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

VI-1 希土類金属系における電子自由度と磁気励起スペクトル

岩佐和晃^{†, #}

東北大学大学院理学研究科物理学専攻

980-8578 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉6-3

[#]現所属 茨城大学フロンティア応用原子科学研究センター

319-1106 茨城県那珂郡東海村白方162-1 いばらき量子ビーム研究センター内

[†]kazuaki.iwasa@ifrc@vc.ibaraki.ac.jp

希土類化合物における磁性を司る f 電子は、金属系においても比較的に希土類イオンに局在する。このとき磁気双極子さらには高次多極子の複数自由度を持ちながら、伝導電子との相互作用あるいは混成効果を通して、磁気秩序・電荷軌道秩序及び近藤効果などの多彩かつ特徴的な物性を示す。ここでは、中性子非弾性散乱によって f 電子がとる量子準位を決定する例を取り上げ、多体電子間の相互作用に起因する複数自由度の秩序と素励起の研究例を紹介する。

Key Words: rare-earth element, f electron, crystalline electric field, multipole, magnetic excitation

1. はじめに

希土類及びアクチナイドは周期表の下部にある原子数が60, 90台前後の元素である。希土類では $5s$, $5p$, $6s$ 最外殻軌道を電子が占有する配置となり、 $4f$ と $5d$ 軌道が部分的に占有される。 $4f$ 電子が比較的に局在性の強い($5s$, $5p$, $6s$ に比べて軌道半径はむしろ小さい)不対状態であることによって大きな角運動量が生まれ、巨大な磁気モーメントをもつ磁石として工業製品へ応用されている。また局在電子配置のエネルギー準位は明確なため、特定の波長の発光材料としての用途も多い。一方、 $5f$ 電子ではむしろ結晶中を広がって運動する遍歴性が強いとされ、 $3d$ 電子が支配する遷移金属元素を含む化合物金属磁性体と類似する系としても注目されている。

f 電子の多彩な角運動量自由度は異方的電子軌道である高次モーメントをもたらす。あるいは、逆に結晶構造の対称性によっては角運動量が消失した非磁性状態もとりうる。このような幅広い自由度で特徴付けられる f 電子に対して

伝導電子が選択的に相互作用することにより絡み合う新しい量子相が発現する。例えば極低温ながらも超伝導相転移や電子間相互作用の繰り込みによって準粒子化した電子による物性が現れる物質群として、希土類及びアクチナイド化合物は基礎研究の対象でもある。典型例として、局在 f 電子と伝導電子間の相互作用が磁気自由度を抑制して結晶全体の基底状態を決定する高密度近藤効果がよく知られ、重い電子系と称する物性物理学分野を形成している。これら物性科学基礎研究や応用技術に関する詳細は参考文献1, 2にある。

希土類物質に関する中性子磁気散乱スペクトルの研究例はかなり蓄積されており、特にCeを中心とする重い電子系のレビューもまとめられている^{3, 4)}。本稿では、はじめに f 電子状態の表現方法を簡単にまとめ、引き続いて著者の周辺で見出された希土類金属化合物における電子相関効果の解明を目的とした中性子散乱研究例を概説する。多分に筆者の偏見で話題を選択していることをご容赦いただきたい。

2. f 電子の量子状態

多くの場合3価のイオンが安定的になる希土類元素において、不対 f 電子のスピン角運動量と原子核周りの周回運動による軌道角運動量が有限となる。まず1個のイオン内部では、複数の電子間にクーロン相互作用が働くためパウリの排他原理及びHund則に従った電子の殻内配置が選ばれる。さらに大きな原子番号に対応して原子核がもたらす電子への強い中心力場の相対論的効果として、スピン-軌道相互作用を考慮する。この結果、 f 電子の全スピン角運動量 S と全軌道角運動量 L は量子数としては適当ではなくなり、 $L \cdot S$ は対角化できる合成角運動量 $J=L+S$ で局在 f 電子の量子状態を記述する。 L と S の合成により $|L+S|$ から $|L-S|$ までそれぞれの合成角運動量を持つ多重項が構成されるが、通常はこれらの間の分裂エネルギーが1000 K (~ 1 eV) と大きい。 f 殻を占める電子数が7以下であれば $|L-S|$ が、7より大きければ $|L+S|$ が基底多重項となる。室温以下での基礎物性はこの基底多重項の性質をもとに理解できる。例えば、 Ce^{3+} イオンの $4f^1$ 電子配置であれば、 $S=1/2$, $L=3$ がHund則に従って選択され、 $J=L-S=5/2$ が基底状態となる。この単位は6重の縮退を持つ (J の量子化軸成分が $+5/2$, $+3/2$, $+1/2$, $-1/2$, $-3/2$, $-5/2$ の6種類)。

結晶など物質中に希土類イオンが入ると、周囲のリガンド原子がもたらす結晶電場や電子間相互作用などの作用により、基底多重項はさらに分裂する (縮退が解ける)。この分裂が通常は室温程度のエネルギーであるため、 f 電子系の磁気相転移や熱容量などの基礎物性を理解する基本となる。以下では、結晶電場の効果を若干詳述し、後述する中性子散乱スペクトルを紹介するための準備をしたい。結晶中に置かれた f 電子は、原子核からの中心力に加えて、周囲の原子の電荷や電子分布によるクーロンポテンシャルの影響を受けて、自身が属するイオンの原子核まわりで安定な電子分布を選択す

る。すなわち基底 J 多重項に含まれる異方的な電子軌道のいずれかをとる。このときスピン-軌道相互作用によって決まっていた J 多重項基底状態の縮退がさらに解け、全角運動量 J の基底波動関数の線形結合で記述される量子単位 (結晶場分裂単位) となる^{5,6)}。さきほど示した $Ce^{3+}4f^1$ 電子配置が立方対称の結晶電場中に置かれると、 $J=5/2$ の6重縮退状態が二重項と四重項に分かれる。最も簡単な場合、それぞれの結晶場分裂単位での $4f$ 電子の異方的に伸びた軌道方向にリガンド原子がいるかないかによって、エネルギー単位が決まると説明できる。 Pr^{3+} あるいは U^{4+} イオンはそれぞれ $4f$, $5f$ 殻に2個の電子をもつ。この場合、 $S=1$, $L=5$, $J=4$ の多重項状態が準備され、さらに立方対称の結晶電場により図1に示した4単位 (Γ_1 , Γ_3 , Γ_4 , Γ_5 と対称性を示す名前で区別される) に分裂する。 Ce の場合と同様に、エネルギー単位の順番は物質ごとの結晶構造・イオン電荷分布・伝導電子状態に依存する。この結晶電場によって分裂した量子単位のうち、最低エネルギーの基底状態が磁気モーメント (磁気双極子) を持てば、その物質では磁気秩序相転移が期待できる。 Pr^{3+} の場合は Γ_4 , Γ_5 である。ところが一重項 Γ_1 、非クラマース二重項 Γ_3 は大きさのある磁気モーメントを自発的に持てない。その代わりに、 Γ_3 では高次多極子もとることができ、電気四極子などが秩序構造を形成しう

*局在した f 電子間にクーロン相互作用が強くはたらく、そのもとでスピン-軌道相互作用が効くとする立場では LS 多重項を用いた J による表現が妥当である (LS 結合表現)。一方、逆にスピン-軌道相互作用が大きなエネルギースケールであるとき、まずは1個の f 電子がもつ $s=1/2$, $l=3$ の角運動量を合成して $j=5/2$, $7/2$ の状態を構成すると考えられる。さらに基底状態となる $j=5/2$ の量子状態にある f 電子を複数組み合わせることで電子系を表現しようとする方法は $j-j$ 結合と呼ばれる。理論的研究ではこれらの使い分けが行われるが、原理的には双方ともに結晶場分裂を表現できる。本稿では一般的に適用される J による表現を用いる。

図1 立方対称場に置かれた f^2 電子の結晶場分裂単位と中性子非弾性散乱における選択則

る。また、三重項 Γ_4 , Γ_5 でも双極子以外のモーメントをとることが許される。非常に複雑に思えるが、要は電子の電荷や磁極がどのように分布しているかを表す手段であると思えばよい。こうした高次多極子が秩序すると考えられている典型例は CeB_6 ⁷⁾や PrPb_3 ⁸⁾である。零磁場では中性子回折の磁気反射は全く見られない非磁性基底状態にあるが、外部磁場で誘起される中性子磁気回折ピークが現れるときがある。このような磁場誘起の磁気モーメントは、各イオンの f 電子の基底軌道状態に依存するため、誘起磁気モーメントの配列構造を決めて、真の秩序変数である電気多極子を推測できる。

長距離の秩序状態が形成されるためには、いずれの自由度においても f 電子間の相互作用が必要である。端的には、 f 電子が局在する希土類イオン間を伝導電子が橋渡しする交換相互作用である。また必ずしも長距離秩序が起きない場合でも（例えば f 電子の基底状態が Γ_1 のように縮退がなく、エントロピーを放出する術がない場合でも）、電子間の相互作用の効果は磁気励起スペクトルに見てとれる。

本稿では、2個の f 電子を供給する Pr^{3+} イオンを含む化合物に焦点を絞り、最近の中性子非弾性散乱による磁気励起スペクトルの結果を紹介しながら、電子状態の解明について概説する。

3. シンプルなケース：結晶場準位間励起と伝導電子の効果

希土類化合物における局在 f 電子と伝導電子

図2 充填スクテルダイト RT_4X_{12} の結晶構造の模式図

間の相互作用を反映した磁気励起の例を紹介する。

低温まで何らの相転移を示さず、単純な金属化合物と見なされる $\text{PrOs}_4\text{P}_{12}$ を取り上げる^{9, 10)}。これは充填スクテルダイトと呼ばれる物質群に含まれる化合物で、図2に示した結晶構造をとる。希土類イオン ($R=\text{Pr}$) はプニクトゲン ($X=\text{P}$) のカゴ状格子中にあり、Osなど遷移金属元素 T がカゴをつなぐような構造である。伝導バンドには X の p 電子あるいは T の d 電子に由来する軌道からの寄与が大きいことが示唆されており、特に p - f 電子間の相互作用が増強されている物質群と考えられる。この物質群の電子物性は多彩で、金属-非金属転移を示す $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ や重い電子物質 $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$ が示す f 電子の電荷自由度の相転移、有効質量の増強された電子が関わる可能性がある超伝導転移を示す $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ などが典型例である。これらの系の中性子散乱実験による研究のレビューはすでに他書でも報告したので、そちらを参考いただきたい^{11, 12)}。

図3はJRR-3 6Gビーム孔に設置されている東北大学理学部中性子分光器TOPANで測定した $\text{PrOs}_4\text{P}_{12}$ の多結晶試料からの磁気励起スペクトルであり、複数の明瞭なピークが見られる¹³⁾。それらの強度の散乱ベクトル依存性は

図3 PrOs₄P₁₂多結晶試料による中性子非弾性磁気散乱スペクトル。*f*電子を含まない参照物質LaOs₄P₁₂からの散乱強度を差し引いて得られた*f*電子由来の磁気励起である[参考文献13, Copyright APSより転載]

単独のPrイオンの磁気形状因子の自乗にほぼ従うため、一イオン内での*f*電子の結晶場分裂準位間励起と理解できる。レベルスキームは、図1に示した四準位で近似的に表すことができ、基底状態は Γ_1 、4–5 meVに第1励起状態 Γ_5 、11–12 meVに第2励起状態 Γ_4 が位置する(なおこの測定条件では、励起エネルギーが15–17 meVと見積もられた Γ_3 への遷移確率はなく、散乱強度も現れない)**。

低温で何らの相転移もなく、また結晶構造の

** PrOs₄P₁₂など充填スクッテルダイト化合物における希土類イオンサイトの対称性のもとでの結晶場分裂準位は、図1に示した4準位の名称を用いる対称性とは厳密には異なる。具体的には、通常の立方晶構造での点群対称性に存在する4回軸が充填スクッテルダイトには存在しないため、 Γ_4 と Γ_5 の区別がなくなり、両者が混ざった量子状態が現れる。本稿ではこのような細かい電子状態の事情が重要となる話題には触れないので、図1に示した通常の立方晶系での表現を援用する。

熱膨張も抑えられれば、結晶場準位が温度依存性を示すことは考えにくい。しかし、PrOs₄P₁₂の結晶場準位間励起スペクトルは特徴的な温度依存性を示した。まず温度上昇とともにピーク幅が増大し、かつピーク位置すなわち分裂準位間エネルギーが変化する。さらに第1励起準位(4–5 meV)と第2励起準位(11–12 meV)への励起スペクトル幅が異なる。これらの現象は、伝導電子と*f*電子間の相互作用(*c-f*混成相互作用)によって説明できる。*f*電子が完全にPrに束縛されて他の電子と無関係であれば、束縛準位の寿命は十分に長く、スペクトルはデルタ関数のように鋭い(実際には実験条件で決まる分解能幅で観測される)。しかし*c-f*交換相互作用が効くと、関与する電子が軌道を出入りする(電子-正孔対を形成する)ため、電子が*f*軌道に滞在する寿命が有限となり、幅が広がったスペクトルになる。観測結果は、*c-f*交換相互作用とフェルミ面の状態密度を考慮した理論的枠組みで定量的に説明された¹⁴⁾。*f*電子の軌道(すなわち波動関数)が異なる各準位それぞれの伝導電子軌道との重なりが結晶場ポテンシャルの変化をもたらす。

このような*f*電子と伝導電子間の選択的な相互作用の効果がさらに顕著にはたらくと、重い電子や金属-絶縁体転移などが生じる。充填スクッテルダイトPrFe₄P₁₂における重い電子状態から非磁性秩序への相転移では、Prイオンサイトごとに異なる混成バンドが形成されるサイト選択的近藤格子形成による秩序化が、理論と中性子散乱実験の双方から検証された^{15, 16)}。最近では、伝導電子側のスピン状態に対応して*f*電子の混成度が異なるスピン選択的な効果により、同一物質内で金属的バンド状態と半導体的バンドの状態が共存する強磁性近傍の近藤効果が見出されており、中性子散乱による検証が興味深いと言える¹⁷⁾。

4. 四極子自由度による励起子スペクトル

同じ充填スクッテルダイトであるが、特徴

図4 $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ の単結晶試料から得られた冷中性子非弾性散乱の磁気励起スペクトル [参考文献20, Copyright APSより転載] (Color online)

的な電気伝導性や相転移を示す物質での磁気励起スペクトルを紹介する。 $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ は大きな電子比熱係数を示すことから、重い準粒子状態が期待されている¹⁸⁾。しかも1.85 K以下、磁場が2 T以下の領域で超伝導となることでも注目されてきた。一方、4 T程度以上の磁場中では、約1 K以下で異なる秩序相が出現する。これが反強的四極子秩序相であることは、前述した磁場誘起磁気モーメントの配列構造から結論された¹⁹⁾。

この磁場誘起相が生じるための条件として、零磁場近傍では非磁性の基底状態であること、磁場によって軌道角運動量自由度のある結晶場励起準位のエネルギーが低下して、非磁性基底状態と擬似的な縮退をもたらすことが必要である。このように予想される励起状態を観測するために冷中性子非弾性散乱実験を行ったところ、図4に示した磁気励起スペクトルを得た（実験はILLの冷中性子三軸型分光器IN14, IN12で行われた）²⁰⁾。約0.7 meVのピークが結晶場準位 Γ_1 - Γ_4 間の励起として近似的には解釈

図5 $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ の単結晶試料から得られた冷中性子非弾性散乱の磁気励起スペクトルのピーク位置と幅の温度依存性 [参考文献20, Copyright APSより転載]

でき、磁場誘起相の出現条件を満たす。しかしながら、明瞭な波数ベクトルに対する分散関係があり、単に一つのPrイオンサイト内での励起ではない。さらに散乱強度がこの物質の逆格子点（ブリルアンゾーン中心）で強いという特徴を示し、磁気散乱ではありながらも、電気四極子の揺らぎが支配的であることが結論された。つまり、磁場中で秩序する非磁性的多極子自由度のダイナミクスを捉えている。さらに図5に示したように、超伝導転移温度に向かって温度が下がると、励起エネルギーとスペクトル幅が減少し、超伝導相内ではほぼ一定となる現象が観測された。結晶場準位間励起のスペクトルには伝導電子との相互作用の効果が現れることを前述した。超伝導転移に向かって伝導キャリアの重い準粒子状態が変化すれば、 f 電子と伝導電子間の相互作用で決まる実効的な結晶場ポテンシャルエネルギーや軌道を占める寿命が変化しうる。つまり、その結果として f 電子の励起スペクトルに電子間相互作用による繰り込みの効果が現れたと考えられ、その結果、超伝導状態に至っていると考えられる。

5. 複合多極子揺らぎによる素励起

4では、 f 電子と伝導電子間の相互作用が反映した磁気励起スペクトルの例を紹介した。ここでは f 電子自体が複数の多極子揺らぎをもつ場

図6 PrMg₃の磁気励起スペクトル [参考文献21, Copyright IOP Publishing より転載]

図7 PrMg₃の磁気励起スペクトルにおける分散関係 [参考文献21, Copyright IOP Publishing より転載] (Color online)

合の磁気励起の例を紹介する。

PrMg₃は、Prイオンが体心立方格子を占める物質である。低温まで相転移を示さないものの、基底状態は Γ_3 二重項であるとされ、非磁性であるが多極子自由度を持つ。第1励起状態は約5 meVにある Γ_4 三重項である。

この物質の磁気励起の詳細が中性子非弾性散乱により調べられた²¹⁾。図6は、70 mKで測定された単結晶試料からの励起スペクトルを表示している。スペクトルの明らかな散乱ベクトル依存性から、図7に示した強い分散関係が見

出された。さらにスペクトル形状を見ると、分散関係が4-6 meVに渡る強度の大きな鋭いピークと、その肩構造のように見える分散の小さな5 meV弱のピークの二成分がある。この結果は、単サイトでの Γ_3 - Γ_4 励起ではなく、サイト間相互作用をもって複数の自由度が揺らぐモードと解釈されている。

上述の基礎となる Γ_3 - Γ_4 結晶場準位間励起が、Prサイト間の双極子型の交換相互作用を介して伝播する磁気励起モードとなることで分散関係が生まれる。その相互作用エネルギーは2.3 meV程度と見積もられ、分散関係のバンド幅に相当していると言える。さらに、基底状態 Γ_3 二重項が二重縮退しているため、その中の揺らぎも励起スペクトルを変化させる。具体的には、 Γ_3 二重項が持つ四極子の揺らぎもサイト間相互作用によって同時に伝播でき、それが分散の比較的の小さなスペクトルの肩構造とする解釈が提案されている²²⁾。

この例では、従来のスピン波あるいはマグノン励起である双極子揺らぎのみではなく、高次自由度の揺らぎも中性子散乱から読み取りうるという意義がある。

6. 双極子近似を超えて

中性子スピンと磁気モーメントの双極子相互作用を散乱ポテンシャルとして扱い、中性子散乱断面積が導出される²³⁾。この場合、散乱ベクトル $\mathbf{Q}$ が小さいときの双極子近似の範囲（端的にはデータベース化されている磁気形状因子が適用できる範囲）での考察が一般的であり、それによる磁気回折ピークや磁気励起の解析は通常十分に妥当である。一方、希土類 f 電子のように大きな角運動量成分が含まれる電子状態では、複雑な形状をとる電子軌道あるいは磁極分布の詳細を反映したシグナルが、大きな散乱ベクトル領域で見出される。例えばCe_{0.7}La_{0.3}B₆において1.5 K以下で現れる磁気八極子秩序相では、小さい $\mathbf{Q}$ 領域に秩序構造からの磁気回折ピークはほとんど観測できず、一方

図8 磁気八極子散乱過程まで考慮した f^2 電子結晶場分裂準位間励起スペクトルの計算結果 [参考文献28, Copyright JPSJより転載] (Color online)

で $Q=6\text{Å}^{-1}$ 程度に強度の極大値が見出されている²⁴⁾。Ceイオンに束縛された $4f$ 電子の磁極分布が複雑に入り組んでいるため、 Q が小さいときに磁気散乱波は相殺してしまい、双極子近似では考慮できない散乱強度分布となっている。

このように磁気多極子からの散乱に加えて、中性子が感じる散乱ポテンシャルそのものが磁気双極子だけでなく磁気八極子も含むことが考察されている。その理論的研究は、例えばLevy and Trammellの論文²⁵⁾、Balcar, Lovesey, and Wedgwoodの論文²⁶⁾やLoveseyの教科書²⁷⁾にまとめられている。前述した立方対称場での Pr^{3+} イオンの $4f^2$ 電子配置における結晶場分裂四準位間の励起の散乱断面積を、磁気八極子散乱過程まで考慮して計算した結果を述べる²⁸⁾。図8の上部に示した準位スキームの基底状態 Γ_1 一重項からの励起について、非偏極中性子の八極子遷移までを考慮すると、破線のように、双極子近似では観測されない Γ_1 - Γ_3 、 Γ_1 - Γ_5 励起ピークも現れる。この高次散乱過程が図1にも示した“octupole scattering”であり、通常双極子散乱過程“dipole scattering”に加わる。さらに偏極中性子を用いて散乱ベクトルの方向と

偏極スピン方向を選べば、遷移の選択則を付加できる。図8の実線は中性子スピンを散乱面に垂直に偏極させて固定した散乱断面積を示しており、 Γ_1 - Γ_5 励起ピークが消失する。すなわち偏極中性子により新たな遷移選択則が利用できる。磁気八極子散乱の確率は双極子比べて一般に小さく、強度の比が1%のオーダーであると見積もられる。したがって容易には観測できないものの、J-PARCでの大強度パルス中性子非弾性散乱装置を用いて、広い立体角をカバーする検出器での積算強度により実証することが十分に見込まれる。

7. おわりに

中性子非弾性散乱をもちいた希土類 f 電子系の磁気励起観測にもとづく物性研究のごく一例を紹介した。基本となる結晶場ポテンシャルによる電子状態の準位構造の決定から、伝導電子との相互作用による相関効果や複自由度が絡む素励起など、 f 電子系特有の多様な自由度が比較的に低いエネルギーで拮抗あるいは協力する現象が観測対象となる。このとき、重い電子や非磁性多極子のような必ずしも磁性が表立たない物理現象に対しても、電子系の角運動量の遷移という観点から多くの情報が中性子非弾性散乱から引き出される。J-PARCでは偏極中性子を用いた非弾性散乱装置BL23 POLANOの建設が進行しており、1MWレベルでの大強度中性子ビームによる新たな地平が見込まれる。磁性と格子系の結合などの本連載講座が扱う多彩な自由度が複合化した系に現れる新しい物性の解明に、磁気散乱と核散乱の分離や上述した角運動量遷移選択則を使ってアプローチしていくことが期待できるであろう。

文 献

- 1) 上田和夫, 大貫惇睦, 重い電子系の物理, 裳華房 (1998)
- 2) 足立吟也監修, 希土類の材料技術ハンドブック, NTS (2008)

- 3) Holland-Moritz, E. and Lander, G. H., in Handbook on the Physics and Chemistry of the Rare Earths, Vol. 19, p. 1, North-Holland, Amsterdam (1994)
- 4) Aeppli, G. and Broholm, C., in Handbook on the Physics and Chemistry of the Rare Earths, Vol. 19, p. 123, North-Holland, Amsterdam (1994)
- 5) Hutchings, M. T., *Solid State Phys.*, **16**, 227 (1964)
- 6) Lea, K. R., Leask, M. J. M. and Wolf, W. P., The raising of angular momentum degeneracy of f -Electron terms by cubic crystal fields, *J. Phys. Chem. Solids*, **23**, 1381–1405 (1962)
- 7) Effantin, J., Rossat-Mignod, J., Burlet, P., Bartholin, H., Kunii, S. and Kasuya, T., Magnetic phase diagram of CeB₆, *J. Magn. Magn. Mater.*, **47–48**, 145–148 (1985)
- 8) Onimaru, T., Sakakibara, T., Aso, N., Yoshizawa, H., Suzuki, H. S. and Takeuchi, T., Observation of modulated quadrupolar structures in PrPb₃, *Phys. Rev. Lett.*, **94**, 197201 (2005)
- 9) Sales, B. C., in Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Vol. 33, p. 1, ed. Gschneidner, Jr., K. A., Bünzli, J.-C. G. and Pecharsky, V. K., North-Holland, Amsterdam (2003)
- 10) Sato, H., Sugawara, H., Aoki, Y. and Harima, H., in Handbook of Magnetic Materials, Vol. 18, p. 1, ed. Buschow, K. H. J., North-Holland, Amsterdam (2009)
- 11) 岩佐和晃, 桑原慶太郎, 神木正史, 固体物理, **43**, 207 (2008)
- 12) 岩佐和晃, 日本中性子科学会誌, **22**, 314 (2012)
- 13) Iwasa, K., Saito, K., Murakami, Y. and Sugawara, H., Electronic hybridization effect on 4 f electron crystal field states of PrOs₄P₁₂, *Phys. Rev. B*, **79**, 235113 (2009)
- 14) Becker, K. W., Fulde, P. and Keller, J., Line width of crystal-field excitations in metallic rare-earth systems, *Z. Phys. B*, **28**, 9–18 (1977)
- 15) Hoshino, S., Otsuki, J. and Kuramoto, Y., Electronic order with staggered Kondo and crystalline electric field singlets, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **79**, 074720 (2010), **80**, 033703 (2011)
- 16) Iwasa, K., Hao, L., Kohgi, M., Kuwahara, K., Mignot, J. M., Sugawara, H., Aoki, Y., Matsuda, T. D. and Sato, H., Magnetic excitation in totally symmetric staggered ordered phase of PrFe₄P₁₂, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **81**, 094711 (2012)
- 17) Peters, R., Kawakami, N. and Prusckhe, T., Spin-selective Kondo insulator: cooperation of ferromagnetism and the Kondo effect., *Phys. Rev. Lett.*, **108**, 086402 (2012)
- 18) Bauer, E. D., Frederick, N. A., Ho, P. C., Zapf, V. S. and Maple, M. B., Superconductivity and heavy fermion behavior in PrOs₄Sb₁₂, *Phys. Rev. B*, **65**, 100506(R) (2002)
- 19) Kohgi, M., Iwasa, K., Nakajima, M., Metoki, N., Araki, S., Bernhoeft, N., Mignot, J. M., Gukasov, A., Sato, H., Aoki, Y. and Sugawara, H., Evidence for magnetic-field-induced quadrupolar ordering in the heavy-fermion superconductor PrOs₄Sb₁₂, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **72**, 1002–1005 (2003)
- 20) Kuwahara, K., Iwasa, K., Kohgi, M., Kaneko, K., Metoki, N., Raymond, S., Méasson, M. A., Flouquet, J., Sugawara, H., Aoki, Y. and Sato, H., Direct observation of quadrupolar excitons in the heavy-fermion superconductor PrOs₄Sb₁₂, *Phys. Rev. Lett.*, **95**, 107003 (2005)
- 21) Suzuki, H. S., Galera, R. M., Amara, M., Regnault, L. P., Sato, T. J., Tanida, H. and Takagi, S., Inelastic neutron scattering study on crystal field excitations in PrMg₃, *J. Phys. Conf. Ser.*, **150**, 042196 (2009)
- 22) Sakai, O., Suzuki, H. S. and Kitazawa, H., Theory on crystal-field excitation of paramagnetic Pr-ion systems with degenerate ground levels and multipolar exchange interactions: Origin of two spectral components with large and small dispersions, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **77**, 124714 (2008)
- 23) Lovesey, S. W., Theory of Neutron Scattering from Condensed Matter, Vol. 2, Oxford
- 24) Kuwahara, K., Iwasa, K., Kohgi, M., Aso, N., Sera, M. and Iga, F., Detection of neutron scattering from phase IV of Ce_{0.7}La_{0.3}B₆: A confirmation of the octupole order, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **76**, 093702 (2007)
- 25) Levy, P. M. and Trammell, G. T., Magnetic octupole scattering of neutrons, *J. Phys. C Solid State Phys.*, **10**, 1303–1310 (1977)
- 26) Balcar, E., Lovesey, W. and Wedgwood, F. A., Theory of thermal neutron scattering from crystals containing ions with impaired f electrons, *J. Phys. C Solid State Phys.*, **3**, 1292–1302 (1970)
- 27) Lovesey, W., Theory of Neutron Scattering from Condensed Matter, Vol. 2, Oxford University Press, Oxford (1984)
- 28) Iwasa, K., Saito, K. and Hao, L., New aspects of electronic ordered states due to f^2 configuration of Pr-based systems, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **80**(Suppl.B), SB019 (2011)

Abstract

Neutron Scattering Study on Dynamics of Atomic and Molecular Motions

VI-1 Electronic Degrees of Freedom and Magnetic Excitation Spectra in Rare-earth-based Metallic Systems

Kazuaki IWASA^{†, #}: Department of Physics, Graduate School of Science and Faculty of Science, Tohoku University, 6-3 Aramaki Aza-Aoba, Aoba-ku, Sendai-shi, Miyagi Pref. 980-8578, Japan, [#]Present address Frontier Research Center for Applied Atomic Sciences, Ibaraki University, 162-1

Shirakata, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki Pref. 319-1106, Japan

f Electrons in rare-earth compounds are basically localized at rare-earth ions, and carry various degrees of freedom categorized in magnetic dipoles, electric quadrupoles, and high-rank multipoles. Because of interactions with conduction electrons, *f* electrons provide characteristic physical properties; Kondo effect, competition or cooperation between magnetic and charge orbital ordering, etc. Examples of inelastic neutron scattering studies on determination of quantum states of *f* electrons, ordering, and elementary excitations originating from many-body interactions are introduced.