

四重極モーメントと超音波

阪大理 摂待力生

1 はじめに

希土類化合物の弾性定数，熱膨張，磁歪などの弾性的性質に見られる多様な振舞いは4f電子の四重極モーメントと歪みとの相互作用によって引き起こされる．3価の希土類イオンの多重項基底状態は，結晶中では結晶場分裂している．結晶格子の歪みは，局在4f電子の結晶場準位に摂動を与える．この摂動ハミルトニアンは一般に $H_{strain} = g_f \mathbf{O}_f \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_f$ の形で表される^{1,2)}．ここで， g_f は磁気弾性結合定数， $\mathbf{O}_f$ は4f電子の四重極演算子， $\boldsymbol{\varepsilon}_f$ は歪みである．結晶場分裂している4f電子がどのような波動関数をもっているかによって四重極演算子の行列要素は各々異なるので，弾性的性質の温度および磁場変化には結晶場状態を反映した異常が出現する．弾性定数の温度変化は四重極モーメントに対する応答関数である歪み感受率で表され，磁気モーメントに対応する帯磁率，エントロピーに対応する比熱とともに希土類化合物の4f電子状態を知る有力な測定手段となる．

2 対称歪み

議論を簡単にするため，結晶構造が立方晶の場合について考える．一般に，弾性歪みは，次のような対称テンソルで定義される．

$$\varepsilon_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_\alpha}{\partial \beta} + \frac{\partial u_\beta}{\partial \alpha} \right), \quad (\alpha, \beta = x, y, z) \quad (1)$$

式(1)で定義された歪みは， x, y, z の2次多項式と同じ変換をするから，立方対称の点群 O_h の既約表現と同じ変換をする対称歪み ε_f を求めることができる．対称化された歪みを図1に示す．対称歪みと対応する弾性定数の関係を表1に示す．

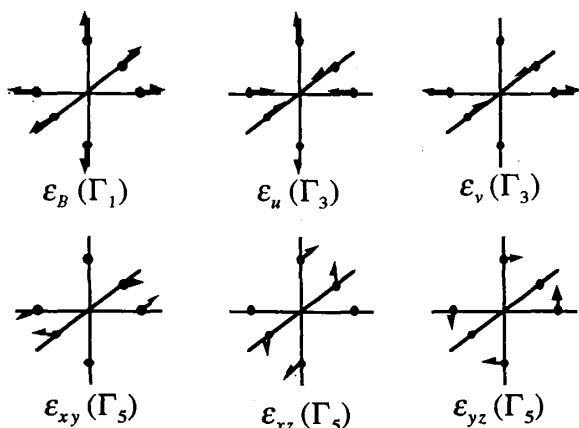


図1 立方晶系の対称歪み

表1 立方晶系の対称歪みと弾性定数

対称歪み	弾性定数 C_f
$\varepsilon_B = \varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}$	$C_B = (C_{11} + 2C_{12})/3$
$\varepsilon_u = (2\varepsilon_{zz} - \varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy})/\sqrt{3}$ $\varepsilon_v = \varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy}$	$(C_{11} - C_{12})/2$
ε_{xy} ε_{yx} ε_{xz}	C_{44}

3 四重極-歪み相互作用

希土類の4f電子と弾性歪み ϵ_r との相互作用を考える。この相互作用の微視的な起源は歪みにともなって結晶格子の位置が動き、結晶場準位が摂動を受けることにある。四重極-歪み相互作用のハミルトニアンは、結晶場ポテンシャル $V_{CEF}(x, y, z)$ を歪み ϵ_r で展開し、展開係数をStevens等価演算子で表すことによって得られる。歪みに対する一次の項だけを考慮すると、1個のイオンに対する四重極-歪み相互作用のハミルトニアンは次のように書ける。

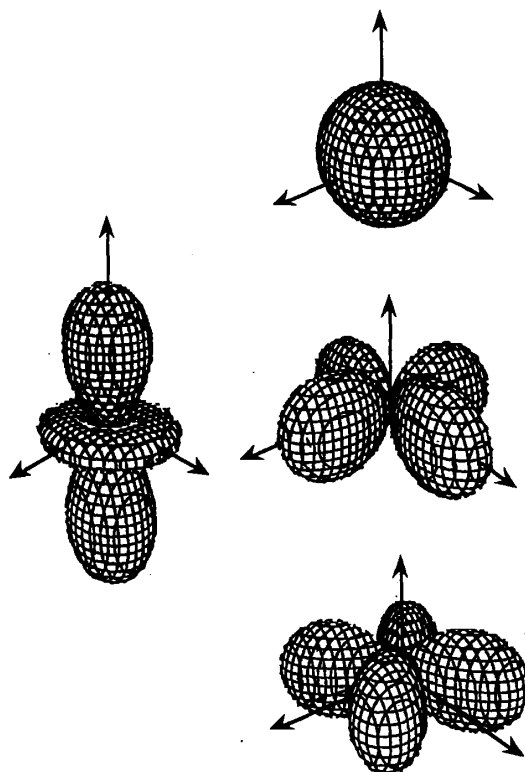
$$H_{strain} = \sum_{\Gamma, \gamma} g_{\Gamma} O_{\Gamma, \gamma} \epsilon_{\Gamma, \gamma}$$

$$= g_{\Gamma_1} O_{\Gamma_1, B} \epsilon_B + g_{\Gamma_3} (O_2^0 \epsilon_u + O_2^2 \epsilon_v) + g_{\Gamma_5} (O_{\gamma_5} \epsilon_{\gamma_5} + O_{\alpha_5} \epsilon_{\alpha_5} + O_{\gamma_5} \epsilon_{\gamma_5}) \quad (2)$$

ここで g_{Γ} は結合定数であり、 $O_{\Gamma, \gamma}$ は局在4f電子の四重極子の電荷分布を表す等価演算子で四重極演算子とよばれる。四重極演算子は角運動量 J_x, J_y, J_z の2次多項式で表すことができ、点群 O_h の既約表現；

$$\begin{aligned} \Gamma_1 \quad \{O_B = J_x^2 + J_y^2 + J_z^2\} \\ \Gamma_3 \quad \{O_2^0 = (2J_z^2 - J_x^2 - J_y^2)/\sqrt{3}, O_2^2 = J_x^2 - J_y^2\} \\ \Gamma_5 \quad \{O_{\gamma_5} = J_x J_y + J_y J_x, O_{\alpha_5} = J_y J_z + J_z J_y, O_{\alpha_5} = J_z J_x + J_x J_z\} \end{aligned} \quad (3)$$

に属する。例えば、四重極子成分 Q_{α_5} は四重極演算子 O_{α_5} の期待値 $-(1/2)\langle \alpha_j \rangle \langle r^2 \rangle$ を掛けて求める。ここで α_j はStevens因子であり、 $\langle r^2 \rangle$ は r^2 の4f電子状態の波動関数についての平均値である。四重極-歪み相互作用を希土類イオンの異なる化合物の間で相互比較する場合には $2g_{\Gamma_5}/\alpha_j \langle r^2 \rangle$ で比較する必要がある。表2に希土類イオンの $\alpha_j, \langle r^2 \rangle$ の値を示す。 O_B は一様な電荷分布の等価演算子で、その期待値は $J(J+1)$ である。したがって、結晶場準位を一様にずらすだけで、自由エネルギーに対する寄与はない。



4 歪み感受率

四重極-歪み相互作用が弾性定数の温度変化に及ぼす影響について述べる。結晶中に誘起される歪み $\epsilon_{\Gamma,\gamma}$ は微小量であるので、(2)式の四重極-歪み相互作用を表すハミルトニアンは、結晶場状態に対する摂動ハミルトニアンとして扱うことができる。2次摂動までをとると、結晶場状態 $|i\rangle$ のエネルギー E_i は次のように書くことができる。

$$E_i = E_i^0 + g_{\Gamma} \epsilon_{\Gamma,\gamma} \langle i | \mathbf{O}_{\Gamma,\gamma} | i \rangle + g_{\Gamma}^2 \epsilon_{\Gamma,\gamma}^2 \sum_{i \neq j} \frac{\langle i | \mathbf{O}_{\Gamma,\gamma} | j \rangle \langle j | \mathbf{O}_{\Gamma,\gamma} | i \rangle}{E_i^0 - E_j^0} \quad (4)$$

ここに、 E_i^0 は四重極-歪み相互作用が存在しない場合の結晶場状態 $|i\rangle$ のエネルギーである。(4)式から弾性定数の温度変化を求めることができる。弾性定数は全系の自由エネルギーの歪みに対する二階微分であるから、

$$C_{\Gamma}(T) = \frac{\partial^2 F_{total}}{\partial \epsilon_{\Gamma}^2} = C_{\Gamma}^0 - N g_{\Gamma}^2 \chi_{\Gamma}(T). \quad (5)$$

ここで、 $\chi_{\Gamma}(T)$ は歪み感受率とよばれ、

$$-g_{\Gamma}^2 \chi_{\Gamma}(T) = \left\langle \frac{\partial^2 E_i}{\partial \epsilon_{\Gamma}^2} \right\rangle - \frac{1}{k_B T} \left\{ \left\langle \left(\frac{\partial E_i}{\partial \epsilon_{\Gamma}} \right)^2 \right\rangle - \left\langle \frac{\partial E_i}{\partial \epsilon_{\Gamma}} \right\rangle^2 \right\} \quad (6)$$

で与えられる。ここに、 $\langle \rangle$ はボルツマン分布の熱平均を示す。(6)式の右辺の第一項はヴァン・ブレック項と呼ばれ、四重極演算子 $\mathbf{O}_{\Gamma}$ の非対角成分からの寄与である。ヴァン・ブレック項は低温では温度によらない定数になる。第二項、第三項はキュリー項と呼ばれ、四重極演算子 $\mathbf{O}_{\Gamma}$ の対角成分からの寄与である。結晶場の基底状態が四重極子に対して縮退している場合には、キュリー項は低温で発散的に増大し、弾性定数 C_{Γ} は $1/T$ に比例して減少する。したがって、低温で格子が不安定になり、四重極子 $\mathbf{O}_{\Gamma}$ の秩序化に起因する構造相転移（協力型ヤーン・テラー相転移）がおこる場合がある。結晶場の基底状態が四重極子に対して縮退していない場合には、キュリー項は低温で消失する。

ここで、 $\chi_{\Gamma}(T)$ の物理的な意味について考えてみる。四重極モーメントの熱平均は次のように書ける。

$$\langle \mathbf{O}_{\Gamma} \rangle = \frac{\sum_i \langle i | \mathbf{O}_{\Gamma} | i \rangle \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right)}{\sum_i \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right)}. \quad (7)$$

常磁性相における平衡状態で、歪みが無限小と考えられる場合には、次式を得る。

$$\chi_{\Gamma} = -\frac{1}{g_{\Gamma}} \frac{\partial \langle \mathbf{O}_{\Gamma} \rangle}{\partial \epsilon_{\Gamma}}. \quad (8)$$

したがって、歪み感受率 χ_{Γ} は単位歪みあたりに誘起される電気四重極子である。この意味で、 $\langle \mathbf{O}_{\Gamma} \rangle$ と χ_{Γ} の関係は磁化 M と帯磁率 χ_M の関係に対応している。

歪み感受率を $J=5/2$ ，すなわち Ce^{3+} や Sm^{3+} の場合について計算してみよう． $J=5/2$ の多重項は立方晶の結晶場で Γ_8 （四重項）と Γ_7 （二重項）に分裂する．歪み感受率を求めるには Γ_8 ， Γ_7 の波動関数を用いて四重極演算子 O_r の行列要素を計算する必要がある．

$$\mathbf{O}_{xy} \begin{pmatrix} |\Gamma_7^\alpha\rangle & |\Gamma_7^\alpha\rangle & |\Gamma_8^\kappa\rangle & |\Gamma_8^\lambda\rangle & |\Gamma_8^\mu\rangle & |\Gamma_8^\nu\rangle \\ \langle \Gamma_7^\alpha| & \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & -4\sqrt{5/3}i \\ 0 & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & -4\sqrt{5/3}i \\ 2/\sqrt{3}i & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \\ \langle \Gamma_8^\kappa| & \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & 2/\sqrt{3}i \\ 0 & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \\ \langle \Gamma_8^\lambda| & \begin{pmatrix} 4\sqrt{5/3}i & 0 \\ 0 & 4\sqrt{5/3}i \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ -2/\sqrt{3}i & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 2/\sqrt{3}i & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \\ \langle \Gamma_8^\mu| & \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ -2/\sqrt{3} & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \\ \langle \Gamma_8^\nu| & \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \end{pmatrix} \quad (9)$$

$$\mathbf{O}_2^2 \begin{matrix} |\Gamma_7^\alpha\rangle & |\Gamma_7^\alpha\rangle & |\Gamma_8^\kappa\rangle & |\Gamma_8^\lambda\rangle & |\Gamma_8^\mu\rangle & |\Gamma_8^\nu\rangle \end{matrix}$$

$$\begin{pmatrix} \langle \Gamma_7^\alpha | & \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -2\sqrt{5/3} & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ \langle \Gamma_7^\alpha | & \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 2\sqrt{5/3} & 0 \end{pmatrix} \\ \langle \Gamma_8^\kappa | & \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 8/\sqrt{3} & 0 \end{pmatrix} \\ \langle \Gamma_8^\lambda | & \begin{pmatrix} -2\sqrt{5/3} & 0 & 0 & 0 & 0 & 8/\sqrt{3} \end{pmatrix} \\ \langle \Gamma_8^\mu | & \begin{pmatrix} 0 & 2\sqrt{5/3} & 8/\sqrt{3} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ \langle \Gamma_8^\nu | & \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 8/\sqrt{3} & 0 & 0 \end{pmatrix} \end{pmatrix} \quad (10)$$

(9), (10)のマトリックス・エレメントと(6)式の歪み感受率を計算した結果を図3(a)および図3(a)に示す。ここに Δ は Γ_7 , Γ_8 間のエネルギー差である。

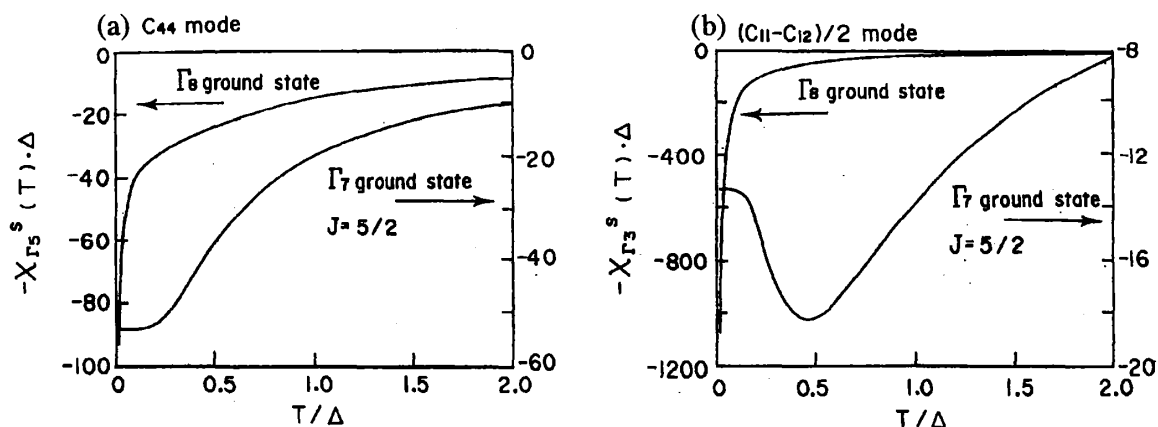


図3 立方晶系 $J=5/2$ の場合の歪み感受率

(1) Γ_7 が基底状態である場合

$(C_{11}-C_{12})/2$ の歪み感受率 χ_{Γ_3} は $T=\Delta/2$ 近傍で極小値をとり、 $T=\Delta/5$ 以下の領域では温度変化が小さくなる。これは Γ_7 が四重極演算子の対角成分をもたないため、 $T=\Delta/5$ 以下の低温領域では、四重極演算子の Γ_7 - Γ_8 非対角成分からのヴァン・ブレック項への寄与が支配的になることによる。 $T=\Delta/2$ 近傍で極小値をとるのは Δ の位置に存在する Γ_8 からのキュリー項への寄与による。 Γ_7 が基底状態である場合の C_{44} モードの歪み感受率 χ_{Γ_5} が $T=\Delta/5$ 以下の領域で温度にほとんど依存しないのも、ヴァン・ブレック項が支配的になることによる。 Γ_7 基底状態の歪み感受率は一重項基底状態をもつ系の帯磁率と類似の温度変化を示す。 CeAl_2 ³⁾、 CeTe ⁴⁾、 SmSb ⁵⁾の弾性定数の温度変化は Γ_7 基底状態の歪み感受率で理解できる。図4に CeAl_2 の弾性定数の温度変化を示す。 CeAl_2 の Γ_7 - Γ_8 の結晶場分裂の大きさは $\Delta=90\text{K}$ である。 C_{44} が室温から大きな減少を示し、低温で一定値になること、また $(C_{11}-C_{12})/2$ が $\Delta/2\sim 40\text{K}$ で極小値を示し、低温で一定値になることは、 Γ_7 基底状態の特徴をよく表している。図5に SmSb の弾性定数の温度変化を示す。 SmSb の Γ_7 - Γ_8 の結晶場分裂の大きさは $\Delta=65\text{K}$ である。 $(C_{11}-C_{12})/2$ の振る舞いは CeAl_2 よりさらに顕著であり、 $\Delta/2\sim 30\text{K}$ で極小値を示し、低温で一定値になっている。 CeAl_2 、 SmSb ともにより低温で弾性定数が急激に減少しているのは、反強磁性転移によるものである。

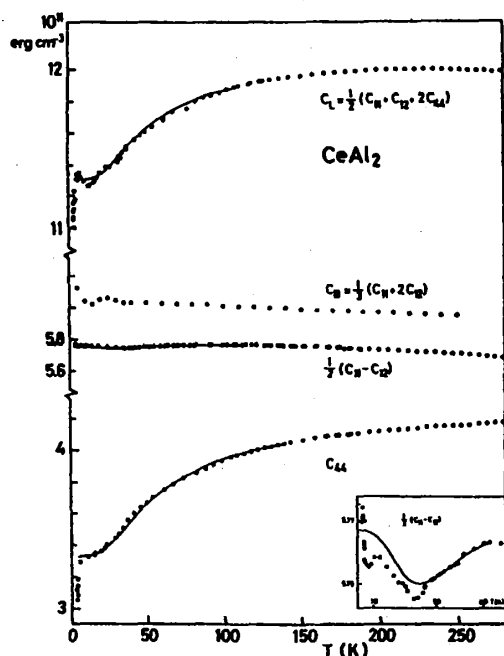


図4 CeAl_2 の弾性定数の温度変化
B. Luthi and C. Linger: Z. Phys.
B34 (1979) 163

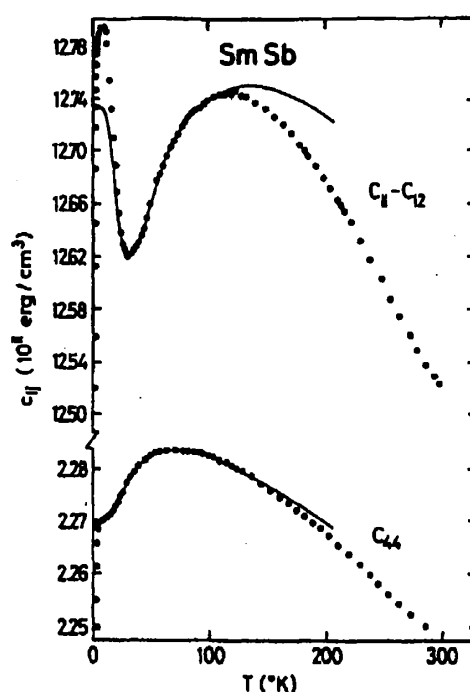
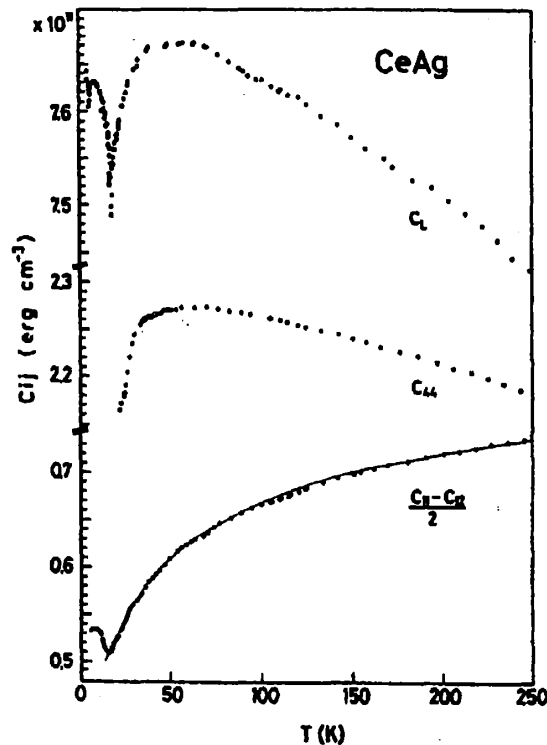


図5 SmSb の弾性定数の温度変化
Mullen et al. Phys. Rev. B 10
(1974) 186

(2) Γ_8 が基底状態の場合

$(C_{11}-C_{12})/2$ モード, C_{44} モードともに絶対零度に向かって $1/T$ に比例して減少する。これは四重極モーメントに対して縮退している Γ_8 が歪み ϵ_{T3} , ϵ_{T5} によって2つのクラマース二重項に分裂するため、低温で $1/T$ に比例するキュリー項が支配的になると理解できる。 Γ_8 基底状態である系は $\text{CeAg}^{(6)}$, $\text{CeB}_6^{(7)}$ および $\text{SmSn}_3^{(8)}$ が知られている。図6に CeAg の弾性定数の温度変化を示す。 CeAg はCsCl型の結晶構造をとり、 Γ_8 - Γ_7 の結晶場分裂は約270Kある。 $(C_{11}-C_{12})/2$ モード, C_{44} モードともに低温に向かって減少するが、 $(C_{11}-C_{12})/2$ モードが特に大きく減少する。これは正方晶的な歪み ϵ_{T3} と四重極モーメント O_2^2 との結合定数が大きいことを示している。 $T_g=15\text{K}$ で弾性定数が増大するのは四重極秩序をともなった立方晶から正方晶への構造相転移が起きるためである。

図6 CeAg の弾性定数の温度変化

5 四重極-四重極相互作用が存在するときの弾性定数

これまでは異なったサイトにある局在4f電子の四重極子間の相互作用を考慮していない。希土類化合物の4f電子は局在性が強いため、4f電子の波動関数の直接の重なりは小さい。しかし、伝導電子を介した、RKKY型の四重極-四重極相互作用や、フォノン

を介した四重極-四重極相互作用は存在すると考えられる。それらをまとめて

$$H_{QQ} = -\sum_{i \neq j} G_{ij}^{\Gamma_3} (\mathbf{o}_{2i}^0 \mathbf{o}_{2j}^0 + \mathbf{o}_{2i}^2 \mathbf{o}_{2j}^2) - \sum_{i \neq j} G_{ij}^{\Gamma_5} (\mathbf{o}_{xyi} \mathbf{o}_{xyj} + \mathbf{o}_{yzi} \mathbf{o}_{yzj} + \mathbf{o}_{zxi} \mathbf{o}_{zj}) \quad (9)$$

と書くことができる¹³⁾。分子場近似を用いると、単位体積あたりの四重極-四重極相互作用のハミルトニアンは

$$H_{QQ} = -\sum_i g_{\Gamma_3}' (\langle \mathbf{o}_{2i}^0 \rangle \mathbf{o}_{2i}^0 + \langle \mathbf{o}_{2i}^2 \rangle \mathbf{o}_{2i}^2) - \sum_i g_{\Gamma_5}' (\langle \mathbf{o}_{xy} \rangle \mathbf{o}_{xyi} + \langle \mathbf{o}_{yz} \rangle \mathbf{o}_{yzi} + \langle \mathbf{o}_{zx} \rangle \mathbf{o}_{zxi}) \quad (10)$$

ここに、 g_{Γ}' は四重極-四重極相互作用の結合定数である。

四重極-歪み相互作用と四重極-四重極相互作用が存在するときの四重極モーメントの熱平均と弾性定数はそれぞれ次のように書ける。

$$\langle \mathbf{o}_{\Gamma,\gamma} \rangle = -\frac{g_{\Gamma} \chi_{\Gamma} \epsilon_{\Gamma}}{1 - g_{\Gamma}' \chi_{\Gamma}} \quad (11)$$

$$C_{\Gamma} = C_{\Gamma}^0 - N \frac{g_{\Gamma}^2 \chi_{\Gamma}}{1 - g_{\Gamma}' \chi_{\Gamma}} \quad (12)$$

この式は、四重極-歪み相互作用および四重極-四重極相互作用が存在する場合の弾性定数の温度変化を表す最も一般的な式である。実験で得られる弾性定数の温度変化を式(12)を用いてフィッティングすることにより、四重極-歪み相互作用の結合定数の大きさ $|g_{\Gamma}|$ および四重極-四重極相互作用の結合定数 g_{Γ}' が求まる。

$\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{B}_6$ は四重極-四重極相互作用の無視できない系の良い例である⁹⁾。図7に $\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{B}_6$ の弾性定数の温度変化を示す。基底状態は Γ_8 で、分裂幅は $\Gamma_8 - \Gamma_7 = 500\text{K}$ であるため弾性定数は低温に向かって $1/T$ にしたがって発散的に減少している。図の実線は四重極-四重極相互作用を取り入れた計算であるが、四重極-四重極相互作用を無視すると点線のように実験結果を再現することはできない。

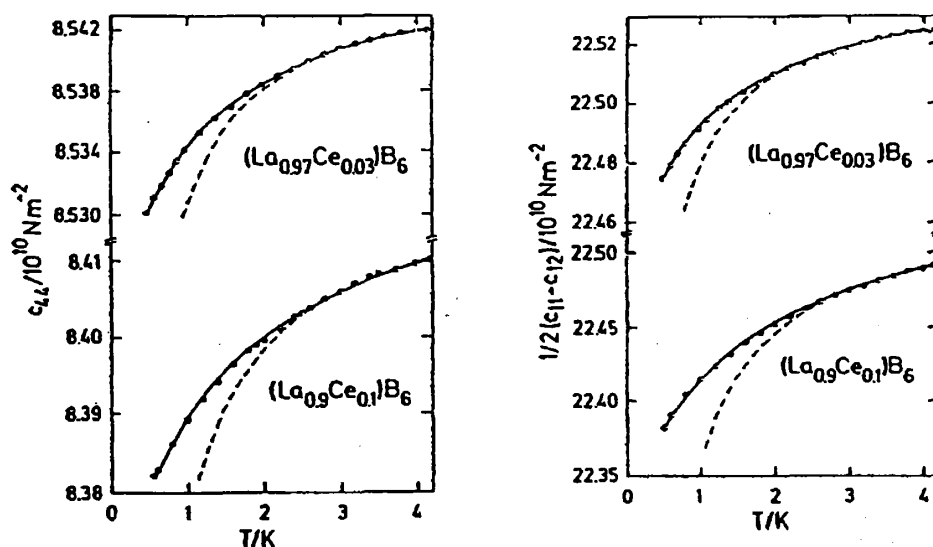


図7 $\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{B}_6$ の弾性定数の温度変化

7 四重極秩序

電子-格子相互作用によって引き起こされる構造相転移はスピネル (AB_2O_4 , A, B: 遷移金属) や希土類ジルコン (RXO_4 , R: 希土類, X=V, As, P) などの絶縁体で見出され, 長い研究の歴史がある^{9, 10)}. 希土類金属間化合物においても四重極秩序を伴った構造相転移は盛んに研究されている¹¹⁾. これらの相転移では, 前節までに述べてきた $\langle O_2^0 \rangle$ や $\langle O_2^0 \rangle$ が秩序パラメータとなっており, 四重極-四重極相互作用の結合定数 g'_T の符号によりその秩序がferro的(FQ)であるかanti-ferro的(AFQ)であるかが決まる. 表2に四重極秩序を示す物質のいくつかをまとめた.

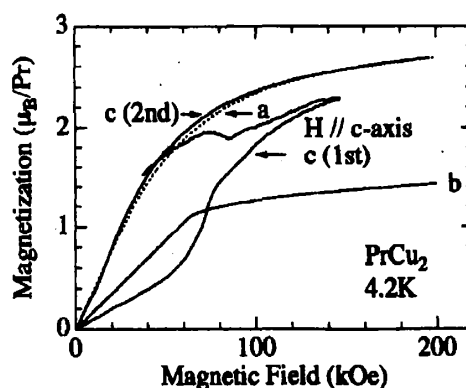
表2 四重極秩序を示す典型物質

物質	結晶構造	基底状態	秩序温度	秩序パラメータ	タイプ	文献
CeAg	CsCl	Γ_8	15.85K	$\langle O_2^0 \rangle$	FQ	12
TmZn	CsCl	$\Gamma_5^{(1)}$	8.55K	$\langle O_2^0 \rangle$	FQ	13
TmCd		$\Gamma_5^{(1)}$	3.16K		FQ	3
CeB ₆	CaB ₆	Γ_8	3.3K		AFQ	7
TmGa ₃	AuCu ₃		4.29K		AFQ	14
PrPb ₃	AuCu ₃	Γ_3	0.35K	$\langle O_2^0 \rangle$	AFQ	15
PrCu ₂	CeCu ₂	singlet	8K	$\langle O_{zx} \rangle$	FQ	16
UPd ₃	DHCP	singlet	7.5K	$\langle O_2^0 \rangle$	FQ	17

8 最近の発展

四重極モーメントに関する最近の発展の話題の1つとしてPrCu₂をあげる. PrCu₂は斜方晶の結晶構造をもち, Pr³⁺は9つの一重項に分裂し, 磁気秩序は持たない. しかしながら表2に示したように8Kで協力型ヤーンテラー効果による構造相転移を示す. 一重項基底状態なのにヤーンテラー効果が起きるのは奇妙に思えるが, これは中性子散乱の実験によれば, 第1励起状態に偶然的に縮退した2つの一重項が転移温度で分裂するために起きる¹⁸⁾.

最近我々はPrCu₂において興味深いメタ磁性転移を見出した¹⁹⁾. 図8は4.2Kにおける磁化過程である. 低磁場の磁化は結晶の異方性を反映して大きな異方性を示している. a軸が磁気容易軸で, c軸が磁気困難軸である. c軸に磁場をかけたときに約7テスラでメタ磁性転移が観測され, 高磁場でa軸の磁化に近づいているが,

図8 PrCu₂の磁化過程

興味深いのは、磁化の減少とともにメタ磁性を示さずにa軸の磁化に近づいている点である。さらにc軸にもう一度磁場を加えると磁化は1回目の磁化過程とは異なり、a軸の磁化過程と一致する。つまり磁気異方性軸の転換が起きている。

このようなスイッチングは図9に示すようにdHvA効果にも現れる。c軸で磁場を増大していくとある転移温度でdHvA振動強度は著しく減少する。その後磁場を下げててもメタ磁性転移は見られず、振動強度は小さいままである。図10は本来磁気容易軸であるa軸に磁場を加えたときのdHvA振動の様子である。はじめにa軸に磁場を加えたときdHvA振動は図10(a)の様になり、磁場の上下でヒステリシスは見られず、振動強度の変化はない。しかしながら、c軸でメタ磁性転移を起こさせた後にa軸に磁場を加えると、図10(b)に示すように、dHvA振動強度は極端に小さくなっており、74kOeで急激に振動が元の大きさに復活する。このまま磁場を下げると、図10(c)に示すように、もはや振動強度は変化しない。以上のことは最初にc軸でメタ磁性転移が起きた後は、a軸が磁気困難軸となってa軸でメタ磁性転移が起きていることを示している。

磁気異方性の転換は DyCu_2 でも見出されているが²⁰⁾、 DyCu_2 は反強磁性秩序をしめし、メタ磁性転移はスピフロップによるものである点が、 PrCu_2 とは根本的に異なっている。一般に、スピフロップによるメタ磁性転移では、磁気散乱が減るのでdHvA振動強度は大きくなる。しかし PrCu_2 では図9(a)に見られるように振動強度が減少している。これはメタ磁性転移に歪みを伴っているためであると考えられる。図10(b)でa軸

の振動がはじめ小さいもやはり歪みのためである。そしてa軸のメタ磁性転移で歪みが解放される。c軸とa軸のメタ磁性転移を何度も繰り返すと試料が割れることから、メタ磁性転移で歪みが発生していることは確実である。 PrCu_2 の斜方晶はa軸方向に単位胞を2つ重ねると、AIB2型の六方晶に近い構造になっており、c軸とa軸のはる面が六方晶の底面に相当する。そこで我々は図11に示すように、四重極モーメントの主軸の方向の転換が起きているのではないかと考えている。現在、磁歪や超音波の実験を計画

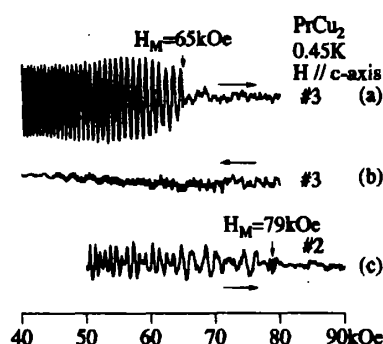


図9 PrCu_2 のc軸におけるdHvA効果

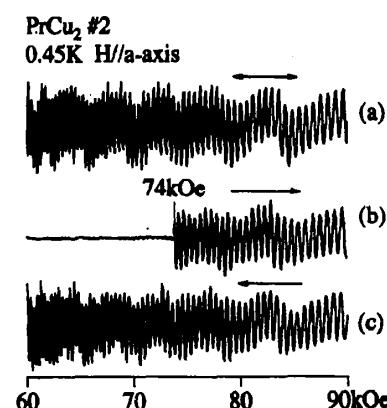


図10 PrCu_2 のa軸におけるdHvA効果

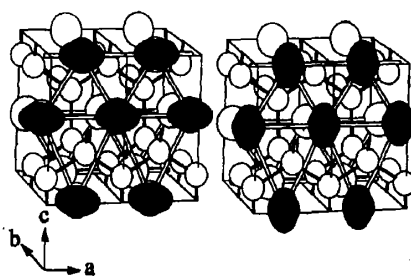


図11 PrCu_2 の四重極モーメントの転換の概念図

中である。磁場中での四重極モーメントの振る舞いは、本重点領域の3つの柱の1つであるメタ磁性の研究とも絡んでいて、興味深い研究テーマの一つである。

9 さいごに

我々は一般に磁気モーメントについてはイメージも浮かべやすく、また磁性の教科書で勉強する機会が多い。しかし、四重極モーメントについては電磁気の教科書で古典的な説明を見かけるだけなのが普通であろう。上に見てきたように、観測する対称性こそ違いますが、磁気モーメントの類推で考えると、四重極モーメントについても多少理解が深まると思う。本稿が学会や論文で超音波の実験結果を見る際の助けになれば幸いである。

参考文献

- 1) V. Dohm and P. Fulde: Z. Phys. **B21** (1975) 369.
- 2) P. Thalmeir and B. Lüthi: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth*, eds. K. A. Gschneider, Jr. and L. Eyring (Orth-Holland, Amsterdam, 1978) p.225.
- 3) B. Lüthi and C. Lingner: Z. Phys. **B34** (1979) 157.
- 4) H. Matsui, T. Goto, A. Tamaki, T. Fujimura, T. Suzuki and T. Kasuya: J. Magn. Magn. Mater. **76 & 77** (1988) 321.
- 5) M. E. Mullen, B. Lüthi, P. S. Wang, E. Bucher, L. D. Longinotti, J. P. Maita and H. R. Ott: Phys. Rev. **B10** (1974) 156.
- 6) R. Takke, N. Dolezal, W. Assmus and B. Lüthi: J. Magn. Magn. Mater. **23** (1981) 247.
- 7) B. Lüthi, S. Blumenröder, B. Hillebrands, E. Zirngiebl, G. Gütherodt and K. Winzer: Z. Phys. **B58** (1984) 31.
- 8) D. Endoh, T. Goto, A. Tamaki, B. Liu, M. Kasaya, T. Fujimura and T. Kasuya: J. Phys. Soc. Jpn. **B58** (1989) 940.
- 9) R. J. Elliott, R. T. Harley, W. Hayes and J. R. P. Smith, Proc. Roy. Soc. **A328** (1972) 217.
- 10) G. A. Gehring, K. A. Gehring, Rep. Progr. Phys. **38** (1975) 1.
- 11) P. Morin and D. Schmitt: *Ferromagnetic Materials*, eds, K. H. J. Buschow and E. P. Wohlfarth (Elsevier Science, Amsterdam, 1990) Vol. 5, p.1.
- 12) M. Giraud, P. Morin and D. Schmitt: J. Magn. Magn. Mater. **52** (1985) 41.
- 13) A. Czopnik, N. Iliew, B. Stalinski, H. Madge, C. Bazan and R. Pott Physica B **130** (1985) 262. J. Magn. Magn. Mater. **28** (1982) 188.
- 14) P. Morin, J. Rouchy and D. Schmitt: Phys. Rev. B **37** (1988) 5401.
- 15) H. R. Ott, K. Andres, P. S. Wang, Y. H. Wong and B. Lüthi: *Crystal Field Effects in Metals and Alloys*, eds, A. Furrer (Plenum Press, New York) p. 84.
- 16) K. Andres, D. Davidov, P. Dernier, F. Hsu, W. A. Reed and G. J. Nieuwenhus: Solid State

Commun. **28** (1978) 405.

18) J. K. Kjems: *Electron Phonon Interaction and Phase Transition*, eds Torwod Riste (Plenum Press, NewYork, 1977), P302.

19) R. Settai, M. Abliz, P. Ahmet, K. Motoki, N. Kimura, H. Ikezawa, T. Ebihara, H. Sugawara, K. Sugiyama and Y. Onuki: J. Phys. Soc. Jpn. **64** (1994) 383.

20) Y. Hashimoto, K. Kindo, T. Takeuchi, K. Senda and M. Date, A. Yamagishi: Phys. Rev. Lett. **72** (1994) 1922.