

f 電子多体系のスピン・軌道複合 ダイナミックスの解明



f 電子多体系のスピン・
軌道複合ダイナミックスの解明グループ

■ ロバート・ヘフナー ■

1. はじめに

物性物理において、電子の遍歴性をもたらす運動エネルギーと局在性をもたらすクーロン相互作用の対立は、磁性や超伝導の興味ある現象を数多く生み出してきたが、そこにさらに活性な軌道自由度が加わった場合に発現する複雑な状態の制御とその理解が、現在の物性科学研究の最前線である。軌道自由度とは、dあるいはf軌道が部分的に占有された不完全殻構造の場合に、その複数の電子軌道のうちどれが占有されるか、という選択性であるが、これが活性な場合、軌道の対称性に応じて相互作用が変化するために、系は複雑な様相を示す。その典型例が、巨大磁気抵抗現象で知られるマンガン酸化物のスピン・電荷・軌道秩序である。軌道の形に応じてd電子の動きやすい方向とそうではない方向が決まるが、動きやすい方向には強磁性的、動きにくい方向には反強磁性的な結合が生じるために、複雑なパターンをもった磁気構造が発現する。

このように、軌道自由度の絡んだ電子の遍歴・局在性が多彩な物理現象を生み出す源泉となるが、舞台となるd電子系とf電子系にどのような違いがあるのだろうか。一般に、遍歴的な自由電子モデルがよい出発点となる遷移金属の3d電子に対し、希土類の4f電子はキセノン殻の内部に閉じ込められ、原子に束縛された局在電子モデルから理解されてきた。局在的なf電子は、周囲の配位子のs、p、d電子との混成によって一部フェルミ準位上に引きずり出され、その結果、低温で幅の狭いバンドを形成し、多体電子状態を保ちながら

集団的に動き出すことが明らかにされ、近藤格子状態や重い電子状態などの多くの重要で新しい物理概念が生み出されてきた。このような局在f電子と遍歴d(p、s)電子の混成や、f電子間の強いクーロン反発の結果生じる特異な電子状態は“強相関電子状態”と呼ばれ、銅酸化物高温超伝導体やマンガン酸化物に代表される3d電子系のそれとともに、今日の物性科学研究の中心的な研究対象となっている。

さて、それに対しアクチノイド元素の5f電子は、より遍歴的な3d電子とより局在的な4f電子の中間に位置し、遍歴・局在という電子の二重性を併せ持ち、3d電子と4f電子のギャップを埋め、不完全殻電子系の物性に対する統一的理解のために重要な位置を占めている。また、f電子は一般にスピン・軌道相互作用が強いため、スピンと軌道自由度が複合化した“多極子自由度”が活性になり、d電子とは異なる意味で、複数の自由度が競合あるいは協調する。すなわち、5f電子系では、遍歴・局在の二重性と電子の多自由度性が絡み合っており、多彩な物性の発現が期待されるのである。

1990年以降、このような観点からウラン化合物の研究が世界的に活発化し、強相関f電子系の示す多様でエキゾチックな低温物性、たとえば四極子秩序や異方的超伝導現象が次第に明らかにされてきた。しかし、5f電子系の多彩な物理、ひいては不完全殻電子系の物性に対する統一的理解のためには、物性研究の対象をウランから超ウラン化合物に拡大することが必要であった。そのような中、2002年の米国ロスアラモス国立研究所におけるPuCoGa₅の“高温”超伝導（転移温度18.5K）の発見を契機に、欧州超ウラン元素研究所や日

本原子力研究開発機構においても、ネプツニウムやプルトニウムなど超ウラン元素を含む化合物の物性科学研究が活発になった。今後、希土類化合物の局所的な4f電子との対比において、遍歴5f電子系の示す特異な磁性および超伝導機構の解明が重要な課題となる。特に、活性な多極子自由度が存在するときの磁気秩序構造や、磁気揺らぎではなく多極子揺らぎが顕著になった場合の超伝導状態の理解が重要である。

ところで、軌道自由度のある電子系の動的応答は、スピン・軌道ダイナミクスとして、d電子系において近年さかんに研究されているが、それは、もともと独立な自由度であるスピンと軌道がどのように絡み合うかという問題意識に端を発する。一方、f電子系においてはスピン・軌道相互作用が強く、スピンと軌道は独立した自由度ではない。このような系の動的特性、すなわち動的な多極子応答は、スピンと軌道自由度の複合ダイナミクスと呼ぶべきものであり、その解明は物性科学における最先端の挑戦的な研究課題である。

本研究グループは、スピン・軌道相関の強いf電子の静的および動的特性、特にスピン・軌道複合応答を、長さおよび時間スケールの異なる3つの微視的測定手段（中性子散乱、NMR、 μ SR）と、スピン・電荷・軌道複合電子系の動的磁気応答理論によって解明する。静的スピン・軌道秩序を検出するには、逆格子空間において運動量に関する走査を徹底的に行う必要があるが、波長域の異なる上記3つの実験手段は互いに相補的であり、効果的に全容を把握できる。さらに、スピン・軌道秩序状態近傍におけるf電子の揺らぎのスペクトル等の動的応答に関しては、NMR・ μ SRの緩和時間測定や中性子非弾性散乱による磁気励起の実験により解明する。このようにして得られた結果を、j-j結合描像に基づくスピン・電荷・軌道自由度の秩序と揺らぎの理論によって解釈することにより、f電子の複雑なスピン・軌道複合ダイナミクスの様相を明らかにする。以下に、 μ SR法、NMR法、中性子散乱法による研究および理論研究のそれぞれの内容を紹介する。

2. μ SR法による研究

素粒子の一つであるミュオンを物質中に打ち込むと、ミュオンは格子の隙間に止まり、その位置で物質

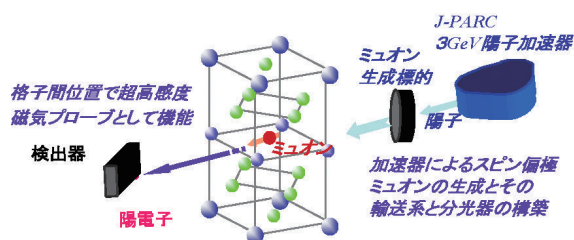


図1 μ SRの概略図。陽子加速器で生成したスピン偏極ミュオンを試料中に打ち込み、崩壊で生じる陽電子を観測することで内部磁場の情報を得る。

を内部から微視的に調べるプローブとして機能する。図1に概略図を示す。ミュオンスピン回転、緩和、共鳴 (μ SR) 法は、このミュオンを用いた物質研究手法であるが、超高感度で物質内部の磁場を捉えることにより物性の本質に迫ることができる。その感度は非常に高く、 $0.001\mu_B$ 以下の大きさしかない磁気モーメントによる磁気秩序も検出可能である。さらに、NMR/NQRと中性子散乱の中間の周波数を持つ現象を捉えることができるため、これらの相補的手法としても独自の位置づけとなる。 μ SR法は主に、磁性体、超伝導体、半導体を対象とした研究に用いられているが、それ以外にも、化学や生物などの広い分野で応用されている。

我々は、 μ SR法を用いてアクチノイド化合物や希土類化合物で見られる超伝導や磁性、多極子秩序などの新奇な現象の解明を目指す。 μ SR法は、基底状態における内部磁場の観測ができるので、磁性や多極子秩序に対しての知見が得られること、また、超伝導状態においては電子対の対称性や超伝導ギャップの構造がわかることから、f電子系化合物の物性研究に重要な役割を果たすと考えられる。

ところで、スピン偏極ミュオンの生成には陽子加速器が必要となるため、現在世界でも4箇所しか μ SR実験は行われていない。東海サイトに建設中のJ-PARC物質生命科学実験施設ではミュオンビームを利用することができるため、我々はそこに官学連携の下でf電子系化合物研究を目的とした先進的な μ SR実験装置を設置し、世界最高強度のミュオンビームを用いた先端的研究を展開していく。これまで、f電子系物質研究を主目的とした μ SR実験装置は存在しなかったため、将来的にはこの分野の世界的な研究拠点となる

ことが期待される。この装置は、4MeVのパルス状正ミュオンビームを用いるもので、ビームの短パルス化および低バックグラウンドでの測定が可能な設計とし、J-PARC計画の“DAY1”（ビーム供給開始日）における実験開始を目標に、実験装置の整備を進めている。なお、新施設の稼働開始予定は2008年であるため、それまでは主に、カナダのTRIUMF研究所等海外の施設を用いて実験を行う。

現在我々は、(1)高感度磁気測定によるPu金属や UPt_3 の基底状態の解明、(2)磁場侵入長、ナイトシフト等の測定による $PuCoGa_5$ や $PrOs_4Sb_{12}$ の超伝導状態の解明、(3)スピンのつくる内部磁場の観測による NpO_2 や $PrPb_3$ の多極子秩序状態の解明、などの研究を行っている。下に、 μ SR法による最近の主な研究成果を挙げる。

1) α 型および δ 型のPu金属の基底状態が非磁性状態であることの検証実験を行い、少なくとも $10^3 \mu_B$ 以上の大きさを持つ磁気モーメントは存在しないことを見出した[1]。 δ -Puでは、一部局在したf電子による磁気秩序が予想されていたが、今回の実験により否定された。

2) $PuCoGa_5$ の磁場侵入長の温度依存性(図2)から、超伝導ギャップ上に線状のノードがあることを確認した。これはNMRの実験結果を支持するものである。また、Puの崩壊による自己照射によって格子欠陥が

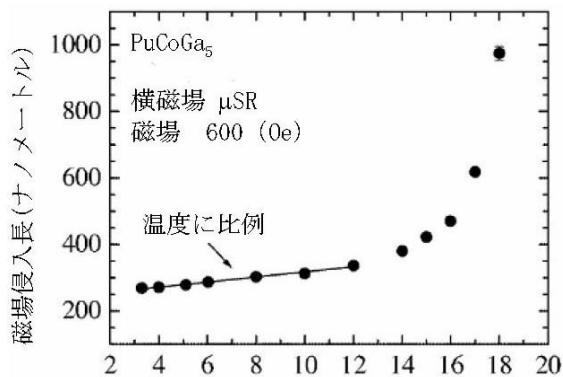


図2 μ SRにより測定された $PuCoGa_5$ の磁場侵入長の温度依存性。低温で温度に比例するが、これはギャップ関数に線状ノードが存在することを意味する。

生じた後でも磁場侵入長の温度依存性に変化がないことから、自己照射効果によってギャップ構造に定性的には変化が生じないことを明らかにした。

3) 重い電子系超伝導体である $PrOs_4Sb_{12}$ および $CePt_3Si$ において、ナイトシフトが超伝導状態に変化しないことを見出したが、この結果はスピン三重項超伝導の可能性を示唆している。特に $CePt_3Si$ は結晶に空間反転対称性がなく、特異な超伝導状態が予想されていることもあり、興味深い結果であると考えられる。

以上の研究は、ロスアラモス研究所、リバモア研究所、KEK等国内外の研究機関との連携の下で行われた。

3. NMR法による研究

核磁気共鳴 (NMR) 法とは、外部静磁場で生じる原子核スピンのゼーマン分裂のエネルギーと等しい高周波磁場を印加して、その共鳴現象を観測する実験手法である。現在では、その原理と基礎的な実験技術は確立され、物理、化学、生物、医療などの幅広い分野で利用されているが、特に物性物理分野においてNMR法の重要性は際立っている。例えば、液体 3He の異なった超流動状態の同定はNMRによって行われ、その業績にはノーベル物理学賞が与えられている。同じくノーベル物理学賞を与えられた超伝導のBCS理論が正しいことを決定的にしたのは、超伝導状態におけるNMRによるスピン格子緩和時間の測定であったことも有名である。また、高温超伝導の理解にも重要な役割を果たしてきた。さらに、中性子などの素粒子磁気モーメントの精確な決定にもNMRが利用されており、量子ビーム科学とも深い関連を持っている。

さて、NMR法では、共鳴スペクトルを測定することにより、局所的な静磁化や軌道、電荷分布などの静的な情報を得ることができる。また、スピン・格子、スピン・スピン緩和時間測定により、MHzオーダーの低エネルギーの磁気及び軌道励起スペクトルを調べることができる。励起エネルギースペクトルの情報に加え、運動量依存の情報は、結晶構造中の異なったサイトのNMRから得ることができる。これらの共鳴スペクトルや緩和時間の温度、磁場、周波数依存は、電子状態を敏感に反映するので、未知の磁性や超伝導を解

明することができる。また、中性子散乱や μ SR法と比べて、データ積算時間に制限がないため、非常に精密なデータが得られることが特長であり、理論との詳細な比較も可能になる。

我々は、このようなNMR法を用いて、アクチノイド化合物の磁性と超伝導の研究を行っている。NMR法は、物質の静的及び動的磁性を微視的に観測できる数少ないプローブであるが、核四重極相互作用を通じて電荷秩序や軌道秩序に関する情報も得ることができるため、本研究テーマ遂行に特に有効な実験手段と考えられる。我々はこれまでに、 ^{235}U 濃縮試料を用いることにより、U核NMRを世界に先駆けて UO_2 と USb_2 で観測することに成功した。アクチノイド核のNMRは、特異な磁性や超伝導を担っている5f電子の挙動を直接観測するため、本研究テーマに対して特に有効であり、色々な配位子核NMR測定だけでなく、Np核やPu核NMRの世界初観測にも挑戦している。 ^{235}U 濃縮試料や、Np、Pu試料のNMR測定は、国内では原子力機構以外では行うことができないので、まさに原子力機構ならではの研究テーマである。世界的に見ても、アクチノイド化合物のNMR実験を行っているのは、我々のグループとロスアラモス研究所のグループだけである。下に、NMR法を用いて得られた最近の研究成果を挙げる。

1) 超伝導体 PuRhGa_5 の超伝導状態の解明[2]: PuRhGa_5 の T_c は8.7Kで、 PuCoGa_5 よりは低いものの、f電子系としては高い T_c を持つことで注目を集めている。我々は、ナイトシフト及びスピン格子緩和時間の温度依存性を超伝導状態で測定し(図3)、超伝導対状態の対称性が通常のBCS超伝導体とは異なり、線状のノード構造を持つd波であることを初めて明らかにした。

2) 多極子秩序体 NpO_2 の秩序状態の解明[3]: NpO_2 は磁気八極子秩序が実現している初めての例として注目されている。我々は、 ^{17}O 濃縮試料を用いて ^{17}O -NMRを行い、 NpO_2 では通常の磁気秩序(双極子秩序)ではなく、多極子秩序、少なくとも四極子秩序が生じていることを明らかにした。また、さらに純良単結晶試料を用いて八極子秩序の検証と解明を推進している。

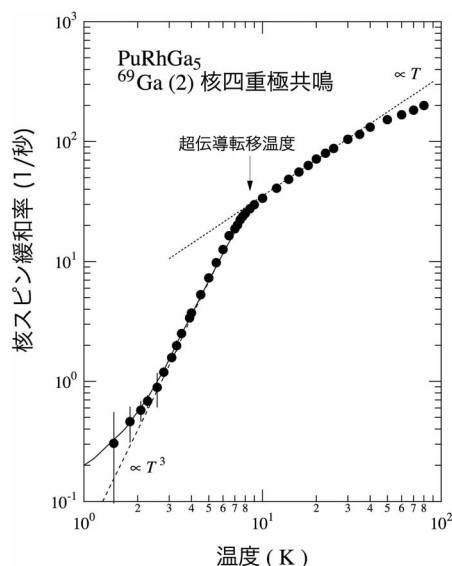


図3 プルトニウム系超伝導体 PuRhGa_5 の ^{69}Ga -NMRスピン・格子緩和率 $1/T_1$ の温度依存。超伝導転移温度 T_c 直下にコヒーレンスピークがないこと、超伝導状態で $1/T_1 \propto T^3$ 則が見られたことから、銅酸化物高温超伝導体と同様のd波超伝導であることが明らかになった。

これらのNp及びPu化合物のNMR実験に関しては、主に東北大学金属材料研究所との協同研究で行っており、官学協同研究を積極的に推進している。

4. 中性子散乱による研究

中性子散乱実験および放射光を用いたX線散乱実験は、多極子の自由度を持つf電子系の研究に重要でかつ必要不可欠な情報をもたらす。中でも、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有力である。中性子はスピン1/2を持ち、それ自体が小さな磁石であるために、f電子の磁気モーメントによって散乱される。この磁気散乱ピークの位置や強度の測定から、磁気構造や一般化帯磁率の決定が可能になる。f電子の磁気モーメントの大きさや方向は、量子力学的にf電子状態を解明する上で非常に重要な情報である。中性子は、その名の通り電気を帯びていないため、f電子の持つ電荷や軌道によって直接散乱されない。しかし、結晶構造の歪みや、磁場によって電子軌道が示す磁気

モーメントを観察する事で、その性質を明らかにすることができる。一方、X線は電磁波であるため、物質の電荷や軌道を詳しく調べる事が可能である。

さて、実験に使用される原子サイズの波長を持つ中性子は、その運動エネルギーが数十Kから数千K程度であり、物質中の素励起を測定する手段として適している。たとえば、結晶場励起等の局在励起の観察によって、f電子状態を明らかにする事ができる。中性子によって測定される動的構造因子は、一般化帯磁率の虚数部分に等しいが、そこからスピン波や多極子励起などの集団励起の情報を引き出すことにより、f電子間に働く相互作用の種類と大きさを決定する事ができる。中性子散乱は、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測定できる唯一の実験手段であり、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、そしてNMR、 μ SR、メスバウア分光などのマイクロ測定でも不可能である。

原子力研究開発機構の研究炉JRR-3は、高い中性子束と数多く設置された様々な分光器に特徴をもつ世界有数の実験施設である。現在、高エネルギー加速器研究機構と共同でJ-PARCが建設中であり、原子力機構は、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、極めてユニークな巨大研究施設へと変貌する。また、SPring-8もよく知られた通り、世界一の放射光光源である。このような研究環境を有し、原子力の総合的な研究開発を担う原子力機構にとって、アクチノイド化合物の中性子及び放射光による物性研究は、ユニークな独自テーマである。

最近の研究成果として、中性子散乱によって明らか

にされた NpTGa_5 (T=Fe, Co, Ni) の磁気構造を紹介する(図4) [4,5]。この結晶構造をもつ化合物は“115”と総称されるが、そのうち CeTIn_5 (T=Co, Ir, Rh) と PuTGa_5 (T=Co, Rh) は超伝導を示す。一方、U-115 と Np-115 では超伝導は報告されていない。U-115の5f電子は遍歴性が強すぎて、超伝導に必要な量子力学的自由度が消失してしまい、一方、 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。 NpTGa_5 における磁気構造の多様性には、5f電子状態の軌道自由度が大きな役割を担っていると期待される。局在モデルとの類推から、 NpNiGa_5 では反強四極子秩序とキャント磁性が共存する事が導かれた。遍歴複数5f電子系における中性子及び放射光X線散乱実験は、これら磁性と軌道の自由度が結合した5f遍歴電子系の構造とダイナミックスの研究を通して、その物性の多彩さや超伝導の起源を明らかにする上で重要である。

5. 理論研究

アクチノイド化合物や希土類金属化合物などのf電子系は、銅酸化物高温超伝導体や巨大磁気抵抗を示すマンガン酸化物などのd電子系化合物と共に強相関電子系と総称され、物質科学における基本的研究テーマとなっている。これらの強相関電子系では、伝統的な概念では理解できない新しい磁気秩序や新しいタイプの超伝導が次々と見出されている。さらに、そうした異なる相の間の量子相転移を、圧力や磁場などによって実験的にコントロールした例も報告されている。

従来強相関電子系では、モデルをなるべく単純化するため、しばしば電子軌道の自由度は捨象され、スピン自由度を有するモデルが主として研究されてきた。しかし、多くの実験から軌道縮退に起因する複数のフェルミ面を持つ電子状態が明らかになり、強相関電子系の多様な磁性および超伝導現象を理解するには、軌道縮退を考慮することが本質的に重要であることが次第に認識されるようになった。一方で、これまでf電子系の理論研究は、バンド計算による研究か、あるいは現象論による研究が殆どであったため、軌道自由度のある系の特異な磁性や超伝導を理解するためには、微視的観点からの組織的な研究が待ち望まれていた。

それに対し我々のグループでは、j-j結合描像を積極

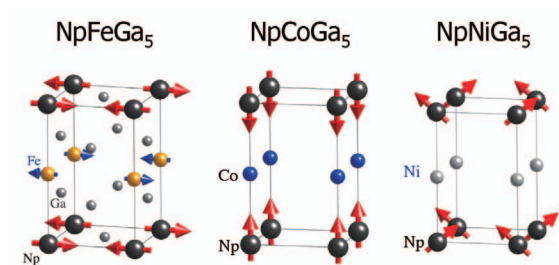


図4 中性子散乱によって明らかにされた NpTGa_5 (T=Fe, Co, Ni) の磁気構造。左から、C-型、A-型、G-型反強磁性構造と呼ばれる。

的に活用して、アクチノイド化合物の磁性や超伝導に対する微視的理論研究を展開してきた。よく知られているように、f 電子状態を考察する上で基本となる考え方にはLS結合とj-j結合がある。前者では、複数の f 電子がまずフント則に従って多重項を形成し、スピン・軌道相互作用によって全角運動量 J で指定される状態に分裂した後、J に応じた結晶場ポテンシャルによって更に分裂する。一方、j-j結合においては、1 電子状態がまずスピン・軌道相互作用によって全角運動量 j で指定される状態に分裂し、然る後に、フント則や結晶場ポテンシャルに応じて多電子状態を形成する。f 電子系の磁性を考える上では、局在電子状態を取り扱い易いLS結合が便利であり、それに基づいた理論が発展してきたが、電子間の多体相関効果を取り込むには、1 電子状態が明確に定義されるj-j結合の方が便利ことが多い。しかし、これまでj-j結合描像に基づいて f 電子系化合物の磁性や超伝導を理解しようという積極的な試みは殆どなされてこなかった。そこで我々は、相対論的バンド計算結果に立脚し、j-j結合描像に基づいて、f 電子の遍歴項、結晶場項、クーロン相互作用項を含む微視的モデルを構築するための一般的な処方せんを与え[6]、そのモデルに基づいて、f 電子系化合物、特にアクチノイド化合物の磁性・超伝導の理論研究を展開してきた。たとえば、最近、NpO₂の25K以下に現れる秩序状態をこの軌道縮退モデルに基づいて解析し、1953年に比熱測定で発見され、半世紀にわたって謎であったNpO₂の秩序状態の正体が、図5に示したような八極子の秩序であることを微視的観点から説明することに成功した[7]。

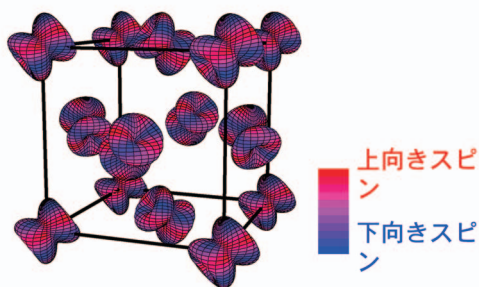


図5 NpO₂の八極子秩序構造。ここでは、Npイオンの5f電子密度を描いている。赤および青色は、それぞれ上向き、下向きスピンの電子密度を表す。

今後、さまざまな f 電子系化合物に対してj-j結合描像に基づく微視的モデルを構成し、多極子揺らぎによる特異な超伝導の発現、特に奇パリティスピン三重項超伝導出現の可能性や、さまざまな多極子秩序構造を明らかにする。そして、線形応答理論の範囲で f 電子の動的多極子応答の一般論を構築する。さらに、揺らぎ交換近似法などの場の量子論的手法や密度行列繰り込み群法などの数値計算手法を駆使して、f 電子のスピン・軌道励起スペクトルや多極子励起スペクトルを計算し、NMR・μSR・中性子散乱による実験結果と比較しながら、f 電子のスピン・軌道複合ダイナミックスの様相を明らかにする。

6. おわりに

本研究グループは、f 電子のダイナミックスの解明という物性物理における重要かつ困難な問題に立ち向かうために、3つの実験グループと理論グループが合併してできたものである。そこには、上述のj-j結合描像の精神が生きている。すなわち、1 電子状態（サブグループ）が明確に定義された上で、それらの状態の組み合わせで多体電子状態（グループ）を形成し、一致団結して f 電子の特異な物性、特にスピン・軌道複合ダイナミックスの解明を目指そうというものである。それぞれのサブグループの個性を活かしつつ、互いに連携を深めながら、研究目標の達成を目指したい。

参考文献

- [1] R. H. Heffner et al., Physica B, in press.
- [2] H. Sakai et al., J. Phys. Soc. Jpn. **74**, 1710 (2005).
- [3] Y. Tokunaga et al., Phys. Rev. Lett. **94**, 137209 (2005).
- [4] F. Honda et al., Physica B **359-361**, 1147 (2005).
- [5] N. Metoki et al., Phys. Rev. B **72**, 014460 (2005).
- [6] T. Hotta and K. Ueda, Phys. Rev. B **67**, 104518 (2003).
- [7] K. Kubo and T. Hotta, Phys. Rev. B **71**, 140404(R) (2005).