HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Investigation of Localized and Delocalized Character of 4f Electrons in Cage-Structure Compounds [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	門別, 翔太
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第12235号
Issue Date	2016-03-24
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/61692
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/
Type	doctoral thesis
File Information	Shota_Mombetsu_abstract.pdf, 論文内容の要旨

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

学 位 論 文 内 容 の 要 旨
Abstract of Doctoral Dissertation

博士の専攻分野の名称　博士（理 学）　　氏　名　　門別　翔太
Degree requested　　Doctor of Science　　Shota Mombetsu

Investigation of Localized and Delocalized Character of 4f Electrons in Cage-Structure Compounds
（カゴ状化合物における 4f 電子の局在・非局在性の研究）

近年、複数の 4f 電子を持つ希土類元素を含む金属間化合物において、電子間の強い相互作用により伝導電子の有効質量が増大する「重い電子状態」が発見され、その性質や発現機構が問題になっている。重い電子状態は、Ce や Yb の化合物についてはよく研究されており、理解が進んでいる。それに対し、Pr や Sm、Eu などを主体とした化合物については、実験的な傍証が少なく、理解が進んでいるとは言い難い。一般に、原子番号が大きい希土類ほどフェルミエネルギーから深い位置に 4f 準位を持つため、伝導電子と 4f 電子間の混成（c-f 混成）による重い電子状態を形成しにくい。一方で、多数の配位子が希土類イオンを取り囲むカゴ状構造を持つ場合、混成する経路が多くなり、強い c-f 混成効果が期待できる。実際に、Pr や Sm を含むカゴ状化合物において、風変わりな重い電子状態が発見されている。例えば、Sm の重い電子系カゴ状化合物では、重い電子系 Ce 化合物にないような、磁場に鈍感な重い電子状態と磁気秩序が発見され、注目が集められている。さらに、カゴ状化合物では強い c-f 混成効果だけではなく、結晶場の擬縮退による多極子自由度や、ゲスト希土類イオンの非調和振動（ラットリング）が生じ、それらが低温物性に大きな影響を及ぼすと考えられている。

本研究で取り上げる充填スクッテルダイト $SmOs_4Sb_{12}$ は、比熱から見積もられる電子比熱係数が 820 mJ mol^{-1} K^{-2} と大きく、重い電子状態を形成していると考えられている。この電子比熱係数の値は 8 T の外部磁場中でもほとんど変化せず、磁場によって抑制される Ce 化合物の重い電子状態とは対照的である。この磁場に鈍感な重い電子状態の発現機構として、ラットリングに起因した局所電荷揺らぎや価数揺らぎを起源とするものが理論提案されている。また、本系は $T_C \sim 2.5$ K で弱い強磁性モーメントを伴った相転移を示す。この低温秩序相における強磁性については、遍歴強磁性の可能性と、多極子秩序に伴う寄生モーメントの可能性が指摘されており、争点となっている。

4f 電子と伝導電子のかかわる複雑な多体量子系を理解するためには、4f 電子系が低温で持ちうる多極子自由度を規定する結晶場基底状態についての情報が重要である。しかし、本系においては 2 つの結晶場模型が提案されており、未だ決着が付いていない。また、本系の低温における c-f 混成効果を 4f 電子の局在モーメントの応答から議論した例はなく、c-f 混成の低温物性への影響は明らかになっていない。そこで、本研究では、$SmOs_4Sb_{12}$ の重い電子状態の形成において、c-f 混成効果とラットリングによる電荷揺らぎのどちらが本質的なのかを明らかにすることと、低温秩序相における多極子自由度の寄与を調べることを目的とし、局在電子系の四極子モーメントの応答や局所電荷揺らぎを観測できる、超音波測定をパルス磁場中、ならびに、静水圧力下で行なった。

一般に、強い c-f 混成がある場合、低温・低磁場では局在電子模型による結晶場準位の決定は困難である。そこで、本研究では、パルス強磁場を用いた超音波弾性定数測定により、c-f 混成のエネルギースケールを越えた領域での弾性応答から結晶場基底状態の決定を試みた。

本研究のパルス磁場中弾性定数測定では、4.2 K において弾性定数 C_{44} が 10 T 以下の低磁場で減少し、高磁場側で増大する振る舞いが観測された。また、磁場印加に伴い弾性定数 C_{11} が増大する振る舞いが観測された。これらの弾性応答には、結晶場基底状態の対称性に関する明瞭な選択則が現れており、Γ_{67} 四重項基底状態を強く示唆する。さらに、ゼロ磁場の弾性定数の温度変化から歪み-四極子結合定数を決定し、それを用いて弾性定数の磁場変化の定量的な計算を行なった。この局在模型を用いた計算の示す変化量が、実験結果の弾性定数 C_{44} の 10 T 以上の変化量とほぼ一致したことから、少なくとも 20 T 以上での高磁場領域で局在性が回復していることが示唆される。また、低磁場側での計算結果との不一致は、低温・低磁場では局在模型が適用できず、c-f 混成が支配的であることを改めて裏付けた。

さらに、本研究ではハイブリッドピストンシリンダー型圧力セルに極細の同軸線を 2 本導入し、高周波を用いた 1.3 GPa までの静水圧力下における $SmOs_4Sb_{12}$ の弾性定数測定を達成した。本研究では圧力印加による局在性の回復を示唆する結果が得られた。特に C_{44} 測定では、局在 4f 電子模型による計算結果から実験結果が外れる温度を 4f 電子が局在性を失う目安となる特性温度として見積もることができ、圧力印加による特性温度の減少を明瞭に観測した。0.7 GPa の静水圧力下では、T_C まで局在 4f 電子模型で再現でき、この圧力付近で遍歴状態から局在状態に移行していると考えられる。

また、圧力下での秩序状態について議論するために、本研究では平均場近似による解析を行なった。単純な強磁性状態を仮定した場合、C_{11} の転移点での弾性異常と転移点以下の振舞いは再現できるが、C_{44} の転移点以下の振る舞いは再現できない。そこで、磁気八極子間の相互作用を導入したところ、両方の弾性定数の振る舞いをよく再現することがわかった。先行研究では、さらなる高圧下で低温秩序が多極子秩序に変化する可能性が指摘されており、本研究でその存在が示唆された多極子間相互作用がより高圧で支配的になると推測される。

以上、本研究では重い電子系化合物 $SmOs_4Sb_{12}$ の低温物性における c-f 混成効果と多極子自由度の影響を超音波弾性定数測定によって観測した。本研究では、（１）本系の結晶場基底状態がΓ_{67} 四重項であることの有力な証拠が得られた。また、（２）低温・低磁場では c-f 混成効果が支配的であり、結晶場基底状態の持つ四極子モーメントが消失している可能性を指摘した。さらに、（３）この c-f 混成効果は磁場によって抑制され、20 T 以上の高磁場で 4f 電子の局在性が回復することを示唆する結果が得られた。静水圧力下超音波測定では、（４）c-f 混成効果が圧力により抑制される振る舞いを明瞭に観測した。このような磁場・圧力に敏感な c-f 混成効果は Ce 化合物のそれに類似しており、本系の重い電子状態の形成に本質的である可能性が高い。本研究で、Sm 化合物においても c-f 混成効果により Ce 化合物と同様に重い電子状態が形成されうることを示したことは意義深い。一方で、本研究の結果は磁場に鈍感な電子比熱係数とは矛盾しており、c-f 混成効果による重い電子状態の形成以外の起源で、低温の残留エントロピーが生じていることを示唆する。また、パルス磁場・静水圧力を用いた極限環境下における超音波測定により、c-f 混成効果の変化を明瞭に観測は捉えた例は初めてであり、本研究の手法の更なる応用が期待される。