連載講座

中性子散乱による原子・分子のダイナミクスの観測

VIII-5 高分解能チョッパー分光器による 物質のダイナミクスの研究

伊藤晋一^{*,†}, 井深壮史^{*}, 横尾哲也^{*}, 益田隆嗣^{**}, 吉沢英樹^{**}, 佐藤 卓^{***}

^{*} 高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所中性子科学研究系

305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1

^{**} 東京大学物性研究所中性子科学研究施設

319-1106 茨城県那珂郡東海村白方 106-1

^{***} 東北大学多元物質科学研究所

980-8577 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1

[†] shinichi.itoh@kek.jp

高分解能チョッパー分光器 (HRC) は物質のダイナミクスを高分解能かつ広いエネルギー領域で探査する中性子非弾性散乱装置である。中性子ブリルアン散乱の実験環境を整備し、多結晶や液体などのダイナミクス研究を可能にした。通常のエネルギー運動量空間での高分解能実験では、種々の強相関電子系の物性を解明した。サブeV中性子分光により高エネルギー磁気励起の測定をすすめ、電子励起観測の可能性も模索している。

Key Words: neutron inelastic scattering, pulsed neutron, neutron Brillouin scattering, single crystal, powder, magnetism, spin dynamics, correlated electron system

1. はじめに

高分解能チョッパー分光器 (High Resolution Chopper Spectrometer, HRC) は、物質のダイナミクスを高分解能かつmeVからeVにわたる広いエネルギー領域で探査するために、大強度陽子加速器施設J-PARC物質・生命科学実験施設MLFの第12番目の中性子ビームライン (BL12) に設置された中性子非弾性散乱装置である¹⁾。我々は、図1に示すように、HRCを用いた3種類の中性子非弾性散乱実験方法を提案してきた。第1の方法は、100meV程度以下の通常の運動量エネルギー空間での高分解能実験である (領域A)。この実験条件は、素励起の分散関係の決定はもちろん、動的構造因子を詳細に決定することにも適している。第2の方法は、小角検出器と高エネルギー中性子を用いて第1ブリルアンゾーンにアクセスする、い

わゆる中性子ブリルアン散乱 (neutron Brillouin scattering, NBS) 法である (領域B)。従来、単結晶試料を用いなければ困難であった、強磁性スピン波の観測が、多結晶試料を用いても可能になった。第3の方法は、eV領域中性子分光の可能性を開くものである (領域C)。サブeV領域の高エネルギー励起の分散関係を観測できるとともに、電子励起の測定も期待される。ここでは、建設からこれまでの期間にHRCで行ってきた研究²⁾について紹介する。特に、NBS法の成功は、中性子非弾性散乱実験において、新しい研究分野を開拓するものとして期待される。

2. 中性子ブリルアン散乱実験^{3, 4)}

2・1 HRCにおけるNBSの実現可能性

NBS法は単結晶ではない物質の集団励起を観測する優れた方法である。中性子分光の運動

図1 HRCで提案する3つの実験方法 (A, B, C) に対するエネルギー運動量空間¹⁾

図2 HRCでのNBS実験で得られた分散関係。(a) $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ と SrRuO_3 のスピン波, (b) $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ のスピン波, (c) D_2O と (d) β -ラクトグロブリンの集団励起。実線はフィットした分散関係, 点線はすでに報告されている分散関係²⁾

学的な制限により, (000) 付近で meV 領域のエネルギー遷移 (E) の散乱を観測するには, サブ eV 領域の入射エネルギー (E_i) の中性子を高いエネルギー分解能 ($\Delta E/E_i$) で利用することが必要である。さらに, 非常に低い散乱角 (ϕ) での散乱中性子の検出も必要となる。低散乱角に配置された中性子検出器は, このエネルギー運動量空間にアクセスする上で必要不可欠

である。HRCでは, $\phi=0.6^\circ$ までの低散乱角におけるバックグラウンドノイズを低減したことでNBS実験が可能になった。最低散乱角が数度程度の分光器では, ここに述べるエネルギー運動量空間にはアクセスできない。

この方法を用いて, 立方晶ペロブスカイト $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ (キュリー温度 $T_C=316\text{K}$) 多結晶試料のスピン波の測定を行った。この物質の磁性はよく調べられていて, 既に単結晶試料によるスピン波の測定が報告されている。図2(a)は, 245 Kで測定したスピン波の分散関係であり, $E=DQ^2$ で良くフィットできる。ここで Q は散乱ベクトルである。 D の値は, $88 \pm 2\text{meV}\text{\AA}^2$ であった。この値は, 過去の単結晶を使った中性子非弾性散乱実験の結果 (250 Kで $D=89\text{meV}\text{\AA}^2$) と良い一致を示す。この実験によりNBS実験がHRCで可能であることが示された。

2.2 金属強磁性体 SrRuO_3 ^{3,5)}

SrRuO_3 は立方晶ペロブスカイト型結晶構造を持つ金属強磁性体である。 T_C は 165 K であり, 4d 電子系で強磁性を示す珍しい例である。また, 鉄をはじめ, 多くの立方晶強磁性体では磁気異方性が小さいのに対して, SrRuO_3 は例外的に大きな磁気異方性を示す。ホール抵抗が磁化に比例しないことも特徴のひとつである。中性子非弾性散乱実験に必要な大きな単結晶試料は合成されていないので粉末試料を用いてNBS実験を行った。7 Kで測定したスピン波の分散関係は,

$$E = E_g + DQ^2$$

で良くフィットでき, エネルギーギャップ (E_g) が存在することが明らかになった (図2(a))。また, スピン波分散の温度依存性を詳細に測定し, E_g の温度異常を観測した。この異常がディラックコーンによるモノポールで説明できることを明らかにした。

2・3 永久磁石 Nd₂Fe₁₄B^{4,6)}

強力な永久磁石 Nd₂Fe₁₄B は高温で消磁するが、希少元素の Dy を添加することで、高温でも磁性を維持することが可能となる。元素戦略プロジェクトのひとつの目的は、Dy の入っていない磁石を開発することである。室温では全てのスピンは c^* 軸方向を向いているが、130K でスピン方向が変化する。単位胞に 4 化学式分の原子を包含する正方晶系であるので、複雑なスピン波分散が予想される。これまで、Nd₂Fe₁₄B の単結晶試料を用いて 6K と 295K で c^* 軸方向のスピン波が測定されている。Nd₂Fe₁₄B 多結晶試料のスピン波を 6K と 300K で $E_1=257\text{ meV}$, $\Delta E=5.7\text{ meV}$ の条件で測定した。300K で観測されたスピン波の分散関係は過去の単結晶実験で決められた c 軸方向の分散関係上に丁度位置する (図 2(b))。6K では磁気ピークは観測されなかったが、これも過去の単結晶実験の結果に矛盾しない。

2・4 D₂O 液体⁴⁾

D₂O 液体の 300K における集団励起を $E_1=100\text{ meV}$ 及び $\Delta E=2\text{ meV}$ で観測した。スペクトルは励起ピークと分解能幅の弾性散乱ピークで表わされる。ピーク位置は観測した Q の最小値 $0.02\text{ \AA}^{-1}$ まで $E(Q)=cQ$ でフィットでき (図 2(c)), $c=21.4\pm 0.2\text{ meV\AA}$ を得た。この値は、音速 $3250\pm 30\text{ m/s}$ に対応する。得られた音速は、これまで $E_1=80\text{ meV}$ 及び $\Delta E=4.8\text{ meV}$ の条件下で $Q=0.035\text{ \AA}^{-1}$ まで観測された “fast sound” に一致する。

2・5 水和した β -ラクトグロブリン⁷⁾

蛋白質の水和は蛋白質の振る舞いに重要な役割を果たす。つまり、水と蛋白質間の相互作用は、蛋白質の折りたたみや、構造の完全性の保持、分子認識機構の媒介、酵素の触媒作用の促進に影響を与える。蛋白質水和粉末中での蛋白質及び水和水分子の単一粒子運動は、水素原子の非干渉性散乱を利用して、調べられてい

る。一方で、干渉性散乱を利用した集団的運動の測定例は少ない。前項で述べた通り、我々は初めに、HRC で純粋な D₂O の NBS 実験に成功したので、 β -ラクトグロブリン水と粉末を測定した。298K で得られた分散関係から、水和水の音速の決定を試みた (図 2(d))。

3. 通常のエネルギー運動量空間における高分解能実験

3・1 一次元型反強磁性体における量子効果⁸⁾

$S=1/2$ の一次元ハイゼンベルグ型反強磁性体の基底状態は、縮退したスピン一重項状態 (ベレー状態) である。ベレー状態からの第一励起は、古典的なスピン波よりも励起エネルギーが増大する。交換相互作用定数を J とすると、励起エネルギーは

$$E(q) = 4SRJ|\sin q|$$

記述できる。ここで増大比は量子再規格化因子 R で定義される。 $S=1/2$ では、 $R=\pi/2$ である。一方、 $S=5/2$ は古典論 ($R=1$) に従うことが知られている。量子再規格化効果の S 依存性を調べるため、一次元ハイゼンベルグ型反強磁性体の一連の物質群でパルス中性子非弾性散乱実験を行ってきた。今回、CsVCl₃ の $E(q)$ を HRC で測定し実験データを更新するとともに、未解析だったデータも新たに解析し、実験結果の精度を向上させた。動的構造因子 $S(q, E)$ を測定すると $E(q)$ を決定できる。 $S(q, E)$ をエネルギー積分すると静的相関関数 $S(q)$ が得られ、 $S(q)$ の線幅から逆相関長 κ が得られる。 $\kappa(T)$ は、どの S に対しても量子論で記述されているので、 $\kappa(T)$ から J が決定できる。すなわち、 $S(q, E)$ から R が求められる。図 3 に測定した分散関係 $E(q)$ と $\kappa(T)$ から求めた J で計算される古典論の分散関係を示す。得られた R は量子モンテカルロ法による理論値に一致した。このように我々は R をパルス中性子散乱実験のみから決定することに成功した (図 3)。

図3 一次元ハイゼンベルグ型反強磁性体の第1励起状態（実験値○とそのフィット）と古典論（正弦曲線に誤差棒がついたもの）の分散関係²⁾

3・2 MnPの強磁性相でのスピン波⁹⁾

MnPは293 K以下で強磁性を示し、46 Kでらせん磁性相に転移する。らせん秩序は a^* 軸方向に伝播する。初期の中性子非弾性散乱研究では、強磁性相でのスピン波は、 a^* 軸方向に異常分散を示すことが報告されている。強磁性相（60 K）でのスピン波をHRC及びJRR-3のLTAS, TAS-1を用いて、 a^* 軸と b^* 軸に沿ってブリルアンゾーン全域で測定した（図4）。MnPのMn格子は、単純斜方格子からずれている。 a 軸、 b 軸方向の変位パラメータを u, v とする。 v は小さいので無視すると、Mn格子は2つの副格子で近似できる。この2つの副格子に対して、等方的なハイゼンベルグ相互作用と一軸異方性を導入したモデルを考え、Mnスピン間の交換相互作用を第6近接まで考慮した。観測したスピンは、このモデルで導出される2つのモードで記述できた。また、このモデルでは a^* 方向の分散関係は $h=0.14$ rlu（逆格子単位^{注1)}）で極小をとるが、測定結果は計算によく一致している。 a^* 方向の異常分散は、変位パラメータ u によって引き起こされる。実際、

図4 MnPの強磁性相でのスピン波の分散関係。実線と点線はモデル計算によるフィッティング。(c)は a^* 軸方向の低エネルギー部分²⁾

$u=0$ では極小をとらない。異常分散のほかの原因として、交換相互作用の競合、 d 電子の遍歴性、ジャロシンスキー-守谷相互作用の存在が示唆されている。この問題の解決のため、さらなる非弾性散乱実験が求められる。

3・3 一次元量子スピングャップ系¹⁰⁾

低次元磁性体に特有の量子スピンは古典物理では理解できない全く新しい概念を作り出した。ハルデン状態 ($S=1$) やスピンパイエルス転移 ($S=1/2$) などは一次元磁性体に現れるマクロな量子状態として知られている。スピン一重項状態は、この量子スピン鎖の基底状態を記述する起点となる。近年では、量子スピン系と他の物理自由度との協調にも興味を持たれており、二次元系での高温超伝導の実現に代表されるような、量子スピンと電荷・軌道・格子とが結合することによる魅力的で新奇な量子状態の出現が期待されている。

新しいスピンパイエルス系の候補物質であるTiOX ($X: \text{Cl}, \text{Br}$) では、Tiイオンの軌道整理によって一次元性が生じることと、スピンパイエルス不安定性に関係した超格子構造を示すことがわかっている。TiOBrにおいて、TiOClと同様に、 $T_{c1}=27\text{ K}$ と $T_{c2}=47\text{ K}$ で逐次構造相転移が起こることが示された。我々はスピンパイエルス転移の直接的な証拠となるスピングャップを捉えるために、中性子非弾性散乱実験を

注1 散乱ベクトルや波数や運動量の大きさは $\text{\AA}^{-1}$ を単位として表わすが、結晶においては、格子定数を a として、 $2\pi/a$ を単位として表わすことができる。 $2\pi/a$ を逆格子単位rlu (reciprocal lattice unit) と呼ぶ。本連載講座のRADIOISOTOPES, 62, 321-333 (2013) に詳細な記述がある。

行った。TiOBrは大型の単結晶を得ることが困難であるため、大量の多結晶試料を用いて測定を行った。ギャップが観測されるべき低 Q 領域にアクセスするためには、小さい散乱角と高い入射エネルギーが必要である。しかし、磁気散乱の存在を示すスペクトルは得られなかった。TiOBrのギャップエネルギーは、熱力学的特性の実験や類似物質TiOClから推測される値よりもずっと大きいためではないかと考えている。あるいは、スピンギャップが観測できないことは、TiOBrの基底状態がスピン重項状態ではなく、スピン液体状態などのほかの異なった状態である可能性もある。

一次元系に（動ける）電荷を注入することは大変困難である。何故なら、低温で容易に局在し、また不純物などにより伝導のパスが容易に分断されてしまうからである。しかし、例えば二次元系の量子スピン状態に電荷を導入すると超伝導が発現するように、低次元性と電荷の運動は大変興味深い。我々はハルデン系 $\text{Nd}_2\text{BaNiO}_5$ にホールを導入した $\text{Nd}_{2-x}\text{Ca}_x\text{BaNiO}_5$ について、スピン及び電荷のダイナミクスの研究を行っている。ホールを少量ドーブした $x=0.035$ の単結晶試料について得られた分散関係を図5に示す。明瞭なギャップとマグノン分散関係が観測された。26 meV 近傍と 38 meV 近傍の分散

図5 $\text{Nd}_{1.965}\text{Ca}_{0.035}\text{BaNiO}_5$ の $S(q, E)^{2)}$ (Color online)

を持たない励起は Nd^{3+} イオンの結晶場励起である。ゾーン境界のエネルギーは60 meV まで達していて、電荷導入をしていないハルデン鎖と異なる。一方で、ギャップエネルギーはわずかに増加していて、ギャップはホールが注入されてもまだ開いている。ギャップ内 (20 meV 以下) には、ゾーン中心近傍に非整合構造を持つ新たな構造が確認された。この構造は、注入されたホールのダイナミクスが起源であり、今後、Ni 鎖バンド (ハルデンバンド) とホールのダイナミクスについて、ホール依存性を調べて行きたい。

3.4 二次元層状Ni酸化物の市松模様電荷秩序相¹¹⁾

層状遷移金属酸化物では、ホール添加によって反強磁性絶縁相が消失し、金属絶縁体転移の近傍で新しいスピン・電荷秩序が発現する。特に、電荷の添加によって電荷は縞状ないし市松模様状に整列する。面内交換相互作用パラメータに異方性を導入した線形スピン波近似によって絶縁性の縞状相領域での磁気励起は説明できるが、高キャリア濃度の市松模様相ではスピン波近似が成り立たない磁気励起が観測されている。我々は、市松模様電荷秩序相におけるスピンダイナミクスを系統的に明らかにするため、 $(\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x)\text{NiO}_4$ ($x=0.5$) 及び、より金属的な $(\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x)\text{NiO}_4$ ($x=0.6, 0.7$) について中性子散乱実験を行った (図6)。市松模様電荷秩序相で観測された磁気励起は、より絶縁性の強い縞状電荷秩序相と比べて定性的に異なっていることを発見した。 $E \sim 70$ meV までスピン波分枝が現れず、この物質の磁気励起はむしろ、垂直に立った煙突様の励起が現れていて、高温銅酸化物超伝導体の磁気励起に似ている。

3.5 マルチフェロイック物質¹²⁾

$\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$ (R =希土類金属) はマルチフェロイック物質群である。構造は三方晶であり、 c 方向に並んだ FeO_6 八面体の3回らせん鎖と

図6 (Nd_{1.30}Sr_{0.70})NiO₄ の中性子非弾性散乱スペクトルの $[-H, H, 0]$ 方向に沿った定エネルギーカット²⁾ (Color online)

R^{3+} イオンを持つ。 $R=\text{Nd}$ では磁化容易面型のネール秩序と自発的な電気分極が $T_N=30\text{K}$ で同時に起こる。ワイス温度は $\sim 115\text{K}$ で、フラストレーション比は3.8である。図7に結晶を回転させて広い Q 空間で測定した結果を示す。 $E \sim 1\text{meV}$ の平坦なモードはNdの結晶場励起である。Feスピンの集団励起の分散のあるモードとして観測された。この磁気スペクトルを線形スピン波理論を用いて解析し、励起の分散関係を説明するモデルを求めた。その結果、 Fe^{3+} の一次元鎖が弱く結合し、かつ、 Fe^{3+} と Nd^{3+} 間に相互作用が存在する系であることが明らかとなった。また、結晶の対称性に基づいた磁気異方性の議論によって、この系の磁気異方性は Nd^{3+} の結晶場が担っており、 Nd^{3+} の f 電子と Fe^{3+} の d 電子との相互作用を媒介にして Fe^{3+} の磁気異方性が決まることがわかった。このことから、 $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ では局所的な Nd^{3+} の磁気異

図7 $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ 中性子非弾性散乱スペクトル。 c^* 軸方向(上)及び a^* 軸方向(下)²⁾

方性が駆動力となってマルチフェロイック特性が発現することが解明された。

3・6 スピン3/2反強磁性交替鎖¹³⁾

量子スピン系での重要な現象のひとつが、非磁性スピン1重項基底状態と、その励起状態との間のエネルギーギャップ（スピンギャップ）の発現である。スピンの大きさが1/2または1の場合は多くのモデル物質が見つかったが、スピン3/2以上のモデル物質は実験的に見つかっていない。 RCrGeO_5 ($R=\text{Y}$ または ^{154}Sm)の Cr^{3+} が作るスピン3/2反強磁性交替鎖は、この現象を示し得る反強磁性交替鎖であると期待できる。我々はスピンギャップ励起を確認するために、 RCrGeO_5 ($R=\text{Y}$ or ^{154}Sm) 粉末試料の中性子非弾性散乱実験を行った。図8は YCrGeO_5 を4.0Kで測定したスペクトルから求めた $S(Q, E)$ である。8~23meVの範囲で明

図8 4.0 Kで観測したYCrGeO₅のスペクトル(a)とスピン3/2反強磁性ハイゼンベルグ交替鎖の動的構造因子の計算値(b)²⁾ (Color online)

瞭な励起が観測され、 $q=\pi$ で強度が最大となり、温度上昇に伴い弱くなるので、磁気励起である。分散関係をフィットすること、スピンギャップが10 meVと確認できた。また、求めた $S(Q, E)$ は計算とよく一致した。¹⁵⁴SmCrGeO₅でも同様の振舞いが観測できた。我々はこれらRCrGeO₅がスピンギャップを持つスピン3/2のスピン交替鎖であることをはじめて実験的に示した。

3・7 YVO₃における軌道波の探索¹⁴⁾

斜方晶ペロブスカイトYVO₃は、77~200 Kの温度範囲でG型の軌道秩序を示す。この相では、大きな軌道揺らぎの存在が提案され、一次元的なスピン軌道相互作用によって c 軸に沿って伝播する分散的な軌道波が予想されている。この物質の軌道角運動量によって生じる磁気モーメントについて相関関数を計算し中性子散乱断面積分を見積もった上で、我々は軌道波の観測を試みた。図9に、軌道秩序相(133 K)における中性子非弾性散乱スペクトルを示す。軌道無秩序相(214 K)におけるスペクトルからの差分を表示している。強度は Q が増すとともに減少するが、これは V^{3+} 軌道の磁気形状因子によって説明できる。さらに、一次元鎖方向の波数 l が奇数の条件で強度が周期的に極大を示

図9 YVO₃の軌道秩序相(133 K)の非弾性散乱スペクトル。軌道無秩序相(214 K)のスペクトルを差し引いている。横軸 l は軌道波伝播方向の波数²⁾ (Color online)

すことを見いだした。このことは、このスペクトルの起源が軌道波であることを示唆している。

4. サブeV中性子分光の可能性

4・1 クロムのスピン密度波¹⁵⁾

クロムのスピン密度波は固体物理の最も魅力的な課題のひとつで、長年にわたって継続的に研究されてきた。未解決の問題のひとつは磁気励起である。クロムの磁気励起は、非整合の磁気ブラッグ点を起点とし、急峻な分散を持ち、600 meVを超えて伸びる。図10は、密度波の伝播方向にスピンが偏極したスピン密度波状態における中性子散乱強度の等高線マップである。散乱強度が幅広いエネルギー範囲にわたって $(2, k, l)$ 面に投影していることを示している。鋭い斑点が3つの磁気 Γ 点に現れている。つまり、 $E=250$ meVの $(2, -1, 0)$ 点、及び $E=150$ meVの $(2, 0, \pm 1)$ 点である。この新奇な高エネルギー励起については統一の見解が

図10 Crの $(2, k, l)$ 面へ投影した等強度線マップ²⁾
(Color online)

得られていない。あるモデルでは、この励起をスピン波励起と考える。一般的にクロムは遍歴電子系の典型とみなされているが、これを擬局在系とみなすと、スピン波励起のゾーン境界エネルギーが ~ 1 eVとなる。別のモデルでは、この励起をフェルミ面間の電子励起と考える。この場合は、この励起スペクトルはクロムの特徴的なフェルミ面を反映している可能性がある。このような議論に決着をつけるためだけではなく、金属磁性体のスピナダイナミクスを解明する糸口を見つけるためにも、高エネルギー領域に注目したさらなる実験的研究が必要である。

4・2 充填スクッテルダイト化合物¹⁶⁾

サマリウムを含む充填スクッテルダイト $\text{SmFe}_4\text{P}_{12}$ は、最初に発見された強磁性近藤格子物質である。通常と異なる重い電子状態を示し、 370 mJ/molK^2 という巨大な電子比熱係数を持ち、 1.6 K で強磁性転移をする。この物質の $4f$ 電子の電子状態についての基本的な情報は不足している。なぜなら、この物質には熱中性子

図11 6.5 K 及び 280 K における $\text{SmFe}_4\text{P}_{12}$ の非弾性散乱スペクトル²⁾ (Color online)

を吸収するサマリウムが含まれており、中性子散乱実験が困難であるからである。この問題を回避するために高エネルギー中性子を用いて自然同位体組成のサマリウムを使用した $\text{SmFe}_4\text{P}_{12}$ の中性子非弾性散乱実験を実施した。低温では、低 Q 領域で $80 \sim 90 \text{ meV}$ に小さなピークが観測されている (図11)。このピークは高 Q 領域では見ることができないため、磁気起源の励起であることがわかる。もし、このピークが $J=5/2$ の基底多重項から $J=7/2$ 多重項への多重項間遷移であるならば、このエネルギー分裂幅は Sm を含む通常の物質と比べて非常に小さい。これは充填スクッテルダイトの強い c - f 混成に起因していると考えられる。

4・3 電子励起の観測可能性

中性子は電子励起を観測するプローブになりうる。一次元電荷移動型絶縁体であるハロゲン架橋ニッケル錯体 $[\text{Ni}(\text{chxn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ の特異な物性を一次元拡張ハバード模型で記述することが試みられている。角度分解型光電子分光で

は, SrCuO_2 や Sr_2CuO_3 などの一次元銅酸化物で観測されているようなスピンと電荷の分離が, この物質では観測されていない。これはスピンと電荷の結合に起因すると考えられる。すなわち, サイト間クーロン反発力の摂動を介してサイト内クーロン反発力が減少することで, 電荷励起エネルギーは磁気励起エネルギーと同程度に低下するからである。その結果, 低エネルギー領域にはマグノンが生じ, 高エネルギー領域にはスピンに誘起された電荷励起が生じると予想されている¹⁷⁾。スピンに誘起された電荷励起の検出は, スピンと電荷の自由度についての物理に新しい知見を与える直接的な実験である。しかし, 中性子非弾性散乱実験に必要な巨大で完全に重水素化した単結晶がまだ合成されていないために, この実験はまだ開始には至っていない。

現在, 我々は別の課題に挑戦している。相対論的効果により, 固体中の電子の運動とスピン状態はときおり自明でない結合を示す。ラシュバ効果はそのような現象のひとつであり, 反転対称性の破れた環境下で, 電子バンドのスピン分裂をもたらす。ラシュバ型のスピン分裂は, 主に重金属表面や表面合金で発見されている。最近, 層状半導体 BiTeI でバルクのラシュバ効果が報告された¹⁸⁾。相対論的バンド構造計算では, ラシュバ型のスピン分裂によりディラックコーンが形成されると言っている。そのようなスピン分裂は, スピン分解及び角度分解光電子分光によって実験的に検出されているが, この分光法は表面敏感な測定法である。そのため, バルク敏感な測定法によってバルク特性を確認することが強く求められる。幸いなことに, BiTeI では $E > 0.3 \text{ eV}$ で, スピン分裂バンドからの十分な強度の散乱が予測されるので, HRC でラシュバ型スピン分裂電子バンド間の中性子非弾性散乱を観測することが可能と考えられる。

5. まとめ

我々はHRCを建設し, それ以来, 多くの点において, この分光器の改良を行ってきた。そして, 現時点の技術を用いた最高性能に到達することができた。その中でも, 低角領域のバックグラウンドノイズを低減させ, かつ, 中性子強度の増大を図ることによって, HRCにおいてNBS実験を可能にし, 成果を挙げたことは, 特筆に値する。通常のエネルギ運動量空間での高分解能実験では, 電子相関系において興味が持たれる物質の多くのピンダイナミクス研究が進行中である。高エネルギー磁気励起の検出のためサブeV中性子分光を開始し, また, 電子励起の観測を目指している。

謝 辞

本稿をまとめるにあたって, それぞれの研究について資料を提供していただいた吉田亭次, 池田陽一, 長谷正司, 川名大地, 平賀晴弘, 桑原慶太郎の各氏に感謝します。YVO₃の実験は2011年3月の震災のためSNSのSEQUOIA分光器にて実施した。

文 献

- 1) Itoh, S., Yokoo, T., Satoh, S., Yano, S., Kawana, D., Suzuki, J. and Sato, T. J., High Resolution Chopper Spectrometer (HRC) at J-PARC, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*, **A631**, 90–97 (2011)
- 2) Itoh, S., Yokoo, T., Masuda, T., Yoshizawa, H., Soda, M., Ikeda, Y., Ibuka, S., Kawana, D., Sato, T. J., Nambu, Y., Kuwahara, K., Yano, S., Akimitsu, J., Kaneko, Y., Tokura, Y., Fujita, M., Hase, M., Iwasa, K., Hiraka, H., Fukuda, T., Ikeuchi, K., Yoshida, K., Yamaguchi, T., Ono, K., Endoh, Y., Science from the initial operation of HRC, *JPS Conf. Proc.*, **8**, 034001 (2015)
- 3) Itoh, S., Endoh, Y., Yokoo, T., Kawana, D., Kaneko, Y., Tokura, Y. and Fujita, M., Neutron Brillouin scattering with pulsed spallation neutron source—spin-wave excitations from ferromagnetic powder samples—, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **82**, 043001 (2013)
- 4) Itoh, S., Yokoo, T., Kawana, D., Kaneko, Y., Tokura, Y., Fujita, M., Yoshida, K., Saito, K., Inami, N.,

- Takeichi, Y., Ono, K. and Endoh, Y., Neutron Brillouin scattering experiments with pulsed neutrons on High Resolution Chopper spectrometer HRC, *J. Phys. Conf. Ser.*, **502**, 012043 (2014)
- 5) Itoh, S., Endoh, Y., Yokoo, T., Ibuka, S., Park, J. G., Kaneko, Y., Takahashi, K. S., Tokura, Y. and Nagaosa, N., Weyl fermions and spin dynamics of metallic ferromagnet SrRuO₃, *Nat. Commun.*, **7**, 11788 (2016)
 - 6) Ono, K., Inami, N., Saito, K., Takeichi, Y., Yano, M., Shoji, T., Manabe, A., Kato, A., Kaneko, Y., Kawana, D., Yokoo, T. and Itoh, S., Observation of spin-wave dispersion in Nd-Fe-B magnets using neutron Brillouin scattering, *J. Appl. Phys.*, **115**, 17A714 (2014)
 - 7) Yoshida, K., Yamaguchi, T., Kawana, D., Yokoo, T. and Itoh, S., Neutron Brillouin scattering of hydrated β -lactoglobulin, MLF Annual Report 2013 (J-PARC 14-03, KEK Progress Report 2014-4), p. 33
 - 8) Itoh, S., Yokoo, T., Yano, S., Kawana, D., Tanaka, H. and Endoh, Y., Quantum renormalization effect in one-dimensional Heisenberg antiferromagnets, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **81**, 084706 (2012)
 - 9) Yano, S., Itoh, S., Yokoo, T., Satoh, S., Kawana, D., Kousaka, Y., Akimitsu, J. and Endoh, Y., Magnetic excitations in ferromagnetic phase of MnP, *J. Magn. Magn. Mater.*, **347**, 33–38 (2013)
 - 10) Yokoo, T., Itoh, S., Kawana, D., Yoshizawa, H. and Akimitsu, J., Dynamical properties of spins and holes in carrier doped quantum Haldane chain, *J. Phys. Conf. Ser.*, **502**, 012045 (2014)
 - 11) Ikeda, Y., Suzuki, S., Nakabayashi, T., Yoshizawa, H., Yokoo, T. and Itoh, S., Inelastic neutron scattering study of stripe and overdoped checkerboard ordering in layered nickel oxide Nd_{2-x}Sr_xNiO₄, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **85**, 023701 (2016)
 - 12) Hayashida, S., Soda, M., Itoh, S., Yokoo, T., Ohgushi, K., Kawana, D., Rønnow, H. M. and Masuda, T., Magnetic model in multiferroic NdFe₃(BO₃)₄ investigated by inelastic neutron scattering, *Phys. Rev. B*, **92**, 054402 (2015)
 - 13) Hase, M., Soda, M., Masuda, T., Kawana, D., Yokoo, T., Itoh, S., Matsuo, A., Kindo, K. and Kohno, M., Experimental confirmation of spin gap in antiferromagnetic alternating spin-3/2 chain substances RCrGeO₅ (R = Y or ¹⁵⁴Sm) by inelastic neutron scattering experiments, *Phys. Rev. B*, **90**, 024416 (2014)
 - 14) Kawana, D., Murakami, Y., Yokoo, T., Itoh, S., Savici, A. T., Granroth, G. E., Ikeuchi, K., Nakao, H., Iwasa, K., Fukuta, R., Miyasaka, S., Tajima, S., Ishihara, S. and Tokura, Y., unpublished (2012)
 - 15) Hiraka, H., Fukuda, T., Ikeuchi, K. and Itoh, S., unpublished (2013)
 - 16) Konno, S., Suzuki, A., Nihei, K., Kuwahara, K., Kawana, D., Yokoo, T. and Itoh, S., Intermultiplet transitions in filled skutterudite SmFe₄P₁₂, *J. Phys. Conf. Ser.*, **592**, 012029 (2015)
 - 17) Tomita, N. and Nasu, K., Fluctuation effects of nonlinear coupling between spin and charge excitations on dynamical correlation functions of the one-dimensional extended Hubbard model, *Phys. Rev. B*, **61**, 2488–2496 (2000)
 - 18) Ishizaka, K., Bahramy, M. S., Murakawa, H., Sakano, M., Shimojima, T., Sonobe, T., Koizumi, K., Shin, S., Miyahara, H., Kimura, A., Miyamoto, K., Okuda, T., Namatame, H., Taniguchi, M., Arita, R., Nagaosa, N., Kobayashi, K., Murakami, Y., Kumai, R., Kaneko, Y., Onose, Y. and Tokura, Y., Giant Rashba-type spin splitting in bulk BiTeI, *Nat. Mater.*, **10**, 521–526 (2011)

Abstract

Neutron Scattering Study on Dynamics of Atomic and Molecular Motions

VIII-5 Study of Dynamics on High Resolution Chopper Spectrometer

Shinichi ITOH^{*, †}, Soshi IBUKA^{*}, Tetsuya YOKOO^{*}, Takatsugu MASUDA^{**}, Hideki YOSHIZAWA^{**} and Taku J. SATO^{***}: ^{*}Institute of Materials Structure Science, High Energy Accelerator Research Organization, 1-1 Oho, Tsukuba-shi, Ibaraki Pref. 305-0801, Japan, ^{**}Neutron Science Laboratory, The Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo, 106-1 Shirakata, Tokai-mura, Ibaraki Pref. 319-1106, Japan, ^{***}Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai-shi, Miyagi Pref. 980-8577, Japan

The High Resolution Chopper Spectrometer (HRC) is an inelastic neutron scattering instrument to study dynamics of materials in a wide energy space with high resolutions. Improvement of the HRC for realizing neutron Brillouin scattering experiments has enabled dynamical studies of polycrystalline and liquid samples. In high resolution experiments in a conventional energy momentum space, dynamics in numbers of strongly correlated electron systems have been revealed. In sub-eV neutron spectroscopy, studies of high energy magnetic excitations are in progress, and possibilities of observing electric excitations are discussed.