

研究課題名 フェルミ面の自発的対称性の破れの物理

研究代表者名
物質・材料研究機構 環境・エネルギー材料萌芽ラボ 山瀬博之

研究分担者名
東北大学・金属材料研究所・藤田全基

1. はじめに

フェルミ面の対称性は一般に結晶の持つ点群の対称性を満たす。ところが驚くべき事に、電子相関効果によって、フェルミ面の対称性が自発的に破れることが申請者らによって世界で初めて理論的に示された[1]。この不安定性は金属物性の一般的性質であり超伝導や磁性と並ぶ電子系の自発的対称性の破れの一つである。それ故、物性論に新しいパラダイムを与える可能性がある。これまで、その実験的確認が困難であったために研究の進展には限界があったが、最近、この対称性の破れが原因であることを示唆する特異な実験結果が銅酸化物高温超伝導体[2]やルテニウム酸化物[3]で得られ始め、多くの研究者が興味を持ちだしている。本理論研究は、「フェルミ面の自発的対称性の破れ」という新しい研究分野への大きな流れをつくるため、銅酸化物で浮上した問題に焦点を絞り、理論と実験を結びつける基盤を構築する。中性子散乱はこの新興研究分野を発展させる上で有力な実験手法のひとつである。金研のグループは、銅酸化物高温超伝導体に対する中性子散乱実験を我が国で最も精力的に行っているグループの一つである。本研究課題を通して研究代表者と研究分担者の双方の研究を効果的に進めることを目指す。

[1] H.Y., Kohno, *JPSJ* **69**, 332 (2000); **69**, 2151 (2000)

[2] Hinkov *et al.*, *Science* **319**, 597 (2008)

[3] Borzi *et al.*, *Science* **315**, 214 (2007)

2. 研究経過

銅酸化物超伝導体に対して詳細な実験データが蓄積されるにつれ問題点が明確になって来た。すなわち、フェルミ面の対称性の破れと超伝導との競合が重要であり、それが従来理論では理解出来ない特異な量子臨界的現象を引き起こしている。しかし、競合が生み出す現象の多様性と複雑さ故に実験データの容易な理解が阻まれている。ここに理論のメスを入れ研究のブレイクスルーをもたらす。そこで

『Y系銅酸化物高温超伝導体の“ $y=6.5$ 異常”：量子臨界点の存在可能性の研究』

というテーマに取り組む。 $YBa_2Cu_3O_y$ では、 $y=6.5$ を境にして磁気励起スペクトラムが劇的に変化し、 $y<6.5$ では極めて強い磁気励起の異方性が観測されている。この背後に $y=6.5$ 近傍でフェルミ面の対称性の破れへの一次転移がある可能性がある。この状況は、物理的舞台は異なるものの 1970年代にヘリウム3と4の混合液体で研究された3重臨界点の理論と酷似していると考えられる。以下の点に焦点を当てて本課題に取り組んだ。

- i) 平均場理論[4]では、フェルミ面の対称性の破れは低温で一次相転移によって生じるが、高温では二次相転移になる。一次相転移の終点が三重臨界点である。この平均場相図を基にして、臨界点近傍の揺らぎをスケール理論の観点から一般的に調べた。秩序変数の臨界揺らぎが存在することは当然であるが、それ以外にも一般に非秩序感受率が定義出来て、それも臨界点で発散することが分かった。この結果は、三重臨界点近傍での性質として 1970年代にも一部の研究者の間で認識されていたようであるが、三重臨界点のみならず二次相転移点近傍でも一般に成立することを明示した。つまり、臨界点近傍では少なくとも2種類の臨界揺らぎが存在する。更に、それらの臨界指数を整理した。
- ii) フェルミ面の対称性の破れの揺らぎは摂動論的には解析出来ない、という本質的な困難がある[5]。そこで近年発展してきた汎関数繰り込み群という新しい手法を応用して解析を行う。文献[5]で、揺らぎによって平均場理論で見られた一次転移は消失して二次転移に変化すること、したがって量子臨界点が現れること、臨界性はガウシアン固定点で支配されることが既に分かっている。文献[5]の解析を更に押し進めた結果、固定点がガウシアンであるにも拘らず、量子揺らぎは極めて強くなり得て、フェルミ面の対称性の破れの秩序状態そのものを破壊出来ることが分かった。フェルミ面の対称性の破れは離散対称性の破れのため、2次元系においても有限温度で相転移が可能であるが、揺らぎによって相転移そのものが絶対零度でも消失する可能性があること、更にこのことが電子の状態密度が高い van Hove 特異点の近傍で生じ

ることは大きな驚きであった。秩序状態が消失した時の基底状態は非フェルミ液体状態になっている可能性を示唆した。パラメタをうまく選べば、無秩序相に囲まれた量子臨界点、という秩序状態の存在しない相図も得られ、この特異な状態の量子臨界性をも明らかにした。

- iii) 銅酸化物高温超伝導体でのフェルミ面の対称性の破れの効果が、中性子散乱[6]と輸送現象[7]で一見異なる、という奇妙な可能性が実験的に浮上した。フェルミ面の対称性の破れを記述する応答関数は B_{1g} 対称の電子ラマン散乱実験で直接観測出来ることに注目し、ラマン散乱の理論的解析を行った。フェルミ面の揺らぎの集団励起モードの効果は、およそ 100cm^{-1} 以下の低エネルギーにセントラルピークとして、超伝導状態ではソフトモードとして現れることが分かった。更に B_{1g} 対称のフォノンからのラマン散乱では、元々の B_{1g} フォノンそのものはあまり変化せず、代わりに低エネルギーに新たなセントラルモードが、超伝導状態では新たなソフトモードが生成されることが分かった。低エネルギーのラマン散乱実験データは蓄積されておらず、フェルミ面の対称性の破れの効果を実験的に直接証明するための指針を理論的観点から論じた。
- iv) i)-iii)の理論研究内容を金研での中性子散乱実験グループにフィードバックさせると共に、J-PARC という最先端施設での実験状況の逐次的報告を受けるために、4度に渡って金研を訪問し議論を重ね、今後の理論及び実験の方向性を論じた。

[4] H.Y., Oganessian, Metzner, PRB **72**, 035114 (2005)

[5] Jakubczyk, Metzner, H.Y., PRL **103** 220602 (2009)

[6] Hinkov *et al.*, Science **319**, 597 (2009)

[7] Daou *et al.*, Nature **463**, 519 (2010)

3. 研究成果

上記 i) に関して

H. Yamase, A. Katanin, J. Phys. Soc. Jpn. **79** 127001 (2010)

H. Yamase, P. Jakubczyk, Phys. Rev. B **82** 155119 (2010)

上記 ii) に関して

H. Yamase, P. Jakubczyk, W. Metzner, Phys. Rev. B **83** 125121 (2011)

上記 iii) に関して

H. Yamase, R. Zeyher, Phys. Rev. B **83** 115116 (2011)

4. まとめ

銅酸化物高温超伝導体で存在していると思われる、フェルミ面の対称性の破れの揺らぎの基礎的性質を理論的に明らかにした。既にこの範囲でかなり豊かな物理があることが分かりつつある。実際の系では、更に超伝導があり、超伝導との競合物性が背後にある。更なる理論的研究を進める努力を継続したい。

中性子全散乱測定による軽量錯体系水素化物の構造解析

高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・大友季哉

高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・池田一貴

1. はじめに

中性子の核散乱振幅は同位体によって異なり、一般に軽元素の検出に有利であるため、中性子全散乱測定は水素化物の構造解析に適している。私たちは大強度陽子加速器施設 (J-PARC) における世界最高レベルのパルス中性子源に対して高強度全散乱装置 (NOVA) を建設して、昇温・降温過程におけるその場構造解析を可能とした。軽量錯体系水素化物のひとつである LiBH_4 は高密度水素貯蔵材料として注目されており、最近、390K 付近での構造相転移にともない電気伝導度が不連続かつ劇的に増大して、 10^{-3}S/cm オーダーの高いリチウムイオン伝導度を示すことが明らかにされたが[1]、原子拡散機構は解明されていない。本研究では、 LiBH_4 の構造相転移におけるその場構造解析を実施して、結晶構造と物性との相関を調べた。

2. 研究経過

中性子の試料による吸収と軽水素による非干渉性散乱を低減するため $\text{Li}^{11}\text{BD}_4$ 粉末を使用し、V 製試料容器に封入した。試料容器を NOVA (MLF BL21、デカップルドモデレーター、モデレーター-試料間距離 $L1: 15\text{m}$ 、試料-検出器間距離 $L2: 1.2\text{--}1.3\text{m}$ (90° バンク)) に設置し、J-PARC の 120kW 陽子ビームを利用して、室温から 400K までの昇温・降温過程における中性子回折測定を行った。

3. 研究成果

図 1 中央に中性子回折プロファイルを示すように、室温からの温度上昇にともなって 390K 付近で構造相転移 (室温相 (斜方晶) \rightarrow 高温相 (六方晶)) が確認できた。この相転移温度はイオン伝導度の急激な増大を示す温度と一致する。また、図 1 右に示すように、1min 単位の時間分解能でも、十分な統計精度で構造相転移の情報が得られることがわかった。現在は、リチウムイオンの高速拡散経路に関する詳細な構造解析を進めている。

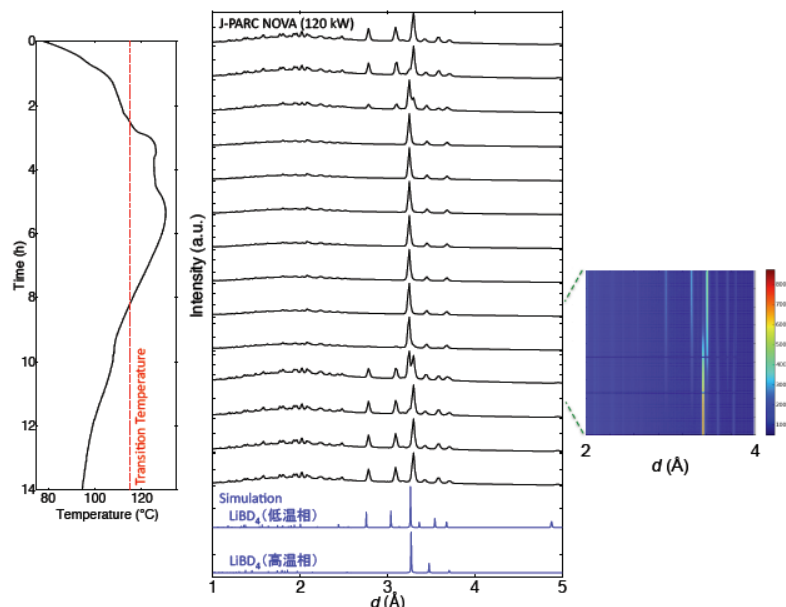


図 1 $\text{Li}^{11}\text{BD}_4$ の昇温・降温時 (左図) における中性子回折プロファイル (中図)。任意の時間における中性子回折データから、温度に依存した結晶構造に関する情報が得られる (右図)。

4. まとめ

高強度全散乱装置 (NOVA) におけるその場中性子回折測定により、 LiBH_4 ($\text{Li}^{11}\text{BD}_4$) の構造解析を行った。任意の時間における中性子回折データから、室温相と高温相との構造相転移過程をとらえることができた。リチウム原子拡散機構に関する解析は進行中である。

[1] M. Matsuo, Y. Nakamori, S. Orimo, H. Maekawa, H. Takamura: Appl. Phys. Lett. 91 (2007) 224103.

研究課題名
中性子用モノクロメータ開発、モノクロメータ評価

研究代表者名
北海道大学 大学院工学研究院 古坂 道弘

研究分担者名
東北大学 金属材料研究所 平賀 晴弘、山田和 芳
京都大学 大学院エネルギー科学研究科 中嶋 一雄、森下 浩平

1. はじめに

中性子モノクロメータに関してはモザイク結晶であるパイロリティック・グラファイト (PG) が広く用いられていて、2Aの中性子に対して70-80%程度の高い積分反射率が得られる。モザイク度を選択することにより入射/反射ビーム広がりや強度と分解能の最適化を行うことができるとともに、大面積の結晶を用い、集束させることで大強度化を図れる。しかし、PGはモザイク結晶であるため、ビームの発散角とビームの集束を制御することは難しい。

これに対し、高いエネルギー分解能が必要な場合には完全結晶Siを湾曲したものが用いられる。湾曲半径を制御することにより 10^{-5} - 10^{-4} 程度の高いエネルギー分解能が得られ、反射率も高い。湾曲することにより空間的な集束も同時に制御することもできる。しかし、分解能が悪くても良い場合には、曲げ半径を10 m 以下にすることが容易ではないため強度が犠牲になってしまう。

京都大学 大学院エネルギー科学研究科 中嶋グループは、高温高圧でSiあるいはGeの単結晶を塑性変形させることにより曲げ半径 $R=1\text{m}$ 以下にすることが出来る技術を開発している。このような結晶を用いることにより、実効モザイク度 ($\theta_{\text{eff}} = w/R$ 、ただし、 w はビームで照射される結晶の幅) を1%あるいはそれ以上にすることが出来れば、エネルギー分解能はそれ程必要がないが、三軸分光器、あるいは小角散乱、反射率のような高強度が必要な装置にこれを用いることが出来る。

しかし、塑性変形結晶のモノクロメータとしての性能がどのようなものか、結晶格子面がどのように配列しているか、欠陥がどのように結晶中に入っているのかなど、基本的に結晶がどのように成っているのかについてはまだ不明なことが多い。残念ながら欠陥については中性子では強度が弱いため測定は困難であるが、モノクロメータとしての基本性能をチェックすることで、このようなモノクロメータについてどのような性能が期待されるかを評価することにした。

最終的にはこのようなSiあるいはGeの塑性変形結晶を使うことで、より狭い空間領域に高い中性子束を集中させることの出来る、性能の高いモノクロメータ素子を作り出せると考えている。「中性子モノクロメータ結晶はPG」という“常識”を覆すことが出来れば、国内外に大きな影響を与えることが出来る。

2. 研究経過

湾曲半径600mmに塑性変形した35mm径、0.5mm厚のGeについて、白色中性子を用いて、ブラッグ反射積分強度の結晶枚数依存性を測定し、PG結晶との比較を行った。白色中性子としては北海道大学電子線形加速器によるパルス中性子源 (HUNS) を用い、日本原子力研究開発機構の三号炉 (JRR-3) に設置されたPGによる単色中性子ビームを入射した時との比較を行った。

3. 研究成果

HUNSにおいて、Ge単結晶の (111) 面に19.2度の入射角で白色中性子を入射したときのブラッグ反射像を図1に示した。検出器はZnSシンチレータを抵抗分割型の2次元光電子増倍管に取り付けたものを用いた。位置分解能は1mm弱であるが、ピクセルサイズは1.8mm/pixelである。

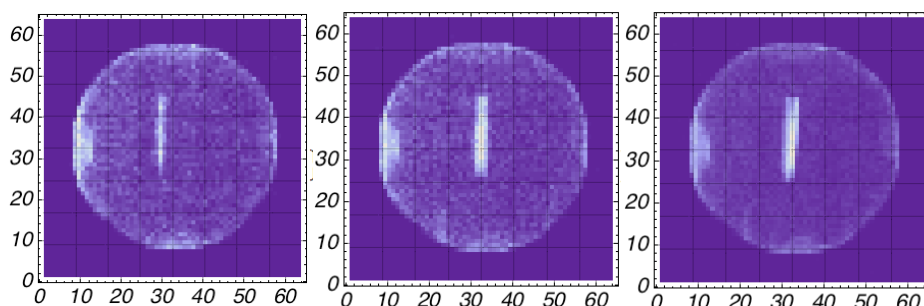


図1 塑性変形Ge単結晶からのBragg反射像。左から単結晶1枚、3枚、5枚の時の像。入射ビーム幅11mm、検出器のピクセル寸法は1.8mm/pixel。

このデータについて飛行時間法 (TOF) で測定した波長の関数としてプロットしたものを図2に示した。20K前後の結合型固体メタンモデレータを使

用しているため、その放出時間形状を反映し、パルス幅が大きく、立ち上がりがあるほど、立ち下がりが尾を引く形状となっている。

このピークの積分強度をGe単結晶の枚数を横軸にとってプロットしたものを図3に示した。結晶の枚数は1枚から5枚までであった。

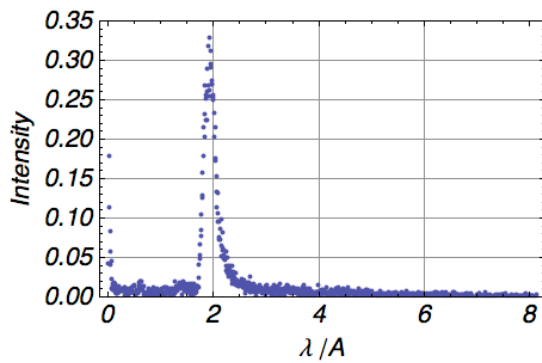


図2 塑性変形Ge単結晶5枚のときの(111) Bragg peakの波長依存性。入射角が19度からずれているため、ピーク波長は2A弱となっている。

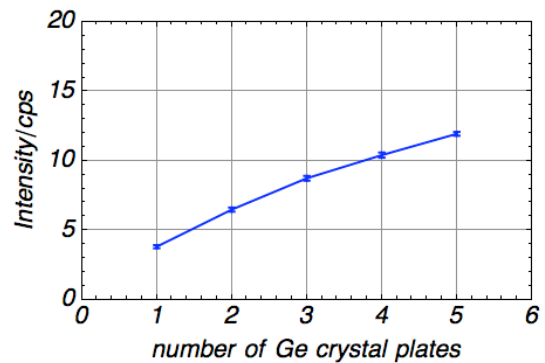


図3 塑性変形Ge単結晶からの積分反射強度の結晶枚数依存性。Ge単結晶は厚さ0.5mm、直径35mm、111面による反射。

また、JRR-3の AKANE分光器においてPG モノクロメータからの単色入射中性子を用いた場合（赤の曲線）と北海道電子LINAC中性子源（HUNS）における白色中性子を用いた場合（エラーバー付き曲線）の比較を行ったものを図4に示した。結晶1枚の時に同じ値になるように規格化してある。白色入射中性子を使用したときのほうが結晶の枚数を増やしたときに若干増加率が下がる傾向が見えている。

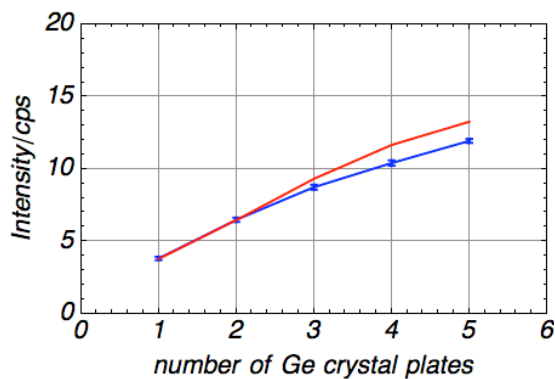


図4 塑性変形Ge単結晶からの積分反射強度の結晶枚数依存性。Ge単結晶JRR-3 AKANE分光器においてPGモノクロメータからの単色入射中性子を用いた場合（赤の曲線）と北海道電子LINAC中性子源（HUNS）における白色中性子を用いた場合（エラーバー付き曲線）の比較。

HUNSでの結果をGeの吸収を考慮に入れた以下の関数でfitを行った。

$$R_0 \sum_{i=1}^n \exp(-l(i-0.5)/\mu_{\text{eff}})$$

ただし、各パラメタは以下のとおりである。

R_0 : Attenuation free reflected intensity

n : number of crystal plates

$l = d / \sin \theta$: average neutron path length in a crystal plate of d when incident and reflected neutron angle is θ

μ_{eff} : effective attenuation coefficient

Si attenuation coefficient : 2.07 cm

これは中性子強度が入射側のGeの結晶板で吸収される効果を考慮した関数となっている。ただし、 μ_{eff} はGeの吸収係数そのもの（2.07cm）ではなく、fitting parameterとしている。Fittingの結果を実験結果と比較したグラフを図5に示した。実験結果とfitting

gは非常に良い一致を示している。

このfittingの結果を見ると μ_{eff} は0.62cmとなっており、単なるGeの中性子吸収よりもかなり強い吸収となっている。これは浅い場所にある結晶板によりBragg条件が満たされる回折が一度起きてしまうと、同様の条件を持つ深い場所にある格子面での反射が起きなくなるということを意味していると思われる。我々は自己遮蔽効果の一つと考えている。

このfittingの結果からGe単結晶の枚数を増やしたときの予想を行ったのが図6の曲線である。しかし、この予想は5枚という少ない枚数のデータからの推測であり、その信頼度は今後確認する必要がある。

また、2次元検出器によるPGからのBragg反射像を図7に示した。集束効果がないため、Geの結果に比べ横幅がかなり広いことが分かる。

また、PGの測定結果を検出器位置での面積で規格化したものを、同じ図6の左上のデータ点として示した。この自己遮蔽効果によりここで行ったfittingを信用する限りにおいてGe単結晶の枚数を増やしていてもそのままではPGの反射強度の7割にしか到達できないことが予想される。

4. まとめ

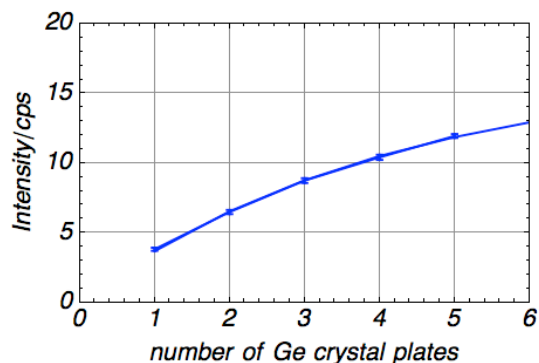


図5 塑性変形Ge単結晶からの積分反射強度の結晶枚数依存性の実験結果（エラーバー）とFittingの結果（曲線）の比較。

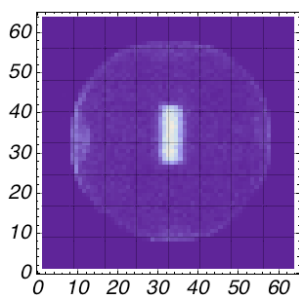


図7 2次元検出器によるPGからのBragg反射像

度重ねることでPGの約7割の強度が得られる。しかし、単純な面積積分強度ではPGの方が広がりが大きいため、約2倍の強度となっている。

今後塑性変形の半径を変えた結晶での評価を行うとともに、Si結晶との複合化で更に高い強度を持つモノクロメータの開発を目指す予定である。

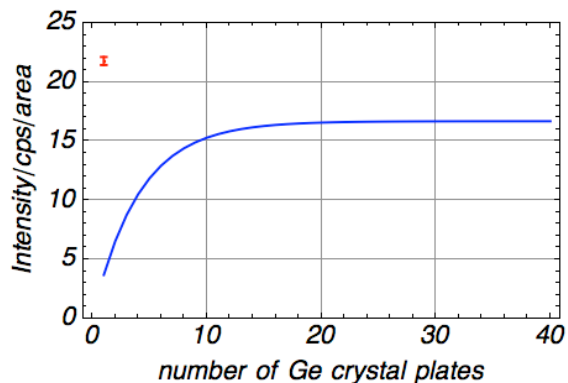


図6 塑性変形Ge単結晶からの積分反射強度の結晶枚数依存性の予想とPGの検出器面上でのビーム面積で規格化した反射強度実測（強度が36付近のエラーバー）の比較。強度予測に関してはFitting関数とFittingで得られたパラメータを基に推測した。

塑性変形Ge単結晶を用い、HUNSの白色中性子源において積分Bragg反射強度の測定を行った。その結果、1枚から5枚まで枚数を増やすことにより積分強度が増加していくことが判明した。しかし、線形に強度が増加するわけではなく、徐々に強度が飽和する傾向が見られた。これを自己遮蔽効果まで考えた関数でfittingし、得られたデータと良好一致を示すことを示した。この結果を基に非常に荒い評価ではあるが、PGの測定結果と比較した。検出器位置での単位面積当たりの強度では、Geの単結晶を15枚程