

修士論文要旨

結晶場準四重項における近藤効果の理論と Pr スクッテルダイトへの応用

東北大学大学院 理学研究科 物理学専攻 大槻純也

局在電子は伝導電子と混成することにより、多様な性質を示す。その代表が、近藤効果である。近藤効果とは、局在電子と伝導電子の間の反強磁性的相互作用によって、温度の低下と共にそれらが一重項を形成していく過程である。伝導電子との混成によって現れる現象は、他にも RKKY 相互作用があり、混成効果は局在電子の性質を理解する上で非常に重要である。

近年、Pr スクッテルダイト化合物 $\text{PrT}_4\text{X}_{12}$ ($\text{T}=\text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}$; $\text{X}=\text{P}, \text{As}, \text{Sb}$) に関する研究が盛んに行われており、様々な物性が発見されている。例えば、 $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ の重い電子超伝導及び磁場誘起四重極秩序や、 $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$ の重い電子状態及び四重極秩序が上げられる。Pr スクッテルダイトは、構成元素の組み合わせを様々に変えられるため、 $4f^2$ 電子配置の性質を系統的に調べられる物質であるといえる。

局在電子の性質には、その結晶場準位が重要な役割を果たす。実験によって示唆されている Pr スクッテルダイトの結晶場準位は、構成元素によって様々である。同じ構造でその構成元素が異なる場合、何らかの微視的なパラメーターが存在し、それにより一連の物性を理解できることが期待される。しかしながら、そのパラメーターが何であるかは明らかになっていない。

$\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$ の結晶場準位は一重項・三重項の準四重項であることが指摘されており、近藤効果や重い電子状態に対して、励起状態である結晶場三重項が重要な役割を果たしていることが予想される。一方、 $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ においても結晶場準四重項が実現していることが知られているが、近藤効果は観測されていない。スクッテルダイトの対称性 T_h では三重項波動関数は一意に決まらないため、その自由度がそれらの違いを生じていることが考えられる。また、 $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$ の中性子非弾性散乱実験では、転移温度より高温ではブロードな準弾性散乱のみであるが、転移温度以下に限って鋭い非弾性ピークが観測されている。この実験結果に関する近

藤効果や結晶場分裂の関連が興味ある問題である。

本研究の目的は、Pr スクッテルダイトを対象とし、結晶場構造の多様性の起源、及び結晶場一重項と近藤効果の競合した系における動力学を明らかにすることである。具体的には：

(1) 結晶場分裂の微視的起源として Coulomb 斥力と混成効果を考慮する。それらの競合によってどのように結晶場準位が変化するか、また、一連の Pr スクッテルダイトの結晶場構造を支配するパラメーターは何であるかを明らかにする。

(2) $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$ と $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ を対象とし、群 T_h での波動関数を考慮に入れて、結晶場準四重項と伝導電子との交換相互作用を導く。そして、準四重項において近藤効果の起こる条件を明らかにする。さらに、有限温度における $4f^2$ 電子の動力学を導き、近藤効果と結晶場一重項の競合による磁気スペクトルの温度依存性について議論する。それによって、 $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$ で観測されている中性子非弾性散乱スペクトルの温度変化に関して、ひとつの解釈を与える。

以下に、本研究で得られた結果をまとめる。

Pr スクッテルダイトの結晶場の起源

結晶場分裂の微視的起源として、配位子からの Coulomb ポテンシャルと混成効果を考える [1]。その結果、 $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ において準四重項の実現する機構が理解できる。また我々は、同じ結晶構造を持つ一連の物質群における結晶場準位の多様性は、混成の過程における $4f^1$ 中間状態と $4f^3$ 中間状態の競合によって生じることを主張する。特に Pr スクッテルダイトにおいては、 $4f^2$ 電子と混成するバンドが Fermi 面を形成しているために、構成元素によるバンドのわずかな違いによって競合は大きく変化する。

準四重項における有効交換相互作用

Pr スクテリダイトにおいて主要な伝導バンドであるとされている a_u 対称性を持つ $2p$ 電子の Wannier 軌道と、 $4f$ 電子との混成を考慮し、結晶場準四重項と伝導電子との有効交換相互作用を導出した [1]。準四重項と伝導電子スピン s_c との結合は、2つの演算子によって表現できる。一重項・三重項を2つの擬スピン S_1, S_2 によって表した場合、それは擬スピン演算子そのものになる。すなわち、有効ハミルトニアンは2つの局在擬スピンが1つの伝導電子スピンと交換相互作用をする形で表せる：

$$H_{s-t} = \Delta_{\text{CEF}} S_1 \cdot S_2 + (J_1 S_1 + J_2 S_2) \cdot s_c,$$

ここで、 Δ_{CEF} は結晶場分裂である。

点群 T_h における三重項波動関数は点群 O_h の2つの三重項 $|\Gamma_4\rangle, |\Gamma_5\rangle$ の線形結合によって表され、三重項波動関数の違いによって結合定数が変化する。Pr スクテリダイトでは、三重項波動関数が $|\Gamma_4\rangle$ の成分を多く含むほど、 $4f^2$ 電子は伝導電子と強く結合する。擬スピン表示では片方の擬スピンが伝導電子と反強磁性的に結合する。一方、 $|\Gamma_5\rangle$ を多く含む場合にはその結合は小さい。したがって、 $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ の結晶場準位では近藤効果が起こりにくく、 $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$ の一重項基底状態モデルでは近藤効果が起こりやすいと結論することができる。その結果、それらの物質において実験で得られている抵抗の振る舞いの相違が、第一励起状態である結晶場三重項の波動関数の違いによって自然と理解される。

準四重項における近藤効果

準四重項と伝導電子との交換相互作用を表す有効ハミルトニアンによる、有限温度における動的帯磁率や T 行列などの物理量を Non-Crossing Approximation (NCA) と呼ばれる近似を用いて求めた。近藤効果と結晶場一重項が競合するような系に関する研究は過去にも行われているが、動的帯磁率の温度変化は本研究によって初めて示されたといえる。

このモデルの物理量は2つのエネルギースケール、近藤温度 T_K と繰り込まれた結晶場分裂 $\tilde{\Delta}_{\text{CEF}}$ によって特徴付けられる。結晶場一重項が基底状態となるようなパラメーターの場合 ($T_K < \tilde{\Delta}_{\text{CEF}}$) の $\text{Im}T(\omega)$ と

磁気スペクトルの計算結果を図1に示す。 $T \gtrsim \tilde{\Delta}_{\text{CEF}}$ では $\text{Im}T(\omega)$ の $\omega \sim 0$ に、降温と共に近藤ピークが成長する。しかし、 $T \lesssim \tilde{\Delta}_{\text{CEF}}$ では結晶場分裂の影響により、幅約 $2\tilde{\Delta}_{\text{CEF}}$ の擬ギャップが現れる。磁気スペクトルは $T \gtrsim \tilde{\Delta}_{\text{CEF}}$ ではブロードな準弾性散乱のみで、結晶場励起は見られない。一方、 $T \lesssim \tilde{\Delta}_{\text{CEF}}$ では準弾性散乱が減少し非弾性散乱ピークが鋭くなっていく。結晶場励起が見え始める温度は、 $\tilde{\Delta}_{\text{CEF}}$ と T_K に依存し、 T_K が $\tilde{\Delta}_{\text{CEF}}$ に近づくほど低くなる。

以上のように、近藤効果から結晶場一重項への移行に伴って、準弾性散乱から非弾性散乱へと移り変わる。この計算結果から、 $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$ の中性子非弾性散乱において低温で観測されている非弾性ピークが結晶場励起である可能性を指摘する。

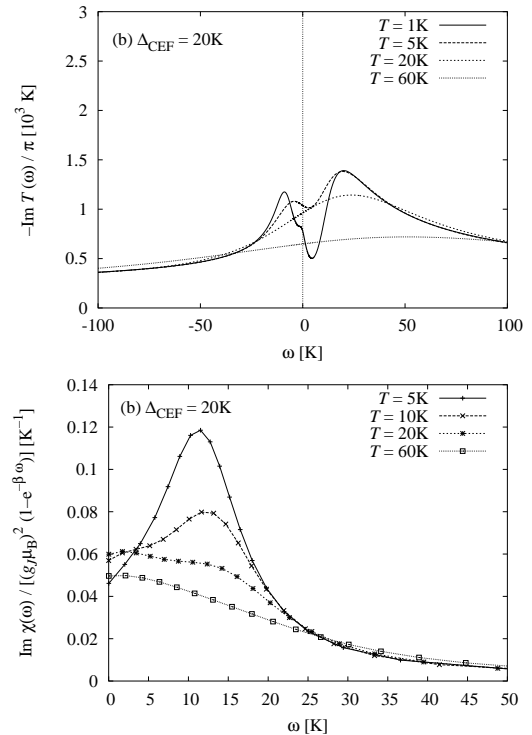


図1: NCAによって得られた T 行列の虚部(上)と磁気スペクトル(下)の温度変化。パラメーターは結合定数 $J_1\rho_c = 0.2$, $J_2\rho_c = 0$, 及びバンド半幅 $D = 10^4\text{K}$ 。

[1] "Theory of Crystalline Electric Field and Kondo Effect in Pr Skutterudites",

J. Otsuki, H. Kusunose and Y. Kuramoto: J. Phys. Soc. Jpn. 74 (2005) 200.