



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Ultrasonic Investigation of Phenomena Originating from the Electric Quadrupole in the f-Electron Caged Compounds [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	日比野, 瑠央
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第16242号
Issue Date	2025-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/95365
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Ruo_Hibino_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 日比野 瑠央

学 位 論 文 題 名

Ultrasonic Investigation of Phenomena Originating from the Electric Quadrupole
in the f -Electron Caged Compounds

(超音波測定を用いた f 電子系籠状化合物における電気四極子由来の物性に関する研究)

近年、強相関電子系物理の領域において、従来広く研究されてきた磁気双極子自由度を用いた相互作用に加えて、電気四極子自由度を用いた相互作用に起因した物理にまで研究の対象が広がられている。電気四極子を秩序変数とする四極子秩序状態の研究は理論・実験の両面からこれまでも精力的に進められてきた一方で、電気四極子自由度を介した局在電子と伝導電子の混成効果である四極子近藤効果に関しては理論的研究が進められているものの実験的な確証を掴むには至っていない。

電気四極子由来の物性を研究する舞台として、非クラマース Γ_3 結晶場基底二重項を取り得る立方晶 U^{4+} ($5f^2$ 配位) または Pr^{3+} ($4f^2$ 配位) 化合物が注目されている。この非クラマース Γ_3 二重項は、磁気双極子自由度を有さずに電気四極子自由度を有するため、結晶場励起状態の寄与が無視できる十分低温においては電気四極子由来の物性の発現が期待される。また、本研究で着目する籠状構造を有する化合物は、磁性原子の周りにリガンドイオンが多く存在するために局在 f 電子と伝導電子の強い混成も期待される。

こうした背景から、本研究では f 電子系籠状化合物である $(Y,Pr)Ir_2Zn_{20}$, $(U,Th)Be_{13}$ に関する超音波測定を系統的に行った。超音波によって誘起される局所歪みは同じ対称性に属する電気四極子と結合するため、超音波を用いて測定される弾性定数から四極子感受率の情報を直接的に得ることができる。つまり、超音波測定は電気四極子由来の物理を理解するのに適した測定手法であると言える。 $(Y,Pr)Ir_2Zn_{20}$ 及び $(U,Th)Be_{13}$ は共に、非自明な非フェルミ液体的挙動が先行研究で報告されており、その起源の候補として四極子近藤効果が挙げられている。特に $(Y,Pr)Ir_2Zn_{20}$ に関しては、結晶場基底状態が Γ_3 二重項である事が非弾性中性子散乱実験等によって明瞭に確かめられている。さらに、母物質である $PrIr_2Zn_{20}$ では四極子近藤格子の形成を示唆する応答が、 Pr 希薄系では単サイト四極子近藤効果由来と考えられる応答が電気抵抗測定および比熱測定で確認されており、 Pr 濃度の変調による単サイト効果の検証が進められている。本研究では超音波測定による四極子感受率の観点から、四極子近藤効果由来の弾性応答の Pr 濃度依存性を明らかにすることを主目的とした。また、 $(U,Th)Be_{13}$ に関しては U 系化合物で初めて発見された重い電子系超伝導体 (UBe_{13} , $T_c \sim 0.9$ K) として大きな注目を集めてきたが、本研究では通常相の電気抵抗測定等で見つかっている非フェルミ液体的挙動の起源を明らかにすることを目的とし、特に磁場下での電子状態を明らかにすることを目指した。各化合物に関する超音波測定による研究の概要を以下に説明する。

$(Y,Pr)Ir_2Zn_{20}$

過去の超音波測定によって単サイト四極子近藤効果に由来した対数的温度変化 ($\propto \ln T$) を示す弾性定数 $(C_{11}-C_{12})/2$ (Γ_3 モード) が確認されている Pr -3.4%系よりも Pr 濃度の高い、 Pr -8%, 37%系の超音波測定を行った。その結果、 Pr -3.4%系とは異なり、 $+\sqrt{T}$ に比例する弾性定数 $(C_{11}-C_{12})/2$ が ~ 0.5 K 以下で確認された。これは四極子近藤(仮想)格子模型に基づく理論予測と一致するものであり、 Pr 濃度を高くすることによって単サイト四極子近藤模型から四極子近藤(仮想)格子模型で

よく記述できる状態へと変化することを明らかにした。本研究は、このクロスオーバーを四極子感受率の観点から初めて直接的に捉えたものである。また、Pr-37%系に関しては四極子近藤(仮想)格子模型由来の寄与に加えて、低エネルギーの超音波分散(測定周波数に依存する弾性応答)も確認された。この超音波分散は籠状構造に起因したフォノン由来の動的応答だと考えられ、フォノンと電気四極子が結合したバイブロニックな量子基底状態を形成している可能性についても提案した。

また、反強四極子(AFQ)秩序($T_Q \sim 0.1$ K)を示す母物質 $\text{PrIr}_2\text{Zn}_{20}$ の超音波測定も行った。ごく最近提案された AFQ 相境界近傍の新奇磁場誘起相である「A 相」に関して弾性応答を検証し、 Γ_3 対称性を持つ弾性定数($C_{11}-C_{12}$)/2 に A 相境界で異常が見られる事を明らかにした。また、AFQ 相内においても A 相が誘起される[001]磁場下で複数の弾性異常が見られる事を明らかにした。先行研究で A 相の消失が確認されている[110]磁場下においては、これらの異常は観測されず、磁場方位に関する異方性も確かめた。平均場モデルを用いた解析から[001]方向の外部磁場による四極子秩序変数のスイッチングの可能性を検証し、A 相の起源に O_2^2 型電気四極子から O_2^0 型電気四極子へのスイッチングが関係している可能性を提案した。

(U,Th)Be₁₃

母物質 UBe_{13} 、及び Th-2.7%試料に対して超音波測定を行った。縦波弾性定数 C_{11} ($\Gamma_1 \oplus \Gamma_3$ モード)、横波弾性定数($C_{11}-C_{12}$)/2 (Γ_3 モード)、 C_{44} (Γ_5 モード)を各物質に対して測定することによって、四極子近藤効果の可能性を議論していた研究初期に仮定されていた Γ_3 結晶場基底ではなく、結晶場基底状態が非磁性の Γ_1 一重項である可能性を示した。 $(C_{11}-C_{12})/2$ 、 C_{44} モードでは、外部磁場によって極低温($T < 1$ K)における弾性ソフト化が増強される事を明らかにし、これは外部磁場で四極子自由度が増強される事を意味する。単純な局在 $5f$ 電子描像では、これらの実験事実を説明する事ができず、高磁場下でも遍歴性を獲得するような高いエネルギースケールを持つ c - f 混成の可能性を示唆する。

また、通常相の電気抵抗・熱膨張測定で非自明な異常が見られている「2 K 異常」に対応する弾性応答が Γ_1 モードを含む弾性定数 C_{11} でのみ観測される事を明らかにした。これは、(磁氣的な)近藤効果を初めとする c - f 混成による Γ_1 対称性をもつ体積変化に起因するものと考えられる。

これらの振る舞いは、定性的に UBe_{13} 及び Th-2.7%試料で共通して確認されており、通常相における電子状態は Th 置換による影響をほとんど受けない事を明らかにした。

本研究は $(\text{Y,Pr})\text{Ir}_2\text{Zn}_{20}$ 及び、 $(\text{U,Th})\text{Be}_{13}$ に対する各モードの超音波測定によって、各対称性に属する電気四極子に関する情報を提供するものである。特に本研究で強く着目した Γ_3 対称性を持つ弾性定数($C_{11}-C_{12}$)/2 の測定は、他の磁気測定では得られない Γ_3 型電気四極子の情報を得ることができ、各化合物群に対して直接的に四極子自由度に関する議論を進める事を可能にした。

磁性原子である Pr, U 原子の単サイト効果を研究するため、本研究では非磁性原子で希釈された系を実験対象とし、特に $(\text{Y,Pr})\text{Ir}_2\text{Zn}_{20}$ においては、磁性原子濃度による四極子近藤単サイト模型から格子模型へのクロスオーバーを捉えることに成功したと考えている。その一方、本研究における考察では磁性原子が均一に置換されている事を仮定したが、元素置換による原子配置の乱れの影響で、局所的に歪みが入り磁性原子サイトの局所対称性が落ちてしまっている可能性がある。今後の更なる研究の発展のためには、磁性原子が高濃度の置換系や、一軸圧力によって対称性を低下させた系での追加実験によって検証を進める必要があると考えられる。