

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 25 日現在

機関番号：14501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2016

課題番号：25400342

研究課題名(和文) 第一原理電子状態計算を用いた核四重極共鳴周波数成分の解析

研究課題名(英文) Analysis of nuclear quadrupolar resonance frequency components using the first principle calculation for electronic structure

研究代表者

播磨 尚朝 (HARIMA, Hisatomo)

神戸大学・理学研究科・教授

研究者番号：50211496

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：電子状態計算で得られる電場勾配の分離と外部パラメータ依存性の解析を通じて、核四重極共鳴周波数の微視的な起源に関する研究を行った。特に、SmB6において電場勾配の成分分離などを行い、圧力下の電場勾配の変化の微視的な起源について研究した。並行して、スピン軌道結合における質量補正効果による電場勾配への影響を定量的に評価した。この他にも、多くの物質に対する電場勾配の計算を実行し、当初の目的である電場勾配の微視的な起源の統一的な理解に進んでいる。

研究成果の概要(英文)：We have studied the microscopic origin of nuclear quadrupole resonance frequencies through the separation of the electric field gradient obtained in the electronic structure calculation and the analysis of the external parameter dependence. Particularly, in SmB6, the electric field gradients are separated for two components from the inside of MT (muffin-tin) sphere and the outside. Then, the microscopic origin of the pressure dependence has been studied. In parallel, the influence on the electric field gradient due to the mass correction effect in the spin-orbit coupling has been studied, quantitatively. In addition, the calculations of the electric field gradient for many compounds have been carried out. Now, it is progressing to a unified understanding of the microscopic origin of the electric field gradient.

研究分野：固体電子論

キーワード：核四重極共鳴 第一原理電子状態計算 強相関電子系 電場勾配 相転移

1. 研究開始当初の背景

NMR (核磁気共鳴) と共に NQR (核四重極共鳴) は、物性物理学のみならず広く材料科学を初め生物学や医学の研究において微視的な電子状態を知る上で極めて重要なプローブとして測定が行われている。このプローブが用いられる対象は、物性物理学の研究対象に限っても半導体、有機系物質、銅酸化物超伝導体、鉄系超伝導体、重い電子系など、その利用範囲は極めて広範囲に及んでいる。核磁気緩和時間(T_1 や T_2) から電子系のダイナミカルな性質を知ることが出来ることは、相転移や臨界現象などの物性研究において極めて重要である。この時に、特定の電子サイトを共鳴周波数によって選択的に観測出来ることは、物理現象を理解する上で貴重な情報を与えている。化合物によっては、複数の原子核が NMR や NQR の観測にかかるために、核磁気緩和時間を観測する局所的な原子位置が同定出来るために、ダイナミカルな情報を原子レベルの空間依存性で知ることが可能である。

しかしながら、共鳴信号がどの原子位置からのものであるかを共鳴周波数だけから同定出来ない場合が多い。例えば、 RTAl_{10} (R は希土類原子、T は Fe, Ru, Os) は Al が 5 サイトあり 5 種類の NQR 周波数が観測されるが、それぞれの信号がどのサイトの Al からの信号であるかを実験から同定することは不可能である。さらに、NQR では共鳴周波数を実験的に見つけることがしばしば困難となる。NQR 周波数はその原子核位置の電場勾配に比例している。そこで原子位置での電場勾配を理論的に知る試みが古くから行なわれている。古くは反遮蔽因子を考慮した点電荷モデルが用いられていたが、妥当性に問題があった。第一原理的な電子状態計算においては、計算機資源の制約から原子近傍のポテンシャルを球対称にしたマフィン・ティン (MT) 近似を用いた計算しか行えず、点電荷モデルと本質的に同じ困難さを抱えていた。

最近の豊富な計算機資源の普及に伴い MT 近似を用いないフルポテンシャル法の計算が実行可能になり、この計算方法では原子核を中心としたポテンシャルの 2 階微分として電場勾配を計算することができる。しかしながら、一般的に全エネルギーの収束よりも電荷密度の収束の方が遅く、電場勾配を数値的によい精度で計算するには、ブリルアンゾーンの積分に多くの k 点を必要とするなど、より多くの計算機資源を必要とする。したがって、多くの系で電場勾配を精密に計算することが可能になったのは最近のことである。

2. 研究の目的

原子核位置での一電子クーロンポテンシャルはいくつかの要素からなる。これを、周囲の原子核とその近傍の球対称な電荷分布からの寄与である点電荷の成分と、それからのずれである非球対称性からの成分、さらに

自身の原子核近傍の電荷分布の非球対称性成分に分けることができる。フルポテンシャルによる計算では、これらの電荷からのポテンシャルの寄与をすべて足しあわせた後で、電場勾配を求めているために、電場勾配への寄与を分離できないでいる。NQR は様々な物質で観測されており、その周波数の温度変化から微視的な電子状態や構造の変化を敏感に観測することができ、しかもサイト選択制があるために、時として極めて重要な情報を提供している。ところが、周波数 (電場勾配) が全ての電荷からの和であるために、周波数変化の原因が微視的な電子構造の何れかに起因するのかを同定できない。

本研究では、電子構造計算のコードを見直して電場勾配への寄与を分離することで、格子構造あるいは電子状態の変化と電場勾配の関係を微視的に明らかにする。

3. 研究の方法

本研究は既存の電子状態計算コードを改良して追加機能を加え、従来から計算が可能であった各種化合物の原子核位置での電場勾配の成分分析を新しく可能にするものである。成分は、原子核近傍の MT 球の球対称成分・非球対称成分 (多極子成分) と MT 球外の成分、さらに注目している原子核の MT 球の非球対称成分に分けられるが、目的を達成するためには、物性に応じた効率のよい出力が必要となる。様々な外部パラメータ依存性を考慮しつつ、計算済みの化合物を含めて成分分析を行い、並行して実験研究者との議論を重ねることによって、出力方法の最適化を行う。

4. 研究成果

本研究の開始時期に行ったのは、 LaOBiS_2 の F 置換系での Bi の NQR 周波数変化の研究である。この物質はもともと絶縁体であるが、0 を F で置換していくと金属化して 10K 程度の超伝導転移温度を示す。F 置換により Bi 位置での電場勾配が大きく変化することが、実験的に報告されているが、その変化を理論的にもほぼ説明することが出来た。

一方で、立方晶カイラル構造である PdBiSe のフェルミ面の研究を通じて、Bi の 6p 電子の様に原子番号が大きく軌道角運動量小さい価電子に対してはスピン軌道結合における相対論的な質量補正の効果が大きいことを定量的に明らかにすることが出来た。この質量補正の効果が電場勾配に与える影響も調べた。 LaOBiS_2 の F 置換系での Bi の NQR 周波数変化は Bi-6p 電子の寄与が大きく、質量補正効果により 15% 程度の電場勾配の変化があることがわかった。この変化は MT 球内の変化によるものであり、球内の電荷分布の変化が電場勾配に大きな影響を与えることがわかった。 LaOBiS_2 については、最近になって精密な結晶構造解析の結果が報告されたために、その構造を用いた計算を進めている。

質量補正の効果については、これまでの電場勾配計算の研究成果の見直しを行った結果、比較的軽い元素に対する質量補正の効果は小さいため、B や Al への影響は小さいことがわかった。

電場勾配への寄与を MT 球内と MT 球外からの寄与に分離して出力するコードを開発したので、これを用いて、近藤半導体である SmB_6 の圧力下での電荷分布の変化の微視的な起源と電場勾配の相関に関する研究を行った。 SmB_6 においては、圧力を印可し格子定数が小さくなると同時に 4f 電子数が減少し、B 位置の電場勾配が減少するという実験結果がある。この原因を探るために、格子定数の変化とは独立に人工的に 4f 電子準位を変えることによって 4f 電子数を変化させて、f 電子数が減少すると過剰な 4f 電子が B 位置に移動して増えた B 位置の電荷からの電場勾配への寄与の変化が大きいことをより定量的に調べた。一方で、最近になって、 SmB_6 の B 位置が圧力下で変化するという実験結果が得られたため、新たに独立に B 位置と電場勾配との相関を調べた。その結果として、B 位置の電場勾配は B 位置に極めて敏感であることがわかり、圧力下で B 位置を正確に測定することが極めて重要であることがわかった。

以上のように、 SmB_6 では電場勾配の成分分析を行い、外部パラメータ依存性の解析を通じて、電場勾配の変化の微視的な起源の研究を行った。並行して、スピン軌道結合における質量補正効果を定量的に見積もることが出来たが、これは今後の定量的な解析に極めて有用な結果である。この他にも、多くの物質に対する電場勾配の計算を実行し、当初の目的である電場勾配の微視的な起源の統一的理解に進んでいる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 8 件)

S. Takano, M.S. Grbic, K. Kimura, M. Yoshida, M. Takigawa, E.C. T O'Farrell, K. Kuga, S. Nakatsuji, H. Harima, Site-selective ^{11}B NMR studies on YbAlB_4 , Journal of Physics: Conference Series, 査読有、**683**, 2016, 012008/1-6.

H. Niki, N. Higa, H. Kuroshima, T. Toji, M. Morishima, M. Minei, M. Yogi, A. Nakamura, M. Hedo, T. Nakama, Y. Onuki, H. Harima, Studies of ^{27}Al NMR in SrAl_4 , Physics Procedia, 査読有、**75**, 2015, 763-770.

H. Harima, Electronic Structures and the Spin-splittings in Ullmannite-type Structure Compounds, Physics Procedia, 査読有、**75**, 2015, 114-120.

M. Kakihana, A. Teruya, K. Nishimura, A. Nakamura, T. Takeuchi, Y. Haga, H. Harima, M. Hedo, T. Nakama, Y. Onuki, Split Fermi Surface Properties in

Ullmannite NiSbS and PdBiSe with the Cubic Chiral Crystal Structure, J. Phys. Soc. Jpn., 査読有、**84**, 2015, 094711/1/-8.

H. Kotegawa, K. Fukumoto, T. Toyama, H. Tou, H. Harima, A. Harada, Y. Kitaoka, Y. Haga, E. Yamamoto, Y. Onuki, K. M. Itoh, E. E. Haller, ^{73}Ge -Nuclear Magnetic Resonance/Nuclear Quadrupole Resonance Investigation of Magnetic Properties of URhGe , J. Phys. Soc. Jpn., 査読有、**84**, 2015, 054710/1-7.

T. Goho, H. Harima, Electronic structure with antiferro-electric-multipole ordering in $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$, J. Phys: Conf. Series, 査読有、**592**, 2015, 012100/1-6

M. Kakihana, A. Nakamura, A. Teruya, H. Harima, Y. Haga, M. Hedo, T. Nakama, Y. Onuki, Split Fermi Surface Properties based on the Relativistic Effect in Superconductor PdBiSe with the Cubic Chiral Crystal Structure, J. Phys. Soc. Jpn., 査読有、**84**, 2015, 033701/1-4

T. Goho, and H. Harima, The Relation between the Electronic Field Gradients at Sb-Site and the Lattice Parameters in $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$, JPS Conf. Proc., 査読有、**3**, 2014, 011007/1-6.

〔学会発表〕(計 6 件)

廣田秋俊、 SmB_6 における NQR 周波数と圧力の相関に関する FLAPW 法を用いた理論的研究、日本物理学会 2016 年秋季大会、2016.9.15, 金沢大学(石川県)

H. Harima, Electronic structures and the spin-splittings in ullmannite-type structure compounds, 第 20 回磁性国際会議, 2015.7.10, バルセロナ(スペイン)

H. Harima, The Parity Violation Splitting in Non-Centrosymmetric Compounds, 第 27 回低温物理国際会議, 2014.8.11, プエノスアイレス(アルゼンチン)

五宝健、 $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ における Sb での電場勾配の格子パラメータ依存性、日本物理学会 2013 年秋季大会、2013.9.25、徳島大学(徳島県)

H. Harima, Crystal and electronic structure of YbAlB_4 and YbAlB_4 , Workshop on Quantum Critical Phenomenon in YbAlB_4 , 2013.8.11., ホテルラフォーレ那須(栃木県)

T. Goho, The relation between the Electric Field Gradient at Sb-Site and the Lattice Parameters in $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$, 強相関電子系国際会議、2013.8.6、伊藤国際学術研究センター(東京都文京区)

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)

取得状況(計 0件)

〔その他〕

6. 研究組織

(1) 研究代表者

播磨 尚朝 (HARIMA, Hisatomo)

神戸大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号：50211496