



キーワード：物性 II、応用物性、強相関係、光物性、超伝導体、磁性

## 固体中の異方的電荷分布を決定し可視化する世界初の研究手法を開発 ～脱レアアースなど新機能材料開発への応用にも期待～

### ❖ 研究成果のポイント

- 固体内の局在的な電子がつくる空間的な分布（電荷分布）を決定し可視化することに成功
- シンクロトロン放射光の偏光の性質と高精度実験技術を組み合わせた世界初の新規研究手法を開発
- 脱レアアース・グリーンイノベーションにむけた新機能材料開発への応用も可能

### ❖ 概要

大阪大学大学院基礎工学研究科 関山明教授らのグループは、理化学研究所放射光科学総合研究センター、茨城大学理化学部、立命館大学理工学部、広島大学先端物質科学研究科、摂南大学理工学部と共同で、**X線を照射して光電子のエネルギーと方向を測定する角度分解内殻光電子分光によって、局在的な不完全殻電子軌道を有する固体内での球対称からずれた異方的電荷分布を完全決定することに成功し、これまで測定困難だった現実の立方晶希土類（レアアース）化合物における局在的な電子の空間的な広がりかた（電荷分布）を決定できました。**

この手法は今後、機能性材料開発にむけ、脱レアアース磁性材料の開発やグリーンイノベーションにむけた材料開発への応用など、様々な物質の異方的電荷分布決定に応用されることが期待できます。

本研究成果は、日本物理学会が発行する英文誌 Journal of the Physical Society of Japan (JPSJ) の 2015 年 7 月号に注目論文 (Editors' Choice) として 2015 年 6 月 19 日に電子版で掲載されました。

### ❖ 研究の背景

電子が完全に満たされていない局在性の強い不完全殻<sup>\*1</sup>を有する固体では、不完全殻の占有軌道対称性<sup>\*2</sup>に起因した異方的電荷分布<sup>\*2</sup>が物質の有する機能の重要な鍵となることがあります。例えば、ビスマス系などの銅酸化物高温超伝導体ではキャリアを形成する軌道が球対称ではなく、伝導面に広がり絶縁層ブロックに伸びない異方的な軌道であることが高温超伝導現象の基礎となっています。電子がより動きにくい不完全殻を持つ希土類（レアアース）化合物でも、磁気/多重極秩序・超伝導などの形成といった様々な物性を示すことが知られています。これらの物性解明には、固有状態における最低のエネルギーの状態（基底状態）における占有軌道対称性から決定される球対称からずれた電子の空間的な広がりかた（異方的電荷分布）を知ることが大変重要ですが、それを実際に決定するのは困難が多かったのが現状でした。

### ❖ 研究の概要

大阪大学大学院基礎工学研究科物質創成専攻のメンバーを中心とするグループは、**固体内で動きにくい電子を有するイオンからの内殻光電子<sup>\*3</sup> スペクトル形状が線二色性<sup>\*4</sup>と角度依存性を持ち、かつ、それから異方的電荷分布を決定できることを発見しました。**

物質に照射した単色光によって生成された光電子の運動エネルギーを測定して物質内部の電子状態を知る光電子分光では、入射光の偏光ベクトルと観測する光電子の方向でスペクトルに違い（線二色性）の出ることが分かりました。図 1 に例として立方対称中のイッテルビウム 3 価 (Yb<sup>3+</sup>) イオンに対する内殻光

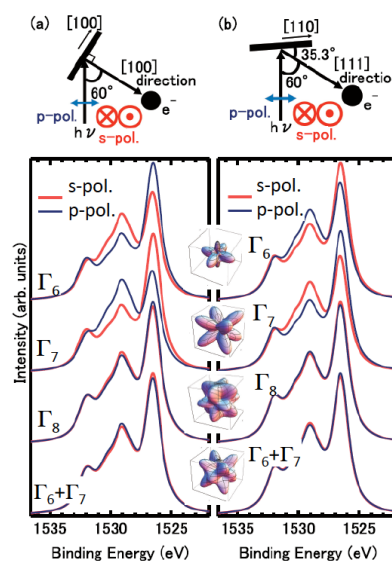


図 1: 内殻光電子スペクトル線二色性の理論計算結果

電子スペクトル線二色性の計算結果と対応した異方的4f電荷分布を示します。立方対称 $Yb^{3+}$ において4f準位は、1個の4fホールが結晶軸 $\langle 100 \rangle$ 方向に伸びた $\Gamma_6$ 状態、結晶軸を完全に避ける $\langle 111 \rangle$ 方向に伸びた $\Gamma_7$ 状態、 $\langle 110 \rangle$ 方向に伸びた $\Gamma_8$ 状態に分裂するがどれが基底状態になるかは全く自明ではありません。このような現象は理論的には考えられてしかるべきでしたが、これまでこのような予測は世界的にも全くされていませんでした。

研究グループはこの発見をもとに、**研究手法を立方晶 $YbB_{12}$ に適用し、基底状態における異方的電荷分布の解明に成功**しました。 $YbB_{12}$ は温度を下げることで金属から絶縁体へ変化する近藤半導体として知られ、物質の内部は絶縁体ながら表面は電気を通すトポロジカル絶縁体の候補としても近年注目を集めています。その基底状態はかねてより4重縮退であると考えられ $\Gamma_8$ 状態が有力でしたが、 $\Gamma_6$ 状態と $\Gamma_7$ 状態の偶然縮退した状態が基底である可能性も否定しきれませんでした。

研究グループは、2枚のダイヤモンド単結晶を用いて硬 X 線の偏光を制御する技術と角度分解光電子分光法を組み合わせた新研究手法を大型放射光施設 SPring-8<sup>45</sup> 理研ビームライン BL19LXU で開発して実験に成功しました。図 2 (a, b) に  $YbB_{12}$  の角度分解  $Yb^{3+}$  内殻光電子スペクトル線二色性の測定結果を示します。この測定結果から多重項構造とよばれる複数のピークで小さいが有為な線二色性の観測に成功し、光電子放出方向が $[100]$ 方向（軸と平行な方向）と $[111]$ 方向（立方体の対角線方向）の場合で線二色性の符号が反転することも見出しました。 $\Gamma_8$ 基底状態を仮定した理論計算は実験結果をよく再現し、 $Yb^{3+}$ 基底状態が $\Gamma_6$ 状態と $\Gamma_7$ 状態の偶然縮退ではなく $\Gamma_8$ 状態にあることが解明されました。この研究で決定された $\Gamma_8$ 電荷分布(図 2 (c))を $YbB_{12}$ の結晶構造(図 2 (d))と比較すると、この電荷は Yb イオンを囲む B イオンが作る六角形の辺上に伸びていることがわかります。

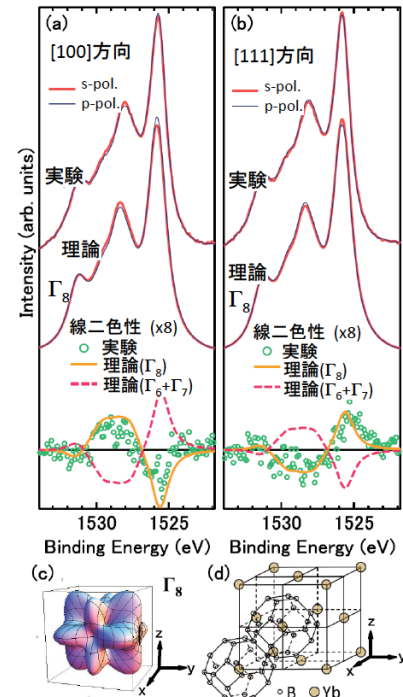


図2 (a,b)内殻光電子スペクトル線二色性の実験結果と理論計算の比較。(c)判明した4f電荷分布。(d)今回測定した $YbB_{12}$ の結晶構造

## ❖ 本研究成果が社会に与える影響（本研究成果の意義）

今回の研究では局在的不完全殻を有する  $Yb^{3+}$  イオンに対して行われましたが、ここで開発された研究手法は原理的には局在不完全殻を有する全ての単結晶物質に対して有効です。今後、この新たな研究手法を他の物質に用いることで、例えば脱レアアース磁性材料の開発やより高い転移温度を示す高温超伝導体の開発といった機能性材料開発の加速、グリーンイノベーションにむけた材料開発への応用なども期待できます。

## ❖ 特記事項

この成果は、日本物理学会が発行する英文誌 Journal of the Physical Society of Japan (JPSJ) の 2015 年 7 月号に注目論文 (Editors' Choice) として 2015 年 6 月 19 日に電子版で掲載されました。

また、2015 年 9 月の日本物理学会秋季大会においても招待講演の予定です。

【論文タイトル】 Evidence for  $\Gamma_8$  Ground-State Symmetry of Cubic  $YbB_{12}$  Probed by Linear Dichroism in Core-Level Photoemission (J. Phys. Soc. Jpn. **84**, 073705 (2015))

【著者】 Yuina Kanai, Takeo Mori, Sho Naimen, Kohei Yamagami, Hidenori Fujiwara, Atsushi, Higashiya, Toshiharu Kadono, Shin Imada, Takayuki Kiss, Arata Tanaka, Kenji Tamasaku, Makina Yabashi, Tetsuya Ishikawa, Fumitoshi Iga, and Akira Sekiyama

## ❖ 用語解説

**\*1 不完全殻**：原子や固体中に束縛された電子は、量子力学の法則に従って決まった原子軌道を動き回りますが、そのような原子軌道として s 軌道、p 軌道、d 軌道、f 軌道というものがあります。これに 1 以上の整数をたして、原子軌道は通常エネルギーの低い順に 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d, 4s, 4p, 4d, 4f, 5s, 5p, 5d, ... となっています（原子によって一部違いあり）が、1 つの s 軌道には電子は 2 個まで、p 軌道には 6 個まで、d 軌道には 10 個まで、f 軌道には 14 個まで電子が占有することができます。このうち、原子中で最もエネルギーが高く部分的にしか電子に占有されていない軌道を不完全殻とよびます。

**\*2 占有軌道対称性、異方的電荷分布**：\*1 で説明した原子軌道への電子の占有状態で決まる原子の中心（原子核）を原点とした対称性と、電子の作る空間的な電荷分布のことです。原子軌道のうち s 軌道は球対称ですが p 軌道、d 軌道、f 軌道では球対称からずれて方向性を持ちます。有機分子やケイ素（シリコン）、ダイヤモンドなど共有結合する原子では s 軌道と p 軌道が混ざり合った混成軌道は高校の化学でも学びます。この時に、例えば結晶軸に向いた方向の軌道に電子が占有されるのか、結晶軸を避ける方向に広がった軌道に電子が占有されるのかによって対称性と電荷分布が決まります。磁石や超伝導の原因になりやすい d 軌道や f 軌道のうち、d 軌道の異方的電荷分布は決定しやすいこともありますが、現実の物質で f 軌道の電荷分布を決定するのは容易ではなく、個々の物質における f 軌道電荷分布の決定それ自身が今なお研究テーマの 1 つになっています。

**\*3 内殻光電子**：\*1 で説明した原子軌道とは別に固体結晶中では電子は「個々の原子核に強く束縛された状態にある電子（図 3 中の濃い青丸）」と「固体の中をある程度動き回る、あるいは原子と原子の間で飛び移ることができる電子（図 3 中の赤丸）」の 2 種類に分類することができ、前者を内殻電子、後者を価電子／伝導電子と呼びます。内殻光電子とは光電子分光実験の際に内殻電子から光電子として固体外部に飛び出したものです。また、スペクトルとは光や電子などの観測強度をエネルギーで分解した「強度のエネルギー分布」のことです。

**\*4 線二色性**：光を使った測定を行うときに、入射電磁波の電場が図 4 のように一方向に偏ったものを直線偏光とよびます。直線偏光を用いた実験において電場の向きが例えば水平方向なのか垂直方向なのかによって結果が異なることがあります。その結果（観測された強度）の差を線二色性とよびます。最もありふれた例としては偏光サングラスにおいてサングラスを通常通りに目にかけたときと、90° 回転させてのぞいたときとでは水面で反射された光の強さが変わるということがあります。また、直線偏光に偏光板を通すと、ある角度では透過性が高かったのが、そこから 90° まわすと全く透過しない事が知られていますが、これも線二色性の一つです。

**\*5 大型放射光施設 SPring-8**：兵庫県の播磨科学公園都市にある世界最高の放射光を生み出す理化学研究所の施設で、その管理運営は理研および高輝度光科学研究センター（JASRI）が行っています。SPring-8 の名前は Super Photon ring = 8 GeV に由来します。放射光とは、電子を光とほぼ等しい速度まで加速し、電磁石によって進行方向を曲げた時に発生する、絞られた強力な電磁波のことです。SPring-8 では、この放射光を用いて、ナノテクノロジー、バイオテクノロジーや産業利用まで幅広い研究を行っています。

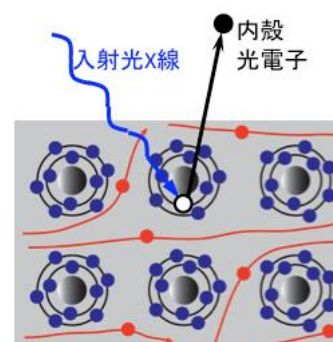


図3: 内殻電子と内殻光電子

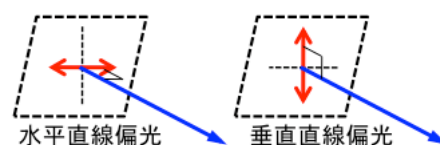


図4: 2つの直線偏光