

Pr化合物における四極子近藤効果 (1)

岡山大学 異分野基礎科学研究所

大槻純也



Pr1-2-20化合物

Pr1-2-20の結晶構造

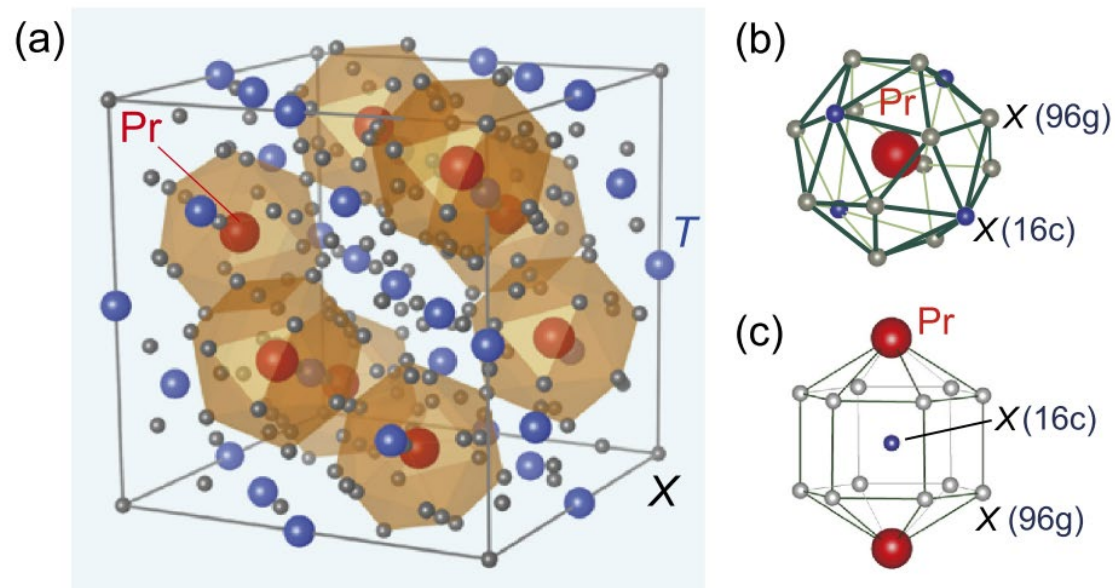
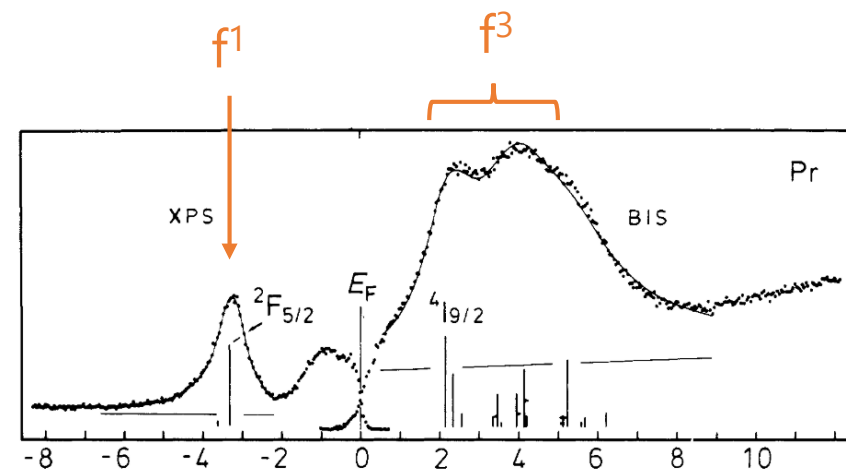


Fig. 1. (Color online) Crystal structure of $\text{PrT}_2\text{Zn}_{20}$ ($T = \text{Ir, Rh, ...}$) and $\text{PrT}_2\text{Al}_{20}$ ($T = \text{V, Ti, ...}$).¹²⁾ (a) Unit cell with $Z = 8$, (b) atomic cage including Pr atom, and (c) another cage for X atom at the 16c site.

T. Onimaru, H. Kusunose, J. Phys. Soc. Jpn. 85, 082002 (2016)

参考：Pr金属のPES, BIS

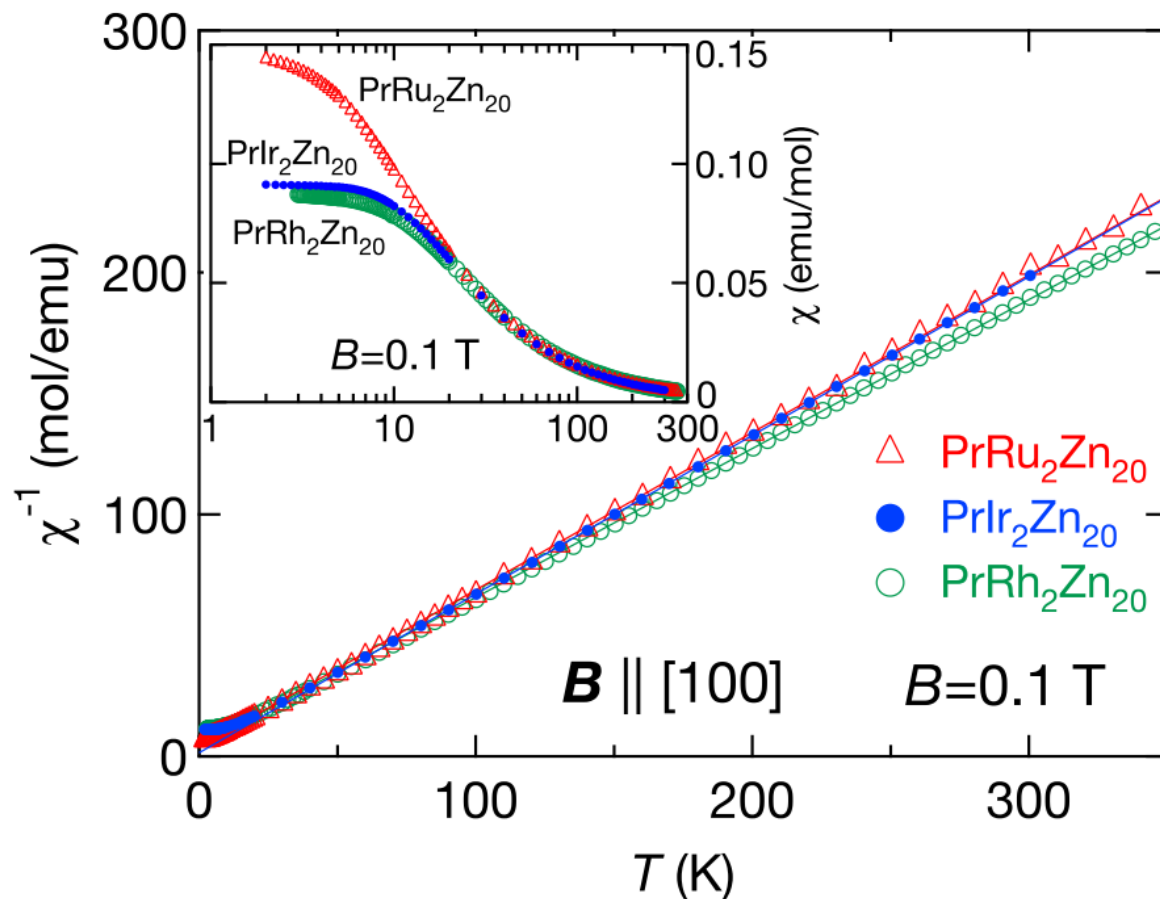


J. K. Lang, Y. Baer and P. A. Cox: J. Phys. F 11 (1981) 121

Pr³⁺の4f²電子はよく局在している
(U⁴⁺よりも局在性が強い)
→ f²系の近藤効果の研究に適した系

Pr Tr_2 Zn₂₀化合物の物性 ～磁氣的性質

帯磁率



高温でキュリー則

→ f^2 は局在的

低温で非磁性

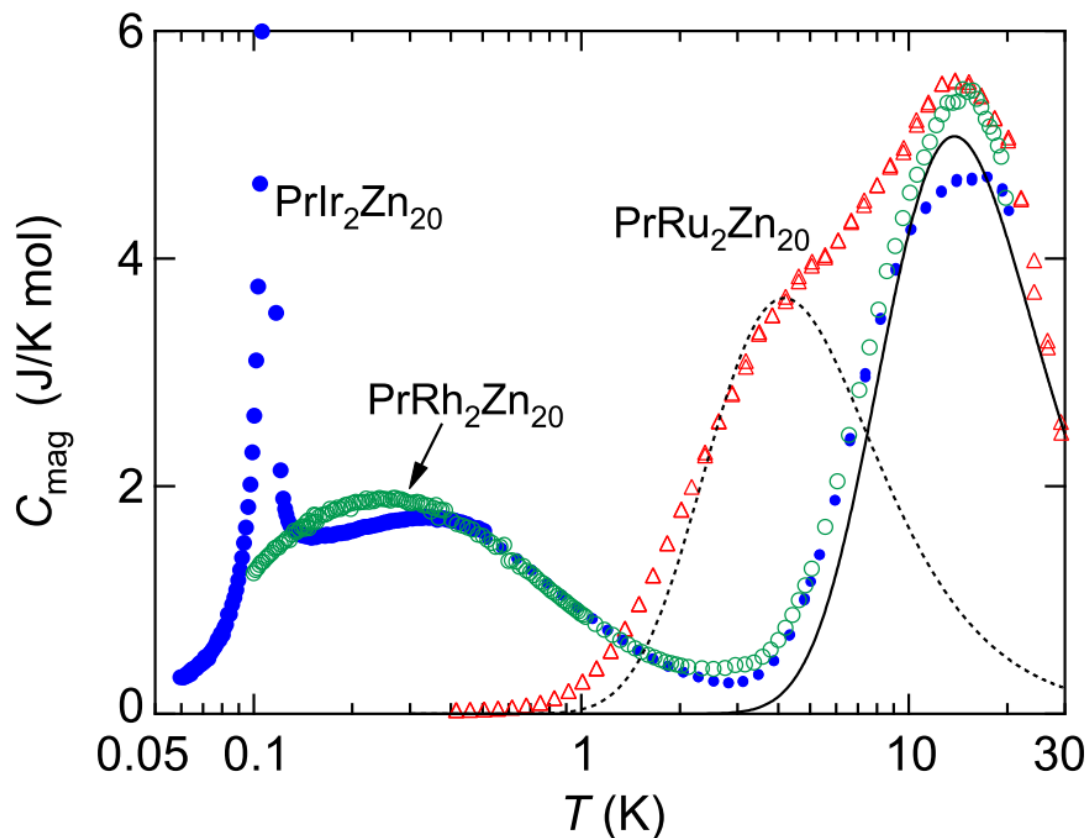
→ 結晶場基底状態は非磁性 (Γ_1 or Γ_3)

Pr Tr_2 Zn₂₀化合物の物性～熱力学的性質

比熱

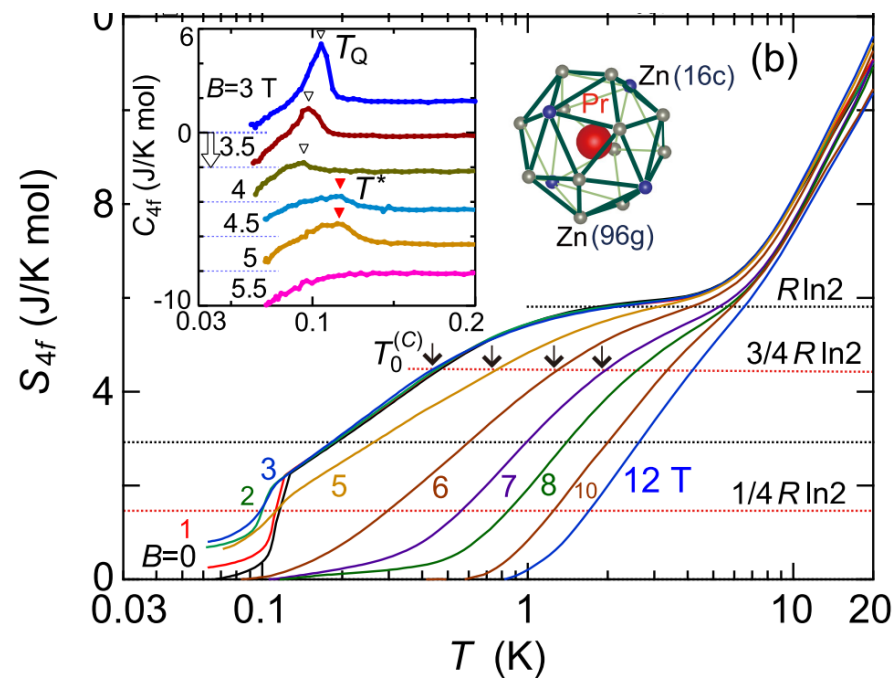
磁気比熱 $C_{\text{mag}} = C - \underline{C_{\text{La}}}$

フォノンの寄与を除く



T. Onimaru, H. Kusunose, J. Phys. Soc. Jpn. 85, 082002 (2016)

エントロピー (PrIr₂Zn₂₀ 磁場下)

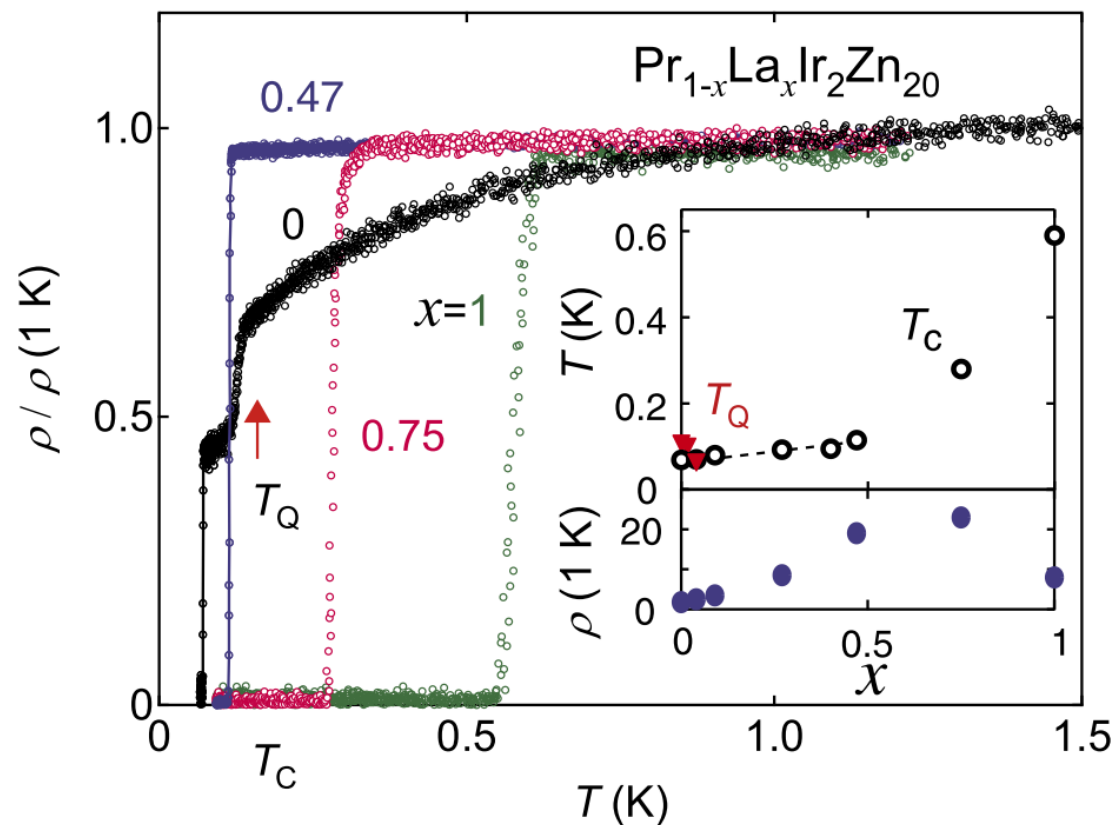


T. Onimaru et al., Phys. Rev. B 94, 075134 (2016)

$Tr = \text{Ir, Rh}$: $T \sim 0.3 \text{ K}$ の比熱の山
エントロピー $S = 0 \rightarrow R \ln 2$ の変化に対応
これが問題

Pr Tr_2 Zn₂₀化合物の物性～輸送特性

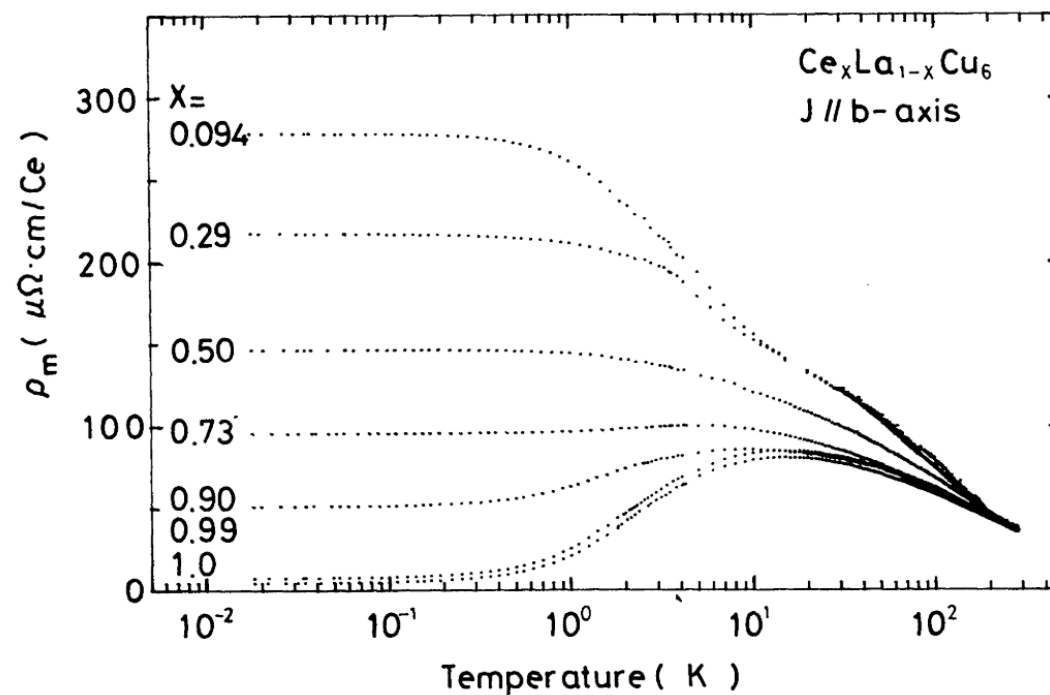
電気抵抗 Pr_{1-x}La_xIr₂Zn₂₀



K. T. Matsumoto et al., J. Phys. Soc. Jpn. 84, 063703 (2015)

上に凸の温度変化

参考：Ce系の電気抵抗 $\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{Cu}_6$

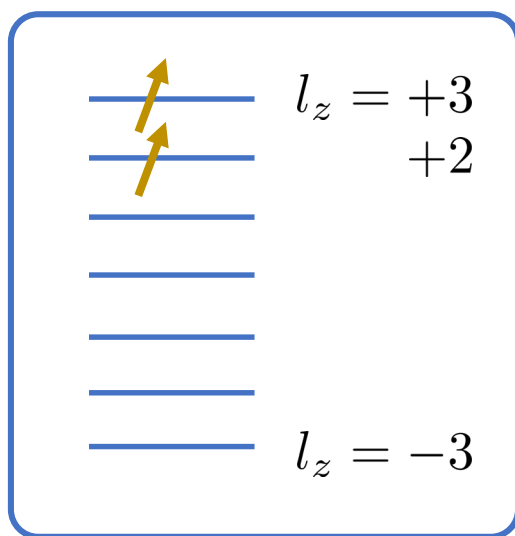


A. Sumiyama et al., J. Phys. Soc. Jpn. 55, 1294 (1986)

下に凸 ($\rho \sim T^2$) の温度変化

4f²電子の結晶場状態

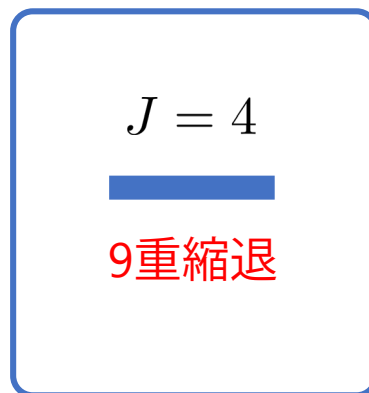
一電子状態



$l=3$ の7軌道に $s=1/2$ の
電子を2つ詰める

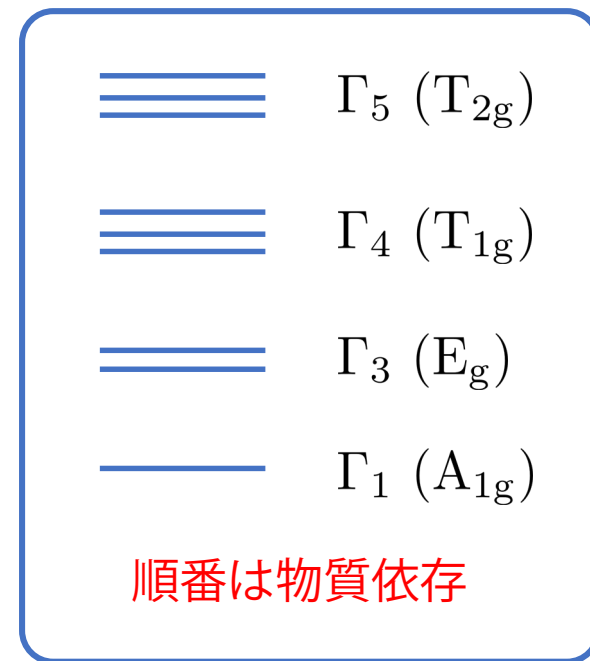
$$S = 1$$
$$L = 5$$

多電子状態



結晶の対称性に
応じて縮退が解ける

結晶場状態



フント則

1. 全スピン S を最大化
2. 全軌道角運動量 L を最大化
3. 全角運動量 $J=S+L$ を
 S と L が反平行になるように
(軽希土類の場合)

立方晶 O_h 点群の既約表現
で分類 (簡約)

順番は物質依存

結晶場状態を知るには～指標表

群論の教科書の付録を見る

あるいは“character table oh”などと検索

1. 立方晶系の点群

O_h	E	$6C_4$	$3C_4^2$	$6C_2'$	$8C_3$	I	$6IC_4$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$	$8IC_3$	Γ, R, H
$A_{1g} \Gamma_1^+$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	Γ_1
$A_{2g} \Gamma_2^+$	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	Γ_2
$E_g \Gamma_3^+$	2	0	2	0	-1	2	0	2	0	-1	Γ_{12}
$T_{1g} \Gamma_4^+$	3	1	-1	-1	0	3	1	-1	-1	0	Γ_{15}'
$T_{2g} \Gamma_5^+$	3	-1	-1	1	0	3	-1	-1	1	0	Γ_{25}'
$A_{1u} \Gamma_1^-$	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	Γ_1'
$A_{2u} \Gamma_2^-$	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	Γ_2'
$E_u \Gamma_3^-$	2	0	2	0	-1	-2	0	-2	0	1	Γ_{12}'
$T_{1u} \Gamma_4^-$	3	1	-1	-1	0	-3	-1	1	1	0	Γ_{15}
$T_{2u} \Gamma_5^-$	3	-1	-1	1	0	-3	1	1	-1	0	Γ_{25}
$E_{1/2g} \Gamma_6^+$	2 -2	$\sqrt{2} - \sqrt{2}$	0	0	1 -1	2 -2	$\sqrt{2} - \sqrt{2}$	0	0	1 -1	Γ_6^+
$E_{5/2g} \Gamma_7^+$	2 -2	$-\sqrt{2} \sqrt{2}$	0	0	1 -1	2 -2	$-\sqrt{2} \sqrt{2}$	0	0	1 -1	Γ_7^+
$G_{3/2g} \Gamma_8^+$	4 -4	0 0	0	0	-1 1	4 -4	0 0	0	0	-1 1	Γ_8^+
$E_{1/2u} \Gamma_6^-$	2 -2	$\sqrt{2} - \sqrt{2}$	0	0	1 -1	-2 2	$-\sqrt{2} \sqrt{2}$	0	0	-1 1	Γ_6^-
$E_{5/2u} \Gamma_7^-$	2 -2	$-\sqrt{2} \sqrt{2}$	0	0	1 -1	-2 2	$\sqrt{2} - \sqrt{2}$	0	0	-1 1	Γ_7^-
$G_{3/2u} \Gamma_8^-$	4 -4	0 0	0	0	-1 1	-4 4	0 0	0	0	1 -1	Γ_8^-

$$A_{1g}: r^2, x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5}r^4$$

$$A_{2g}: x^4(y^2 - z^2) + y^4(z^2 - x^2) + z^4(x^2 - y^2)$$

$$E_g: \{u, v\}, u \equiv 2z^2 - x^2 - y^2, v \equiv \sqrt{3}(x^2 - y^2)$$

$$T_{1g}: \{yz(y^2 - z^2), zx(x^2 - x^2), xy(x^2 - y^2)\}$$

$$T_{2g}: \{yz, zx, xy\}$$

$$\Gamma_6^+: \{\alpha, \beta\}$$

$$\Gamma_7^+: \{xy\alpha + (yz + izx)\beta, -xy\beta + (yz - izx)\alpha\}$$

$$\Gamma_8^+: \{v\beta, -u\alpha, u\beta, -v\alpha\}, \{(zx + iyz)\alpha + 2ixy\beta,$$

$$-\sqrt{3}(zx + iyz)\beta, -\sqrt{3}(zx - iyz)\alpha, (zx - iyz)\beta + 2ixy\alpha\}$$

$$\Gamma_6^-: \{z\alpha + (x + iy)\beta, -z\beta + (x - iy)\alpha\}$$

$$\Gamma_7^-: \{xyz\alpha, xyz\beta\}$$

$$A_{1u}: (A_{2g}) \times xyz$$

$$A_{2u}: xyz$$

$$E_u: \{xyzv, -xyzu\}$$

$$T_{1u}: \{x, y, z\}$$

$$T_{2u}: \{x(y^2 - z^2), y(z^2 - x^2), z(x^2 - y^2)\}$$

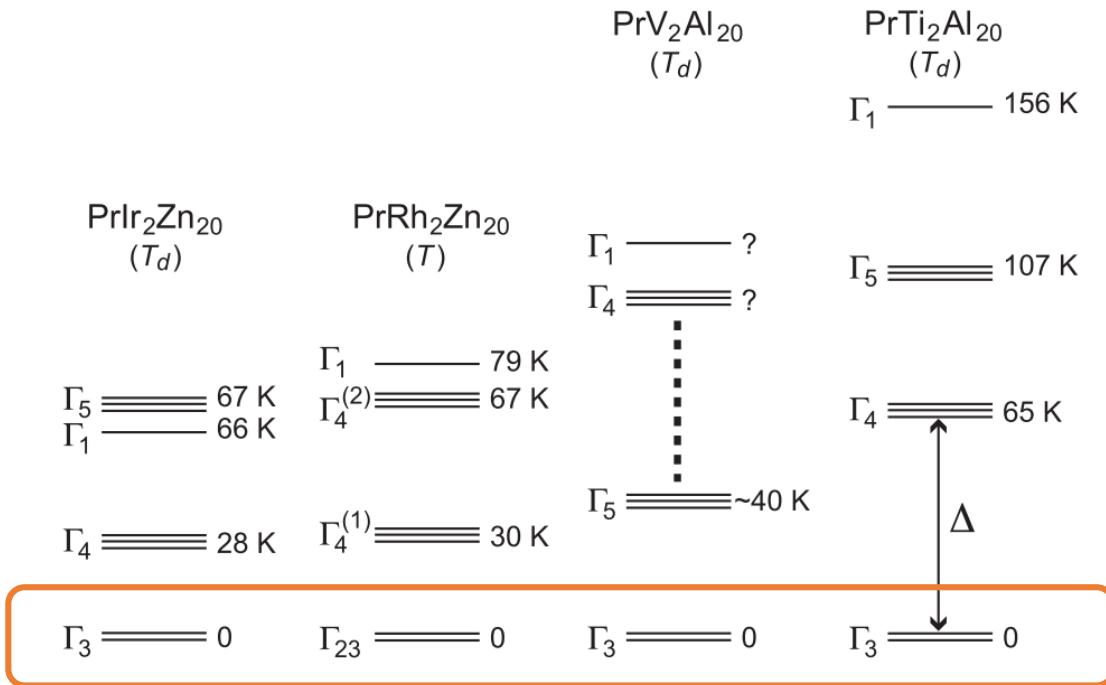
Character table for point group O_h

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2 = (C_4)^2$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$	linear functions, rotations	quadratic functions	cubic functions
A_{1g}	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	-	$x^2+y^2+z^2$	-
A_{2g}	+1	+1	-1	-1	+1	+1	-1	+1	+1	-1	-	-	-
E_g	+2	-1	0	0	+2	+2	0	-1	+2	0	-	$(2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2)$	-
T_{1g}	+3	0	-1	+1	-1	+3	+1	0	-1	-1	(R_x, R_y, R_z)	-	-
T_{2g}	+3	0	+1	-1	-1	+3	-1	0	-1	+1	-	(xz, yz, xy)	-
A_{1u}	+1	+1	+1	+1	+1	-1	-1	-1	-1	-1	-	-	-
A_{2u}	+1	+1	-1	-1	+1	-1	+1	-1	-1	+1	-	-	xyz
E_u	+2	-1	0	0	+2	-2	0	+1	-2	0	-	-	-
T_{1u}	+3	0	-1	+1	-1	-3	-1	0	+1	+1	(x, y, z)	-	$(x^3, y^3, z^3) [x(z^2+y^2), y(z^2+x^2), z(x^2+y^2)]$
T_{2u}	+3	0	+1	-1	-1	-3	+1	0	+1	-1	-	-	$[x(z^2-y^2), y(z^2-x^2), z(x^2-y^2)]$

<http://symmetry.jacobs-university.de/>

Pr1-2-20化合物における4f²結晶場状態

実験から決定された結晶場スキーム



擬スピン表示



「多極子入門」 楠瀬博明

擬スピン演算子

$$T = \frac{1}{2} |\sigma\rangle \sigma_{\sigma\sigma'} \langle\sigma'|$$

S=1/2スピンと同じように書ける

Fig. 2. CEF level schemes of $\text{PrT}_2\text{Zn}_{20}$ ($T = \text{Ir, Rh}$) and $\text{PrT}_2\text{Al}_{20}$ ($T = \text{V, Ti}$). The CEF ground states are non-Kramers doublets Γ_3 (Γ_{23}) for the point group T_d (T). The first excited states are triplets.

T. Onimaru, H. Kusunose, J. Phys. Soc. Jpn. 85, 082002 (2016)

$T \lesssim \Delta$ では理想的な Γ_3 状態

なぜ Γ_3 結晶場基底状態が特別か？

四極子近藤効果を理解する

