

## 希土類 $L$ 吸収端における磁気円二色性 - $\text{CeFe}_2$ を中心に -

### Magnetic circular dichroism of the x ray absorption at the rare-earth $L$ edges

岡山大学理学部・原田 勲 (Okayama Univ.・Isao HARADA)

近年著しい進歩を見せるシンクロトロン放射光技術は、広い意味の光による磁性体の研究に新しい側面を拓き、実験及び理論両面から活発に研究されている。特に、これまで不可能と思われてきた測定、X線吸収 (XAS) やX線放射 (XES) における磁気円二色性 (MCD)を可能にし、選択的に選ばれた元素や殻の電子状態、磁気状態が詳細に調べられている。本講演では、これまでの希土類 (RE)・遷移金属 (TM) 化合物における RE  $L$  端吸収の MCD の研究を概観し、特に価数揺動系  $\text{CeFe}_2$  における  $L$  端吸収の MCD を特異な磁性と関連づけて詳細に議論する。

まず、これまでの RE における  $L$  端吸収 MCD の研究を概観する。希土類化合物における  $L$  端吸収は主として希土類の  $2p$  -  $5d$  電気双極子遷移として起き、そのことを利用して RE  $5d$  の軌道・スピン磁気モーメントを他のものから分離して決定しようとする試みがなされた。しかし、その MCD スペクトルは、通常考えられる  $4f$ - $5d$  原子内交換相互作用による  $5d$  軌道の磁気分極に基づいた計算ではその符号すら正しく再現されない。そこで、松山などは  $4f$ - $5d$  交換相互作用のもう1つの役割、即ち  $5d$  軌道の動径部分の収縮およびそのことから生じる  $2p$  -  $5d$  遷移行列要素の増大効果に注目し、その効果を現象論的に採り入れることにより問題を解決した。さらに最近では、Fe 化合物における、スピン分極した Fe  $3d$  と RE  $5d$  との混成に起因する MCD が特定され、これに低エネルギー側の電気四重極遷移による小さい寄与を加えると、全希土類にわたる複雑な実験 MCD スペクトルが定量的に再現されることが示された。このようにして、RE における  $L$  端吸収 MCD の研究は機構解明の段階から各殻の軌道・スピン磁気モーメントを分離して決定するという本来の研究目的遂行の段階に到達した。

一方、価数揺動物質  $\text{CeFe}_2$  での Ce  $L$  端吸収 MCD には、上記  $L$  端吸収 MCD と共通する部分も多くあるが、価数揺動に起因する特別な特徴がある。まず、 $\text{CeFe}_2$  の物性は他の  $R\text{Fe}_2$  ( $R$  = 希土類元素) の系列物質と比べて、磁気モーメントが小さく  $T_C$  が異常に低いなど特異である。 $\text{CeFe}_2$  の物性の異常は、Ce  $4f$  電子と Fe  $3d$  伝導電子との混成や、Ce  $4f$  電子間の相関の強さなどに起因すると考えられている。このことは高エネルギー分光で端的に観測され、たとえば Ce  $L$  吸収端では XAS とその MCD のスペクトルのどちらにも、価数揺動を反映した 2 ピーク構造があらわれる。これらは  $4f^0$ ,  $4f^1\bar{L}^1$ ,  $4f^2\bar{L}^2$  電子配置 ( $\bar{L}$ : Ligand hole)

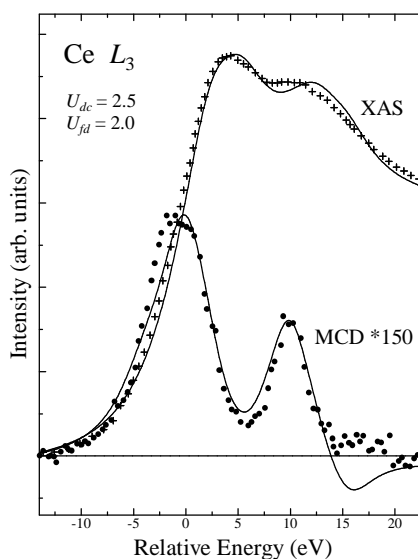
に起因するものと思われる。しかし、吸収ピーク位置や幅はXASとMCDスペクトルで一致しない。本講演では、これらの実験スペクトルをモデル計算によって定量的に再現することにより、 $\text{CeFe}_2$ の電子状態を明らかにし、 $\text{CeFe}_2$ の特異な物性の起源を明らかにする。

このような目的を達するため、私たちは次のようなモデルを考える： $\text{Ce } L$  吸収端 MCD スペクトルに重要な  $\text{Ce } 5d$  軌道の磁気分極は、スピン分極した  $\text{Fe } 3d$  軌道との混成により生じ、また、 $\text{Ce } 4f$  軌道には  $\text{Fe } 3d$  軌道からの電荷移動が生じている。さらに  $\text{Ce } 4f$  電子間の相互作用や、終状態に生じる内殻正孔と  $\text{Ce } 4f$  電子および  $\text{Ce } 5d$  電子との相互作用も取り入れる。それらはスペクトルの形状を決めるのに重要な働きをする。これらのことを考慮し、 $\text{Ce}_{17}\text{Fe}_{12}$  クラスタモデルを用いて  $\text{Ce } 5d$  軌道、 $\text{Fe } 3d$  軌道およびそれらの混成を考慮したバンド構造を求め、 $\text{Ce } 4f$  軌道に混成する  $\text{Fe } 3d$  軌道からの電荷移動効果を不純物アンダーソンモデルで取り扱い、 $\text{Ce } L$  吸収端磁気円二色性スペクトルの数値計算を行った。その結果と実験結果[1]を図に示す。高エネルギー側の不一致を除き、満足のいく結果である。XAS のピークは低エネルギー側から  $4f^2 \underline{L}^2 + 4f^1 \underline{L}^1$  電子配置と  $4f^0$  電子配置に依るものであり、それらの位置は内殻正孔と  $\text{Ce } 4f$  電子および  $\text{Ce } 5d$  電子との相互作用の強さに依っている。一方、MCD には  $\text{Ce } 5d$  状態のスピン分極がエネルギーに依存することが重要である。詳細は講演で述べる。

これらの計算から、長らく未解決であった  $\text{CeFe}_2$  の XAS スペクトルと MCD スペクトルの違いが  $\text{Ce } 5d$  状態のスピン分極がエネルギーに依存すること、それらの位置は内殻正孔、 $\text{Ce } 4f$  電子および  $\text{Ce } 5d$  電子間の相互作用に依っていることを明らかにすると共に、価数揺動には  $4f^2 \underline{L}^2$  配置も重要な寄与をしていることを示した。以上のような共鳴吸収やさらに共鳴発光の MCD のような新しい実験手段に対応する定量的計算手法の確立が、更なる実験技術の発展や新しい物質に対する実験を促すことを期待する。

以上の研究は、岡山大学・朝倉 衝，理研播磨・福井啓二，東大物性研・小笠原春彦，小谷章雄 との共同研究である。

[1] C. Giorgetti *et al.*, Phys. Rev. B **48** (1993) 12732.



図： $\text{CeFe}_2$  での  $\text{Ce } L_3$  端 XAS と MCD