

# ■ 中性子散乱によるウラン 化合物の物性研究 — 複数 5f 電子系と多極子自由度が担う 新規な物性の中性子散乱による研究 —



ウラン中性子散乱研究グループ ■ 目 時 直 人 ■

アクチノイド科学は、日本原子力研究所の主要な研究テーマのひとつである。先端基礎研究センターでは、アクチノイド化合物を基礎科学的な視点から捉え直し、重元素科学を推進してきた。物性科学の研究対象が、ナノテク・メゾスコピック系の人工物質、分子・生体物質などに重心を移しつつある中で、アクチノイド化合物は依然、基礎的に興味ある性質を示し、人類に有用な機能を持つ未知なる物質の宝庫である。

アクチノイド科学は、固体物理学の分野において、最近めざましい発展を遂げている。先端基礎研究センターからは、重い電子系超伝導体  $UPd_2Al_3$  の準粒子励起スペクトルに観察された超伝導ギャップや、 $UPt_3$  及び  $URu_2Si_2$  の微少反強磁性モーメントの研究など優れた成果が世界に発信され、高い評価を受けている。一方国外でも、 $UGe_2$  や  $URhGe$  における強磁性と超伝導の共存や、 $PuCoGa_5$  において、転移温度 18.5 K の重い電子系高温超伝導が発見されるなどの大きな進展があった。これらの大発見は、アクチノイド科学が、未開拓で手付かずの分野が無尽蔵に残された学問領域であることを端的に示している。

なぜアクチノイド化合物は多彩な振る舞いをするのであろうか。複数個の 5f 電子の遍歴-局在的性格や伝導電子との混成の多様性、そして 5f 電子間の多極子相互作用の重要性が指摘されているが、その本質はほとんど理解されていない。4f 電子が一つの Ce 系を記述する近藤格子模型は、アクチノイド化合物に単純に適用することはできない。複数個の 5f 電子が、スピン軌道相互作用によってフント結合した状態で金属試料中を動き回っているとは考えられない。 $j-j$  結合に基

づく描像が、系を記述する最も適切な方法であると期待されるが、実験的にも理論的にも、微視的な立場からはほとんど理解が進んでいない現状である。

最近、磁氣的相互作用の他に、軌道の自由度が物質の性質に重要な役割を担っていることがわかってきた。いくつかの希土類化合物やアクチノイド化合物では、四極子秩序相が基底状態となり、超伝導と共存、競合などの本質的な役割を演じることがわかってきた。四極子は時間反転対称性を破らない電気四極子であり、そのため電荷を持たない中性子によって直接観察することはできない。しかしながら、四極子に伴う格子ひずみや、磁場によって誘起された磁化によって、間接的に四極子を観察することが可能である。実際我々の研究グループでは、重い電子系超伝導体  $PrOs_3Sb_{12}$  において、反強四極子秩序が磁場中で誘起されていることを、10テスラまでの磁場中、0.25 K の超低温における中性子散乱実験によって明らかにした。この反強四極子秩序相は超伝導相に隣接しているために、四極子ゆらぎがこの物質の重い電子状態や超伝導の発現に重要であると考えられる。また、最近当研究グループでは、反転対称性を伴わない重い電子系超伝導体  $CePt_3Si$  の磁気構造を決定し、磁氣的及び四極子の自由度を持つ  $\Gamma_4$  四重項が 1 meV という小さなエネルギーだけ分裂した状態が基底状態であること、さらにこの準四重項状態と伝導電子が混成した状態が磁性と超伝導を担っていることを明らかにした。複数 f 電子系のアクチノイド化合物では、より物理として新しく、興味ある秩序状態、相互作用が存在するはずである。

多極子として最近、さらに高次の八極子の重要性ま

で指摘されている。NpO<sub>2</sub>は26 Kで帯磁率の減少を伴う相転移を示す。しかしながら、中性子散乱において磁気双極子の秩序は観察されず、共鳴X線散乱実験から四極子秩序の存在が明らかにされた。ミュオンスピン共鳴で観察された時間反転対称性の破れを説明するために、主たる秩序変数は八極子であると考えられている。八極子秩序変数が直接実験的に検出された報告例は存在しないため、中性子に対する期待は大きい。NpO<sub>2</sub>はNp元素あたり3個の5*f*電子を持つためにクラマース縮退が残り、磁気秩序が現れやすいにもかかわらず、なぜ高次の多極子秩序が生じるのか、その解明には、磁気励起とその分散関係の測定によって、多極子相互作用を明らかにする必要がある。

図に最近当研究グループによって明らかにされたNpTGa<sub>5</sub>(T=Fe, Co, Ni)の磁気構造を示す。この‘115’化合物は、AuCu<sub>3</sub>構造を持つAcGa<sub>3</sub>構造とTGa<sub>2</sub>構造が交互に積層した、二次元的な結晶構造を持つ。この物質の利点は、Ce(4*f*<sup>1</sup>)、Pr(4*f*<sup>2</sup>)、U(5*f*<sup>3</sup>)、Np(5*f*<sup>4</sup>)、及びPu(5*f*<sup>5</sup>)を含む、*f*電子の数が異なる希土類及びアクチノイド元素を、異なる*d*電子数を持つ遷移金属元素T=Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Ptと組み合わせて合成し、高品質の単結晶試料による系統的な研究が可能なことである。ただし、Ce及びPr化合物は、GaのかわりにInで同じ結晶構造の化合物が得られる。これら‘115’系化合物のうち、CeRhIn<sub>5</sub>が圧力中で超伝導を示すことが発見され、さらに、CeCoIn<sub>5</sub>およびCeIrIn<sub>5</sub>が常圧中で超伝導体であることが明らかにされた。超伝導転移温度18.5KのPuCoGa<sub>5</sub>も、同じ結晶構造を持つ物質である。このように、Ce及びPu化合物では重い電子系超伝導状態が存在するが、U-及びNp-‘115’化合物では、現在のところ超伝導は報告されていない。U-‘115’化合物の5*f*電子は遍歴性が強すぎて超伝導に欠かせない磁性や軌道の自由度が死んでしまい、Np化合物では磁性が安定すぎて超伝導が生じないと考えられている。

UTGa<sub>5</sub>においては、5*f*電子の強い遍歴性のために、T=Fe, Ru, Os, Co, Rh, Irの場合には磁氣的性質が失われてパウリ常磁性体になる。UNiGa<sub>5</sub>、UPdGa<sub>5</sub>、及びUPtGa<sub>5</sub>は遍歴反強磁性体となるが、これらの化合物は価電子数が同じであるために、ほぼ同じ電子構造を持つ。ところがU磁気モーメントの最近接相互作用の符号が異なるという顕著な違いが確認された。最近、

多体電子系理論研究グループによって、*j-j*結合に基づく磁気及び軌道秩序の計算から、その違いが説明できる可能性が理論的に指摘されている。

一方、Np化合物の場合は磁性が強く、すべてのNpTGa<sub>5</sub>が磁気秩序を示す。NpCoGa<sub>5</sub>とNpRhGa<sub>5</sub>はUNiGa<sub>5</sub>、UPdGa<sub>5</sub>、及びUPtGa<sub>5</sub>と価電子数が同じで、これらの化合物はすべて大きな二次元フェルミ面を持つことが、超ウラン研究グループによって明らかにされた。それに対応してNpCoGa<sub>5</sub>の磁気構造は、UPdGa<sub>5</sub>及びUPtGa<sub>5</sub>と同じである。NpRhGa<sub>5</sub>は、NpCoGa<sub>5</sub>と同じ反強磁性ベクトルを持つが、Npの磁気モーメントが*c*軸に平行な高温相と、*c*軸に垂直な低温相が存在する。二つの磁気秩序相では波動関数の対称性が異なる5*f*電子軌道をとっていることが明らかにされた。

NpFeGa<sub>5</sub>の場合、UTGa<sub>5</sub>では観察されなかった磁気構造が出現する。更にFeが磁気モーメントを有しており、Feの3*d*電子とNpの5*f*電子の混成が重要であることが、中性子散乱実験によって示された。この意外な結果のために、‘115’化合物のバンド構造と、UとNpの5*f*電子の性格の違いを再検討する必要が生じている。NpFeGa<sub>5</sub>は118Kで反強磁性秩序し、より低温の80Kにおいて磁気散乱強度が増加する新たな相転移が中性子散乱によって発見された。80K以下で電気抵抗が絶縁体から金属的な温度変化を示し、5*f*電子軌道の混成が変化している可能性を示唆する。NpNiGa<sub>5</sub>について詳しく述べる余裕がないが、その磁気秩序はもっとも複雑である。30K及び18Kで二段の強磁性転移が存在するが、低温の強磁性転移は反強磁性成分の成長を伴う。やはり異なる軌道の関与と相互作用の競合という理解が可能か、さらなる研究が必要である。このように、磁気構造だけをとってみても、非常にバラエティーに富んだ、しかも未知の現象が山積している。

アクチノイド化合物の5*f*電子状態を解明する上で、中性子散乱は必要不可欠な測定手法である。まず、中性子は重元素と軽元素のコントラストが強く、アクチノイド化合物の結晶構造の決定には非常に強力である。つぎに、中性子はスピンを持つために、磁氣的に散乱される。回折線の強度や、スペクトルの定量的な解析によって、磁気構造や一般化帯磁率を求めることが可能である。そして、中性子の分散関係は、5*f*電子状態の本質を担っている素励起を観察する上で非常に適している。すなわち中性子は、物質の素励起を位相

空間上でエネルギーと運動量の関数として決定することができる唯一の測定手段であり、これは、電気抵抗や帯磁率、比熱といったマクロな物性測定や、核磁気共鳴、メスバウア分光、ミュオンスピン共鳴などのミクロ測定では不可能である。

アクチノイド化合物の本質の解明にあたり、その静的な構造を明らかにするだけでは、微視的な理解に到達することは不可能である。5f電子状態の局在から遍歴に至る性格の違いや重い電子状態、それらの間の多極子相互作用は、準粒子励起、磁気、結晶場、及び多極子の励起やその分散、結合を明らかにすることで解明される。中性子散乱は5f電子に起因するこれらの励起を、磁気散乱断面積によって位相空間上で直接観察できる唯一の手法であり、その電子状態の解明に極めて重要な寄与が期待される。超伝導と強く結合した磁気励起は、UPd<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>における発見以来、報告例が存在しない。先述したPrOs<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>やCePt<sub>3</sub>Siにおいても、現状では超伝導を担う準粒子は直接中性子散乱によって観察されていない。さらなる物質探索を超ウラン化合物に視野を広げて行う必要がある。我々のグループは最近、局在系でも準粒子スペクトルが存在する事を発見した。この結果は複数5f電子の局在-遍歴性の二重性との関連から興味を集めている。

原研の研究炉JRR-3は、高い中性子束と、特徴あ

る分光器が数多く設置された世界有数の実験施設である。先端基礎研究センターが開発した液体Heフリー高磁場マグネットや希釈冷凍機などのアクセサリ群が、アクチノイド科学の発展に大きく寄与している。現在、高エネルギー加速器研究機構と共同で、大強度陽子加速器の物質・生命科学実験施設が、東海研究所に建設中であることは特筆すべき点である。原研は、世界最大のパルス中性子源と洗練された定常炉を同一サイトで有機的に連携させた、国際的に見ても極めてユニークな巨大研究施設へと変貌する。グルノーブルのラウエ・ランジュバン研究所(ILL)のミレニアムプロジェクトやオークリッジの高中性子束炉HFIR改造計画のように、パルス中性子源との相補性を見据えてJRR-3をグレードアップする動きも出始めている。巨大施設に見合った原研独自の研究テーマと、その果たすべき役割とは何か？多くの局面でアクチノイド科学の重要性が繰り返し指摘されている。

近年第三世代の放射光の出現によって、X線による磁性や多極子の研究、非弾性散乱や光電子分光法による電子状態の研究はめざましい発展を遂げている。また、強磁性体のスピンおよび軌道磁気モーメントの分離や、微量試料でのフォノン測定が可能である。そこで中性子と相補的研究手段として、放射光を利用した共鳴X線散乱実験による研究も行う。

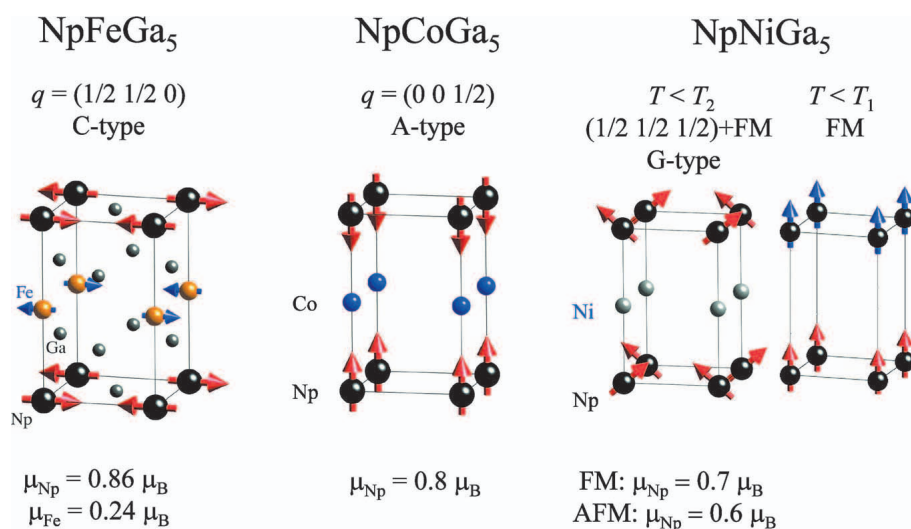


図 5 ( 、 、 ) の磁気構造