

核磁気共鳴で探る NpO_2 の奇妙な秩序

ウラン NMR 研究グループ

徳 永

陽

NMR Study of the Exotic Ordered Phase in NpO_2

Yo TOKUNAGA

Reserch Group for Uranium NMR

In order to elucidate the nature of the exotic ordered phase of NpO_2 below $T_0=26$ K, we have initiated the first ^{17}O -NMR measurements. From the temperature dependence of the ^{17}O -NMR spectrum, the occurrence of two inequivalent oxygen sites has been confirmed below T_0 . This finding verifies the lowering of symmetry in the ordered state of NpO_2 .

はじめに

強磁性や反強磁性は、磁気的な双極子モーメントが秩序化したものである。四極子は遷移金属化合物の軌道秩序に重要な役割を果たす。さらに高次の多極子が秩序化するとどのような物性が期待できるだろうか？希土類やアクチナイド類の f 電子系の化合物では、軌道の縮退が残る場合が多く、多極子の自由度が現れやすい。一部の f 電子系の化合物では、秩序変数を同定できない相転移の存在が知られているが、これには八極子モーメントが関与している可能性が指摘されている。この稿で紹介する NpO_2 の奇妙な秩序もその有力な候補と考えられている。

NpO_2 の奇妙な秩序

NpO_2 の秩序状態はどのように奇妙なのであろうか？図 1 に U, Np および Pu を含む二酸化アクチナイドの磁化率を示す。これら 3 つの酸化物はすべて同じ

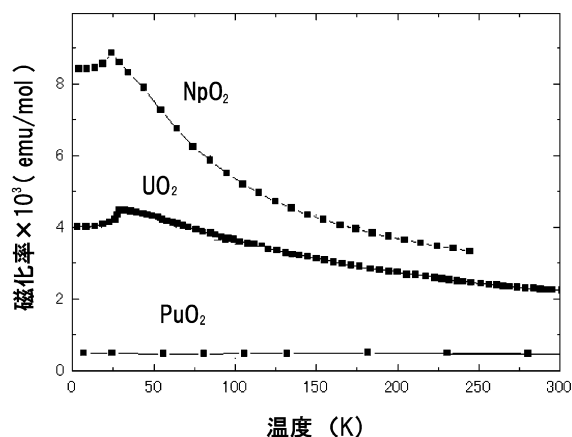


図 1 UO_2 、 NpO_2 、及び PuO_2 における磁化率の温度依存性

螢石型 (CaF_2 型) の結晶構造を持つ。また各アクチナイドの価数を +4 価とした場合、5f 電子の数は、 U^{4+} ($5f^2$)、 Np^{4+} ($5f^3$)、 Pu^{4+} ($5f^4$) と 1 個ずつ増えていく。 PuO_2 の磁化率は 3 つの中で最も小さく低温までほぼ温度変化のない常磁性的な振る舞いを示す。一方、

反強磁性体である UO_2 の磁化率は低温に向かってキュリーワイス則に従う上昇を示し、転移温度 $T_N=30.8\text{ K}$ 以下で減少する。 T_N 以下では $1.74\mu_B$ の大きさを持つ U の磁気モーメントの秩序が観測されている。では NpO_2 はどうであろうか？ NpO_2 の磁化率も低温に向かって大きく上昇し、 $T_0=26\text{ K}$ 以下で減少に転ずる。このとき T_0 以上の振る舞いはほぼ局所的なキュリーワイス則に従っている。また T_0 では比熱にも急峻な飛びが観測される。このように磁化率や比熱の振る舞いを見る限りでは、 NpO_2 は UO_2 と非常に良く似ており、 T_0 以下では Np の磁気モーメントが反強磁性的に秩序しているものと思われる。ところが実際はそのような秩序は全く観測されていない。 T_0 を境に Np の磁気モーメントは突然消失してしまうのである。中性子回折¹⁾、メスバウアー分光²⁾ からこの T_0 以下の Np の磁気モーメントは最大でも $0.01\mu_B$ と見積もられている。 T_0 での磁化率の異常や比熱の大きな飛びは、そのような微小な磁気モーメントの秩序とは明らかに矛盾する。また 26 K という高い転移温度を持つことも考え難い。では T_0 ではいったい何が起こっているのでしょうか？

この謎の最初の答えが、2002年に共鳴 X 線散乱 (R X S) の実験から報告された³⁾。J. A. Paixao 等は NpO_2 の単結晶を用いて詳細な R X S 測定を行い、 T_0 以下で

Np の四極子モーメントの反強磁性的な秩序を見出したのである。しかしこの四極子モーメントの秩序だけでは、 T_0 以下で有限に残る磁化率⁴⁾ や、 μ SR 実験で観測された微小な内部磁場 (時間対称性の破れ)⁵⁾ を説明することができない。このため彼等は NpO_2 の相転移はあくまで磁気的な八極子モーメントの秩序が本質であり、観測された四極子の秩序はそれに付随した 2 次のなものであると主張している。しかし彼等の実験も含め、そのような八極子モーメントによる秩序を直接観測した例はまだ無い。

核磁気共鳴による研究

核磁気共鳴 (Nuclear Magnetic Resonance: NMR) は原子核と電子との間の磁気的な相互作用 (超微細相互作用) を利用して固体内の電子状態を微視的に探ることができる。このため固体電子物性の研究においてなくてはならない重要な実験技術となっている。

本研究で我々は ^{17}O 核の NMR 測定を行った。酸素核はそのほとんどがスピンを持たない ^{16}O 核であり、NMR が可能な ^{17}O 核 ($I=5/2$) の自然存在比は $3.9 \times 10^{-2}\%$ と極めて小さい。このため通常の NpO_2 試料では酸素核の NMR 測定は不可能である。そこで我々は、

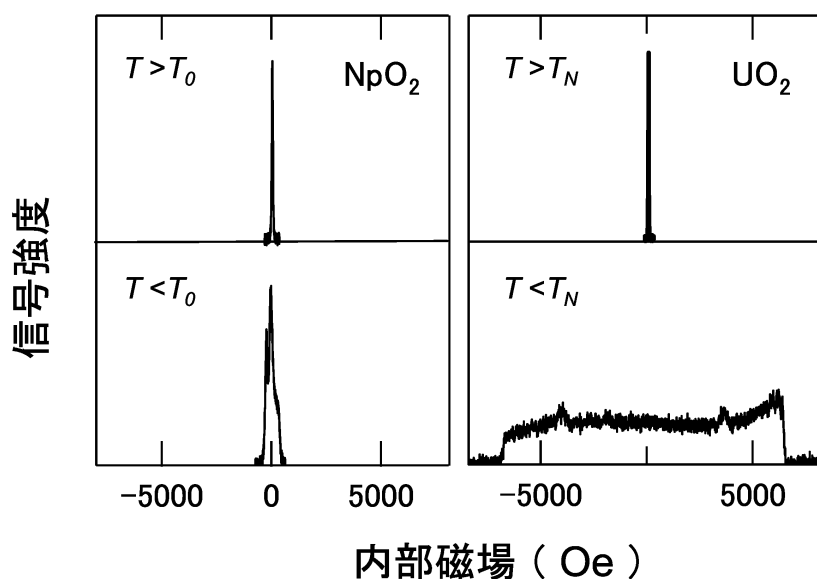


図2 NpO_2 と UO_2 の相転移前後での ^{17}O 核の NMR スペクトルの比較

超ウラン化合物研究グループならびに東北大学金属材料研究所・塩川グループの協力のもと、 ^{17}O 核を28%濃縮した NpO_2 粉末試料を合成した。合成された試料は、X線回折、帯磁率測定から純良な NpO_2 であることが確認されている。

図2に T_0 前後での ^{17}O 核のNMRスペクトルの変化を示す。比較のため UO_2 で得られたNMRスペクトルも並べて示してある⁶⁾。このとき図の横軸は酸素核位置での付加的な磁場の大きさに対応している。高温の常磁性相では NpO_2 、 UO_2 とも非常にシャープなスペクトルが観測される。これは両者が同じ立方晶の結晶構造を持ち、かつ酸素が対称性の良い位置にあるためである。ところが低温の秩序相に入ると2つの物質のスペクトルは全く違った様子を示す。 UO_2 では T_0 以下で線幅が急激に増大し、反強磁性体の粉末試料に特有の、幅の広い長方形型のスペクトルが観測される。このスペクトルの広がりにはウランの磁気モーメントが反強磁性的に秩序し、酸素サイトに自発的な内部磁場が生じていることを示している。これに対して NpO_2 の線幅の増大は UO_2 よりも遥かに小さく、複数のピークを持つ複雑な構造を示す。さらに磁場依存性の実験から、この僅かな線幅の広がりには自発的な内部磁場によるものではなく、主として外部磁場により誘起された磁化によるものであることがわかった⁷⁾。巨視的な測定である磁化率測定では同じように見える UO_2 と NpO_2 の低温の秩序相が、微視的なNMRでは全く別の状態として見えることを、図2は示している。

NpO_2 の低温のスペクトルをさらに詳しく見てみよう。図3に共鳴周波数 $f=15.4\text{MHz}$ で得られたNMRスペクトルの温度変化を示す。 T_0 以下でスペクトル幅が徐々に増大していく様子が見て取れる。この比較的緩やかな温度変化は NpO_2 の転移が二次転移的な性格をもつことを示唆している。さらに T_0 以下のスペクトルには、明らかに性質の異なる2つの成分が現れている。ひとつは線幅が変わらずに高磁場側にシフトしていく成分(サイトI)、もうひとつはピークの位置は変わらず低温に向かって線幅が増大していく成分(サイトII)である。これらの結果は秩序相において微視的環境の異なる2つの酸素サイトが出現していることを明らかにしている。さらに高磁場でのスペクトルの解析から、サイトIとIIの低温での線幅の違いは主に超微細相互作用の異方性の違いに起因していることがわか

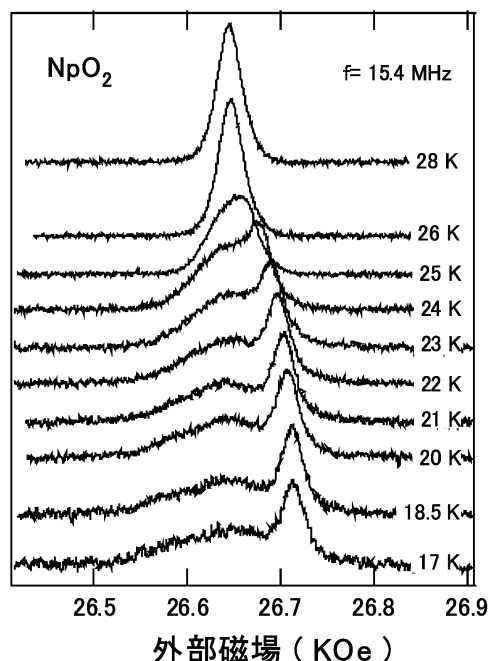


図3 NpO_2 における ^{17}O 核のNMRスペクトルの温度依存性

った(サイトIIの方がより異方的)。また2つの成分の強度比は T_0 以下でほぼ1:3となっている。

T_0 以下での2つの酸素サイトの出現は何を意味しているのだろうか? NpO_2 の螢石型構造は $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ という空間群であらわされる対称性をもつ。このとき酸素のサイトはすべて等価となっている。すなわち2つの酸素サイトの出現は、何らかの原因によってこの $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ の対称性が低下していることを意味している。相転移に伴う対称性の低下としては、格子系の変形によるものが良く知られている。実際、 UO_2 では反強磁性転移と同時に酸素の位置が僅かにずれ対称性が低下する。ところが NpO_2 では、格子系に対する詳細な中性子回折実験が行われ、 T_0 前後で全く構造に変化が無いことが確認されている⁸⁾。このため今回の T_0 での対称性の低下は、電子系の秩序に起因したものと考えられる。前述のように NpO_2 では共鳴X線散乱実験から縦型triple-q構造の反強磁性的な四極子秩序の存在が示唆されている。そのような秩序が存在する場合、対称性は $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ から $\text{Pn}\bar{3}\text{m}$ へと低下する。実はこの $\text{Pn}\bar{3}\text{m}$ という空間群の中で酸素は2aと6dという2つの非

等価なサイトを占めることになり、その比はちょうど 1 : 3 となるのである。

図 4 (左図) にこの RXS から提案されている縦型の triple- q 構造のモデルを示す。各 Np 上のベクトルは秩序した八極子モーメントの方向を模式的に示したものである。このときモーメントはいずれかの (111) 方向を向いている。酸素を中心に 4 つの最隣接 Np が正四面体構造を作っているが、色分けされた 2 a サイトと 6 d サイトでは、この正四面体上のモーメントの配置が異なっていることに注目してほしい。さらにこれら 2 a と 6 d サイトの配列を見るため酸素だけを抜き出してみる。(図 4 (右上図)) 2 a サイトは最隣接の 6 つすべてが 6 d サイトであるのに対し、6 d サイトでは x,y,z のいずれかの 2 つが 2 a サイト、残り 4 つが 6 b サイトとなるため、軸対称性を持つことがわかる。このことはサイト II の NMR スペクトルに一軸的な異方性が見られることに対応している。なお同じ triple- q 構造でも UO_2 のような横型の場合は 2 つの酸素サイトは出現しない。

以上、本稿では最近始まった NpO_2 での NMR 測定の中から、特に ^{17}O -NMR スペクトルのデータを中心に、 NpO_2 の秩序相において 2 つの酸素サイトの出現していることを示した。この結果は T_0 以下で $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ からの

対称性の低下が起こっていることを、微視的に初めて明らかにしたものである。さらに今回の NMR の結果は、RXS 実験から示唆されている縦型の triple- q 構造と良く一致する。しかし J.A.Paixão 等が主張しているような同じ triple- q 構造を持った磁気的な八極子の秩序が存在するかどうかは、今後 Np と O との間の超微細相互作用の機構を検討し、2 つの酸素サイトのスペクトルの違いを説明するモデルを構築して議論していく必要がある。

おわりに

NpO_2 の示す奇妙な秩序状態は、1950 年代にはその存在が知られていたが、未だその本質は明らかになっていない。しかしこの半世紀の長い研究の歴史の中で、NMR による研究は一度も行われていない。本研究は NpO_2 の秩序の問題に決着をつける切り札になるものと期待されている。

なお本稿で紹介した NMR はすべて粉末試料での測定であったため、得られた情報は基本的に角度平均されたものであった。各物理量を角度分解して測定し秩序変数の対称性を明らかにするため、現在、単結晶試料での測定を準備している。また ^{17}O 核だけでなく ^{237}Np 核も NMR が可能な核であり、 ^{237}Np -NMR の観測に成

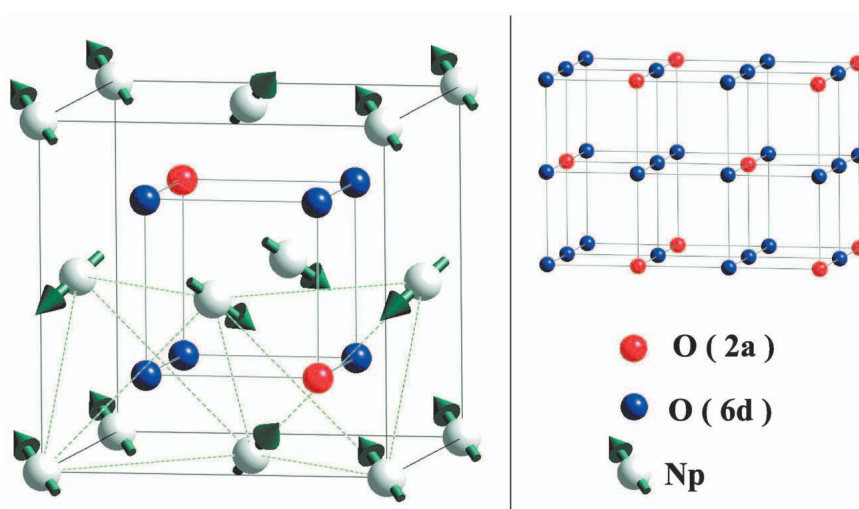


図 4 (左図) 縦型 構造。矢印は秩序した八重極モーメントの方向を模式的に示している。(右図) 酸素サイトだけを抜き出したもの。12 個分の単位胞を示す。

功すれば、より直接的に f 電子の状態を調べることができる。最後に我々の実験とは別に、 NpO_2 の理論的研究が、最近多体電子系理論研究グループによって精力的に進められていることも記しておく⁹⁾。遠からず NpO_2 の謎もすべて明らかになるかもしれない。

本研究は、神戸振作、R. E. Walstedt (以上ウラン NMR 研究 Gr.)、本間佳哉、青木大 (以上東北大金研)、酒井宏典、山本悦嗣、中村彰夫、塩川佳伸 (以上超ウラン化合物研究 Gr.)、安岡弘志 (先端基礎研究センター) 各氏との共同研究である。

参考文献

- 1) R Caciuffo *et al*, Solid State Commun. **64**, 149 (1987).
- 2) J. M. Friedt *et al*, Phys. Rev. B **32**, 257(1985).
- 3) J.A.Paixao *et al*, Phys. Rev. Lett. **89**, 187202 (2002).
- 4) D. W. Osborne *et al*, J. Chem. Phys. **21**, 1884 (1953).
- 5) W. Kopmann *et al*. J. J. Alloys Compd. 271-273, 463,(1998).
- 6) K. Ikushima, *et al*, Phys. Rev. B **63**, 104404 (2001) .
- 7) ただしサイト II については零磁場でも僅かながら幅の広がりがありそうである。その起源は不明だが、微小ながら自発的な内部磁場が生じている可能性もある。
- 8) D. Mannix *et al*, Phys. Rev. B **60**, 15187(1999)
- 9) K. Kubo and T. Hotta, cond-mat/0409116

