Ce 化合物の XAS と XMCD の磁場依存性の全貌は、近藤束縛エネルギーと磁氣的励起状態のゼーマンエネルギーの競合によって支配されることを明らかにした。Kappler らの実験は、その全貌を見るにはあまりにも磁場が弱く、低磁場極限での磁化の立ち上がりを捉えたものに過ぎない。

Kappler らの実験の後、7 T をはるかに越える強磁場下で硬 X 線および軟 X 線による XAS と XMCD を観測する装置が、世界に先駆けてわが国で開発された。これらは野尻浩之氏を代表とするプロジェクト<sup>6)</sup>によって開発されたもので、携帯可能な小型パルス磁場を放射光施設のビームラインに持ち込み XAS・XMCD を測定するという画期的な方法によって実現された。まず、今から 5・6 年前に、松田康弘氏を中心とするグループが硬 X 線の装置の開発に成功し、40 T までの強磁場下で Eu, Yb, Ce などの希土類化合物の希土類  $L_{2,3}$  端 XAS・XMCD が観測された。続いて、今から 3・4 年前に中村哲也氏を中心とするグループが、軟 X 線領域で強磁場下の XAS・XMCD を測定する装置の開発に成功した。実験装置の詳細に関しては文献<sup>7,8)</sup>を参照されたい。

松田らは、まず、Yb 化合物 YbInCu<sub>4</sub> の Yb  $L_3$  端およ

び Eu 化合物  $\text{EuNi}_2(\text{Si}_{0.18}\text{Ge}_{0.82})_2$  の Eu  $L_3$  端における XAS を、4 K 近傍の低温において 40 T までの磁場で観測し、これらの物質はいずれも 30 T 近傍の磁場で Yb および Eu の価数が極めて急激な磁場依存性を示すことを明らかにした<sup>9,10</sup>。この急激な価数の変化は磁場誘起価数転移と呼ばれている。さらに彼らは、これらの物質の XMCD を観測することに成功した<sup>11,12</sup>。また、ごく最近松田らは  $\text{YbAgCu}_4$  の Yb  $L_3$  端 XAS・XMCD の観測をもおこなっている<sup>13</sup>。これらの実験結果はかつて見ない斬新なデータであったが、同時に簡単な理論的解釈を許さない難解な問題を含むものでもあった。

筆者はまず  $\text{YbInCu}_4$  の Yb  $L_{2,3}$  端 XAS・XMCD の理論解析をおこなった。Yb 化合物の電子状態は Ce 化合物と類似性があるので、 $\text{CePd}_3$  に対する解析法を応用することができた<sup>14,15</sup>。しかし、近藤一重項状態と磁氣的励起状態のゼーマンエネルギーの大小関係だけでなく、磁場誘起価数転移が一次相転移として起こることを考慮する必要があった。その上、実験で観測された Yb  $L_2$  端 XMCD の符号を説明することは簡単ではなかった。また、 $\text{YbAgCu}_4$  の Yb  $L_3$  端の XMCD を十分に理解するためには、電気双極子遷移の他に電気四重極子遷移を考慮する必要があった<sup>13,16</sup>。

$\text{EuNi}_2(\text{Si}_{0.18}\text{Ge}_{0.82})_2$  の Eu  $L_{2,3}$  端 XAS・XMCD の実験結果は Yb 化合物よりもさらに難解な問題を提起した。これについては、第 3 節で詳しく述べるが、主として 2 つの謎があった。1 つは、価数の磁場依存性と磁化曲線の実験データ間の奇妙な非整合性であり、もう 1 つは  $\text{Eu}^{3+}$  成分が示す異常に大きな XMCD の信号であった。筆者は  $\text{YbInCu}_4$  の理論研究の経験を生かしながら模索を続け、ようやく一つの結論に到達した<sup>17,18</sup>。しかし、この結論に強い説得力を与えるためには、新しい実験による理論の検証が必要であった。幸いなことに、ちょうどその頃、中村らのグループが軟 X 線領域で強磁場下の XAS・XMCD を測定する装置の開発に成功した。そこで、軟 X 線による  $\text{EuNi}_2(\text{Si}_{0.18}\text{Ge}_{0.82})_2$  の Eu  $M_{4,5}$  端における XAS と XMCD の実験がおこなわれ、理論の検証をすることができた<sup>17,18</sup>。なお、 $\text{EuNi}_2(\text{Si}_{0.18}\text{Ge}_{0.82})_2$  の磁場誘起価数転移の機構は、Ce 化合物や Yb 化合物の場合とは異なり、近藤束縛状態が本質的な役割を果たすものではない。これについても第 3 節で述べる。

本解説では、以上に述べた研究について、筆者の理論を中心にして説明する。第 2 節では、 $\text{CePd}_3$  と  $\text{YbInCu}_4$  および  $\text{YbAgCu}_4$  の希土類  $L_{2,3}$  端の XAS と XMCD について述べ、第 3 節では  $\text{EuNi}_2(\text{Si}_{0.18}\text{Ge}_{0.82})_2$  の Eu  $L_{2,3}$  端および  $M_{4,5}$  端の XAS と XMCD について述べる。第 4 節はまとめに充てる。

## 2. Ce 化合物と Yb 化合物

本節では、まず不純物アンダーソン模型をもちいて、混合原子価 Ce 化合物の Ce  $L_{2,3}$  端 XMCD の理論の概略を記述する<sup>5</sup>。 $\text{CePd}_3$  を念頭に置くが、一般の混合原子価 Ce 化合物に対する磁場効果の特徴を理解することを目的とする。本節の中心部分は Yb 化合物であるが、Yb と Ce の電子状態には共通性（電子・正孔対称性）があり、Ce の理論の基礎を理解することはそのまま Yb の基礎の理解を意味する<sup>5</sup>。

不純物アンダーソン模型のハミルトニアンは次式で与えられる。

$$H = \sum_{\nu} (\epsilon_f - g_j \mu_B j_z \hbar) f_{\nu}^{\dagger} f_{\nu} + \sum_{\mu} \epsilon_{pd} p_{\mu}^{\dagger} p_{\mu} + \sum_{\xi} \epsilon_{d\xi} d_{\xi}^{\dagger} d_{\xi} + \sum_{k,\nu} \epsilon_{L,k} a_{k,\nu}^{\dagger} a_{k,\nu} + \sum_{k,\nu} V_{k,\nu} (a_{k,\nu}^{\dagger} f_{\nu} + f_{\nu}^{\dagger} a_{k,\nu}) + U_{ff} \sum_{\nu > \nu'} f_{\nu}^{\dagger} f_{\nu'} f_{\nu'}^{\dagger} f_{\nu} - U_{fc} \sum_{\nu,\mu} f_{\nu}^{\dagger} f_{\nu} p_{\mu} p_{\mu}^{\dagger} \quad (1)$$

右辺の第 1, 2, 3, 4 項はそれぞれ Ce の 4f, 2p, 5d および配位子バンドの一電子エネルギーを表わし、4f 電子エネルギーには外場  $h$  によるゼーマンエネルギー  $-g_j \mu_B j_z \hbar$  ( $g_j$  はランダウの  $g$  因子) が含まれている。ここで、配位子バンドと呼んだ状態は、4f 状態との間の混成によって混合原子価状態を引き起こすバンドで、 $\text{CePd}_3$  では Pd 4d バンドに相当する（指標  $k$  はバンドのエネルギーの広がりを表わす）。混成相互作用は右辺の第 5 項によって与えられ、第 6 および 7 項は 4f 電子間のクーロン相互作用、および XAS の終状態で 2p 内殻正孔が 4f 電子に及ぼす引力ポテンシャルである。 $\nu = (j, j_z)$  と  $\mu = (j', j'_z)$  は、それぞれ f と p の一電子状態の全角運動量を  $jj$  結合により表わした指標であり、 $j$  の値は 4f 最低準位の  $j = 5/2$  に限定する。5d 電子は  $ls$  結合により、 $\xi = (m_d, s_d)$  と表わす。以下では、簡単のため Ce 5d バンドの幅を無視し、また  $U_{ff}$  は十分に大きくて 4f<sup>2</sup> 配置の効果が無視できるものとする。

XAS の始状態（系の基底状態）と終状態はハミルトニアンを対角化して求められる。例えば、始状態は  $1/N_f$  展開（ただし、 $N_f$  は 4f 準位の縮重度）の最低次の近似<sup>19</sup>で

$$|g\rangle = c_0^{(g)} |0\rangle + \sum_{k,j,j_z} c_{k,j,j_z}^{(g)} |k, j, j_z\rangle \quad (2)$$

と表わされる（そのエネルギーを  $E_g$  とする）。ここで、 $|0\rangle$  は 4f 準位が空位でフェルミ準位以下のすべての状態が占有された状態を指し、これは 4f<sup>0</sup> 配置に相当する。また、 $|k, j, j_z\rangle$  は配位子バンドの  $(k, j, j_z)$  の電子が 4f の  $(j, j_z)$  状態に移動した状態で、4f<sup>1</sup> 配置を表わす。第 1 項と第 2 項は混成相互作用  $V_{k,\nu}$  によって結合するが、これ以外の  $V_{k,\nu}$  による結合は、因子  $1/N_f$  について高次の効果になるため無視する<sup>19</sup>。終状態では 2p 電子が 5d 状態に

励起されるので、個々の終状態  $|i, \xi, \mu\rangle$  と書くことにする)は  $d_{\xi}^{\dagger} p_{\mu} |0\rangle$  と  $d_{\xi}^{\dagger} p_{\mu} |k, j, j_z\rangle$  の線形結合で表わされる。外場によって基底状態の表式中の  $j_z$  に対する縮退が解けて 4f 状態が磁気モーメントをもつようになると、4f・5d 間の交換相互作用を通じて 5d 状態に磁気モーメントが誘起され、それが XMCD を引き起こす。4f 電子 ( $j, j_z$ ) と 5d 電子 ( $m_d, s_d$ ) との間の交換相互作用を  $E_{ex}(m_d, s_d; j, j_z)$  と表わせば、その表式はスレーター積分、ウイグナー係数などを用いて容易に書き下すことができる (表式は省略する)。  $E_{ex}(m_d, s_d; j, j_z)$  は終状態のエネルギー固有値の中に現れるだけではなく、電気双極子遷移強度に対する増強因子として重要な役割を演じる。±ヘリシティーの X 線による始状態  $|g\rangle$  と各終状態  $|i, \xi, \mu\rangle$  との間の電気双極子遷移行列要素は、2p・5d 間の原子的遷移行列要素と原子価混合による線形結合係数 ( $c_0^{(g)}$  および  $c_{k,j_z}^{(g)}$ ) と、終状態においてそれらに相当するもの)を用いて機械的に計算できるが、4f<sup>1</sup> の配置成分に対しては 4f 電子と 5d 電子の交換相互作用のため 5d 電子波動関数の動径部分が収縮し、遷移行列要素が増強されることを考慮することが必要である。4f 状態が ( $j, j_z$ ) にあるとき、2p 状態から 5d の ( $m_d, s_d$ ) 状態への遷移行列要素の増強分が  $E_{ex}(m_d, s_d; j, j_z)$  に比例することはよく知られている<sup>1,2)</sup>。±ヘリシティーの X 線による電気双極子遷移演算子 (増強効果を含むもの) を  $M^{\pm}$  と書けば、それらに対する XAS スペクトルは

$$F^{\pm}(\omega) = \sum_{i, \xi, \mu} |\langle i, \xi, \mu | M^{\pm} | g \rangle|^2 \frac{\Gamma/\pi}{(\omega - E_{i, \xi, \mu} + E_g)^2 + \Gamma^2} \quad (3)$$

となり、通常の XAS スペクトルは  $(F^+ + F^-)/2$  により、また XMCD スペクトルは  $(F^+ - F^-)$  により与えられる。ここで、 $\omega$  は X 線のエネルギー、 $\Gamma$  は内殻正孔の寿命などによるスペクトルの広がりを表わす。

さて、XAS と XMCD の磁場依存性を支配する機構は、磁場によって近藤束縛状態から最低ゼーマン状態への基底状態のクロスオーバーであることを示そう。(2)式で表わされる基底状態  $|g\rangle$  は、ゼロ磁場では近藤一重項束縛状態であり、磁化をもたない。Fig. 1(a) は、ゼロ磁場において混成相互作用により近藤束縛状態が形成される様子と、磁場の印加により基底状態と励起状態のエネルギーが変化する様子を、模式的に示したものである。ゼロ磁場では、近藤束縛状態よりも束縛エネルギー  $k_B T_K$  だけ高いエネルギーの励起状態があり、それは磁気モーメントをもった 4f<sup>1</sup> 配置の状態 (配位子バンドから電子が 1 個 4f 単位に移動した状態で、配位子バンドの正孔のため連続エネルギーをもつ) である。磁場を印加すると、最低励起状態のエネルギーがゼーマンエネルギー  $g_j \mu_B j h$  だけ低下すると同時に、基底状態 ( $|g\rangle$ ) の中の(2)式第 2 項の 4f<sup>1</sup> 配置成分が磁化をもち、エネルギー  $E_g$  が徐々に低下する。

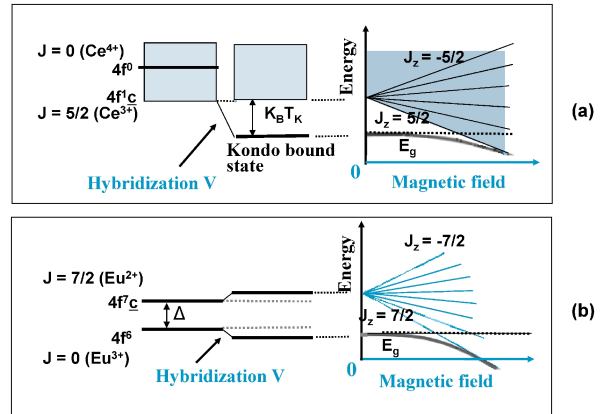


Fig. 1 Schematic illustration of the ground and low-lying excited states and the magnetic-field dependence of their energies for mixed-valence (a) Ce and (b) Eu compounds.

$g_j \mu_B j h$  が  $k_B T_K$  を越えれば、基底状態の性格は近藤束縛状態からゼーマン最低状態に移行し、強磁場極限では純粋の Ce<sup>3+</sup> 状態となり、磁化は Ce あたり  $g_j j = 15/7$  ボーア磁子に飽和する。つまり、磁場による基底状態の変化は、近藤束縛状態から最低ゼーマン状態へのクロスオーバーによって理解される。

以上に概説した理論の枠組みによって、クロスオーバーの前と後の任意の磁場に対して、XAS と XMCD のスペクトルの計算が可能になった。一方、Kappler らの実験は、混合原子価 Ce 化合物に磁場をかけて XMCD を観測した最初の実験として意義があるが、ゼーマンエネルギーが近藤束縛エネルギーに比べてあまりにも小さく、クロスオーバーの全貌を見ることはとてもできない。CePd<sub>3</sub> の近藤温度を 500 K 程度と見積もれば、クロスオーバーは 500 T から 1000 T の磁場によってはじめて観測することができる。7 T の磁場では、低磁場極限における磁化の立ち上がりをようやく観測したに過ぎない。現在のところ、XMCD の観測が可能な最高磁場の 40 T をもってしても、500 T 以上で起こるクロスオーバーにはとても手が届かない。しかし、以下で述べる YbInCu<sub>4</sub> では、ゼロ磁場での  $k_B T_K$  が CePd<sub>3</sub> の場合と同程度であるにもかかわらず、磁場誘起価数転移が一次相転移であるために、40 T 付近の高磁場相では  $g_j \mu_B j h \gg k_B T_K$  (ただし、Yb では  $j = 7/2, g_j = 8/7$ ) が成り立ち、既にクロスオーバーを越えていることを確認することができる。

CePd<sub>3</sub> についての記述を終えるにあたって、Kappler らの実験結果と筆者の XAS・XMCD の 7 T における計算結果 (紙数の関係でスペクトルの図は省略する) の関係について簡単に述べる。計算結果は以下の点において実験結果と定性的に (あるいは半定量的に) 一致する。(1) XAS にはメインピークとサテライトが観測されているが、XMCD はこのメインピークの位置にのみ現れ、サテライトの位置には現れない。(2) L<sub>3</sub> と L<sub>2</sub> の相対強度は、XAS

では  $L_3$  の方が大きいのにに対して、XMCD では  $L_2$  の方が大きい。(3) XMCD と XAS の強度比は  $L_2$  端で  $10^{-3}$  のオーダーである。詳細は、文献<sup>5)</sup>を参照されたい。

$\text{YbInCu}_4$  に話を移す。松田らは、まず  $\text{YbInCu}_4$  の Yb  $L_3$  XAS の磁場依存性を 40 T までの磁場で測定し、その解析から価数の磁場依存性を求めた<sup>9)</sup>。結果は Fig. 2(a) に示されている。ゼロ磁場での価数は 2.83 であるが、30 T 近傍で急激に増加し、40 T では 2.96 に達する。温度は 5 K で、試料は粉末である。同じ粉末試料の磁化も 30 T 近傍で急激に増加し、40 T では飽和の傾向を示す (Fig. 2(b) の■を参照)。実は、単結晶試料に対する磁化曲線が既に測られていて、Fig. 2(c) に○と●で示すように約 32 T で一次相転移があり、ヒステリシスが見られる<sup>20)</sup>。粉末試料で観測された価数の急激な変化は、本来は一次の磁場誘起価数転移が、粉末試料に特有の不均一性（主として磁化容易軸の不均一分布）のためにならされて連続変化になったものと解釈される。

松田らは、次に XMCD の磁場依存性を測定した<sup>11)</sup>。XAS と XMCD の実験結果を Fig. 3(a) と 3(b) に示す。筆者は不純物アンダーソン模型をもちいて、これらのスペクトルを理論解析した<sup>15)</sup>。混合原子価 Yb 化合物の基底状態は  $4f^{14}$  と  $4f^{13}$  の電子配置が混成したものであるが、電子描像の代わりに正孔描像を用いれば、これらは  $4f^0$  と

$4f^1$  の正孔配置となるので、混合原子価 Ce 化合物との間に電子・正孔対称性が成り立つ。つまり、(1), (2), (3) 式の理論式は正孔描像の Yb 化合物に対しても、殆どそのままの形で成り立つ。ただし、 $4f$  状態の  $j$  は Ce では  $5/2$  であったが、Yb では  $7/2$  をもちいなければならない（対称性の小さな破れ）。また、XAS の終状態では、もっと大きな対称性の破れとして、内殻正孔のポテンシャル  $U_{fc}$  が Ce の  $4f$  電子には引力としてはたらくのに対して、Yb の  $4f$  正孔には斥力としてはたらくことを考慮しなければならない。

さて、XAS と XMCD のスペクトルを計算するにあたって、不純物アンダーソン模型のパラメーター、特に混成強度と  $4f$  準位の値を決めなければならない。最も自然な方法は、価数と磁化の磁場依存性の実験結果を再現するようにそれらを決めることである。パラメーターを与えれば基底状態  $|g\rangle$  が決まり、 $|g\rangle$  に対する価数と磁化の期待値が容易に計算できるので、それらが実験結果を再現するようにパラメーターを決め直すのである。この際に大きな問題は、一次の磁場誘起価数相転移をどう扱うかである。不純物アンダーソン模型は単一の希土類サイトだけを扱っているので、相転移を扱うことはできない。希土類サイトにおける近藤束縛状態から最低ゼーマン状態へのクロスオーバーが記述できるだけである。一次の磁場誘起価数相転移の微視的機構を正面から扱うには周期的アンダーソン模型が必要であろう。しかし、一旦一次相転移が起こることを前提とすれば、各相で希土類サイトに射影された局所的な

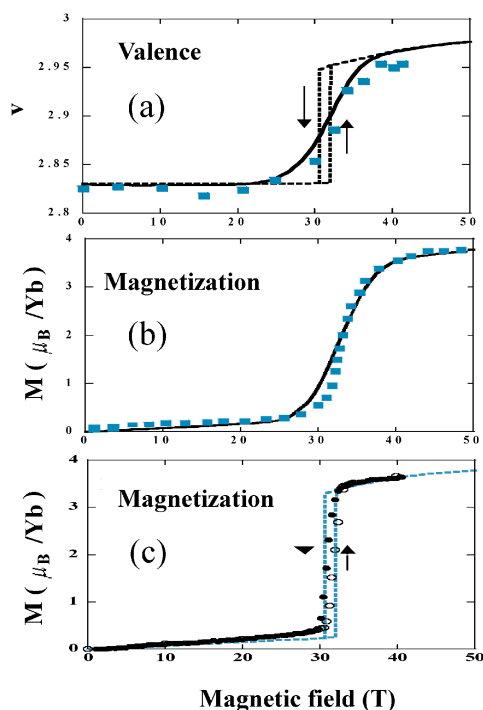


Fig. 2 Experimental results (squares) of the field dependence of (a) valence and (b) magnetization for a powder sample of  $\text{YbInCu}_4$ , compared with the theoretical results (solid curves). In (c), the experimental magnetization curves for a single crystal are shown with open and solid circles, and the theoretical results of the valence and magnetization for the single crystal are shown with dotted lines in (a) and (c).

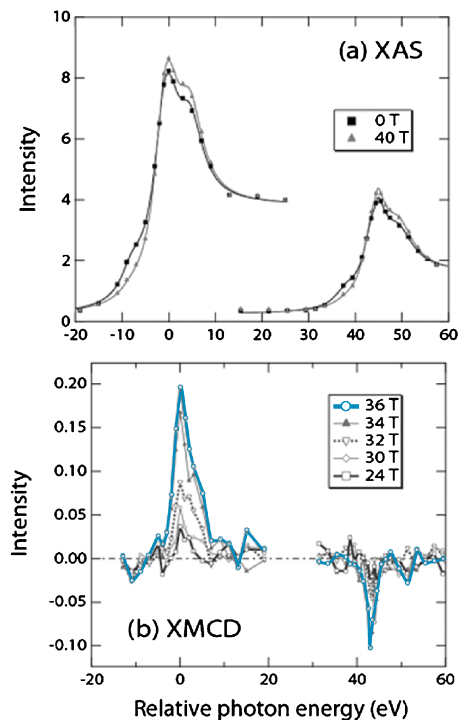


Fig. 3 Experimental results of (a) XAS and (b) XMCD spectra of  $\text{YbInCu}_4$  for various magnetic fields.

電子状態を記述することは不純物アンダーソン模型が最も得意とするところである。低磁場相と高磁場相ではパラメーター（混成強度と 4f 準位の組）は別々の値をとるはずである。XAS や XMCD は一つの希土類サイト上の局所的な電子状態によって殆どすべてが決定されるので、この方法は極めて有効である。実際に、筆者は20年以上も前に、Ce 金属の  $\alpha$ - $\gamma$  相転移（温度や圧力によって誘起される一次の価数相転移）にともなう XAS スペクトル形状の変化をこの方法で解析し、その有効性を確認している<sup>21)</sup>。

まず、単結晶試料の一次の磁場誘起価数相転移に着目し、低磁場相と高磁場相の混成強度  $V$  と 4f 準位  $\epsilon_f$ （フェルミ準位を基準にしている）の値を Fig. 4 (a) と 4 (b) の点線のように決めたとしよう<sup>22)</sup>。そうすれば、任意の磁場強度に対して系の基底状態が計算され、価数と磁化の磁場依存性が Fig. 2 (a) と 2 (c) の点線のように求められる。磁化曲線は単結晶の実験結果をよく再現している。次に、粉末試料に対しては、転移磁場を中心として低磁場相と高磁場相が共存し、その存在確率が Fig. 4 (c) のように変化するものと仮定する。なお、ここでは磁場の増加過程を扱って

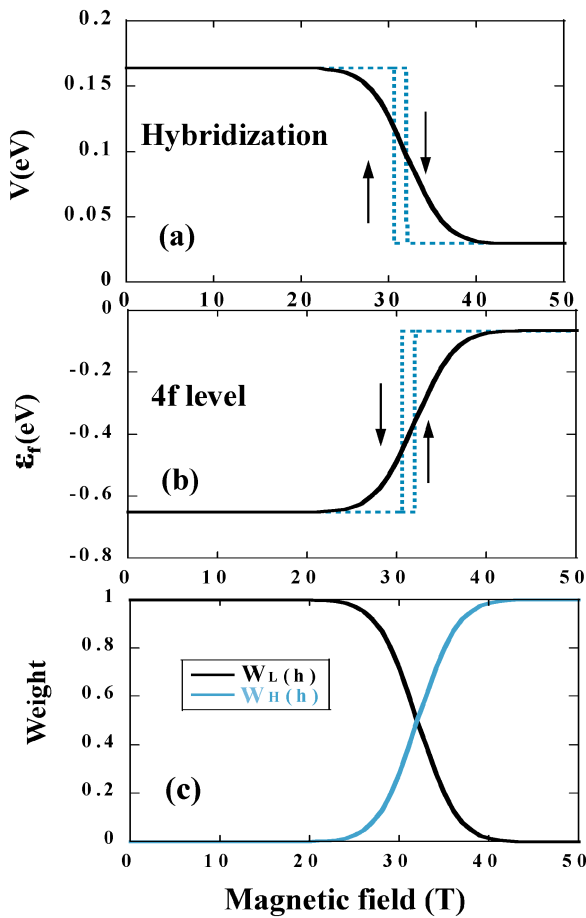


Fig. 4 Magnetic-field dependence of (a) hybridization and (b) 4f level for a single crystal (dotted line) and a powder sample (solid curve) of YbInCu<sub>4</sub>. In (c), the weights of the low- and high-field phases are shown for the powder sample.

いて、それぞれの相に対する存在確率を  $W_L(h)$ ,  $W_H(h)$  と呼んでいる。ただし、 $W_H(h) = 1 - W_L(h)$  で、 $W_H(h)$  は  $h = 32$  T を中心にして適当なエネルギー幅をもつ補誤差関数である。 $V$  と  $\epsilon_f$  をこの重率で平均したものは、Fig. 4 (a), 4 (b) において実線で示されている。また、磁化、価数、XAS・XMCD スペクトルなどあらゆる物理量は、まず低磁場相と高磁場相で別々に計算し、しかる後、 $W_L(h)$  と  $W_H(h)$  を重率として平均値をとることにする。そのようにして計算された価数と磁化が Fig. 2 (a) と 2 (b) に実線で示されているが、実験結果をよく再現している（実は、実験結果をよく再現するように、各相の  $V$  と  $\epsilon_f$  および重率が選ばれている<sup>15)</sup>）。

低磁場相の  $V$  と  $\epsilon_f$  に対して計算される近藤温度は  $T_K = 485$  K で、40 T 以下の磁場に対しては  $g_j \mu_B j h < k_B T_K$  となりクロスオーバーには届かない（状況は CePd<sub>3</sub> に似ている）。しかし、高磁場相の  $V$  と  $\epsilon_f$  に対して計算される近藤温度は  $T_K = 1.4$  K となり、32 T（転移磁場）以上の磁場で容易に  $g_j \mu_B j h \gg k_B T_K$  が成り立ち、クロスオーバーを越える。YbInCu<sub>4</sub> では、もし一次相転移がなければ、クロスオーバーを越えるために300 Tとか500 Tの磁場を必要とするのであるが、一次相転移のために40 Tの磁場で既にクロスオーバーを越え、磁化は飽和磁化の  $4\mu_B/\text{Yb}$  に近づいていることがわかる。

このようにして計算された XAS と XMCD のスペクトルを Fig. 5 (a) と 5 (b) に示す<sup>15)</sup>。XAS のメインピークは

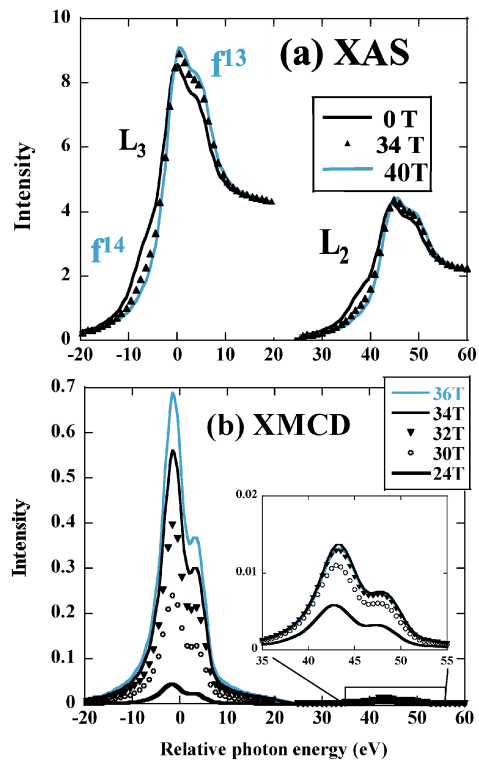


Fig. 5 Calculated results of (a) XAS and (b) XMCD spectra of YbInCu<sub>4</sub> for various magnetic fields. The XMCD spectra at the L<sub>2</sub> edge are shown with an extended scale in the inset.

4f<sup>13</sup> 正孔配置 (4f<sup>13</sup> 電子配置) によるもので、その低エネルギー側に 4f<sup>0</sup> 正孔配置 (4f<sup>14</sup> 電子配置) によるサテライトが見られる。Ce 化合物では、普通、サテライトがメインピークの高エネルギー側に見られるが、Yb で低エネルギー側に現れるのは、Ce の 4f 電子に対する内殻正孔ポテンシャルが引力であるのに対して、Yb の 4f 正孔に対しては斥力だからである ( $U_{fc}$  の値は 7.0 eV にとられている)。メインピークが 2 つに分裂しているのは、5d バンドの状態密度が 2 つのピークをもつためである。この計算でも、Ce 化合物に対しておこなったのと同じように、最初は 5d 状態を一つの原子準位として扱っているが、最終的な段階でこの準位を 2 つのピークをもつ 5d バンドの状態密度で畳み込んでいる。磁場の増加とともにサテライトの強度が減少し、メインピークの強度が増加するが、これは磁場誘起価数転移により Yb の価数が増加して 3 価に近づくことを意味している。これらの計算結果は、Fig. 3(a) の XAS の実験結果とよく一致している。

XMCD は XAS のメインピークに対してのみ存在し、サテライトに対しては存在しない。L<sub>3</sub> 成分に対する XMCD は磁場に対して単調な増加を示し、磁場誘起価数転移のところでは急激に増加するが、40 T 近傍では飽和傾向を示す。これらの結果は Fig. 3(b) の実験結果とよく整合する。一方、YbInCu<sub>4</sub> の Yb L<sub>2</sub> 端の XMCD の計算結果は、Yb に特有の異常な振舞いを示す。Ce 化合物では L<sub>2</sub> の XMCD の振幅は L<sub>3</sub> よりも大きい、Yb 化合物では L<sub>2</sub> の XMCD の振幅は L<sub>3</sub> よりもはるかに小さい。さらに、L<sub>2</sub> の XMCD の振幅は磁場に対して単調に増加せず、磁場誘起価数転移の近傍で飽和し、それ以上の磁場では逆に減少する (Fig. 5(b) の挿入図を参照)。これは、磁場誘起価数転移より高い磁場では 4f 電子の基底状態がゼーマン最低状態の  $j_z = 7/2$  に近づいていくため、4f 電子が純粋の  $j_z = 7/2$  状態をとれば、4f・5d 間交換相互作用と 2p・5d 間電気双極子遷移の選択則から L<sub>2</sub> 端の XMCD が 0 になるのである。この現象は、Yb の L<sub>3</sub> XMCD でも、また Ce の L<sub>2</sub> と L<sub>3</sub> の XMCD でも見られない Yb L<sub>2</sub> XMCD に特有の現象で、果たしてそれが実験で観測されるかどうか興味深い。

残念ながら、Fig. 3(b) に示された L<sub>2</sub> XMCD の実験結果はこの理論予測とは異なっている。実験結果は XMCD の振幅の磁場依存性が理論に合わないだけでなく、XMCD の符号が正でなく負になっている。実験と理論の不一致の原因を明らかにするため、これまでの理論では考慮されていない 4f 電子の結晶場の効果がまず検証された<sup>15,23)</sup>。大変興味ある結果として、YbInCu<sub>4</sub> の結晶場は Yb L<sub>2</sub> XMCD の符号を負にする可能性があることがわかった。これは、一般的見地から言えば、希土類の XMCD と結晶場の関係という未開拓の研究課題を提起するものであるが、YbInCu<sub>4</sub> の負の L<sub>2</sub> XMCD の振幅を説明するためには、現実の結晶場の大きさは不十分であると結論された。おそ

らく、実験を説明する最も可能性の高い機構は、4f との交換相互作用以外の機構による 5d 電子の磁気分極にあると思われる。ここで注意すべきことは、L<sub>2,3</sub> 端の XMCD は 2p・5d 間の電気双極子遷移によって生じるものであるから、直接に観測されている磁気分極は Yb 4f 状態のものではなく、Yb 5d 状態のものだということである。もちろん、通常は 4f・5d 間の交換相互作用が 5d 電子の磁気分極の主要な原因なのであるが、Yb の L<sub>2</sub> XMCD のようにその寄与が小さい場合には、別の機構が主要な原因になることがありうる。おそらく、In や Cu の伝導電子が磁場によって磁化をもち、その伝導電子が Yb の 5d 電子と混成することによって 5d 電子が磁化され、XMCD が生じたものであろう。この機構が Yb の L<sub>2</sub> XMCD に負の寄与をすることは筆者のモデル計算で既に確かめられている<sup>15)</sup>。また、これと類似の機構が強磁性 CeFe<sub>2</sub> の Ce L<sub>2,3</sub> XMCD の主要な機構であることは既に知られている。すなわち、CeFe<sub>2</sub> では Fe の 3d バンドが強磁性スピン分極をもち、Ce 5d バンドがこれと混成して磁気分極することにより Ce L<sub>2,3</sub> XMCD が説明されている (この場合も Ce L<sub>2</sub> XMCD の符号は負である)<sup>2)</sup>。

これに関連して、もし軟 X 線による Yb M<sub>4,5</sub> 端の XMCD が観測できれば、Yb 4f 電子の磁気分極が直接検知されるので、大変有意義であろう。強磁場下における YbInCu<sub>4</sub> の Yb M<sub>4,5</sub> 端 XMCD スペクトルの理論予測は筆者によって与えられている<sup>24)</sup>。

この節を終える前に、YbAgCu<sub>4</sub> の Yb L<sub>3</sub> XMCD<sup>13)</sup> について簡単に述べる。YbAgCu<sub>4</sub> はやはり 30 T 近傍で磁場誘起価数転移を示すが、価数の磁場依存性は YbInCu<sub>4</sub> のように急激ではなく、磁場とともに緩やかに変化する。これは YbAgCu<sub>4</sub> の低温・ゼロ磁場における  $T_K$  が 120 K 程度で、YbInCu<sub>4</sub> の場合よりもかなり低いためである。筆者は松田らと共同で、35 T までの磁場に対する YbAgCu<sub>4</sub> の Yb L<sub>3</sub> XAS・XMCD の実験データを理論解析したが、それらは極めて小さな一次転移 (転移磁場における  $V$  と  $\epsilon_f$  の不連続分が極めて小さい) を仮定することによりよく再現された<sup>13)</sup>。実際に小さな一次転移が起こっているのか、あるいは単なるクロスオーバーであるのかは、今後のより精密な実験によって決めることが必要であろう。特に、YbAgCu<sub>4</sub> の Yb L<sub>3</sub> XMCD において興味あることは、電気双極子遷移による XMCD の低エネルギー側に電気四重極子遷移による負の XMCD スペクトルが観測されたことである<sup>13)</sup>。電気四重極子遷移は電気双極子遷移に比べて遷移強度が遙かに小さいので、XAS では電気双極子遷移の裾に隠れて識別することができないが、XMCD は電気四重極子遷移に対する感度が高いので識別が可能になったものである。電気四重極子遷移による XMCD の強度は磁場とともに増加するが、35 T 近傍では増加率が飽和傾向を示す。理論計算はその XMCD のスペクトルと磁場依存性をよく再現しただけでなく、XMCD の強度が 50 T あた

りて最大となり、それ以上の磁場では逆に減少することを予言した。また、理論計算によって YbAgCu<sub>4</sub> と YbInCu<sub>4</sub> の電気四重極子遷移による XMCD を比較したところ、YbInCu<sub>4</sub> では YbAgCu<sub>4</sub> よりも低磁場で価数混合が大きいこと、磁場誘起価数転移が急激であること、の 2 つの理由から電気四重極子遷移による XMCD の強度がかなり小さくなり、これまでの実験ではノイズレベルから分離されていないことが判明した<sup>16)</sup>。なお、松田らの実験では、YbAgCu<sub>4</sub> の Yb L<sub>2</sub> XMCD は強度が小さく、精密な測定ができなかったために論文には報告されていない。YbInCu<sub>4</sub> の L<sub>2</sub> XMCD の機構との関係から、今後、精密な実験がおこなわれることを期待したい。

### 3. EuNi<sub>2</sub>(Si<sub>0.18</sub>Ge<sub>0.82</sub>)<sub>2</sub>

EuNi<sub>2</sub>(Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>)<sub>2</sub> の組成の物質系は、さまざまな x に対して、特異な温度・磁場依存性を示すことから、興味もたれていた。1997年に和田ら<sup>25)</sup>は x=0.82 の系に対して Eu L<sub>3</sub> 端の XAS の温度依存性（ゼロ磁場下）を測定し、Eu の価数  $\nu$  の温度依存性が、Fig. 6(a) に○で示すように、60~70 K 近傍で著しい変化を示すことを見出した。低温 (4.2 K) における磁化曲線も和田ら<sup>25)</sup>によって測定され、その結果は Fig. 6(b) に点線で示されているように、30 T あたりで急激な磁化の増大が観測されている。この磁化の変化は一次相転移特有のヒステリシスを伴い、和田らはこの相転移を磁場誘起価数転移であると解釈した。なお、本来は磁化の不連続変化を伴う筈の一次相転移が連続変化として観測されている理由は、YbInCu<sub>4</sub> の場合と同様に、低磁場相と高磁場相の存在確率の共存によるものと解釈される。30 T 近傍での相転移が磁場誘起価数転移であることの確認は、2008年に松田ら<sup>10)</sup>が 40 T までの磁場 (温度は 4.3 K) のもとで Eu L<sub>3</sub> XAS を測定することによってなされた。測定された価数の磁場依存性を Fig. 6(c) に○で示す。ゼロ磁場での価数は約 2.8 で、30~40 T において価数は急激な低下を示すことがわかる。

この磁場誘起価数転移の本質的な機構は既に和田らの論文<sup>25)</sup>で指摘されていた。ゼロ磁場の価数は 3 価にかなり近いが、3 価の Eu は 4f<sup>6</sup> の電子配置を持ち、フント則により最低エネルギー状態は、 $L=3, S=3$  で  $J=0$  である<sup>26)</sup>。つまり Eu<sup>3+</sup> の最低状態は  $J=0$  の非磁性状態である。一方、Eu<sup>2+</sup> は 4f<sup>7</sup> 配置をもち、 $L=0, S=7/2$  で、 $J=7/2$  の大きなモーメントをもつ磁性状態であるため、磁場を印加するとゼーマンエネルギーの利得に駆動されて価数の変化が生じる。ただし、和田らの解釈は混合原子価効果を正しく採り入れていなかったため、不十分であった。Eu<sup>3+</sup> と Eu<sup>2+</sup> の間の混合原子価効果を考慮して、価数と磁化の磁場依存性を初めて計算し、実験と比較したのは松田ら<sup>10)</sup>である。

Eu 化合物の絶対ゼロ度における磁場誘起価数変化の機

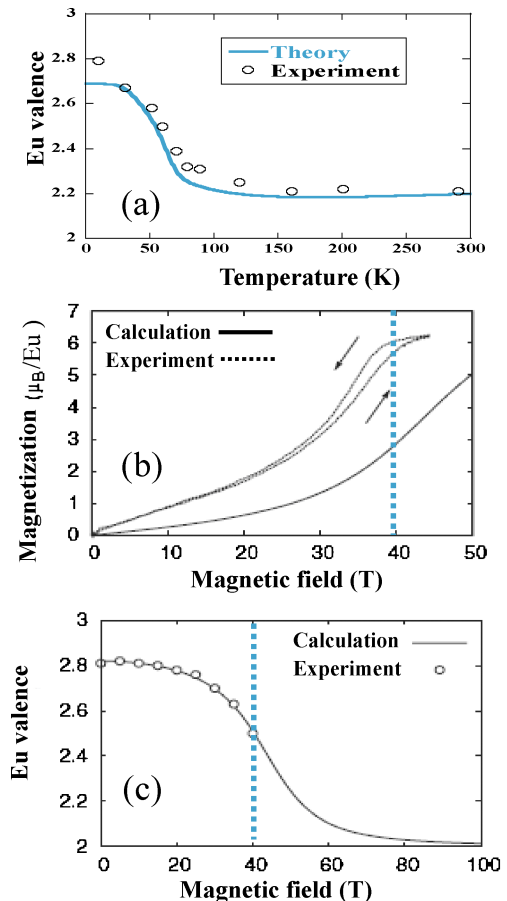


Fig. 6 Experimental results of (a) temperature dependence of the Eu valence (open circles), (b) field dependence of magnetization (dots), and (c) field dependence of the Eu valence (open circles) for EuNi<sub>2</sub>(Si<sub>0.18</sub>Ge<sub>0.82</sub>)<sub>2</sub>. A theoretical result by Kotani and Nakamura<sup>18)</sup> is shown with a solid curve in (a), and those by Matsuda et al.<sup>10)</sup> are shown with solid curves in (b) and (c).

構を Fig. 1(b) に模式的に示す。ゼロ磁場でかつ混成  $V$  を無視する場合、Eu 4f の基底状態は非磁性の 4f<sup>6</sup> (Eu<sup>3+</sup>,  $J=0$ ) 状態 (以下  $|0\rangle$  と記す) で、最低励起状態は伝導電子を 1 つ 4f 状態に移動させることにより作られる 4f<sup>7</sup>c (Eu<sup>2+</sup>,  $J=7/2$ ,  $J_z, \underline{c}$ ) 状態 (以下  $|7/2, J_z, \underline{c}\rangle$  と記す) である。ただし、 $\underline{c}$  は伝導帯の正孔を表わし、簡単のため伝導帯の幅は無視する。この場合の電荷移動に要するエネルギーを電荷移動エネルギー  $\Delta$  と呼ぶ。ここで、状態  $|0\rangle$  と  $|7/2, J_z, \underline{c}\rangle$  の間に混成行列要素  $V$  を導入し、さらに磁場  $h$  をかけて後者のエネルギーにゼーマン項  $-g_{7/2}\mu_B J_z h$  (ただし、 $g_{7/2}=2.0$ ) を考慮する。この不純物アンダーソン模型を解けば、磁場に依存する基底状態が

$$|g\rangle = C(g, 0) |0\rangle + \sum_{J_z} C(g, J_z) |7/2, J_z, \underline{c}\rangle \quad (4)$$

の形に求められ、その性格はゼロ磁場では Eu<sup>3+</sup> に近い混合原子価状態であるが、強磁場によりゼーマンエネルギー

$(7/2)g_{7/2}\mu_B h$  が  $\Delta$  より大きくなるとクロスオーバーを起こして  $\text{Eu}^{2+}$  の最低ゼーマン状態に近づく (Fig. 1(b)の最低エネルギー準位  $E_g$  を参照)。なお、 $|0\rangle$  や  $V$  などの記号は前節のそれらと重複するが、定義が異なることに注意されたい ((2)式と(4)式は、それぞれの原論文である文献<sup>5)</sup>と文献<sup>18)</sup>の表記をそのまま踏襲したものである)。

Fig. 1(b)と1(a)を比較すると、Eu化合物とCe化合物(およびYb化合物)の磁場誘起価数変化(とりあえず、一次相転移の効果を無視する)の機構は類似しているが、根本的な相違点があることに気づく。Ce化合物では混成効果によって近藤束縛状態が作られることが本質的に重要で、非磁性の近藤一重項状態と磁氣的励起状態間のクロスオーバーによって価数変化は説明される。一方、Eu化合物では近藤束縛状態は存在しない。非磁性の近藤一重項状態ではなくて、ゼロ磁場における最低状態は混成が導入される以前から既に非磁性の  $\text{Eu}^{3+}$  ( $J=0$ ) の一重項状態である。そして、この状態と  $\text{Eu}^{2+}$  の磁氣的励起状態間のクロスオーバーが価数変化の本質的な原因である。両者の違いは、(2)式と(4)式の違いからも明らかである。(2)式において混成  $V$  を0にすると、近藤束縛エネルギーが0になり、磁氣的な  $|k, j, j_z\rangle$  の最低準位が基底状態に、そして状態  $|0\rangle$  は励起状態となる。一方、(4)式で  $V=0$  とすれば、非磁性状態  $|0\rangle$  が基底状態となり、磁氣的状態  $|7/2, J_z, c\rangle$  は励起状態となる。

松田ら<sup>10)</sup>は基底状態  $|g\rangle$  を計算し、その価数  $\nu = 3|C(g, 0)|^2 + \sum_J 2|C(g, J_z)|^2$  と磁化  $M = \sum_J g_{7/2} J_z |C(g, J_z)|^2$  の磁場依存性を求めた。その際に、不純物アンダーソン模型に含まれるパラメーター  $\Delta$  と  $V$  の値は価数の磁場依存性の実験結果をよく再現するように選んだ。磁化と価数の計算結果は、それぞれ Fig. 6(b)と6(c)に実線で示されている。大変奇妙なことに、 $\Delta$  と  $V$  が価数を再現するように選ばれたとき、磁化の計算値は実験に比べてあまりにも小さすぎることが判明し、その原因が何であるのか深刻な問題が残されることになった。松田ら<sup>12)</sup>は、翌2009年にこの物質の Eu  $L_{2,3}$  端 XMCD を 40 T までの磁場で測定することに成功したが、その結果はさらに奇妙な事実を明らかにした。これまで、 $\text{Eu}^{3+}$  成分は非磁性であるとして、磁化  $M$  の計算ではその寄与が無視されていたが、XMCDには  $\text{Eu}^{3+}$  のエネルギー位置に異常に大きな信号が観測された。 $\text{Eu}^{3+}$  の XMCD の振幅は、磁氣的な  $\text{Eu}^{2+}$  のものの  $1/3$  から  $1/2$  にも達していた。

$\text{Eu}^{3+}$  は非磁性としてきたが、正確に言えば弱い常磁性を示す。これは  $J=0$  の最低準位の上に  $J=1$  の励起状態があり、磁場によるゼーマンエネルギーの非対角成分により両者が弱く混合するためで、この効果はヴァン・ヴレック常磁性としてよく知られている。ただし、通常はヴァン・ヴレック常磁性による磁化は  $J=7/2$  の  $\text{Eu}^{2+}$  の磁化に比べて無視できるほど小さいので非磁性として扱ってきたので

ある。上記の実験と理論解析において提起された問題を解決するための一つの鍵は、 $\text{Eu}^{3+}$  の 4f 電子の磁化をどう考えるかということであった。もし何らかの理由で、ヴァン・ヴレック常磁性が大幅に増強されることがあれば、Fig. 6(b)の磁化の計算結果には  $\text{Eu}^{3+}$  の寄与が加えられ、実験との差は解消できる。また、XMCDにおける  $\text{Eu}^{3+}$  の大きな信号も理解でき、すべての問題が解決することになる。実際に、ヴァン・ヴレック常磁性が混合原子価効果により増強されて問題点が解消されるという論文も出版された<sup>27)</sup>。

筆者は、先に述べた  $\text{YbInCu}_4$  の理論解析を終えた後、 $\text{EuNi}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$  の謎に挑戦した。さまざまな角度からこの問題を検討し、ヴァン・ヴレック常磁性が混合原子価効果によって異常に大きな増強を受けることはない判断した。また、 $\text{YbInCu}_4$  の理論解析の経験がここでも役に立った。その結果、松田ら<sup>10)</sup>の価数の実験結果および価数と磁化の計算結果には、どちらも疑問点が浮かび上がってきた。まず、Fig. 6(c)の実験結果はFig. 6(b)の実験結果と相容れないことを示す。そのために、40 Tにおける価数と磁化の実験値に着目しよう (Fig. 6の40 Tにおける縦の点線を参照)。Fig. 6(c)によれば、40 Tにおける価数は約2.5である。したがって、 $\text{Eu}^{3+}$  と  $\text{Eu}^{2+}$  の比率は50%と50%である。 $\text{Eu}^{3+}$  の磁化は無視できるほど小さいし、 $\text{Eu}^{2+}$  の磁化は最大でも  $7\mu_B$  であるから、40 Tでの磁化は  $3.5\mu_B$  を越えないことは容易に理解される。しかるに、Fig. 6(b)によれば40 Tにおける磁化の実験値は約  $6\mu_B$  にも達している。したがって、価数と磁化の実験値の間には本質的な矛盾が存在することがわかる。

価数と磁化の理論解析に関しては、松田らが磁場誘起価数転移を一次転移として扱っていないことが問題である。30 T以上における磁化の急激な増加を正しく記述するために、一次相転移の影響を考慮しなければならないことは、 $\text{YbInCu}_4$  の例からも殆ど自明である。この影響は、価数の磁場依存性にも大きな変化をもたらすであろう。さらに実験の磁化曲線を定量的に再現するためには、磁性不純物が微量に含まれていることを考慮する必要がある。また、 $\text{Eu}^{3+}$  のヴァン・ヴレック常磁性の効果も採り入れた計算によって、ヴァン・ヴレック常磁性による磁化は  $\text{Eu}^{2+}$  の磁化に比べて十分に小さいことを確認する必要がある。

上記の観点から理論を改良し、まず、実験の磁化曲線ができるだけ定量的に再現することを試みた。一次相転移の効果は  $\text{YbInCu}_4$  で用いた方法をそのまま適用した。すなわち、低磁場相の  $V$  と  $\Delta$  の値を、それぞれ  $0.00313\text{ eV}$  と  $0.009\text{ eV}$  に、また高磁場相のそれらを  $0.00164\text{ eV}$  と  $0.012\text{ eV}$  に選び、各相の重率を31 Tを中心とし適当なエネルギー幅をもつ相補誤差関数とした。価数  $\nu$  と磁化  $M$  の計算は、まずそれらをそれぞれの相で松田らと全く同じ方法により計算し、その後各相の重率で平均したもの(それぞれ  $\nu(h)$ ,  $M(h)$  と記す)を求めた。



次に、磁性不純物について述べる。磁化曲線のゼロ磁場からの立ち上がりの曲率は実験では上に凸になっているが、松田らの理論では下に凸になっている。また、後ほど解析するが、ゼロ磁場における帯磁率の実験データには低温で磁性自由イオンに特有の振舞いが見られる。これらの振舞いは、系の Eu サイト中の約 5% が混合原子価状態ではなく、Eu<sup>2+</sup> の自由イオンであることを示唆している。したがって、磁化に対する磁性不純物の寄与として

$$M_{imp} = 0.05 \left( \frac{\sum_{J_z} g_{7/2} J_z \exp(-g_{7/2} \mu_B J_z h / k_B T)}{\sum_{J_z} \exp(-g_{7/2} \mu_B J_z h / k_B T)} \right) \quad (5)$$

を考慮する。ここでは、実験に対応して温度  $T=4.2$  K を用いることが必要である（他の物理量に関しては、4.2 K と 0 K の差は無視できる）。前述の磁化に対する混合原子価 Eu<sup>2+</sup> の寄与  $M(h)$  は、磁性不純物により混合原子価 Eu のサイトが 95% に減少することを考慮して  $M_{Eu^{2+}} = 0.95M(h)$  と修正される。また系の価数  $\nu_{tot}$  は、前述の  $\nu(h)$  が 95% に削減されるとともに、磁性不純物が 2 価の Eu であることを考慮して  $\nu_{tot} = 0.95\nu(h) + 0.05 \times 2.0$  と書かれる。

最後に、磁化に対する Eu<sup>3+</sup> のヴァン・ヴレック常磁性からの寄与を評価する。もし全系の Eu がすべて Eu<sup>3+</sup> イオンであると仮定すれば磁化への寄与は 2 次摂動公式を用いて  $M_{VanVleck} = (h/6)F(1)/(E_1 - E_0)$  と与えられる。ただし、 $E_1 - E_0$  は Eu<sup>3+</sup> の  $J=0$  最低準位から  $J=1$  励起準位への励起エネルギーのゼロ磁場での値で、 $E_1 - E_0 =$

0.0413 eV であり、また  $F(1) = [(S+L+1)^2 - 1][1 - (S-L)^2] = 48$ （ただし、 $L=S=3$ ）である。実際には、混合原子価 Eu 中の  $[\nu(h) - 2.0]$  の割合のものだけが Eu<sup>3+</sup> であることと、磁性不純物を除外するための因子 0.95 を考慮して、Eu<sup>3+</sup> 成分から磁化への寄与は  $M_{Eu^{3+}} = 0.95[\nu(h) - 2.0]M_{VanVleck}$  と求められる。結局、全系の磁化の総和は  $M_{tot} = M_{Eu^{2+}} + M_{Eu^{3+}} + M_{imp}$  となる。ただし、磁化の表式はすべて Eu あたりのボーア磁子数で表している。

磁化の計算結果を Fig. 7(a) に示し、実験結果と比較する。ここでは  $M_{Eu^{2+}}$  を○、 $M_{Eu^{3+}}$  を▲、 $M_{imp}$  を■で示し、それらの総和を●でプロットしている。 $M_{tot}$  は実験結果（ヒステリシスの磁場増加部分）をよく再現している。7 T 以上の強磁場では、 $M_{Eu^{2+}}$  が最も大きな寄与をしていることがわかる。特に、約 30 T 以上で磁化が急激に増加するのは、 $M_{Eu^{2+}}$  に対する一次相転移の効果によるものである。一方、7 T 以下の磁場領域では  $M_{imp}$  が最も支配的であり、磁化曲線の上に凸の曲率はこれによって生じている。全磁場範囲にわたって、 $M_{Eu^{3+}}$  は極めて小さく、 $M_{tot}$  への寄与は殆ど無視できる。なお、Fig. 7(a) の中の◇と▽の点については後ほど述べる。

さて、磁化の計算に用いたものと同じモデルとパラメーターの下で計算された価数  $\nu_{tot}$  を Fig. 7(b) に実線で示す。この  $\nu_{tot}$  は、松田らの実験および計算と比べて磁場の全域で小さいことがわかる。ゼロ磁場の極限では約 2.7 価となり、松田らの値より 0.1 価小さい。また、磁場誘起価数転移の起こる 30 T 以上では、急激な価数の低下が生じ、40 T では松田らの 2.5 価に対して、0.34 価も小さい 2.16 価をとる。したがって、40 T では混合原子価状態の 84% が 2 価であり、磁化の実験値との間の非整合性は解消されてい

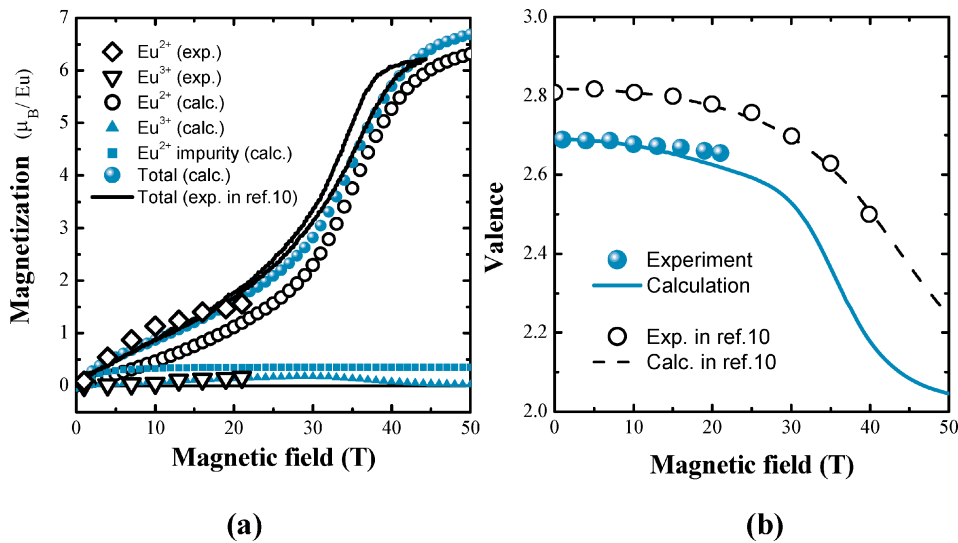


Fig. 7 Field dependence of (a) magnetization and (b) valence of  $\text{EuNi}_2(\text{Si}_{0.18}\text{Ge}_{0.82})_2$ . In (a), we show experimental results of total magnetization (dots) and the contributions from  $\text{Eu}^{2+}$  (diamonds) and  $\text{Eu}^{3+}$  (inverted triangles) components, and theoretical results of total magnetization (closed circles) and its decomposition into various contributions. In (b), experimental (closed circles) and theoretical (solid curve) results are shown, in comparison with those given in ref. 10.

る。このように、磁場誘起価数転移以上の磁場で価数の急激な減少がおこるのは、 $\nu_{tot}$  が約30 Tを境として、低磁場相の価数から高磁場相の価数に移り変わるためである。

筆者が上記の理論計算を進めていたちょうどその頃、中村らが、世界に先駆けて軟X線に対するXAS・XMCDを強磁場下で測定する装置を作ること成功した。ここでも、小型のパルス磁場をSPRING-8のビームラインに持ち込むことによって測定が行われたが、粉末試料に対する透過法ではなく、バルク試料に対する全電子収量法が採用された。軟X線によるEuのM<sub>4,5</sub>端XAS・XMCDはX線による遷移がEuの3dから4fへの遷移であるため、硬X線によるEu 2p-5d遷移よりもEuの4f状態に関する知見を直接に得られる利点がある。特に、XMCDに対する総和則を適用すれば、Eu<sup>2+</sup>とEu<sup>3+</sup>の4f電子の磁化を別々に測定することができ、理論の検証のためにはもっともふさわしい実験方法である。そこで、EuNi<sub>2</sub>(Si<sub>0.18</sub>Ge<sub>0.82</sub>)<sub>2</sub>のEu M<sub>4,5</sub>端XAS・XMCDの測定を中村らにお願いし、データ解析および理論との比較には筆者も参加して共同研究<sup>28)</sup>をおこなった。

Fig. 8(a)と8(b)は、それぞれEu M<sub>5</sub>端XASとXMCDの磁場依存性の実験結果であり、最大磁場は21 Tである。XASに対する磁場依存性は小さく、一方XMCDでは大きな磁場依存性が認められる。データ解析の第一段階は、これらの実験データをEu<sup>2+</sup>とEu<sup>3+</sup>の寄与に分解することである。それぞれの自由イオンに対するXASとXMCDのスペクトルは原子内多重項構造によって決まり、それらは既に出版されているので、その結果を用いることができる。一例として、16 TにおけるEu M<sub>5</sub>端のXASとXMCDを、Eu<sup>2+</sup>とEu<sup>3+</sup>の寄与の和として再現したものをFig. 8(c)と8(d)に示す。このようにして2つの成分の振幅が決まれば、Eu<sup>2+</sup>とEu<sup>3+</sup>の原子内XASス

ペクトルの積分強度比は既知であるので、XASの実験から価数が決定される。また、XMCDについては、Eu<sup>2+</sup>とEu<sup>3+</sup>のそれぞれに対する原子内XASとXMCDの積分強度比が既知であるので、総和則を適用してEu<sup>2+</sup>とEu<sup>3+</sup>の磁化を別々に求めることができる。なお一般に、混合原子価化合物のXASやXMCDの実験結果を2つの価数成分に分解するときには、単なる原子内スペクトルの重ね合わせではなく、混成Vによるスペクトル形状の変形を考慮するのが普通である。しかし、このEu化合物はVによる変形を無視できる特別な例になっている。それは、XASにおいてもXMCDにおいても、原子内多重項構造は10 eV以上のスペクトル範囲に広がっているのに対して、混成Vの大きさは僅か0.001 eVのオーダーしかないからである。

総和則に関して述べると、Eu<sup>2+</sup>のスペクトル成分に対しては、4f電子の軌道磁気モーメントが0であるので、磁化はスピン総和則から求めることができる。一方、Eu<sup>3+</sup>成分のヴァン・ヴレック常磁性に対しては、 $\langle J_z \rangle = 0$ であるので磁化は軌道モーメントに対する総和則を適用することにより求めることができる。総和則の表式は省略するが、詳細は文献<sup>17,18)</sup>を参照されたい。

全磁化に対するEu<sup>2+</sup>とEu<sup>3+</sup>の寄与は総和則から求められ、それらはFig. 7(a)に◇と▽で示されている。Eu<sup>2+</sup>の寄与である◇には、混合原子価のEu<sup>2+</sup>成分の寄与と磁性不純物のEu<sup>2+</sup>の寄与が共に含まれているから、計算結果と比較する際は○と■の和が比較の対象となる。実験と計算の結果は十分によく一致していて、われわれの計算は信頼できることが検証された。Eu<sup>3+</sup>成分のヴァン・ヴレック常磁性の寄与は、理論・実験ともに十分小さく、硬X線のXMCDでEu<sup>3+</sup>成分に対して観測された大きな信号が4f電子のEu<sup>3+</sup>成分に由来することは明確に否定さ

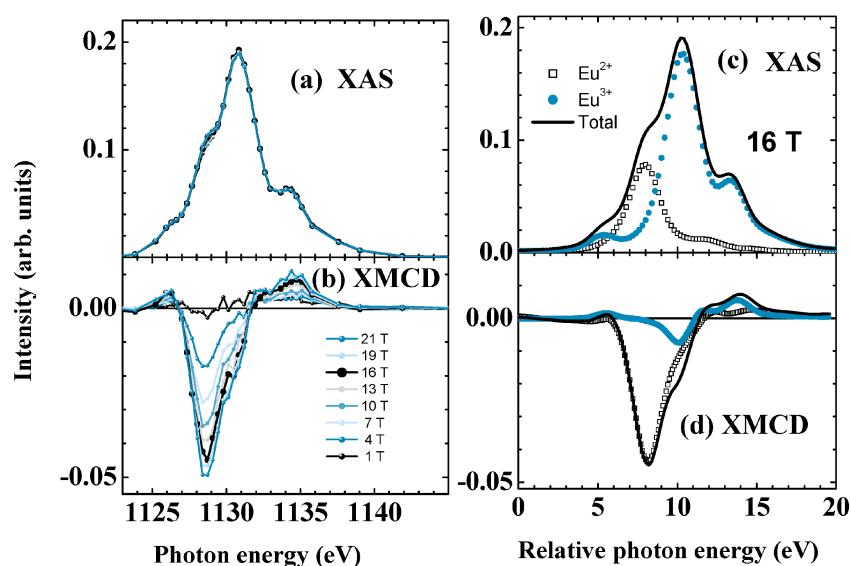


Fig. 8 Experimental results of (a) XAS and (b) XMCD of EuNi<sub>2</sub>(Si<sub>0.18</sub>Ge<sub>0.82</sub>)<sub>2</sub> with various magnetic fields. The fittings of XAS and XMCD at 16 T are shown in (c) and (d) by the superposition of Eu<sup>2+</sup> and Eu<sup>3+</sup> components.

れた。既に述べたように、 $L_{2,3}$  端の XMCD は Eu 5d 電子の磁化を反映しているため、その原因が 5d-4f 交換相互作用であることも、そうでないこともありうる。Eu<sup>3+</sup> 成分に関しては、4f 電子の磁化が原因ではなく、別の原因、たとえば弱い磁化をもつ Ni 3d 電子と Eu 5d 電子の混成が原因ではないかと考えられる。

$M_5$  端の XAS から求められた価数の磁場依存性を Fig. 7 (b) に ● で示す。この結果はわれわれの計算結果とよく一致し、ここでも筆者の理論の正しさが検証された。松田らの実験が価数の大きい側にずれている理由は今のところまだ確定していないが、少なくとも軟 X 線の XAS と XMCD の実験結果は既存の磁化曲線とも矛盾がなく、筆者の理論結果とよく一致することがわかった。

最後にこの理論を有限温度に拡張し、ゼロ磁場での価数や帯磁率の温度依存性を計算し、既存の実験結果と比較する。低温での磁場誘起価数転移の解析では基底状態  $|g\rangle$  の計算だけが必要であったが、今度はすべての励起状態を考慮し、ボルツマン分布の下で価数や帯磁率を計算する。また、ベースの状態として  $|0\rangle$  と  $|7/2, J_z, \underline{c}\rangle$  の他に、Eu<sup>3+</sup> で  $J=0$  の準位の上にある  $J=1$  の励起状態  $|1, J_z\rangle$  の影響も採り入れる。後で見るように、帯磁率の温度依存性にはヒステリシスが観測されていて、温度誘起価数転移も一次相転移であることが知られている。したがって、パラメーターの  $V$  と  $\Delta$  は、低温相と高温相で異なった値をとるものとする（ただし、低温低磁場相は一つの相であり、ゼロ磁場低温相と 0 K の低磁場相は共通のパラメーターをもつ）。計算によって求められた価数の温度依存性（ゼロ磁場下）を Fig. 6(a) に実線で示し、和田らの実験結果 (○) と比較する。計算結果は最低温度（約 10 K）の実験点 1 つを除いて、実験結果をかなりよく再現することがわかる。実験結果は最低温度で価数が急激に増大して約 2.8 価になるのに対して、計算結果は低温極限では価数の温度依存性がなくなり約 2.7 価に落ち着く。筆者の理論では、この系の混合原子価状態は低温や低磁場の極限では非常に安定であり、急激な価数の温度依存性や磁場依存性が生じることはない。また、低温低磁場相は一つの相であるため、低温（ゼロ磁場）極限の価数と低磁場（0 K）極限の価数は当然一致し、その値は 2.7 価である。

次に帯磁率の温度変化を計算する。最近、軟 X 線 XMCD の実験と同じ試料に対して、帯磁率の温度依存性が観測され、その結果が Fig. 9 の挿入図に示されている<sup>29)</sup>。昇温過程の結果が ● で、降温過程の結果が ○ で示されているが、その間にはヒステリシスが観測されている。実験は 0.5 T の磁場の下で行われたので、理論計算でもまず 0.5 T における磁化の温度依存性を求めた。結果は、混合原子価の Eu<sup>2+</sup> と Eu<sup>3+</sup> の寄与と磁性不純物（0.5 % の自由 Eu<sup>2+</sup> イオン）、およびそれらの総和に分けて Fig. 9 に示されている。ここでも、Eu<sup>3+</sup> のヴァン・ヴレック常磁性の寄与は極めて小さい。また、約 20 K 以下の低温

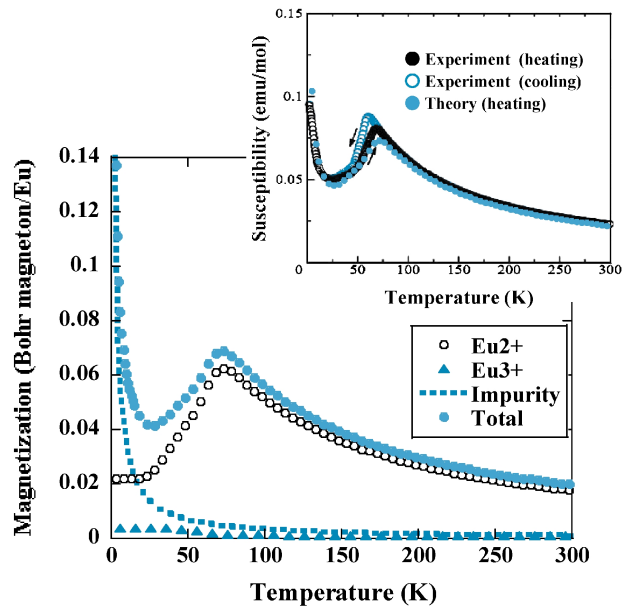


Fig. 9 Temperature dependence of the total magnetization (solid circles) of  $\text{EuNi}_2(\text{Si}_{0.18}\text{Ge}_{0.82})_2$  calculated at 0.5 T, and its decomposition into contributions from  $\text{Eu}^{2+}$  and  $\text{Eu}^{3+}$  and magnetic impurities. The theoretical result of magnetic susceptibility is shown in the inset, and compared with the experimental one observed by Mitsuda (unpublished).

では磁性不純物の寄与が最も支配的であることがわかる。この結果を帯磁率に直して、挿入図に ● で示し、実験と比較している。計算結果は昇温過程における実験の帯磁率と極めてよく一致している。これによって、筆者の理論が妥当なものであることが改めて確認できた。また、低温における実験と計算の一致は、磁性不純物として 0.5 % の自由 Eu<sup>2+</sup> イオンを仮定することの妥当性を裏付けている。

#### 4. おわりに

最近進歩が著しい強磁場下の混合原子価希土類化合物の XAS と XMCD の実験データに対して、不純物アンダーソン模型による理論解析が有効であることを示した。本来は希土類元素の周期系であるものを、不純物アンダーソン模型では単一の希土類サイトで近似するが、その際に、他のすべての希土類サイトからの影響はモデルパラメーター値の変化として有効的に取り込まれることを仮定する。この仮定の妥当性は今後慎重に吟味しなければならないが、少なくとも現時点では非常に有効な近似的手法あるいは現象論という手ごたえを得ている。

$\text{YbInCu}_4$  と  $\text{YbAgCu}_4$  に対しては、Yb  $L_2$  端の負の XMCD の研究が更に進展することを期待したい。一方、 $\text{EuNi}_2(\text{Si}_{0.18}\text{Ge}_{0.82})_2$  に関しては、理論計算と軟 X 線 XAS ・ XMCD の実験から、当初硬 X 線 XAS ・ XMCD の実験で提起された問題点が概ね解決できた。しかし、細部においてはなお、完全な解決には到っていない。硬 X 線 XAS

による価数の磁場依存性に関しては、再実験による検証が望まれる。硬 X 線 XMCD における  $\text{Eu}^{3+}$  の大きな信号は、4f 電子の磁化に起因する 5d 電子磁化を観測するものでないことが確認できたが、5d 電子の磁化の詳細な原因はまだ完全には解明されていない。軟 X 線 XAS・XMCD 実験における最大磁場の増加とともに、今後の研究に期待したい。

## 謝辞

本研究は、科学研究費補助金・基盤研究 (C)「強磁場下の混合原子価希土類化合物の X 線吸収磁気円二色性と共鳴 X 線発光分光の理論」(課題番号: 22540341, 2010 年~2012 年度, 代表者: 小谷章雄)の一環として遂行されたことを記して、謝辞としたい。また、実験データを提供して下さった多くの方々、とりわけ、野尻浩之、松田康弘、中村哲也、鳴海康雄の各氏をはじめとするすべての共同研究者の方々に感謝の意を表したい。

## 参考文献

- 1) たとえば, F. M. F. de Groot and A. Kotani: Core Level Spectroscopy of Solids (CRC, Boca Raton, FL., 2008) を参照.
- 2) J. C. Parlebas, K. Asakura, A. Fujiwara, I. Harada and A. Kotani: Phys. Rep. **431**, 1 (2006).
- 3) J. P. Kappler, A. Herr, G. Schmerber, A. Derory, J. C. Parlebas, N. Jaoun, F. Wilhelm and A. Rogalev: Eur. Phys. J. B **37**, 163 (2004).
- 4) A. Kotani: Phys. Rev. B **78**, 195115 (2008).
- 5) A. Kotani: Eur. Phys. J. B **72**, 375 (2009).
- 6) 科学研究費補助金・特定領域研究「100テスラ領域の強磁場スピン科学」(2005年度~2009年度, 代表者: 野尻浩之); 同基盤研究 (S)「超強磁場中性子・XMCD による量子磁気偏極相の解明」(2011年度より継続中, 代表者: 野尻浩之).
- 7) 松田康弘, 稲見俊哉, 大和田謙二, 野尻浩之: 固体物理 **42**, 881 (2007); 松田康弘: 固体物理 **44**, 577 (2009).
- 8) T. Nakamura, Y. Narumi, T. Hirono, M. Hayashi, K. Kodama, M. Tsunoda, S. Isogami, H. Takahashi, T. Kinoshita, K. Kindo and H. Nojiri: Appl. Phys. Express **4**, 066602 (2011).
- 9) Y. H. Matsuda, T. Inami, K. Ohwada, Y. Murata, H. Nojiri, Y. Murakami, H. Ohta, W. Zhang and K. Yoshimura: J. Phys. Soc. Jpn. **76**, 034702 (2007).
- 10) Y. H. Matsuda, T. Inami, K. Ohwada, Y. Murata, H. Nojiri, Y. Murakami, A. Mitsuda, H. Wada, H. Miyazaki and I. Harada: J. Phys. Soc. Jpn. **77**, 054713 (2008).
- 11) Y. H. Matsuda, J. L. Her, T. Inami, K. Ohwada, Z. W. Ouyang, K. Okada, H. Nojiri, A. Mitsuda, H. Wada, K. Yoshimura, H. Amitsuka, N. Kawamura, M. Suzuki and A. Kotani: J. Phys. Conf. Ser. **190**, 012019 (2009).
- 12) Y. H. Matsuda, Z. W. Ouyang, H. Nojiri, T. Inami, K. Ohwada, M. Suzuki, N. Kawamura, A. Mitsuda and H. Wada: Phys. Rev. Lett. **103**, 046402 (2009).
- 13) T. Nakamura, Y. H. Matsuda, J.-L. Her, K. Kindo, S. Michimura, T. Inami, M. Mizumaki, N. Kawamura, M. Suzuki, B. Chen, H. Ohta, K. Yoshimura and A. Kotani: J. Phys. Soc. Jpn. **81**, 114702 (2012).
- 14) A. Kotani, Y. H. Matsuda and H. Nojiri: J. Phys. Conf. Ser. **190**, 012013 (2009).
- 15) A. Kotani: Eur. Phys. J. B **85**, 31 (2012).
- 16) A. Kotani: J. Phys. Conf. Ser. **430**, 012002 (2013).
- 17) T. Nakamura, T. Hirono, T. Kinoshita, Y. Narumi, H. Nojiri, A. Mitsuda, H. Wada, K. Kodama, K. Kindo and A. Kotani: J. Phys. Soc. Jpn. **81**, 103705 (2012).
- 18) A. Kotani and T. Nakamura: J. Phys. Soc. Jpn. **82**, 044710 (2013).
- 19) O. Gunnarsson and K. Schönhammer: Phys. Rev. B **28**, 4315 (1983).
- 20) N. V. Mushnikov, T. Goto, K. Yoshimura and W. Zhang: Physica B **334**, 54 (2003).
- 21) A. Kotani, H. Ogasawara, K. Okada, B. T. Thole and G. A. Sawatzky: Phys. Rev. B **40**, 65 (1989).
- 22) ハミルトニアン中の  $V_{k,v}$  が共通でも配位子バンドの電子充填度が異なれば混成効果は異なる。文献<sup>15)</sup>では、一般の充填度に対しても適用可能なように、 $V = \sqrt{NB/W}V_{k,v}$  としているので、ここでもこの定義にしたがうことにする。ただし、配位子バンドの状態数を  $N$ 、電子充填度を  $B/W$  とし、 $V_{k,v}$  の  $k, v$  依存性を無視している。
- 23) A. Kotani: Eur. Phys. J. B **81**, 49 (2011).
- 24) A. Kotani: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **181**, 168 (2010).
- 25) H. Wada, A. Nakamura, A. Mitsuda, M. Shiga, T. Tanaka, H. Mitamura and T. Goto: J. Phys.: Condens. Matter **9**, 7913 (1997).
- 26) 第2節では、一電子(あるいは一正孔)の角運動量を表わすのに小文字 ( $j, j_z$  など) を用いたが、ここでは複数の 4f 電子の合成角運動量を表わすために大文字 ( $J, J_z$  など) を用いている。
- 27) M. Oko, K. Okada, I. Harada, K. Akabli and T. Diep: J. Phys. Soc. Jpn. **79**, 024713 (2010).
- 28) 時間的順序としては、まず理論計算が先行し、その後軟 X 線実験によって理論結果の検証がなされた。論文発表の段階では、実験と理論を一緒にして文献<sup>17,18)</sup> を出版した。
- 29) A. Mitsuda: unpublished data.

## 著者紹介



### 小谷章雄

東京大学・名誉教授, 高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所・協力研究員  
E-mail: kotani@post.kek.jp

専門: 物性理論

### 【略歴】

大学院博士課程修了後、1969年に大阪大学基礎工学部助手、1972年東京大学物性研究所助手、1977年東北大学金属材料研究所助教授、1981年大阪大学理学部助教授、1987年東北大学理学部教授を経て、1990年に東京大学物性研究所教授となり、2003年に東京大学物性研究所を定年退官。東京大学名誉教授。その後も研究を継続し、独立行政法人理化学研究所播磨研究所客員主管研究員、首都大学東京客員教授、高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所共同研究員などを経て、現在に至る。

## Magnetic circular dichroism of X-ray absorption spectra for mixed valence rare earth compounds in high magnetic fields

---

**Akio KOTANI** Photon Factory, Institute of Materials Structure Science, High Energy Accelerator Research Organization, Oho 1-1, Tsukuba, Ibaraki 305-0801, Japan

---

**Abstract** A review is given mainly from a theoretical viewpoint on the spectra of X-ray absorption magnetic circular dichroism (XMCD) for mixed valence rare earth compounds in high magnetic fields. The technique of measuring XMCD spectra in pulsed high magnetic fields up to 40 T was recently developed in Japan, and interesting experimental data were obtained for Yb and Eu compounds. It was found, however, that some puzzling problems were included in these data. I would like to show in this article how these puzzles were solved.