

## ■ 核磁気共鳴 (NMR) 法による ウラン化合物の特異な電子物性の研究

ウラン NMR 研究グループ ■ 神戸 振作, R.E.Walstedt ■

NMR study of exotic electronic properties of uranium compounds

Shinsaku KAMBE and Russell E. WALSTEDT

Uranium NMR Group

Recently new exotic superconductivity and magnetism have been discovered in uranium based intermetallic compounds. Due to strong electron correlations, the new superconductivity is a non-conventional one that has an anisotropic superconducting gap. The new magnetism is connected with orbital ordering as a consequence of the residual orbital degeneracy of the 5f electronic state. Nuclear magnetic resonance (NMR) is a highly effective method to investigate both superconductivity and magnetism, including orbital ordering. As an example, the first direct detection of orbital ordering in the antiferromagnetic state of  $UGa_3$  is reported in this note.

### 1. ウラン化合物の新しい磁性と超伝導状態

ウラン化合物に代表される 5f-電子系化合物では新しいタイプの磁性や超伝導状態を示すものが最近多く発見されて注目を集めている。ウランの 5f 電子はある場所に局在した状態 (局在状態) と色々な場所に自由に動いている状態 (遍歴状態) の中間的状态をとっている。電子同士には互いに反発する力が生じており、このことを電子相関と呼んでいる。局在してお互い別々の場所にいれば電子相関エネルギーは低くなるが、電子の運動エネルギーは高くなってしまふ。逆に、遍歴状態では運動エネルギーでは得をするが、電子が出会うため電子相関エネルギーでは損をしてしまふ。一般に電子相関の強い 5f 電子系では電子相関と運動エネルギーの拮抗が系の性質を司っているといえる。この電子相関は固体中にある膨大な数 ( $10^{23}$  個のオーダー) の電子間に生じているため (多体効果), 理論的に取り扱いが困難であり, その全容は明らかになっていない。そのため予測できない新しい現象が実験的

に観測されてきており, これからも期待されている。例えば電子相関の強い場合, 従来にない超伝導状態が生じる。超伝導状態では 2 つの電子同士がペアを組んでいるが, 電子相関はお互いを避けあうペア状態を強要するので, 異方的超伝導状態という新しい超伝導状態が出現する。この異方的超伝導状態はウラン化合物で多く発見されており, 現在, 盛んに研究されている。5f 電子系化合物の持つもう一つの特徴は 5f 電子軌道縮退が解けないことがあることである。そのような場合, 軌道自由度による新しい秩序状態が生じる。この軌道自由度を表わす量が四重極または八重極モーメントと言われる量なので, この軌道秩序を伴う新しい秩序状態は多重極秩序と言われている。軌道自由度という新しい自由度がスピン自由度に支配されていた従来の磁性や超伝導と合わさってどのような状態が出現するかは未知の問題であり大きな注目を集めている。我々のグループは核磁気共鳴 (NMR) 法を用いて上記のようなウラン化合物の新しい超伝導や磁性を解明することを研究主題としている。

## 2. 核磁気共鳴 (NMR) 法による磁性と超伝導の研究

核磁気共鳴 (NMR) 法は、局所的電子状態や磁性を原子核の磁気モーメントの共鳴現象を利用して観測する方法である。ナイトシフトという静的な磁性とスピン-格子緩和時間という磁氣的揺らぎによる動的性質の両方を見ることができ、磁性の研究には特に有効である。また超伝導の理論である BCS 理論の強力な検証となったのも超伝導状態のスピン-格子緩和時間の測定であったこと、液体  $^3\text{He}$  で見られた異方的超流動状態の同定が NMR で行われたことは特に有名である。また多重極秩序などの軌道秩序が生じた場合、電荷分布に変化が生じるが、この変化も核四重極子と電場勾配の相互作用を通じて観測することができる。このように NMR 法は新たな超伝導や磁性を研究するのに特に適した実験手段である。本稿では  $\text{UGa}_3$  の反強磁性状態の例をとり、軌道秩序の NMR による観測について議論する。

## 3. 重い電子系 $\text{UGa}_3$ での軌道秩序の NMR による観測

$\text{UGa}_3$  は立方対称の結晶構造を持ち (図 1),  $T=67\text{K}$  で反強磁性状態になる。この化合物は金属で電子比熱係数が  $50\text{mJ}/\text{K}^2\text{mol}$  と比較的大きな値を持ち、いわゆる重い電子状態にあると考えられる<sup>1)</sup>。この状態も電子相関がもたらす興味深い状態であるが、この化合物は重い電子状態に磁気秩序が生じた場合を研究する恰好の対象と考えられていた。中性子散乱により、 $Q=(1/2, 1/2, 1/2)$  の伝播ベクトルと  $0.7\mu_B$  の秩序モーメントをもつタイプ II 反強磁性状態であることは明らかになったが、そのウランサイトにある秩序モーメントの方向は決まっていなかった<sup>2)</sup>。NMR を用いてこの反強磁性状態の詳細を明らかにするため研究が開始された。図 2 に常磁性状態 ( $T=90\text{K}$ ) で取った  $^{69}\text{Ga}$ -NMR スペクトルを示す。外部磁場  $H$  を (100) 方向にかけると 2 種類の Ga 環境が生じる (U-Ga 面に磁場がある Ga サイトと磁場が面に垂直な Ga サイト)。 $^{69}\text{Ga}$  核は  $I=3/2$  のスピンを持つので、それぞれの環境で核四重極分裂により共鳴は 3 つに分裂し、計 6 本の共鳴線が観測されている。この共鳴線の位置からナイトシフト

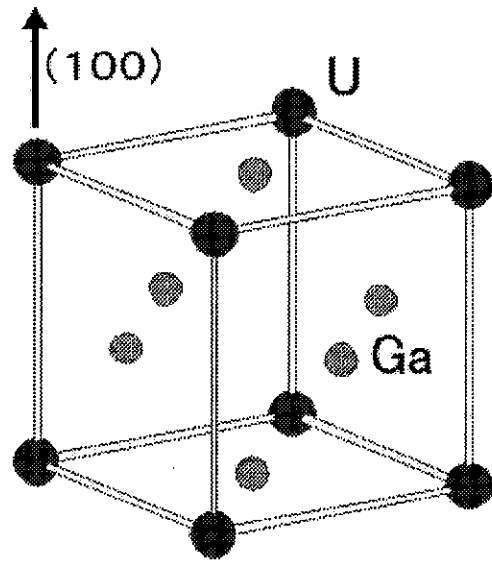


図 1  $\text{UGa}_3$  の結晶構造 (ユニセットセル)。U-Ga 面は (100) 方向に垂直である。

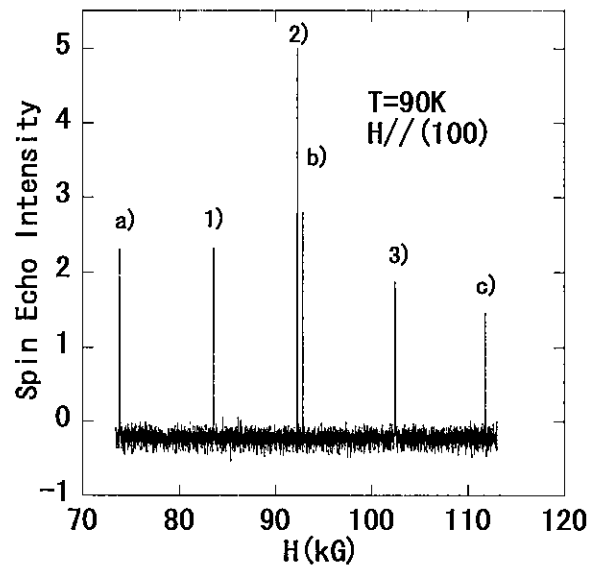


図 2  $\text{UGa}_3$  の常磁性状態 ( $T=90\text{K}$ ) での  $^{69}\text{Ga}$ -NMR スペクトル。a-c) は磁場がある Ga からのピーク。1-3) は面に磁場がある Ga からのピーク。

K や Ga サイトでの電場勾配の値などが決定できる。同様のスペクトルを反強磁性状態 ( $T=45\text{K}$ ) で取ってみる (図 3)。磁場が面内にある Ga の共鳴は広がって見えなくなるが、もう一方の 3 つの共鳴線それぞれが 4 つに分裂し計 12 本の共鳴線が現れる。これは外部磁場方向 (100) に反強磁性秩序による内部磁場が生じていることを示す。ここで興味深いのは、 $\text{UGa}_3$  の結晶構造でタイプ II 反強磁性状態が生じた場合、(100) 方向の内部磁場は Ga サイトでは相殺してしまうはずなので

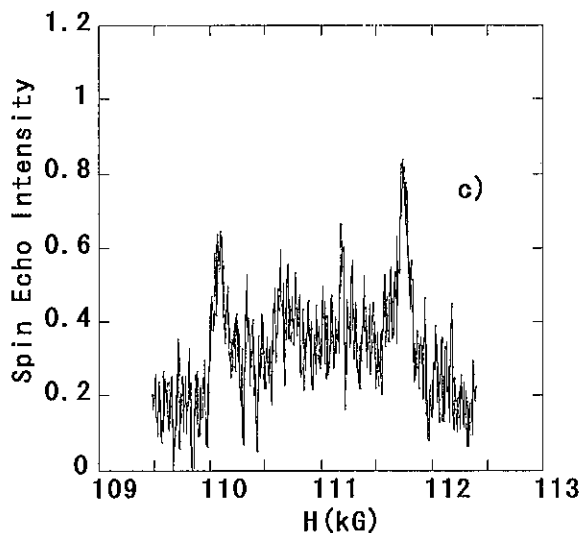
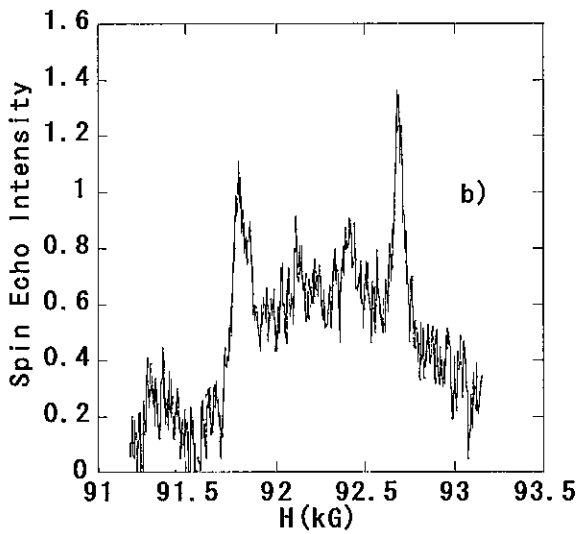
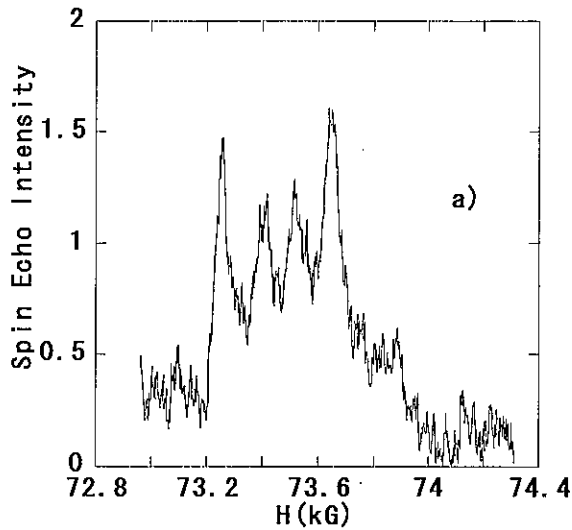


図 3 UGa<sub>3</sub>の反強磁性状態 (T=45K, H//(100)) での <sup>99</sup>Ga-NMR スペクトル。図 2 の 3 本の共鳴線 a-c) がそれぞれ 4 つに分かれている。

ある。スピン-軌道相互作用の強い系ではスピンと軌道は一体化しており、磁気秩序には軌道秩序が伴っている。ここで生じている内部磁場は軌道秩序によるものと考えられる。反強磁性状態では秩序モーメントの向きが逆なウランサイトがあるが、軌道秩序により秩序モーメントと Ga 核の間の超微細相互作用がモーメントの向きによって異なるようになり、内部磁場が相殺しなくなってしまうのである。これは軌道秩序の効果が超微細相互作用の変化を通じて観測された初めての例であるが、今後、NMR を用いて軌道秩序の研究を推進できることを裏付けた意義は大きい。また共鳴線が 4 つに分かれるということは 4 つの異なった Ga が出現していることを意味する。4 つの異なったサイトを持つためには秩序モーメントの方向が  $(11\delta)$  の方向 ( $1 > \delta > 0$ ) を向いている必要があることが対称性の考察から結論できる。これは中性子散乱で決めるのが困難であった秩序モーメント方向を初めて決定したことになる。

#### 4. まとめ

本稿では UGa<sub>3</sub> の例を挙げ、核磁気共鳴 (NMR) 法を用いて軌道秩序や磁気モーメントについての多くの情報が得られることを議論した。未だに明らかになっていないウラン化合物の磁性や超伝導は数多く存在するが、NMR による系統的な研究はなされていない。今後は、高品質の単結晶ウラン化合物試料作成の行っている先端基礎研ウラン電子系グループと協力し、原研ならではの <sup>235</sup>U-NMR も用いてそれらの解明を行う予定である。

#### 参考文献

- 1) A.L. Cornelius et al., Phys. Rev. B59 (1999) 14473.
- 2) D. Kaczorowski et al. Phys. Rev. B48 (1993) 16425.