

## 中性子散乱による磁気構造解析

日本原子力研究所 先端基礎研究センター

長壁 豊隆

### 1. はじめに

前回の若手夏の学校(平成7年8月20日～24日)では、東北大学、金属材料研究所の大山氏により"磁気構造・結晶場と中性子散乱"というテーマで、中性子散乱の原理や幾つかの物質のついでに磁気構造解析、結晶場励起やスピン相関による非弾性散乱スペクトルの解析についての講演が行われた。大山氏の講演と多少オーバーラップするかもしれないが、ここでは実際に中性子磁気散乱断面の定式化を行い、特に、スピンの空間的に変調している、いわゆるヘリ磁性体に対する散乱断面について詳しく解説する。また、実際に具体例を上げて、中性子散乱実験により得られる回折パターンからどのような過程を経て、磁気構造が決定されるかを示そうと考えている。具体例として取り上げるのは、ここ数年、筆者等が中心となって中性子散乱による研究を進めている少数キャリア強相関物質CePである。さて、以下の内容は次のようになっている。2章では紙数を割いて主に中性子散乱断面の定式化を行う。3章では中性子散乱分光器の測定原理や、実験データに対する補正方法等について述べる。4章では具体例としてCePの磁気構造解析について述べる。

### 2. 中性子散乱の原理

#### 2-1 中性子の特性

一般的に中性子散乱実験で使用される熱中性子の波長は1Å程度であり、物質を構成する原子間距離と同程度である。このためX線、電子線回折と同様に固体結晶に対する回折といった静的構造に対する研究が可能になる。一方、1Å程度の波長を持つX線のエネルギーは数10KeV程度であるのに対し、中性子は数10meVのエネルギーになる。この中性子のエネルギーはフォノンなどの物質中の内部励起のエネルギースケールに相当する。従って、中性子を使用することによって、物質の静的な構造と同時に、動的な構造の研究が可能になるのである。また、中性子は、 $I=1/2$ のスピンを持つため、原子核の核力で散乱される核散乱過程の他に、不対電子の作る磁気モーメントと磁気相互作用を通して散乱される。このことにより、中性子散乱は磁性体の研究にとって極めて重要な手段になっている。

#### 2-2 中性子散乱断面

##### 2-2-1 散乱断面の定義

次に、実際に散乱体(試料)に入射した中性子強度に対する散乱中性子の強度、つまり中性子散乱断面について説明する。今、エネルギー $E$ 、波数 $k$ の中性子が散乱体に入射するとする。入射中性子束を $\Phi$ とすると、散乱体により散乱される中性子のうち、エネルギーが $E'$ と $E'+dE'$ の間で、立体角 $d\Omega$ 方向に散乱される中性子の数は、単位時間あたり

$$\Phi d\Omega dE' \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} \quad (2.1)$$

と表わせる。この $d^2\sigma/d\Omega dE'$ は部分微分断面と呼ばれる。さらに散乱された中性子のエネルギーを選別しないですべて測定する場合(これは、いわゆる中性子三軸分光器の二軸モードによる測定で得られる量になる。)、散乱される中性子の数は、単位時間あたり

$$\Phi d\Omega \frac{d\sigma}{d\Omega} \quad (2.2)$$

と表わせる。この $d\sigma/d\Omega$ は微分断面と呼ばれる。さらに全方向に散乱される中性子は、単位時間あたり

$$\Phi \sigma_{\text{tot}} \quad (2.3)$$

と表わせる。この $\sigma_{\text{tot}}$ は全断面と呼ばれる。これらの量の間の関係は、定義から

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \int_0^\infty \left( \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} \right) dE' \quad (2.4)$$

$$\sigma_{\text{tot}} = \int_{\text{all direction}} \left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right) d\Omega \quad (2.5)$$

## 講義ノート

となる。

## 2-2-2 散乱長

いま、散乱体として1個の束縛された(動かない)原子を考える。入射中性子の方向を $z$ 方向とすると、入射中性子の波動関数は $\Psi_{\text{inc}} = \exp(ikz)$ と書ける。入射中性子が原子核の核力により散乱される場合、核力による相互作用ポテンシャルは中性子の波長に比べてずっと狭い領域にしか及ばないので、散乱中性子は $\Psi_{\text{sc}} = -b \exp(ikr)/r$ という球面波でかける。この $\Psi_{\text{sc}}$ の中の $b$ が散乱長と呼ばれる量である。この散乱長と呼ばれる量は、一つの元素でも、アイソトープや核スピンの状態によってその値が異なる。散乱断面積の定義から、1個の束縛された原子からの核散乱として

$$\sigma_{\text{tot}} = 4\pi b^2 \quad (2.6)$$

を導くことができる。

## 2-2-3 散乱断面積の厳密な取り扱い

この節ではもう少し厳密に散乱断面積を取り扱う。今、入射中性子のスピン状態を $\sigma$ 、波数を $k$ 、散乱体の始状態を $\lambda$ とする。入射中性子が散乱体との相互作用ポテンシャル $V$ により散乱され、スピン状態 $\sigma'$ 、波数 $k'$ になり、散乱体の終状態が $\lambda'$ になったとする。この場合の散乱断面積は

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\sigma, k, \lambda \rightarrow \sigma', k', \lambda'} = \frac{1}{\Phi} \frac{1}{d\Omega} \sum_{k'} W_{\sigma, k, \lambda \rightarrow \sigma', k', \lambda'} \quad (2.7)$$

$$= \frac{1}{\Phi} \frac{1}{d\Omega} \frac{2\pi}{\hbar} \rho_{\sigma', k'} \langle \sigma' k' \lambda' | V | \sigma k \lambda \rangle^2 \quad (2.8)$$

と表わすことができる。ここで $\Phi$ は入射中性子束、 $W_{\sigma, k, \lambda \rightarrow \sigma', k', \lambda'}$ は単位時間当たり、状態 $\sigma, k, \lambda$ から状態 $\sigma', k', \lambda'$ へ遷移する数を表わす。 $\rho_{\sigma', k'}$ は $d\Omega$ 方向に散乱された(2.7)から(2.8)へはフェルミの黄金則を使っている。細かい計算は省略するが、中性子の波動関数を箱型規格化することで、

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\sigma, k, \lambda \rightarrow \sigma', k', \lambda'} = \frac{k'}{k} \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^2 \langle \sigma' k' \lambda' | V | \sigma k \lambda \rangle^2 \quad (2.9)$$

と表わすことができる。ここで $m$ は中性子の質量、また $|k\rangle$ は $\exp(ik \cdot r)$ を意味する。さて、我々が中性子散乱実験で測定するものは、あるエネルギーを持って、ある方向に散乱される全ての中性子の数であって、散乱体の特定の $\lambda \rightarrow \lambda'$ という状態の変化を与える中性子のみを測定するわけではない。従って、中性子散乱実験から得られる散乱断面積は、

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\Omega} &= \sum_{\sigma} \sum_{\lambda} P_{\sigma} P_{\lambda} \sum_{\sigma'} \sum_{\lambda'} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\sigma, k, \lambda \rightarrow \sigma', k', \lambda'} \\ &= \frac{k'}{k} \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^2 \sum_{\sigma} \sum_{\lambda} P_{\sigma} P_{\lambda} \sum_{\sigma'} \sum_{\lambda'} \langle \sigma' k' \lambda' | V | \sigma k \lambda \rangle^2 \end{aligned} \quad (2.10)$$

また、定義から、

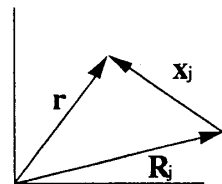
$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} = \frac{k'}{k} \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^2 \sum_{\sigma} \sum_{\lambda} P_{\sigma} P_{\lambda} \sum_{\sigma'} \sum_{\lambda'} \langle \sigma' k' \lambda' | V | \sigma k \lambda \rangle^2 \delta(E_{\lambda} - E_{\lambda'} + E - E') \quad (2.11)$$

と表わすことができる。ここで、 $P_{\sigma}$ と $P_{\lambda}$ は入射中性子のスピンと散乱体の始状態がそれぞれ $\sigma$ と $\lambda$ である確率を意味する。この(2.10)と(2.11)は全ての中性子散乱断面積の基本になる表現であり、実際の中性子散乱実験においては、これらの式を色々な場合に合わせて変形することで散乱体(試料)に対する情報を得ることができる。

## 2-2-4 核散乱断面積および結晶による核ブラッグ散乱

この節では(2.10)、(2.11)を用いて、 $N$ 個の原子からなる散乱体による核散乱の表現を与えることにする。いま、 $j$ 番目の原子核の位置を $R_j$  ( $j=1, \dots, N$ )とすると、散乱体が位置 $r$ に及ぼすポテンシャルは、 $j$ 番目の原子核のポテンシャルを $V_j(x_j)$ 、 $x_j = r - R_j$ とすると

$$\sum_j V_j(x_j) \quad (2.12)$$



と表わせる。これを用いると、(2.10)、(2.11)のブラケットは、中性子の座標 $r$ についての積分を実行すると

$$\langle \sigma k' \lambda' | V | \sigma k \lambda \rangle = \sum_j V_j(\kappa) \langle \sigma \lambda' | \exp(i\kappa \cdot R_j) | \sigma \lambda \rangle \quad (2.13)$$

と表わせる。ここで、

$$\kappa = k - k'$$

$$V_j(\kappa) = \int V_j(x_j) \exp(i\kappa \cdot x_j) dx_j \quad (2.14)$$

$$(2.15)$$

である。 $\kappa$ は散乱ベクトルと呼ばれる量である。また $V_j(\kappa)$ はj番目原子核のポテンシャルのフーリエ変換になっている。(2.13)を利用して、散乱体が原子核1個の場合の微分断面積を考える。熱中性子を使った実験においては、中性子の波長に比べて核力の及ぶ範囲が十分に小さいのでポテンシャルはデルタ関数 $V(r) = a\delta(r)$ で表わすことができる。この微分断面積は(2.10)から、

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left( \frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^2 a^2 \quad (2.16)$$

となる。一方、(2.6)から $d\sigma/d\Omega = b^2$ となる。従って、一個の原子核が与えるポテンシャルは

$$V_j(r) = \frac{2\pi\hbar^2}{m} b_j \delta(r) \quad (2.17)$$

となる。このポテンシャルはフェルミの擬ポテンシャルと呼ばれる。(2.11)及び(2.17)から部分微分散乱断面積は

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} = \frac{k'}{k} \sum_{\sigma} \sum_{\lambda} P_{\sigma} P_{\lambda} \sum_{\sigma'} \sum_{\lambda'} \left| \sum_j b_j \langle \sigma k' \lambda' | V | \sigma k \lambda \rangle \right|^2 \delta(E_{\lambda} - E_{\lambda'} + E - E') \quad (2.18)$$

と表わせる。さて、散乱断面積を実験の結果に対して、利用しやすくするために(2.18)に対して重要な変形を行う。それは、(2.18)のエネルギーに関するデルタ関数を時間に関する積分の形に書き換えることである。

$$\delta(E_{\lambda} - E_{\lambda'} + E - E') = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\{i(E_{\lambda} - E_{\lambda'})t/\hbar\} \exp(-i\omega t) dt, \quad \hbar\omega = E - E' \quad (2.19)$$

を用いて(2.18)を書き換える。散乱体の系のハミルトニアンを $H$ とすると、状態 $\lambda$ 、 $\lambda'$ は $H$ の固有状態になる。つまり

$$H|\lambda\rangle = E_{\lambda}|\lambda\rangle \quad (2.20)$$

である。j番目原子核の位置 $R_j$ をハイゼンベルグ演算子とし表わすと

$$R_j(t) = \exp(iHt/\hbar) \exp(i\kappa \cdot R_j) \exp(-iHt/\hbar) \quad (2.21)$$

となる。計算の詳細は示さないが、完備性

$$\sum_{\sigma\lambda'} \langle \sigma\lambda | A | \sigma'\lambda' \rangle \langle \sigma'\lambda' | B | \sigma\lambda \rangle = \langle \sigma\lambda | AB | \sigma\lambda \rangle \quad (2.22)$$

と、また入射中性子のスピンの偏っていない場合(非偏極実験の場合)、

$$\sum_{\sigma} P_{\sigma} \langle \sigma | AB | \sigma \rangle = 1 \quad (2.23)$$

であることを使うと、(2.18)は次のように表わすことができる。

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} = \frac{k'}{k} \frac{1}{2\pi\hbar} \sum_{j,j'} b_j b_{j'} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-i\omega t) dt \sum_{\lambda} P_{\lambda} \langle \lambda | \exp\{-i\kappa \cdot R_{j'}(0)\} \exp\{i\kappa \cdot R_j(t)\} | \lambda \rangle \quad (2.24)$$

$$= \frac{k'}{k} \frac{1}{2\pi\hbar} \sum_{j,j'} b_j b_{j'} \int_{-\infty}^{\infty} \langle \exp\{-i\kappa \cdot R_{j'}(0)\} \exp\{i\kappa \cdot R_j(t)\} \rangle \exp(-i\omega t) dt \quad (2.25)$$

ここで、 $R_j(0) = R_j$ 、また演算子Aの熱平均値として

$$\langle A \rangle = \sum_{\lambda} P_{\lambda} \langle \lambda | A | \lambda \rangle \quad (2.26)$$

という表現を使った。この(2.25)は核散乱の部分微分散断面積の基本式になる。(2.19)は(2.23)を使って $\lambda'$ の項を消す際、邪魔になる $E_{\lambda'}$ の項をブラケットの中に押し込むための変形と考えればよい。さて、今、1種類の元素で非常に多くの原子からなる散乱体を考える。この時、我々が実験の結果得る散乱断面積は、この散乱体が数多くあった場合の、それらからの散乱断面積の平均で表わすことができ、この断面積は(2.25)の $b_j b_{j'}$ を $\overline{b_j b_{j'}}$ で置き換えたものになる。ここで2重線は数多くの散乱体間の平均を意味する。ところで、散乱長 $b$ はアイソトープや核スピンの状態によってその値が異なる。これらの個々の値を $b_i$ とし、それらの自然の存在比を $f_i$ とすれば散乱長 $b$ のアイソトープおよび核スピン平均は

$$\bar{b} = \sum f_i b_i \quad (2.27)$$

## 講義ノート

と表わすことができる。散乱体の $j$ と $j'$ の原子核について、散乱長についてなんの相関もなければ、

$$\begin{aligned}\overline{b_j b_{j'}} &= (\bar{b})^2, \quad j' \neq j \\ \overline{b_j b_{j'}} &= \bar{b}^2, \quad j' = j\end{aligned}\quad (2.28)$$

となり、これを用いて、(2.25)を以下のように2つのパートに分けることができる。

$$\left( \frac{d^2 \sigma}{d\Omega dE'} \right)_{coh} = \frac{\sigma_{coh}}{4\pi} \frac{k'}{k} \frac{1}{2\pi\hbar} \sum_{jj'} \int_{-\infty}^{\infty} \langle \exp\{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_j(0)\} \exp\{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{j'}(t)\} \rangle \exp(-i\omega t) dt \quad (2.29)$$

$$\left( \frac{d^2 \sigma}{d\Omega dE'} \right)_{inc} = \frac{\sigma_{inc}}{4\pi} \frac{k'}{k} \frac{1}{2\pi\hbar} \sum_j \int_{-\infty}^{\infty} \langle \exp\{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_j(0)\} \exp\{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_j(t)\} \rangle \exp(-i\omega t) dt \quad (2.30)$$

ここで

$$\sigma_{coh} = 4\pi (\bar{b})^2, \quad \sigma_{inc} = 4\pi \{ \bar{b}^2 - (\bar{b})^2 \} \quad (2.31)$$

である。(2.29)と(2.30)はそれぞれ、干渉性散乱断面積、非干渉性散乱断面積と呼ばれる量である。(2.29)から、干渉性散乱断面積は、 $j$ 番目の原子自身の時間0での位置と時間 $t$ での位置の間の相関と、 $j$ 番目の原子の時間0での位置と $j'$ 番目の原子の時間 $t$ での位置の間の相関に依存するから、干渉効果を与える。また、(2.30)から、非干渉性散乱断面積は $j$ 番目の原子自身の時間0での位置と時間 $t$ での位置の間の相関のみに依存するから干渉効果を与えない。これらの式の物理的な解釈は、干渉性散乱断面積は平均の散乱長 $\bar{b}$ からのみなる散乱体からの散乱を意味しており、非干渉性散乱断面積の $\bar{b}^2 - (\bar{b})^2$ は散乱長 $b$ のアイソトープおよび核スピン平均からの分散を表わしているのので、この散乱は散乱長 $b$ からのずれがランダムに存在する散乱体からの散乱を意味している。以下に(2.29)を用いて、結晶からの核ブラッグ散乱による干渉性散乱断面積を求める。一般的に取り扱うため、結晶格子としてnon-Bravais格子を考えることにする。1番目のユニットセル内の $d$ 番目の原子核の位置を

$$\mathbf{R}_d(t) = \mathbf{l} + \mathbf{d} + \mathbf{u} \begin{pmatrix} l \\ d \\ t \end{pmatrix} \quad (2.32)$$

と表わす。ここで $\mathbf{l} + \mathbf{d}$ は原子核の平衡位置で $\mathbf{u}$ は平衡位置からの変位を意味する。non-Bravaisユニットセルを一般的に取り扱う場合、ユニットセル内の各 $d$ 位置には異なる元素の原子核があると考えてよいから、散乱長のアイソトープおよび核スピン平均値は各 $d$ 位置に対して $\bar{b}_d$ のように決まることになる。従って(2.29)の $\sigma_{coh}/4\pi = (\bar{b})^2$ という項は和の中に入れて、さらに(2.32)を使うと(2.29)は次のように書くことができる。

$$\begin{aligned}\left( \frac{d^2 \sigma}{d\Omega dE'} \right)_{coh} &= \frac{k'}{k} \frac{1}{2\pi\hbar} \sum_{ld} \sum_{l'd'} \bar{b}_d \bar{b}_{d'} \exp\{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{l} + \mathbf{d} - \mathbf{l}' - \mathbf{d}')\} \\ &\times \int_{-\infty}^{\infty} \left\langle \exp\{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{u} \begin{pmatrix} l' \\ d' \\ 0 \end{pmatrix}\} \exp\{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{u} \begin{pmatrix} l \\ d \\ t \end{pmatrix}\} \right\rangle \exp(-i\omega t) dt\end{aligned}\quad (2.33)$$

結晶であるという事実を使うと(2.33)の和は、 $N$ をユニットセルの数として、

$$\sum_{ld} \sum_{l'd'} \rightarrow N \sum_{ld} \sum_{d'} \quad (2.34)$$

という置き換えをすることができる。さらに(2.33)の熱平均の項について、各原子核の変位 $\mathbf{u}$ が調和振動子に従うことを使い、また、

$$\mathbf{U} = -i\mathbf{k} \cdot \mathbf{u} \begin{pmatrix} 0 \\ d' \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{V} = i\mathbf{k} \cdot \mathbf{u} \begin{pmatrix} l \\ d \\ t \end{pmatrix} \quad (2.35)$$

とにおいて、 $UV$ について展開する。この展開した項のうち、時間変化しない項のみ取れば、下に示すように干渉性弾性散乱断面積、つまり結晶による核ブラッグ散乱の断面積を与えることになる。

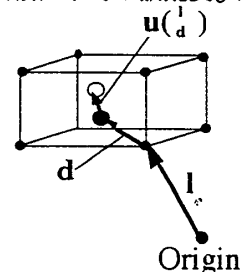
$$\left( \frac{d^2 \sigma}{d\Omega dE'} \right)_{coh, el} = \frac{k'}{k} \frac{N}{2\pi\hbar} \sum_l \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{l}) \left| \sum_d \bar{b}_d \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{d}) \exp(-W_d) \right|^2 \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-i\omega t) dt \quad (2.36)$$

$$= N \sum_l \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{l}) \left| \sum_d \bar{b}_d \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{d}) \exp(-W_d) \right|^2 \delta(\hbar\omega) \quad (2.37)$$

$$= N \frac{(2\pi)^3}{v_0} \sum_{\mathbf{r}} \delta(\mathbf{k} - \mathbf{r}) |F_{\mathbf{r}}(\mathbf{k})|^2 \delta(\hbar\omega) \quad (2.38)$$

ここで、 $\exp(-W_d)$ はDebye-Waller因子で

$$W_d = \frac{1}{2} \left\langle \mathbf{k} \cdot \mathbf{u} \begin{pmatrix} l \\ d \end{pmatrix} \right\rangle^2 \quad (2.39)$$



である。(2.36)から(2.37)へは

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-i\omega t) dt = 2\pi\hbar\delta(\hbar\omega) \quad (2.40)$$

という関係を使っている。これは中性子のエネルギー変化  $\hbar\omega$  のデルタ関数なので、 $|k'| = |k|$  である。よって(2.37)では  $k'/k$  の項が消える。また、(2.37)から(2.38)へは、結晶格子に対する関係式

$$\sum_l \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{l}) = \frac{(2\pi)^3}{v_0} \sum_{\tau} \delta(\mathbf{k} - \tau) \quad (2.41)$$

を使っている。ここで  $\tau$  は逆格子ベクトル、 $v_0$  はユニットセルの体積である。(2.38)の  $F_N(\mathbf{k})$  は結晶構造因子である。(2.33)から(2.36)への変形では、熱平均の項で時間に依存しない項のみ取ったため、(2.40)を使うことができた。これは結局、時間に依存しない項を取ったことで散乱断面のうちの弾性散乱部分 ( $\hbar\omega = 0$ ) を取ったことになる。

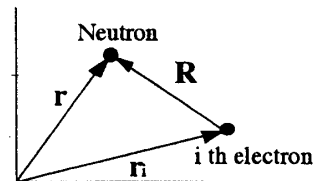
## 2-2-5 磁気散乱断面および磁気構造によるブラッグ散乱

この節では、散乱体が持つ局在磁気モーメントによる散乱、つまり磁気散乱断面の表現を与えることにする。中性子および電子が持つ磁気モーメントに対応する演算子はそれぞれ

$$\mu_N = -\gamma\mu_N\sigma, \quad \mu_N = \frac{e\hbar}{2m_p} \quad (2.42)$$

$$\mu_e = -2\mu_B s, \quad \mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} \quad (2.43)$$

ここで、(2.42)において、 $\mu_N$  は核磁子であり、 $m_p$  は陽子の質量である。また  $\gamma$  は  $\gamma = 1.913$  という定数である。 $\sigma$  は中性子に対するパウリのスピン演算子でその固有値は  $\pm 1$  である。一方、(2.43)において  $\mu_B$  はボア磁子であり、 $m_e$  は電子の質量である。 $s$  は電子に対するスピン角運動量演算子でその固有値は  $\pm 1/2$  である。運動量  $p$  を持つ1個の電子が、電子の位置から位置  $R$  に作る磁場は、電子のスピンからの寄与と運動からの寄与の和として



$$B = B_s + B_L \\ = \frac{\mu_0}{4\pi} \left\{ \text{rot} \left( \frac{\mu_e \times \hat{R}}{R^2} \right) - \frac{2\mu_B}{\hbar} \frac{p \times \hat{R}}{R^2} \right\} \quad (2.44)$$

と表わすことができる。従って、中性子の磁気モーメントとの相互作用によるポテンシャルは

$$-\mu_N \cdot B = -\frac{\mu_0}{4\pi} \gamma \mu_N 2\mu_B \sigma \cdot (W_s + W_L) \quad (2.45)$$

$$W_s = \text{rot} \left( \frac{\mu_e \times \hat{R}}{R^2} \right), \quad W_L = \frac{1}{\hbar} \frac{p \times \hat{R}}{R^2} \quad (2.46)$$

となる。磁気散乱断面を求める場合、基本になる断面の式はやはり(2.11)である。まず(2.11)のブラケットで中性子の位置に関するものについて、計算を行う。いま、 $N$ 個の電子からなる散乱体を考える。中性子の位置を  $r$ 、 $i$  番目の電子スピンを  $s_i$ 、位置を  $r_i$ 、とすると、電子のスピンからの寄与は、

$$\langle k' | W_s | k \rangle = 4\pi \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i) \{ \hat{\mathbf{k}} \times (s_i \times \hat{\mathbf{k}}) \} \quad (2.47)$$

電子の運動から、つまり電子の軌道からの寄与は

$$\langle k' | W_L | k \rangle = \frac{4\pi}{\hbar k} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i) (p_i \times \hat{\mathbf{k}}) \quad (2.48)$$

となる。従って、全電子からの寄与は

$$\sum_i \langle k' | W_s + W_L | k \rangle = 4\pi Q_L \quad (2.49)$$

ここで

$$Q_L = \sum_i \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i) \left\{ \hat{\mathbf{k}} \times (s_i \times \hat{\mathbf{k}}) + \frac{i}{\hbar k} (p_i \times \hat{\mathbf{k}}) \right\} \quad (2.50)$$

である。(2.45)、(2.49)、(2.50)を用いると、(2.11)は

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} = (\gamma r_0)^2 \frac{k'}{k} \sum_{\sigma} \sum_{\lambda} P_{\sigma} P_{\lambda} \sum_{\sigma'} \sum_{\lambda'} \langle \sigma \lambda' | \sigma' \cdot Q_L | \sigma \lambda \rangle^2 \delta(E_{\lambda} - E_{\lambda'} + E - E') \quad (2.51)$$

となる。ここで  $r_0$  は古典電子半径で、 $r_0 = e^2/(m_e c^2) = 0.28179 \times 10^{-12}$  cm である。以下に、 $Q_L$  という量が散乱体の磁化に関係していることを示す。まず、(2.50)について、スピンからの寄与は

## 講義ノート

$$\begin{aligned} Q_{LS} &= \sum_i \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i) \{ \hat{\mathbf{k}} \times (\mathbf{s}_i \times \hat{\mathbf{k}}) \} \\ &= \hat{\mathbf{k}} \times (Q_S \times \hat{\mathbf{k}}) \end{aligned} \quad (2.52)$$

であり、

$$\begin{aligned} Q_S &= \sum_i \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i) \mathbf{s}_i \\ &= \int \rho_S(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (2.53)$$

である。ここで

$$\rho_S(\mathbf{r}) = \sum_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \mathbf{s}_i \quad (2.54)$$

であり、電子スピン密度演算子とよばれる量である。 $\rho_S(\mathbf{r})$ から、スピン磁化演算子として

$$M_S(\mathbf{r}) = -2\mu_B \rho_S(\mathbf{r}) \quad (2.55)$$

と定義することができる。これを使って、

$$Q_S = -\frac{1}{2\mu_B} M_S(\mathbf{k}) \quad , \quad M_S(\mathbf{k}) = \int M_S(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.56)$$

と表わすことができる。一方、電子の軌道からの寄与も、軌道磁化演算子を使って、

$$\begin{aligned} Q_{LL} &= \sum_i \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i) (\rho_L \times \hat{\mathbf{k}}) \\ &= \hat{\mathbf{k}} \times (M_L(\mathbf{k}) \times \hat{\mathbf{k}}) \end{aligned} \quad (2.57)$$

ここで

$$M_L(\mathbf{k}) = \int M_L(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.58)$$

となることを導くことができる。従って、

$$Q_{LL} = \hat{\mathbf{k}} \times (Q_L \times \hat{\mathbf{k}}) \quad , \quad Q_L = -\frac{1}{2\mu_B} M_L(\mathbf{k}) \quad (2.59)$$

と表わすことができる。電子のスピンと軌道からの寄与をあわせれば、

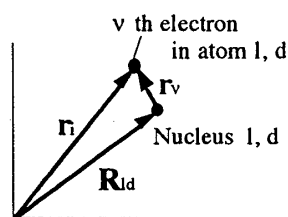
$$Q_L = Q_{LS} + Q_{LL} = \hat{\mathbf{k}} \times (Q \times \hat{\mathbf{k}}) \quad , \quad Q = Q_S + Q_L = -\frac{1}{2\mu_B} M(\mathbf{k}) \quad (2.60)$$

となる。この(2.60)の形から、 $Q_L$ は $Q$ を散乱ベクトル $\mathbf{k}$ に対して垂直に投影したベクトルになっていることがわかる。(2.51)に戻って、ブラケットのうち、中性子のスピンに関するものについて、計算を行と、 $P_\sigma = 1/2$ であることを使って

$$\sum_{\sigma} \sum_{\lambda} P_{\sigma} P_{\lambda} \sum_{\sigma'} \sum_{\lambda'} \langle \sigma' \lambda' | \sigma \cdot Q_L | \sigma \lambda \rangle = \sum_{\lambda} P_{\lambda} \sum_{\lambda'} \sum_{\alpha} \langle \lambda | Q_{L\alpha} | \lambda' \rangle \chi_{\lambda'}^{\alpha} | Q_{L\alpha} | \lambda \rangle \quad (2.61)$$

$$= \sum_{\lambda} P_{\lambda} \sum_{\lambda'} \sum_{\alpha, \beta} (\delta_{\alpha\beta} - \hat{\mathbf{k}}_{\alpha} \hat{\mathbf{k}}_{\beta}) \langle \lambda | Q_{\alpha}^{\dagger} | \lambda' \rangle \chi_{\lambda'}^{\alpha} | Q_{\beta} | \lambda \rangle \quad (2.62)$$

となる。ここで、 $\alpha, \beta$ はx, y, z成分のいずれかである。(2.61)から(2.62)へは $Q_L$ が、 $Q$ を散乱ベクトル $\mathbf{k}$ に対して垂直に投影したベクトルであるという事実を使っている。この(2.62)を(2.51)に代入したものが、磁気散乱断面積の一般的な表現になる。以下に、(2.62)を用いて、磁気構造による磁気ブラッグ散乱断面積を求める。散乱断面積を計算する上で、散乱体は結晶であること、また磁気モーメントを担う不対電子はそれが属しているイオンの平衡位置の近くに局在していること、さらに、電子のスピンと軌道についてはLS結合するという仮定をする。一般的に取り扱うため、核散乱の場合と同様、結晶格子としてnon-Bravais格子を考えることにする。1番目のユニットセル内のd番目のイオンに属するv番目の電子位置を $\mathbf{r}_v$ とすると



(2.63)

と表わせる。今 $Q$ としてスピンからの寄与のみ考えると(2.53)から

$$Q = Q_S = \sum_{id} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{id}) \sum_{v(d)} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_v) \mathbf{s}_v \quad (2.64)$$

と表わせる。(2.64)を使うと $Q$ のブラケットは

$$\begin{aligned} \langle \lambda' | Q | \lambda \rangle_{id} &= \langle \lambda' | \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{id}) \sum_{v(d)} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_v) \mathbf{s}_v | \lambda \rangle \\ &= F_d(\mathbf{k}) \langle \lambda' | \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{id}) S_{id} | \lambda \rangle \end{aligned} \quad (2.65)$$

と表わすことができる。ここで $S_{id}$ はd番目のイオンに属する電子のスビンの和である。また

$$F_d(\mathbf{k}) = \int \rho_d(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.66)$$

で、 $F_d(\mathbf{\kappa})$ は磁気形状因子とよばれる量で、これは、 $d$ 番目のイオンに属する不対電子の密度 $\rho_d(\mathbf{r})$ のフーリエ変換になっている。(2.65)に電子の軌道の寄与を取り入れた計算は、少し複雑なので、結果だけを記すと、(2.65)の $F_d(\mathbf{\kappa})$ の代わりに( $d$ のインデックスは省略してある)。

$$\frac{1}{2}gF(\mathbf{\kappa}) = \frac{1}{2}g_s + \frac{1}{2}g_L(\vartheta_0 + \vartheta_2) \quad (2.67)$$

$$g = g_s + g_L, \quad g_s = 1 + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{J(J+1)}, \quad g_L = \frac{1}{2} + \frac{L(L+1) - S(S+1)}{2J(J+1)} \quad (2.68)$$

$$\vartheta_n = 4\pi \int_0^\infty j_n(\kappa r) \rho(r) r^2 dr \quad (2.69)$$

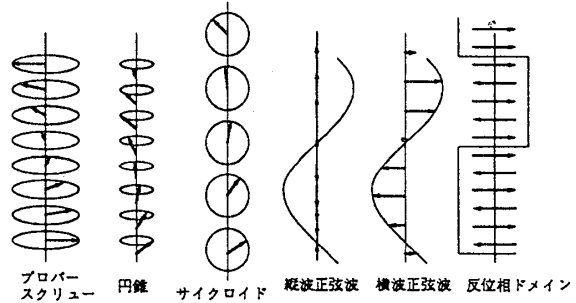
で置き換え、 $S$ の代わりに全角運動量 $J$ で置き換えればよい。ここで $j_n(\kappa r)$ は $n$ 次の球ベッセル関数である。さらに(2.32)と同様に置き、(2.19)、(2.21)の関係を使い、核散乱の場合と同様の手続きを行うと、磁気弾性散乱断面積は

$$\left( \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} \right)_{el} = (\gamma_0)^2 \sum_{\alpha, \beta} (\delta_{\alpha\beta} - \hat{\kappa}_\alpha \hat{\kappa}_\beta) \sum_{ld} \sum_{l'd'} \frac{1}{4} g_d g_{d'} F_d(\mathbf{\kappa}) F_{d'}(\mathbf{\kappa}) \exp(-W_d) \exp(-W_{d'}) \\ \times \exp\{i\mathbf{\kappa} \cdot (\mathbf{l} - \mathbf{l}')\} \exp\{i\mathbf{\kappa} \cdot (\mathbf{d} - \mathbf{d}')\} \langle S_{ld}^\alpha \rangle \langle S_{l'd'}^\beta \rangle \delta(\hbar\omega) \quad (2.70)$$

と表わすことができる。ここで $S$ の項については時間に依存しない部分を取っている。強磁性や反強磁性構造など個々の場合についての断面積は、ユニットセルの取り方に注意して(2.70)を変形することで簡単に得ることができる。

## 2-2-6ヘリ磁気構造によるブラッグ散乱

強磁性や反強磁性構造による散乱断面積は、(2.70)を変形することで簡単に得られるし、また中性子散乱の教科書にも解説されている。この節では、磁気ブラッグ反射の両側に磁気衛星反射を伴う、ヘリ磁性体による散乱断面積の一般的な表現を与えることにする。今、ヘリ磁性体の磁気構造として図のような磁気構造を考える。但し、スクリュー軸の方向を $z$ 軸とし、サイクロイド構造、横波正弦波構造においては、磁気モーメントは $x$ - $z$ 面内にあるとする。



一般にヘリ磁性体の磁気構造は

$$\langle S_{ld}^z \rangle = \langle S_d^z \rangle \cos(q_2 \cdot \mathbf{l} + \varphi_d) = \frac{\langle S_d^z \rangle}{2} \left[ \exp\{i(q_2 \cdot \mathbf{l} + \varphi_d)\} + \exp\{-i(q_2 \cdot \mathbf{l} + \varphi_d)\} \right] \quad (2.71)$$

$$\langle S_{ld}^x \rangle = \langle S_{\perp d}^x \rangle \cos(q_1 \cdot \mathbf{l} + \phi_d) = \frac{\langle S_{\perp d}^x \rangle}{2} \left[ \exp\{i(q_1 \cdot \mathbf{l} + \phi_d)\} + \exp\{-i(q_1 \cdot \mathbf{l} + \phi_d)\} \right] \quad (2.72)$$

$$\langle S_{ld}^y \rangle = \langle S_{\perp d}^y \rangle \sin(q_1 \cdot \mathbf{l} + \phi_d) = \frac{\langle S_{\perp d}^y \rangle}{2i} \left[ \exp\{i(q_1 \cdot \mathbf{l} + \phi_d)\} - \exp\{-i(q_1 \cdot \mathbf{l} + \phi_d)\} \right] \quad (2.73)$$

と表わせる。ここで、 $S_d^z$ はスクリュー軸方向の成分、 $S_{\perp d}$ はスクリュー軸に垂直な面内の成分を意味する。正弦波構造においては、これらの成分はその最大値を意味するものとする。また、 $\varphi_d$ や $\phi_d$ はユニットセル内の位相である。散乱断面積を求めるためには(2.71)～(2.73)を(2.70)に代入して計算すればよい。ところで、スピン間の相互作用が交換相互作用だけの場合、ハミルトニアンは $H = -\sum_{ll'} J(\mathbf{l} - \mathbf{l}') \mathbf{S}_l \cdot \mathbf{S}_{l'}$ なる形で書けて、このとき、

$$\langle S_{lr}^x S_{l'}^z \rangle = \langle S_{lr}^y S_{l'}^z \rangle = 0 \\ \langle S_{lr}^x S_{l'}^x \rangle = -\langle S_{lr}^y S_{l'}^y \rangle \quad (2.74)$$

であるので、(2.70)の $\alpha$ と $\beta$ の和のうち $\alpha$ と $\beta$ のクロス項は消えて、結局(2.71)は

$$\left( \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} \right)_{el} = (\gamma_0)^2 \sum_{\alpha} (1 - \hat{\kappa}_\alpha^2) \left| \sum_l \exp(i\mathbf{\kappa} \cdot \mathbf{l}) \sum_d \frac{1}{2} g_d F_d(\mathbf{\kappa}) \exp(i\mathbf{\kappa} \cdot \mathbf{d}) \langle S_{ld}^\alpha \rangle \exp(-W_d) \right|^2 \quad (2.75)$$

となる。この式に(2.71)～(2.73)を代入して計算すると、

$$\begin{aligned} \left( \frac{d^2 \sigma}{d\Omega dE'} \right)_{\text{el}} = & (1 - \hat{\kappa}_x^2)(\gamma_0)^2 \left| F_{m\perp}^+(\kappa) \frac{(2\pi)^3}{v_0} \sum_{\tau} \delta(\kappa + q_1 - \tau) + F_{m\perp}^-(\kappa) \frac{(2\pi)^3}{v_0} \sum_{\tau} \delta(\kappa - q_1 - \tau) \right|^2 \\ & + (1 - \hat{\kappa}_y^2)(\gamma_0)^2 \left| F_{m\perp}^+(\kappa) \frac{(2\pi)^3}{v_0} \sum_{\tau} \delta(\kappa + q_1 - \tau) - F_{m\perp}^-(\kappa) \frac{(2\pi)^3}{v_0} \sum_{\tau} \delta(\kappa - q_1 - \tau) \right|^2 \\ & + (1 - \hat{\kappa}_z^2)(\gamma_0)^2 \left| F_m^{z+}(\kappa) \frac{(2\pi)^3}{v_0} \sum_{\tau} \delta(\kappa + q_2 - \tau) + F_m^{z-}(\kappa) \frac{(2\pi)^3}{v_0} \sum_{\tau} \delta(\kappa - q_2 - \tau) \right|^2 \end{aligned} \quad (2.76)$$

となる。ここで

$$F_{m\perp}^{\pm}(\kappa) = \sum_d \frac{1}{2} g_d F_d(\kappa) \exp\{i(\kappa \cdot d \pm \phi_d)\} \langle S_{\perp d} \rangle \exp(-W_d) \quad (2.77)$$

$$F_m^{z\pm}(\kappa) = \sum_d \frac{1}{2} g_d F_d(\kappa) \exp\{i(\kappa \cdot d \pm \phi_d)\} \langle S_d^z \rangle \exp(-W_d) \quad (2.78)$$

である。(2.77)、(2.78)はヘリ磁性体の磁気構造因子になる。(2.76)を見れば明らかなように、モーメントの配列に変調のないときの正常なブラッグ反射の両側に、逆格子ベクトルとして  $q_1$  または  $q_2$  だけ離れた位置に衛星反射を生ずることを意味している。ここで図の各構造に体する散乱強度を求めてみる。簡単のために Bravais 格子を考える。スピンの大きさを  $\langle S \rangle$  として、 $P = (\gamma_0)(1/2)gF(\kappa)\langle S \rangle \exp(-W)$  とする。また、散乱ベクトル  $\kappa$  の極角と方位角をそれぞれ  $\Theta$ 、 $\Phi$  とし、スピンの方向と  $z$  軸(スクリユー軸)のなす角を  $\beta$  とする。

(1) プロバースクリユー構造の場合 :  $\langle S^z \rangle = 0$

$$\left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{el}} \propto \frac{1}{4} P^2 (1 + \cos^2 \Theta) \delta(\kappa \pm q_1 - \tau) \quad (2.79)$$

(2) 円錐スクリユー構造の場合 :  $\langle S^z \rangle = \langle S \rangle \cos \beta$  ,  $\langle S_{\perp} \rangle = \langle S \rangle \sin \beta$  ,  $q_2 = 0$

$$\left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{el}} \propto \frac{1}{4} P^2 \sin^2 \beta (1 + \cos^2 \Theta) \delta(\kappa \pm q_1 - \tau) + \frac{1}{2} P^2 \cos^2 \beta \delta(\kappa - \tau) \quad (2.80)$$

(3) サイクロイド構造の場合 :  $\langle S^y \rangle = 0$  ,  $q_1 = q_2$

$$\left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{el}} \propto \frac{1}{4} P^2 (1 + \sin^2 \Theta \sin^2 \Phi) \delta(\kappa \pm q_1 - \tau) \quad (2.81)$$

(4) 縦波正弦波構造の場合 :  $\langle S^x \rangle = \langle S^y \rangle = 0$

$$\left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{el}} \propto \frac{1}{4} P^2 \sin^2 \Theta \delta(\kappa \pm q_1 - \tau) \quad (2.82)$$

(5) 横波正弦波構造の場合 :  $\langle S^z \rangle = \langle S^y \rangle = 0$

$$\left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{el}} \propto \frac{1}{4} P^2 (1 - \sin^2 \Theta \cos^2 \Phi) \delta(\kappa \pm q_1 - \tau) \quad (2.83)$$

これらの式から判るように各種のヘリ磁性体からの散乱断面積は  $\Theta$ 、 $\Phi$  つまり散乱ベクトルに対して異なった依存性を示すので幾つかの逆格子点での強度を比較することによって区別することができる。(6)の反位相ドメイン構造とスクリユー構造を区別する方法は、高次の衛星反射が出るかどうかを見極めればよい。

### 3、中性子散乱実験の方法

前章では、核散乱および磁気散乱による中性子散乱断面積の定式化を行い、具体例として種々のヘリ磁性体からの散乱断面積を求めた。この章では、実際の中性子散乱分光器の原理、実験を行う際の注意、得られた実験データの解析方法について述べる。

#### 3-1 中性子分光器

中性子散乱実験において我々が測定する量は、中性子の運動量変化( $Q$ )とエネルギー変化( $\hbar\omega$ )の関数としての散乱強度である。この  $Q$  および  $\hbar\omega$  は、中性子の散乱角  $2\theta$  および試料による散乱前後のエネルギー  $E_i$  および  $E_f$  を知ることににより得られる。この  $2\theta$ 、 $E_i$ 、 $E_f$  に対して強度を測定する装置を中性子分光

器とよぶ。右下図に一般的な中性子分光器の典型的なレイアウトを示す。

#### (a) 定常中性子源角度分散型

この分光器はいわゆる原子炉に設置された三軸型中性子分光器(TAS)のことで、上流の結晶で単色化された中性子を試料に入れ、散乱された中性子を下流の結晶でエネルギー分析する。試料下流のアームを動かすことで $2\theta$ のスキャンを行う。この装置の特徴は $Q-\omega$ 空間の任意の点を精度よく測定できることである。

#### (b) 定常中性子源エネルギー分散型

この分光器は上流のチョッパーでパルス化された中性子がL1を飛行中にエネルギー分散し、適当な位相で同期させた下流のチョッパーにより単色パルス化して試料に入射させる。散乱中性子の $E_f$ はL3間の飛行時間(TOF)により決定できる。実際の分光器では数多くの検出器を円周に沿って並べることで、広い $Q-\omega$ 空間を同時に測定することができる。原研にあるAGUNES、ILLにあるIN6はこのタイプの分光器である。

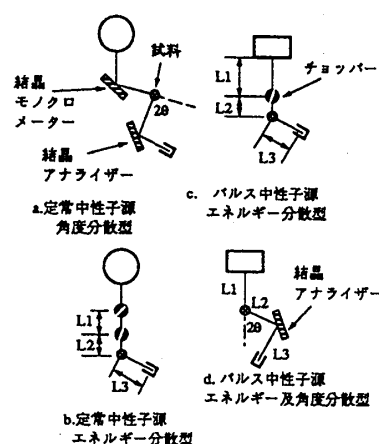
#### (c) パルス中性子源エネルギー分散型

原理は(b)と同様で、(b)の上流のチョッパーまでがパルス中性子源に置き換わったと考えればよい。パルス中性子源の特徴として、原子炉に比べ、高いエネルギーの中性子が含まれるため、高エネルギー励起の測定が可能になる。KENSにあるINC、RALにあるMARI、HETはこのタイプの分光器である。

#### (d) パルス中性子源角度分散型

この分光器では試料に白色中性子がそのまま入射する。結晶アナライザーにより特定のエネルギー $E_f$ に散乱してくる中性子だけが検出される。L2+L3は一定なので $E_f$ が与えられるとその間の飛行時間が決まる。全飛行時間からこの値を差し引くと、L1を飛行する時間が求まり、これにより $E_i$ も決定できる。この分光器はTASに近い測定ができる特徴もあるが、冷中性子源からのビームを用い、結晶アナライザーで背面反射分光することで、 $\mu\text{eV}$ 領域の非弾性散乱を測定することができる。KENSにあるLAM-D、LAM-40、LAM-80はこのタイプの分光器である。

以上、典型的な中性子分光器について簡単に説明したが、実際に実験する場合は、各タイプの装置の特質を考え、自分の測定したい内容に合わせて分光器を選ぶことが理想である。



### 3-2 中性子散乱実験を始める前に

この節では、三軸分光器を用いて実験を行う上で、決めておくべきパラメーターについて簡単に述べる。

#### (a) 中性子の入射エネルギー

三軸分光器では中性子を単色化する場合、普通、パイロ・グラファイト(PG)の(002)面のブラッグ反射を利用する。この方法で単色化する場合、PG(004)面、(006)面等による高次の反射が存在するため、入射中性子中に、必要な波長 $\lambda$ 以外に、 $\lambda/2$ 、 $\lambda/3$ 等が混入することになる。このような高次の反射の混入は、特に反強磁性反射や超格子反射を観測する場合には、高次反射中性子の元の格子による反射が、一次の中性子の超格子反射の反射角と一致することが多く厄介である。従って実際の実験においては、高次の中性子の混入を防ぐためのフィルターを使用することになる。このフィルターとして最も多く用いられるのは、熱中性子に対しては、PG、冷中性子に対してはBe単結晶が用いられる。フィルターの原理としては、どちらもフィルター物質のブラッグ散乱を利用する。特に、PGの場合、波長が $\lambda \approx 2.44 \text{ \AA}$  (13.7 meV)、 $2.34 \text{ \AA}$  (15 meV)付近ではフィルターを使用することにより、 $\lambda/2$ が1/1000程度まで減少させることができる。また、 $\lambda = 1.65 \text{ \AA}$  (30 meV)、 $1.41 \text{ \AA}$  (41 meV)付近も $\lambda/2$ を $\lambda$ に比べ1桁以上減少させることができる。従って実験においてはこのような波長を入射中性子の“窓”として使用することができる。

#### (b) コリメーターの選択

三軸分光器において、コリメーターはモノクロメーターの上下流、アナライザーの上下流と4つのコリメーターが使用される。この4つのコリメーターは、必要なエネルギー分解能またはQ分解能と中性子強度の兼ね合いによって決定される。基本的には、第1、第4コリメーターはエネルギー分解能に作用し、第2、第4コリメーターはQ分解能に作用する。分解能について、また最適なコリメーターの選択についてはここでは詳しく述べる余裕がないので、参考文献を参照して頂きたい。

## 講義ノート

## 3-3 実験データの解析方法

この節では、実験により得られた強度のデータに対し、磁気構造や磁気モーメントの大きさを見積もる際に必要なデータの補正方法について述べる。今、(2.38)について考えてみる。この散乱断面の式は、デルタ関数を含んでいる。しかし、実際の実験においては、逆格子点  $\tau$  でのデルタ関数に比べ、十分広い装置分解能が存在する。従って、我々が実験で得る量は(2.38)そのものではなく、散乱中性子のエネルギー  $E'$  と方向  $\Omega$  について積分した量になる。つまり

$$\sigma_{\text{tot}\tau} = \int_{\text{all directions}} d\Omega \int_0^\infty dE' \left( \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} \right)_{\text{coh, el}} \quad (3.1)$$

を測定することになる。ここで、右図のように各ベクトルと角度を定義する。すると(2.83)で  $\Omega$  に関する積分( $k'$  の方向についてののみ)はデルタ関数について考えればよいから

$$\begin{aligned} \int \delta(\kappa - \tau) d\Omega &= \int \delta(\rho - k) d\Omega \\ &= \frac{2}{\rho} \delta(\rho^2 - k^2) = \frac{2}{\rho} \delta(\tau^2 - 2k\tau \cos\psi) \end{aligned} \quad (3.2)$$

となり、

$$\sigma_{\text{tot}\tau} = N \frac{(2\pi)^3}{v_0} \frac{2}{\rho} |F_N(\tau)|^2 \delta(\tau^2 - 2k\tau \cos\psi) \quad (3.3)$$

となる。磁気散乱の場合についても同様に考えることができる。さて、結晶構造や磁気構造、磁気モーメントを求めるためには、 $|F(\tau)|^2$  が判ればよいから、(2.85)(磁気散乱の場合はこの式に相当するもの)をいずれかのパラメータで積分するようなスキャンをしてやればよい。このスキャンの結果、積分されたデルタ関数部分がいわゆるローレンツ因子  $L$  である。これは、スキャンする際、逆格子点を通過する速度が異なることに基づく補正項である。単結晶の場合の積分の方法には

- (1)  $\omega$ - $2\theta$  スキャン：逆格子の原点から放射状にスキャンを行う。 $L=1/\sin 2\theta$ 、但し  $\theta$  はブラッグ反射角。
- (2)  $\omega$  スキャン：分光器をブラッグ反射の出る位置にセットし、その状態で単結晶のみ回してスキャンを行う。得られたパターンはロッキングカーブと呼ばれる。 $L=1/\sin 2\theta$
- (3) 平行スキャン：逆格子の任意の軸上をスキャンする。この方法はブラッグ散乱の両側に生じる衛星反射や超格子反射をブラッグ反射と同時にスキャンするのに便利な方法である。

がある。(1)と(2)については中性子散乱の解説書に記されているので、ここでは、2章との関連もあるので(3)の平行スキャンについて説明する。右図のような配置のスキャンをする場合、ローレンツ因子は

$$\begin{aligned} L &= \int \delta(\tau^2 - 2k\tau \cos\psi) db' \\ &= \frac{\tan\theta}{a' + b' \tan\theta} \end{aligned} \quad (3.4)$$

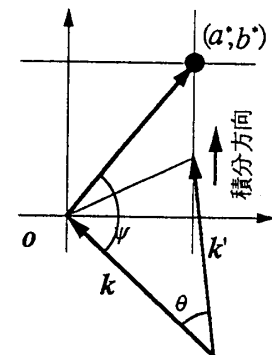
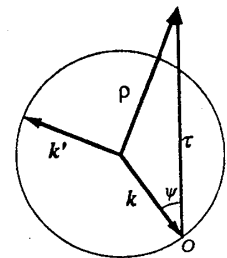
となる。スキャンの結果得られたデータに対して、各スキャンの方法に合ったローレンツ因子で補正すれば  $|F(\tau)|^2$  を得ることができる。

## 4. 磁気構造解析の例

この章では、衛星反射を示す中性子散乱の実験データから、具体的な磁気構造が解析できた例として、CePについて説明する。

## 4-1 CePの物性

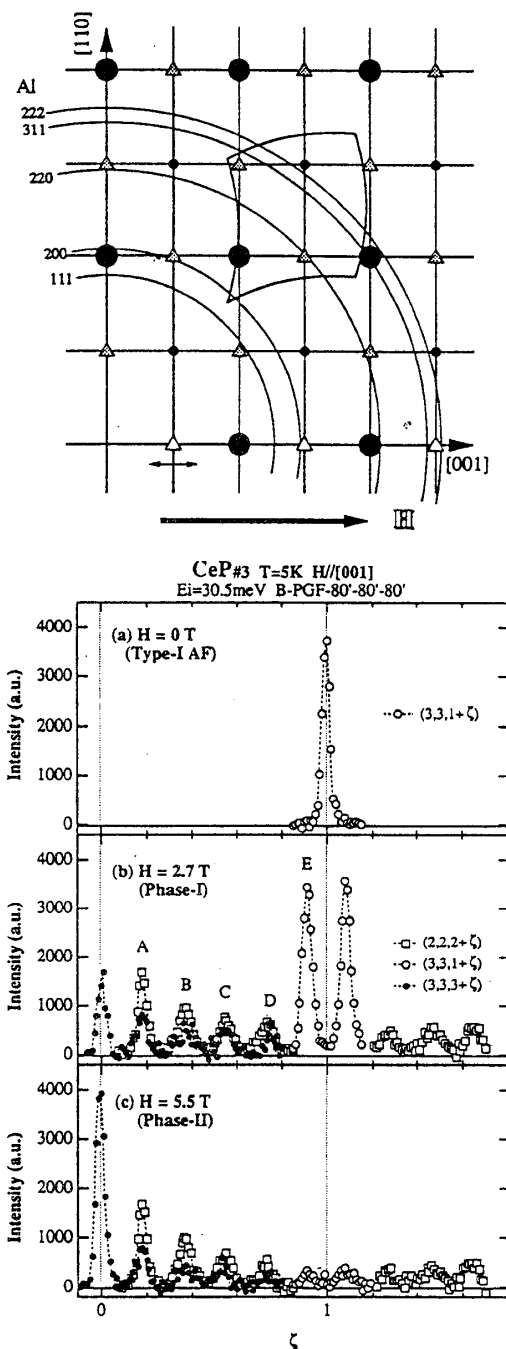
NaCl型の結晶構造を持つCe-モノブニクタイトの4f電子は結晶場により四重項の  $4f\Gamma_8$ 。(磁気モーメントの大きさは約  $1.57\mu_B$ ) と二重項の  $4f\Gamma_7$ 。(磁気モーメントの大きさは約  $0.71\mu_B$ ) に分裂する。この  $4f\Gamma_8$  はスピン-軌道相互作用で分裂した価電子帯の  $\Gamma_8$  ホールと同じ対称性を持っており、Ce-モノブニクタイトにおいてはこの両者の混成効果、いわゆるp-f混成効果が重要になり、物性に大きく関与していると考えられている。Ce-モノブニクタイトのうち、CeSbとCeBiについては、複雑な磁気構造を示すことで良く知られている。このCeSbの磁気構造は(001)面内(磁場下の実験においては[001]方向を磁場方向とする。)で強磁性秩序した面(以下、強磁性Ce面と呼ぶ。)が[001]方向に強磁性的に、または反強磁性的に積み重なった長周期磁気構造であり、この秩序状態における磁気モーメントの大きさは約  $2\mu_B$  である。また、CeSbではFP相、AFP相と呼ばれる、強磁性Ce面の間に常磁性面が入る磁気構造が存在することも特徴的である。一方、CeP、CeAsについては、最近作製された純良な試料を使った測定で、CeSb、CeBi同様、複雑な



相図を示すことが明らかになってきた。零磁場及び常圧での磁気構造はいわゆる、タイプI型の反強磁性と呼ばれるもので、強磁性Ce面の、+、-、+、-、・・・という組み合わせである。このときの磁気モーメントの大きさは約 $0.8\mu_B$ であることは、筆者等の実験で確認してある。この値は $\Gamma_7$ 状態の磁気モーメントに近く、従って、常圧で観測されるタイプI型の反強磁性磁気構造は $\Gamma_7$ 状態の $Ce^{3+}$ イオンによるものと言える。このCePに磁場を掛けた場合、5T以下で2つのメタ磁性転移を示すことが知られている。さらに、磁化の温度変化の測定から、ネール温度(10K)以上で一次転移的な磁化の飛びと、ネール温度近傍での二次転移的な磁化のカスプが観測される。明らかに、磁場下において新たな磁気相が現われる様子が判る。筆者等はこの新たな磁気相の磁気構造を中性子散乱実験により明らかにした。

#### 4-2 CePの磁気構造解析

一般に磁気構造解析を行う場合、得られた磁気散乱のピークから磁気構造の周期を決め、その周期から磁気構造のモデルを立て、散乱断面積の式を用いて散乱パターンに対してモデルフィッティングを行い、磁気構造を決定するという手順を踏む場合が多い。CePの場合、すでに明らかになっているCeSbやCeBiの磁気構造をヒントにして、磁気構造のモデルを立てることが自然である。従って、測定すべきCePの逆格子面は、CeSbやCeBiが磁場方向に長周期磁気構造を示すことから、右図のように[001]軸と[110]軸の張る面内が良い。磁場は[001]方向に掛ける。この場合、使用するマグネットの制約から図中の枠の限られた領域しか測定できない。図中の●と●は各々構造因子 $F_N = 4(b_c + b_p)$ および $4(b_c - b_p)$ に対応する核散乱のブラッグ反射の現われる位置を示している。また△は[001]方向のType-I反強磁性構造による磁気ブラッグ反射の現われる位置を示している。もし、CeSbやCeBiのような磁気構造が現われるとしたら、掛けた磁場方向、つまり[001]方向に衛星反射が現われるはずである。従って、3章で述べたようにスキャンの方法としては[22 $\zeta$ ]および[33 $\zeta$ ]方向の平行スキャンが良い。ところで、磁場下で現われる磁気構造の磁気モーメントの方向が[001]方向(これを仮にz方向とする)であるとしたら、(2.75)の $\alpha$ に関する和のうち、 $\alpha=z$ 成分のみが残ることになる。磁気モーメントと散乱ベクトルのなす角を $\beta$ とすれば、 $\sum (1 - \hat{k}_z^2) = \sin^2 \beta$ となる。従って、[00 $\zeta$ ]上(つまり、 $\beta=0$ )のスキャンでは磁気散乱が観測されないことになる。実際に実験した結果、[00L]上では磁気散乱が観測されなかったため、磁気モーメントは[001]方向を向いていると結論できる。さて、右図に[22 $\zeta$ ]および[33 $\zeta$ ]方向の平行スキャンを行った結果を示す。但し、このパターンは、 $\sin^2 \beta$ の項、磁気形状因子、さらに平行スキャンの場合のローレンツ因子で補正してあるため、グラフの縦軸は磁気構造因子の2乗に比例した形になっている。また、このように補正したデータに対しては、[22L]と[33L]が等価になるので一つのグラフに重ねてある。H=0Tにおいて $\zeta=1$ にみられるピークはType-I反強磁性構造によるブラッグ反射である。H=2.7TではH=0Tで見られたType-I反強磁性構造による $\zeta=1$ のピークが消え、代わりに $\zeta=0$ に強磁性成分に対応するピークと磁場方向に生じた長周期磁気構造による等間隔に並んだサテライトピークが見られる。これらのサテライトピークを便宜的にそれぞれA、B、C、D、Eピークと呼ぶことにする。またH=5.5TではEピークが非常に小さくなるが、強磁性成分を除いて、その他のピークは



## 講義ノート

殆ど変化しない。さて、このような散乱パターン、および磁場に対する振る舞いを説明する磁気構造のモデルを考えることにする。まずモデル1として $\Gamma_7$ 状態の磁気モーメントのみを持つ磁気構造を考える。

## モデル1

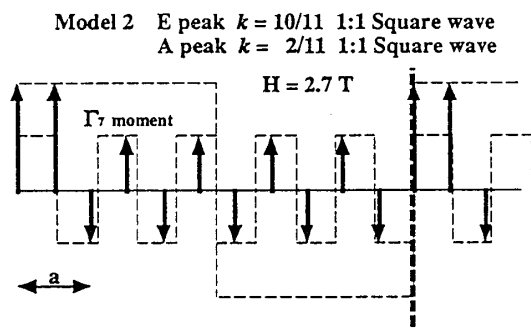
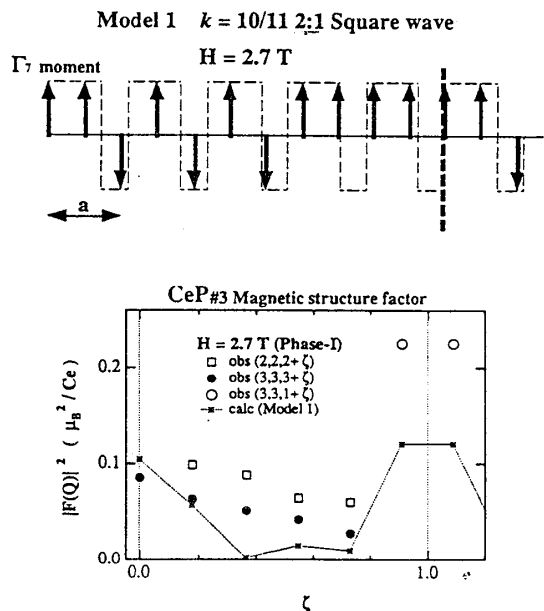
散乱パターンに高次の反射が多数見られることから、磁気構造はかなり矩形波的なものと考えてよい。そこで磁気構造はType-I反強磁性構造から類推して、 $\Gamma_7$ 状態の強磁性Ce面を適当な割合で積層させたものとする。サテライトピークはAピークからEピークまで等間隔でありその間隔は $\delta = 2/11$ で表わすことができる。つまり磁気構造はCe面1枚で1周期の長周期磁気構造を持っていることが判る。よって磁気構造の伝搬ベクトルは、散乱パターンのなかで一番強度の強いEピークに着目して $k=10/11$ の矩形波と考える。また $H=2.7\text{T}$ でCe当り約 $0.25\mu_B$ の強磁性成分を持つことから、磁場方向に2、磁場と反対方向に1の2:1の矩形波であるとする。このときの磁気構造を模式的に右上図に示す。図中の矢印は強磁性Ce面が持つ、Ce当りの磁気モーメントを表わしている。但し、便宜的に磁気モーメントの向きを伝搬ベクトルに対して垂直に示してある。右図に $H=2.7\text{T}$ でのモデル1による磁気構造因子の計算値と実験値の比較を示す。但しCeイオン1個あたりの磁気構造因子として、

$$F(\kappa) = \sum_{j=1}^4 S_j \exp(i\kappa \cdot r_j) / 4, \quad \kappa = (2\pi/a)k \quad (4.1)$$

とおく。ここで $S_j$ は位置 $r_j$ にある磁気モーメントを、 $a$ は結晶単位格子の格子定数を表わす。強磁性成分とAピークの計算値は実験値にほぼ近い値を示しているが、それ以外のピークの一致は良くない。特に $\zeta=1$ の両側のピークの一致が良くない。このモデル1のときの強磁性成分は $0.32\mu_B$ でほぼ実験値に近い値である。例えばこの強磁性成分の一致を無視して、モデル1の2:1矩形波ではなく1:1として反強磁性成分を増やした場合、磁気構造は $(+, +, -, -, +, -, -, +, -, -, +, -, -, +, \dots)$ となり $\zeta=1$ に近いピークはほとんど一致するが、逆に $\zeta=0$ に近いピークは合わなくなる。いずれにしてもモデル1のように $\Gamma_7$ 状態の磁気モーメントを持つ強磁性面の積層では実験値を再現することは出来ないようである。このことは $H=5.5\text{T}$ においても言えることである。そこで次のモデル2を考える。

## モデル2

$H=2.7\text{T}$ と $H=5.5\text{T}$ でAピークからDピークまでは強度に変化がないのに対し、Eピークの強度が減少していることに着目する。この原因としてAピークからDピークまでを生じる磁気構造部分とEピークを生じる磁気構造部分が異なるためと考える。つまり磁気秩序相において何らかの理由で基底状態に2種類の磁気モーメントが存在すると考える。またEピークはモデル1の1:1の矩形波でほぼ再現できること、またよる $\zeta=1$ のピークの両側にEピークが現われることから、このEピークはType-I反強磁性構造が反位相ドメイン構造をとったために現われるピークと考える。一方、AピークからDピークまでを生ずる磁気構造部分は、一番強度の強いAピークに着目して、 $k=2/11$ の矩形波を持つと考える。さてこの磁気構造部分についてであるが、モデルフィッティングを行うと、強磁性的にカップルした、Ce当り約 $2\mu_B$ の磁気モーメントを持つ2枚のCe面(以下、 $2\mu_B$ (強磁性)Ce面)が必要になることが判った。そして、この2枚の $2\mu_B$ 強磁性Ce面をモデル1の1:1の矩形波の $+, +$ の位置に置くことによりType-I反強磁性構造部分はこの2枚のCe面でカットされて反位相ドメイン構造を持つことになる。このときの磁気構造を模式的に上図に示す。また $H=5.5\text{T}$ で



はEピークの強度が非常に弱くなること、強磁性成分のピーク強度が増加することから、Type-I反強磁性構の反位相ドメイン構造部分が磁場によりスピンフリップし、反強磁性構造の伝搬ベクトルが磁場と垂直方向に向いたものと考えればよい。強磁性成分の増加は磁気モーメントが磁場方向に傾き、Ceあたり約 $0.2\mu_B$ の値を持つとすると説明することが出来る。右図に $H=2.7\text{ T}$ と $H=5.5\text{ T}$ でのモデル2による磁気構造因子の計算値と実験値の比較を示す。このモデル2によって実験値をほぼ再現できることが判る。ところで、Rossat-Mignod等のCeSb及びCeBiについての中性子弾性散乱実験によると、磁気秩序相の基底状態はCe当り約 $2\mu_B$ の磁気モーメントを持つことが判っている。このモデル2における約 $2\mu_B$ という磁気モーメントはこの値と等しい。従って、点電荷モデルで期待される $\Gamma_7$ 基底状態に加えて、約 $2\mu_B$ の磁気モーメントを持つ状態を基底状態にする共通したメカニズムがCeP、CeSb、CeBiに存在すると考えられる。まとめると、磁場下においてCePは、 $\Gamma_7$ 状態のType-I反強磁性構の反位相ドメイン構造の節に2枚の $2\mu_B$ 強磁性Ce面が存在するという2種類の磁気モーメントを持った、Ce面11枚の長周期磁気構造になると結論できる。磁気散乱パターンのA、B、C、Dピークは主に $2\mu_B$ 強磁性Ce面の長周期磁気構造に、またEピークは主に $\Gamma_7$ 状態のType-I反強磁性構の反位相ドメイン構造によるものである。最後に実験の結果得られた磁気構造と磁気相図を示す。

さて、このような磁気構造の物理的解釈について筆者等は、これが、系のキャリア数が極めて少ないため局在化したキャリアと、局在Ce4f電子の間の局所的な強いp-f混成効果によりもたらされたと考えている。つまり、磁気ポーラロン状態にある $\Gamma_8$ Ceイオンと、正常な、結晶場基底状態 $\Gamma_7$ のCeイオンとの共存/競合によってもたらされたものであると考えている。このような現象は、希薄キャリア系特有の新しい物理現象であると考えられ、Ceモノプニクタイト系全体における異常な物性をもたらす主な原因であると考えられる。

#### 4. おわりに

本稿では、中性子散乱のほんの一部であったが、弾性散乱断面積の定式化、特に、ヘリ磁性体に対する磁気散乱断面積について詳しく述べる事ができた。最近、Ce(Cu<sub>6-x</sub>Au<sub>x</sub>)、Ce(Ru<sub>1-x</sub>Rh<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>、Ce<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub>などの物質群で、非フェルミ液体的振る舞いを示す組成または圧力値の近くで磁気モーメントの変調構造があらわれることが示唆されており、学会等で、活発に議論されている。学会等で発表されるこのような物質に対する中性子散乱実験のデータを検討する上で、本稿が一助になれば幸いである。

