



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Study of 5f Electronic States in Uranium Systems with CaBe ₂ Ge ₂ -Type Crystal Structure Lacking Local-Inversion Symmetry [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	今, 布咲子
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第15739号
Issue Date	2024-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/92271
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Fusako_Kon_abstract.pdf, 論文内容の要旨



学 位 論 文 内 容 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士 (理 学) 氏 名 今 布 咲 子

学 位 論 文 題 名

Study of 5f Electronic States in Uranium Systems with CaBe_2Ge_2 -Type Crystal Structure Lacking Local-Inversion Symmetry

(局所空間反転対称性の破れた CaBe_2Ge_2 型構造を有する
U 化合物における 5f 電子状態の研究)

U を含む金属間化合物に関する研究は 5f 電子が示すユニークな特性に駆動され発展し、多くの魅力的な研究テーマを生み出してきた。しかしその長い歴史にもかかわらず、5f 電子描像に対する基礎概念は未だに構築されていない。その理解を難しくしている一要因は、波動関数が 4f 電子と 3d 電子の中間的な広がりを持つ点である。その結果、U 系の 5f 電子は 3d 電子系や 4f 電子系とは質の異なる遍歴・局在二重性を呈し、秩序変数が未知の「隠れた秩序」や、反強磁性のみならず強磁性とも共存する非従来型超伝導など、U 系に特有のエキゾチックな現象を引き起こしているものと考えられている。このような 5f 電子物性を理解するためには、その波動関数の広がりを考慮した上で、5f 電子が個々の結晶中で周囲の環境とどのように相互作用するのかを議論することが極めて重要である。つまり、5f 電子単体の自由度だけではなく、周囲のリガンドの価電子との混成による分子軌道形成の可能性を含め、その混成効果を正しく考慮する必要があると考えられる。特に注目されるのは U 原子が局所空間反転対称性の欠如したサイトにある場合である。このとき U の 5f 電子は、その適度な広がり起因して自身の外殻電子軌道 (6d もしくは 7s) とパリティ混成を引き起こし、単サイト上の奇パリティ多極子自由度を有する可能性が期待される。実際、U 系の異常物性の多くは局所的に空間反転対称性が破れた結晶構造を持つ物質で発現しており、近年ではそれらの現象において 5f 軌道のパリティ混成が本質的な役割を担っている可能性が指摘されている。しかしながら、そうした局所空間反転対称性の破れを含む U サイトの環境と 5f 電子における混成効果の関係性について微視的な実験を用いて詳しく調べた研究はほとんどない。本研究は局所空間反転対称性の破れた U サイトに焦点を当て、5f 電子がどのような環境で、どのような電子状態を形成するかを微視的に調べることを目的とする。

そこで本研究では、正方晶 CaBe_2Ge_2 型結晶構造を有する UPt_2Si_2 に着目した。この物質は、系統的研究がなされている UT_2X_2 物質群 (T: 遷移金属元素, X: Si/Ge) の中で、局所空間反転対称性が破れた U サイトを有する数少ない物質の 1 つである。本構造は c 軸方向に積み重なる原子層を有し、U 層は異なる 2 つの原子層 (Layer 1, Layer 2) によって挟まれている。約 320 K 以下で Layer 2 の Pt イオンの 5d 電子が電荷密度波 (CDW) 秩序を形成し、34 K 以下では U の 5f 電子による反強磁性 (AFM) 秩序と共存する。この時、CDW 秩序は格子非整合波数で生じているため、回折実験を用いればこの CDW 秩序による U サイトの環境変化が 5f 電子状態に与える影響を抽出して調べることが可能となる。本研究はこの点に着目し、共鳴 X 線散乱、および中性子散乱を用いた回折実験を行った。以下にその概要を説明する。

(1) UPt_2Si_2 における共鳴 X 線散乱実験

本実験では 5f 電子状態を選択的に調べることのできる、U の M_4 吸収端を利用した共鳴 X 線散乱 (RXS) 実験を行い、CDW 秩序下における 5f 電子状態を詳細に調べた。その結果、CDW の秩序波数に関連した超格子反射として、5f 電子に由来する 2 種類の共鳴信号を発見した。一つは、AFM 相で基本反射周りに観測される磁気的な信号であり、もう一つは本結晶構造の禁制反射位置の周りに CDW 転移温度以下で現れる非磁性の信号である。これらの共鳴信号に対して偏光依存性とアジマス角依存性を詳細に測定した結果、前者は CDW 波数で生じる c 面内横波磁気変調によって生じていることを確認した。本系の AFM 相では c 軸に平行な磁気モーメントが交替的に秩序していると考えられていたが、この磁気変調の存在により CDW の周期で磁気モーメントが c 軸から傾いていることを明らかにした。一方、後者の信号は 5f 電子の電気四極子密度波 (QDW) に対応した軌道変調に由来することを明らかにした。ここで重要な実験事実、この QDW が U の副格子間で反位相になっていることである。このことは U サイトの局所的空間の破れを反映し、5f 電子が奇パリティの電子状態を形成していることを強く示唆するものである。以上の研究を通じて、 UPt_2Si_2 においては、CDW 秩序と 5f 電子の磁気的・電気的状態が相関していることを実験的に明らかにした。

(2) UPt_2Si_2 における中性子回折実験

(1) で発見された U の 5f 電子状態と CDW との相関について、定量的な情報を得ることを目的とし、非偏極/偏極中性子を利用した磁気変調構造の定量解析を行った。その結果、上述の RXS 実験結果を再現し、c 面内横波磁気変調に由来する磁気的な超格子反射が観測された。それらの散乱強度の解析から磁気変調の振幅は $0.72(2)\mu_B/\text{U}$ と見積もられる事を示した。このことは磁気モーメントの c 軸成分の大きさ $(1.93(5)\mu_B/\text{U})$ と比較すると、磁気モーメントが c 軸から最大で約 20 度傾いていることを意味する。この点は CDW 秩序によって生じる U サイトの平均構造の変化 (約 2 度) とは著しく異なることを明らかにした。

これらの結果から、本系における 2 種類の混成効果に関して以下の考察を得た。1 つは U の 5f 電子と Layer 2 の Pt の 5d 電子によるサイト間の混成効果である。中性子回折実験で得られた約 20 度の磁気モーメントの傾き角の大きさは U と Layer 2 の Pt との結合角に匹敵する値であり、U の 5f 電子と隣接する Layer 2 の Pt 5d 電子との間に選択的な混成が生じている可能性を示唆する。RXS 実験で観測された反位相の軌道変調はこの仮説を支持する結果と解釈できる。一方、このことは同時に 5f 電子状態が局所空間反転対称性の破れを反映し、原子内の異なるパリティを持つ 6d もしくは 7s 軌道と混成したパリティ混成状態にある可能性を強く示唆している。

本研究は U の 5f 電子の混成効果に関して、RXS 実験からは対称性に関する詳細な情報を、中性子回折実験からは定量的な情報を提供するものである。これらはそれぞれ群論的考察や第一原理計算を含むモデル計算との比較を促す重要な情報であり、U 化合物における混成効果に対する理解を進める一助となると期待される。

今後の更なる考察のために、硬 X 線を用いた精密な構造解析による各原子位置の高精度な決定、ならびに U サイトの対称性の特定が必要である。加えて、CDW 転移温度以上の高温領域を含む RXS 実験による Pt 5d および U 6d 軌道の直接観測は、提案した混成効果のシナリオに対する直接的な検証になると期待される。特に、U 原子内のパリティ混成状態の直接観測は前例がなく挑戦的であるが、固体中の新規電子自由度の発見と物質機能の開拓に関する重要な新情報を提供するものと期待される。