

# PrPb<sub>3</sub>におけるスピン複合体Pr-μ<sup>+</sup>-Prの形成

## Formation of Three-Spin System Pr-μ<sup>+</sup>-Pr in PrPb<sub>3</sub>

伊藤 孝

アクチノイド化合物磁性・超伝導研究グループ

Takashi Ito

Research Group for Magnetism and Superconductivity in Actinide Compounds

- f電子系化合物PrPb<sub>3</sub>に正ミュオンμ<sup>+</sup>を打ち込み、Prイオンと相互作用する様子をμ<sup>+</sup>スピン緩和法により観測しました。
- 零磁場下において量子化された周波数をもつμ<sup>+</sup>スピン回転信号を観測しました。
- この結果は、μ<sup>+</sup>スピンと2つのPrイオンの“増強された核スピン”が強く結合し、磁氣的に孤立した状態にあることを示しています。このスピン複合体Pr-μ<sup>+</sup>-Prの形成には、μ<sup>+</sup>と最近接Prイオンのf電子の間に働く静電相互作用が重要な役割を果たしていることが分かりました。
- Interactions between an implanted positive muon (μ<sup>+</sup>) and Pr ions were studied in the f-electron compound PrPb<sub>3</sub> by means of μ<sup>+</sup> spin relaxation.
- Spontaneous μ<sup>+</sup> spin precession with quantized frequencies was observed in zero applied field.
- This result indicates a strong coupling between the μ<sup>+</sup> spin and “enhanced nuclear spins” of the two nearest neighbor Pr ions, which are magnetically isolated from the lattice. Electrostatic interactions between the μ<sup>+</sup> and f-electrons of the Pr ions play an important role for the formation of the three-spin system Pr-μ<sup>+</sup>-Pr.



### 概要

プラセオジウム（用語1）化合物PrPb<sub>3</sub>に正ミュオンμ<sup>+</sup>を打ち込んだ系において、μ<sup>+</sup>を中心にスピン複合体Pr-μ<sup>+</sup>-Prが形成されていることを明らかにしました。スピン間の結合に関する考察から、金属中における格子間荷電粒子と局在f電子の静電相互作用に関する重要な知見が得られました。

本研究は原子力機構先端基礎研究センター（髭本 亘、大石一城）、東京工業大学（西田信彦教授）、ロスアラモス国立研究所（R. H. Heffner 博士）、首都大学東京（青木勇二准教授）、ポールシェラー研究所（Alex Amato 博士）、広島大学（鬼丸孝博助教）、物質・材料研究機構（鈴木博之博士）との共同研究として行われました。本成果の一部は、学術誌Physical Review Lettersの3月号 [1] に掲載されています。

### 1. 研究の背景

μ<sup>+</sup>は電荷 +e、スピン 1/2、陽子の約 1/9 の質量をもつ荷電レプトンであり、「軽い水素原子核」としての性格を有します。物質中に μ<sup>+</sup>を導入すると格子間隙の対称性のよい位置に留まった後、寿命 2.2 μs で崩壊して陽電子とニュートリノを放出します。格子間に置かれた μ<sup>+</sup>と格子の相互作用を明らかにすることは、基礎科学の問題として興味を持たれるだけでなく、物質中における水素の振舞いの理解につながるため応用面においても重要な意味を持ちます [2]。

μ<sup>+</sup>と物質の相互作用には様々な形態があることが知られていますが、その中でも特にユニークなものとして μ<sup>+</sup>スピンと少数核スピンによるスピン複合体の形成が挙げられます。物質中に分極によって負電荷を帯びた原子があると、正電荷をもつ μ<sup>+</sup>は静電引力によりその近くに引き寄せられます。その

結果、 $\mu^+$  スピンと引き寄せられた先の原子核スピンの双極子相互作用が強められ、それ以外の原子核スピンについては弱められるという状況が生じ、 $\mu^+$  を中心とする孤立したスピン系が成立します。この状態が実現するためには、電気陰性度が大きく、なおかつ核の磁性が強い同位体が物質中に多く含まれている必要があります。このような条件を満たす系は限られており、 $\mu^+$  と水素もしくはフッ素間におけるスピン複合体  $H-\mu^+-H$ 、 $F-\mu^+$ 、および  $F-\mu^+-F$  (図 1(b) 挿入図参照) のみが実験的に確認されています [3,4]。

## 2. 研究の経緯

既知のスピン複合体におけるスピン間の結合には核の磁性のみが関与しており、結合の強さは  $\mu^+$  と原子核間の距離および核磁気モーメントの大きさの 2 つの要素だけで決まっています。それでは、ここに電子の磁性が介在する場合、状況はどのように変わるでしょうか。非磁性の基底状態をもつ Pr 系では、核と f 電子の磁気モーメントが各イオン内において強く結合することにより、それらが一体となって“巨大な核磁気モーメント”として観測にかかることがあります (増強核磁性)。私たちは数ある物質の中でも特にこの効果が顕著に見られる  $PrPb_3$  を対象に、 $\mu^+$  スピンと Pr スピンが如何なる相互作用を示すのか、 $\mu^+$  スピン緩和法 ( $\mu^+$ SR) を用いて調べることにしました。

## 3. $\mu^+$ SR 法の原理と観測量

$\mu^+$ SR 法は加速器から得られる  $\sim 100\%$  スピン偏極した  $\mu^+$  ビームを測定対象の試料に照射し、試料中における  $\mu^+$  スピン偏極の時間変化を通して  $\mu^+$  周辺の電子や核の磁性を調べる手法です。私たちは、ビーム入射時から計った時刻  $t$  におけるスピン偏極の大きさと向き  $P(t)$  を、同時刻に崩壊した  $\mu^+$  に関する陽電子の放出方向から知ることが出来ます。これは陽電子の放出確率が  $\mu^+$  崩壊時のスピンの向きに対して異方性を持つためです。

典型的な零磁場  $\mu^+$ SR の実験セットアップを図 1(a) に示します。カウンター F, B によって検出された陽電子の数に関する非対称性から、 $P(t)$  のビーム入射軸に対する射影  $P(t)$  が得られます。 $P(t)$  の関数形は  $\mu^+$  の位置における磁場の分布とダイナミクスにより決まります。通常、常磁性状態にある物質に

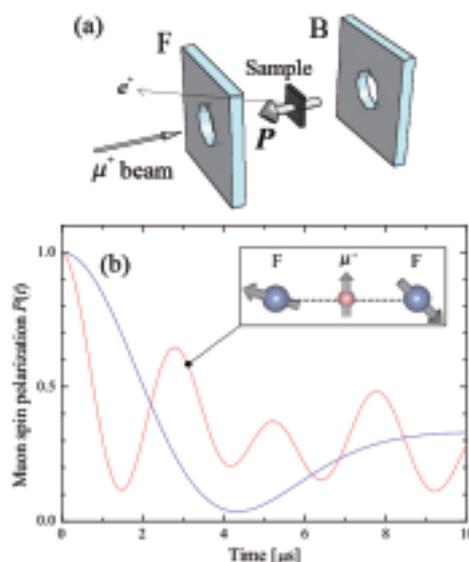


図 1 (a) 典型的な零磁場  $\mu^+$ SR の実験セットアップ。(b) 青線：典型的な核双極子磁場による  $\mu^+$  スピン緩和。赤線：スピン複合体  $F-\mu^+-F$  形成時の  $\mu^+$  スピン緩和。挿入図は  $F-\mu^+-F$  の概念図。

Fig.1 (a) Typical experimental setup for the zero-field  $\mu^+$ SR. (b) The blue curve represents typical  $\mu^+$  spin relaxation caused by the nuclear dipole field. The red curve indicates  $\mu^+$  spin relaxation due to  $F-\mu^+-F$ . The inset shows a schematic view of  $F-\mu^+-F$ .

対して  $\mu^+$ SR 測定を行うと、多数の核スピンによる静的なガウス関数型の磁場分布を示唆する図 1(b) 青線のような緩和曲線が観測されます。一方、 $F-\mu^+-F$  形成時のように少数スピン間の絡み合いが起きている場合には、 $\mu^+$  スピンは一定の大きさをもつ磁場を感じて歳差運動を起こし、図 1(b) 赤線のような明瞭な回転信号が観測されることとなります。

## 4. $PrPb_3$ における $\mu^+$ スピン緩和

$PrPb_3$  は  $AuCu_3$  型の単純な結晶構造をもつ金属間化合物です。この物質に  $\mu^+$  粒子を打ち込むと、図 2 に示した格子間隙位置 (および等価位置) に停止することが磁場中の  $\mu^+$ SR 測定から明らかになっています [5]。私たちは  $PrPb_3$  単結晶試料に対して結晶軸の [001] 方向にスピン偏極した  $\mu^+$  を打ち込み、

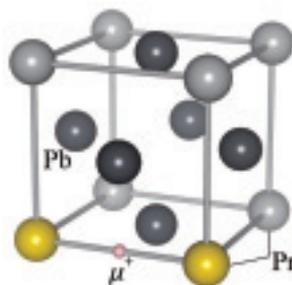


図 2  $PrPb_3$  の結晶構造と  $\mu^+$  の停止位置。 $\mu^+$  は隣接する 2 つの Pr イオンと共にスピン複合体  $Pr-\mu^+-Pr$  を形成します。

Fig.2 The crystal structure of  $PrPb_3$  and  $\mu^+$  localization site. The  $\mu^+$  and two nearest neighbor Pr ions form the three-spin system  $Pr-\mu^+-Pr$ .

新たに零磁場において  $\mu^+$ SR 測定を行いました。

温度 6K (常磁性状態) において得られた  $\mu^+$ SR スペクトルを図 3(a) に示します。鋭いピーク状の構造が周期的に並んだ、 $\mu^+$ SR スペクトルとしては過去に例のない非常に特異な形状が目を引きまます。挿図の高速フーリエ変換 (FFT) の結果から明らか様に、このスペクトルは水平成分の他に 5 つの回転成分を含んでおり、各々の回転周波数は基準周波数の整数倍になっています。 $\mu^+$ スピンの回転周波数と局所磁場の大きさの間には、1 対 1 の比例関係が成り立ちますので、この結果は  $\mu^+$ の位置が少なくとも 5 つに分裂しており、各サイトにおける局所磁場の大きさが量子化されていることを示しています。

常磁性状態における明瞭な  $\mu^+$ スピン回転は少数スピン間の強い結合と孤立系の成立を示唆しており、 $H-\mu^+-H$  や  $F-\mu^+-F$  に類する  $Pr-\mu^+-Pr$  なるスピン複合体の形成が予想されます。ただし、 $H-\mu^+-H$  や  $F-\mu^+-F$  の場合とは異なり、 $\mu^+$ が感じている局所磁場には顕著な温度依存性が見られ、その大きさは Pr の裸の核磁気モーメントだけを考慮した場合の約 10~100 倍にも及びます。この事実は、本現象に電子系の磁性が関与していることを端的に示しており、Pr の核磁気モーメントが f 電子により増強されていることを反映しているものと考えられます。

この f 電子による核磁性の増強作用を  $\mu^+$ スピン-Pr 核スピン間の結合に取り込んで、 $Pr-\mu^+-Pr$  スピン複合体の記述を進めていきます。まず、 $\mu^+$ に隣接する Pr の f 電子状態が結晶構造に固有の立方対称性を保持していると仮定して、増強された核スピンの裸の核スピンと同じ方向を向いている場合について考えます (図 3(b) 挿図)。  $\mu^+$ スピンと増強された Pr 核スピン間の古典的な双極子相互作用を考慮して  $\mu^+$ スピン偏極の時間発展  $P(t)$  を計算すると、図 3(b) のような複雑な曲線となり、実験データとの一致はよくありません。

それでは、 $\mu^+$ が格子間に挿入されたことによる f 電子状態の低対称化を考慮に入れた場合はどうなるのでしょうか。低対称化の極限として、 $Pr-\mu^+-Pr$  の対称軸に平行な成分のみ Pr 核の磁性が増強される場合を考えます (図 3(a) 挿図)。このとき、 $\mu^+$ スピン ( $S=1/2$ ) と 2 つの Pr 核スピン ( $I=5/2$ ) の結合はそれぞれの平行成分 ( $S_{\parallel}, I_{\parallel 1}, I_{\parallel 2}$ ) のみを考慮すればよく、スピンハミルトニアンは  $S_{\parallel}(I_{\parallel 1}+I_{\parallel 2})$  に比例した簡潔な形に帰着します。 $\mu^+$ の感じる磁場の大きさは  $(I_{\parallel 1}+I_{\parallel 2})$  の絶対値で決まっており、全ての量子数の組み合わせを同様に確からしいとして数え上げると、磁場がキャンセルする場合を含めて 6 つのとびとびの値を取ることが分かります。このモデルから導かれた  $P(t)$  が図 3(a) の実線であり、実験データをほぼ完全に再現しています。これにより、 $PrPb_3$

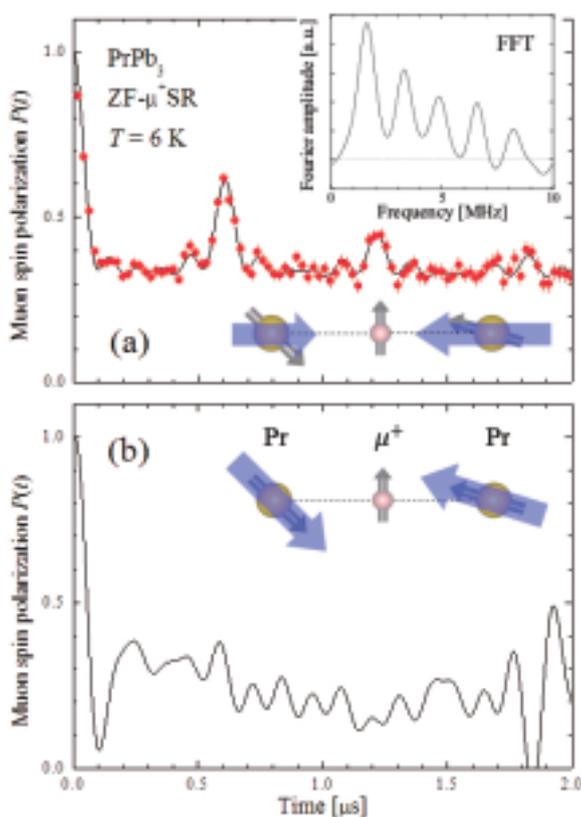


図 3 (a)  $PrPb_3$  の常磁性状態 (6K) における零磁場  $\mu^+$ SR スペクトルと FFT スペクトル。曲線は挿図に図示した条件に対応する理論曲線によるフィッティングの結果を表しています。青い矢印は増強された核スピンを表しています。(b) 挿図に図示した条件に対応する理論曲線。

Fig.3 (a) The zero-field  $\mu^+$ SR spectrum and FFT spectrum in  $PrPb_3$  at 6K in the paramagnetic state. The solid curve indicates the best fit with the theoretical function derived from the physical model depicted in the inset. The blue arrows represent the enhanced nuclear spins. (b) The theoretical curve derived from the physical model depicted in the inset.

において  $\mu^+$  スピンと極めて異方的に増強された Pr 核スピンによってスピン複合体 Pr- $\mu^+$ -Pr が形成されていることが明らかになりました。

上述のように既知のスピン複合体 H- $\mu^+$ -H および F- $\mu^+$ -F の成因は静電的な相互作用による粒子間距離の短縮にあります。それでは、Pr- $\mu^+$ -Pr の場合はどうでしょうか。PrPb<sub>3</sub> は Pr イオンを高濃度を含む固体であるから、 $\mu^+$  を打ち込んで距離の因子が大きく変わることはありません。各 Pr イオンは 6 つの Pr イオンに囲まれており、その間の相互作用を無視して孤立したスピン系として扱ってよいという自明な根拠はありません。

それでは、なぜ PrPb<sub>3</sub> において孤立したスピン系が成立し得るのでしょうか。その答えは最近接 Pr イオンの f 電子状態の変化にあると考えられます。f 電子に関する並進対称性が局所的に破れたことにより、最近接 Pr イオンと周囲の Pr イオンの f 電子間における相互作用が弱められ、それを介した Pr 核スピン間の結合もまた同様に弱められているものと推測されます。つまり、 $\mu^+$  と最近接 Pr イオンの f 電子間の静電相互作用が孤立したスピン系の成因になっていると考えられるのです。本研究により見出された Pr- $\mu^+$ -Pr スピン複合体は、スピン間の結合様式だけでなく、形成のメカニズムについても既知のスピン複合体とは全く異なっています。

## 5. 成果の意義と波及効果

本研究は荷電粒子と物質間の相互作用の新しい形態を示したものであり、当該研究分野の発展に大きく貢献しました。さらに、本研究により  $\mu^+$ SR を金属中の結晶場の性質を研究するための手段として用いるという新たな道も開けてきました。前節で述べたように、PrPb<sub>3</sub> において  $\mu^+$  に隣接する Pr イオンの f 電子状態はスピン複合体 Pr- $\mu^+$ -Pr の対称軸を磁化容易軸とする状態へと変化しています。これを結晶場理論に基づいて考察すると、 $\mu^+$  の位置に負の有効電荷が存在し、 $\mu^+$  の正電荷を避けるよう

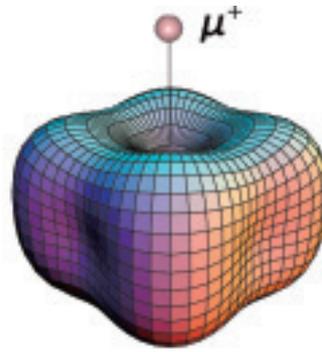


図4  $\mu^+$  に隣接する Pr イオンの低温における f 電子密度分布。 $\mu^+$  が正電荷を持つにも関わらず、f 電子軌道は  $\mu^+$  を避けるように広がっています。

Fig.4 The angular distribution of f-electron density belonging to the Pr ions next to the  $\mu^+$  at low temperatures. The f-electron orbital avoids the vicinity of the  $\mu^+$  in spite of the positive charge.

に広がった f 電子軌道が低温において安定化されているという結論に至ります (図 4)。この理由についてはまだ明らかではありませんが、金属中における結晶場 (用語 2) の本質に関わる重要な現象が裏に隠されているものと予想されます。この問題を解明するためには、さらなるデータの蓄積が必要です。

## 6. 今後の予定

PrX<sub>3</sub> 系 (X=Pb, In, Sn) において系統的に  $\mu^+$ SR 測定を行うことにより、 $\mu^+$  の位置の有効電荷と物質のパラメータの関係を明らかにし、金属中における結晶場の理解につなげていきたいと考えています。

### 参考文献

- [1] T. U. Ito *et al.*, Phys. Rev. Lett. **102**, 096403 (2009).
- [2] K. Shimomura *et al.*, Phys. Rev. Lett. **92**, 135505 (2004).
- [3] R. Kadono *et al.*, Phys. Rev. Lett. **100**, 026401 (2008).
- [4] J. H. Brewer *et al.*, Phys. Rev. B. **33**, 7813 (1986).
- [5] T. U. Ito *et al.*, J. Mag. Mag. Mat. **310**, 743 (2007).

## 用語の説明

### 1. プラセオジム Pr

原子番号 59 の希土類元素であり、質量数 141 の同位体が安定に存在します。金属中では通常 3 価の陽イオン Pr<sup>3+</sup> となり、1 イオンあたり 2 個の f 電子を有します。

### 2. f 電子系金属間化合物中の結晶場

局在性の強い f 電子は結晶中の微視的な電場を感じて状態を大きく変化させます。この微視的な電場は結晶場と呼ばれ、各原子位置の電荷により生じるとされています。ただし、金属ではこの点電荷モデルが破綻するケースが多く見受けられます。これは結晶場に対する伝導電子の寄与を示唆していると考えられますが、詳細はまだ明らかにされていません。