

論文の内容の要旨

論文題目 NMRと磁化測定による $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ の

四極子相図と多極子揺らぎに関する研究

(The study of quadrupole phase diagrams and the multipole fluctuations
by NMR and magnetization measurements in $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$)

氏 名 谷口 貴紀

希土類化合物において、 f 電子が持つ多極子は様々な現象を示している。特に、偶数個の f 電子を持つ非クラマース系の立方晶希土類化合物は、近年、強い関心を集めている。この系は、立方対称な結晶場によって基底多重項が分裂し、非磁性でかつ多極子の行列要素が有限の値を持つ準位が基底状態となる場合がある。このとき、多極子秩序やマルチチャンネル近藤効果などの興味深い現象が低温で現れると期待される。

この可能性が実現する系に、 $4f^2$ 配置を持つ Pr^{3+} 化合物がある。 $J = 4$ で 9 つある多重項は、立方対称の結晶場によって非磁性一重項の Γ_1 、非磁性二重項の Γ_3 、常磁性三重項の Γ_4 と Γ_5 に分裂する。基底状態が Γ_3 の場合、非磁性(双極子の期待値が零)でかつ、 $O_{20} = (3J_z^2 - J^2)/2$ と $O_{22} = \sqrt{3}(J_x^2 - J_y^2)/2$ の 2 つの電気四極子と $T_{xyz} = (\sqrt{15}/6)J_x J_y J_z$ の磁気八極子に対して有限の行列要素をもつ状況が実現する。ここで、上線は x, y, z の順列の和を表す。

Γ_3 が基底状態である例として、 $\text{PrT}_2\text{X}_{20}$ (T : 遷移金属、 X : Zn 又は Al) のシリーズがある。図 1 のように、 Pr^{3+} イオンは Frank-Kasper cage と呼ばれる X 原子が構成している籠で囲まれている[1, 2]。空間群は立方晶の $Fd-3m$ で、 Pr^{3+} イオンはダイヤモンド構造の T_d 群に属する。 X 原子は結晶学的に $16c, 48f, 96g$ の 3 サイト存在し、図 1 は Al 系の場合を

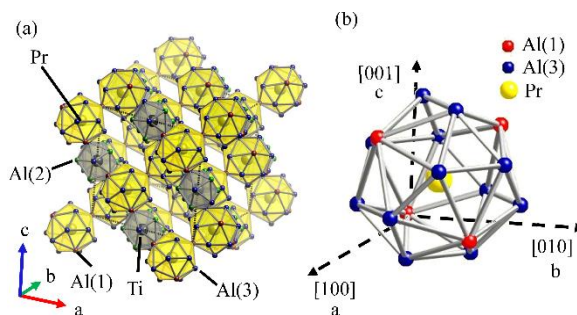


図 1. $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ の結晶構造[2]。(a) 単位胞。明瞭さのために、Ti サイトは 1/4 のみ図に示した。(b) Pr サイトの周りの Al サイトの構造。

示しているが、それぞれを $X(1)$, $X(2)$, $X(3)$ と呼ぶ。これらの化合物の具体例として、 $\text{PrIr}_2\text{Zn}_{20}$, $\text{PrRh}_2\text{Zn}_{20}$, $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$, $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$ があり、全て四極子秩序相と超伝導相が観測されている。様々な実験手法から、Zn 系よりも Al 系の方が伝導電子と f 電子との混成が強いことが分かっている。

本研究は、 $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ に注目している。 $H \parallel \langle 111 \rangle$ に対して、20 K 以下で Van Vleck 常磁性が見られ、結晶

場基底状態が非磁性であることを支持する[1, 3]。先行研究の比熱測定で、約 5 K でエントロピーが $R \ln 2$ に到達することから、基底状態は Γ_3 であることを示唆する[1]。これらの結果は、中性子散乱で決定されたエネルギー準位と一致する[4]。2 K において比熱で相転移が観測されている[1]。超音波測定では明瞭なソフト化が観測されたことから、四極子転移であることが示唆される[5]。 $\langle 100 \rangle$ に磁場を印加した中性子散乱の測定では、四極子転移に伴って、磁場誘起の双極子による Bragg 反射の強度が大きくなったことから、 O_{20} タイプの強四極子秩序状態の兆候が見出された[4]。

先行研究の Tokunaga らによる ^{27}Al -NMR の測定では、特定の磁場印加方向と一部の Al サイトの無秩序相について議論がなされている[6]。本研究では、単結晶 $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ を使って、全ての無秩序相の Al サイトと、四極子秩序状態の NMR 測定及び磁化測定を行った。試料は東京大学物性研究所の中辻グループから純良な $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ の単結晶試料を提供して頂いた。NMR は 0.2 deg. の分解能を持つ 2 軸回転セルを用いて精密に磁場の印加方向を制御して測定を行った。磁化測定は Quantum Design 社の MPMS を 2 K 以上で使用し、2 K 以下は東京大学物性研究所の榊原グループの協力でキャパシタンス式ファラデー法を用いて測定した。本論文の無秩序相の章では、全ての NMR スペクトルの帰属を決定し、全ての Al サイトの電場勾配テンソルと Knight シフトの値を見積もった。特に Al(3) サイトでは、Pr の 4f 電子と Al(3) 原子核スピンの間の超微細結合テンソルを完全に決定した。また、高温の磁化測定の結果も報告している。四極子秩序相($H \parallel \langle 111 \rangle$)の章では、NMR の結果によって秩序構造を決定した。四極子秩序相($H \parallel \langle 100 \rangle$)の章では、これまで単一相と考えられてきた秩序相において磁場誘起の相転移を発見したことを報告している。数値解析による磁化測定と NMR の結果から、温度－磁場相図を作成した。四極子秩序相($H \parallel \langle 110 \rangle$)の章では、こちらの磁場印加方向でも磁場誘起相転移を発見したことを報告している。 $\langle 100 \rangle$ 方向と同じ手法を用いて温度－磁場相図を作成した。強四極子相図に関する模型の章では、磁場誘起相転移の起源として、これま

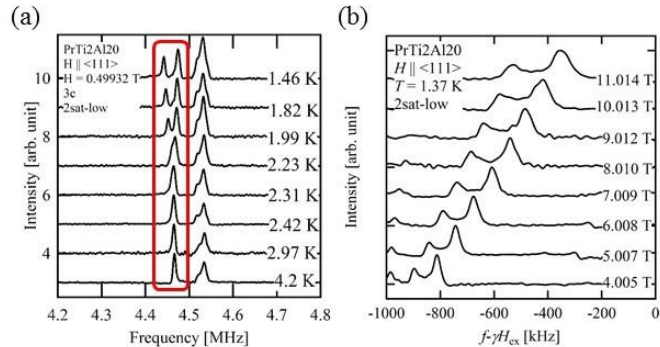


図 2. 単結晶 $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ の $H \parallel \langle 111 \rangle$ に対する 3c サイトの ^{27}Al -NMR 測定の結果[2]。(a) 0.4993 T における $|5/2\rangle \leftrightarrow |3/2\rangle$ の共鳴線の温度依存性。(b) 1.37 K における $|5/2\rangle \leftrightarrow |3/2\rangle$ の共鳴線の磁場依存性。

では四極子間相互作用は磁場に依存することを考えられてこなかったが、新たに磁場に依存するモデルを提案し、実験結果と比較した。最後に核磁気緩和率と多極子揺らぎの章では、多極子揺らぎによる核スピンの緩和機構について議論した。以下には(1)四極子秩序相($H \parallel \langle 111 \rangle$)の章、(3) 強四極子相図に関する模型の章のまとめを記す。

0.5 T 以上の磁場を $\langle 111 \rangle$ 方向に印加した時、Al(3)サイトの一つである 3c サイトの共鳴線は図 2(a)のように転移に伴って 2 本に分裂した。詳細は文献[2]にあるが、この分裂の原因は、 $\langle 111 \rangle$ 方向に垂直な方向に磁気双極子が誘起され、3 回回転対称性が破れたためである。分裂したそれぞれの共鳴線の強度比は 1:2 である。ここから、対称性による考察を基にして、秩序変数を決定する。まずは、強秩序状態で、3c サイトの真ん中に存在する Pr-4f 電子と ^{27}Al 核とのカップリングについて考える。 Γ_3 が基底状態である場合、 O_{20} と O_{22} の 2 種類の四極子と T_{xyz} の八極子が秩序変数になり得る。 O_{20} と O_{22} が秩序変数の場合、電荷分布が変化して、それぞれ図 3(a), (b)のように磁気双極子が現れる。この誘起磁気双極子は、3 回回転対称性を破るように内部磁場を作るので、共鳴線は分裂する(O_{20} の場合は 1:2 の強度比 2 本で、 O_{22} の場合は 3 本)。一方で、 T_{xyz} は 3 回回転対称性が保たれるので、共鳴線は分裂しない。次に、位相が反転した単純な反強秩序状態について考える。この場合は、 O_{20} と O_{22} のそれぞれの誘起磁気双極子は反転するものも現れ、それぞれの分裂数は 4 本と 3 本である。 T_{xyz} の場合については、反転した内部磁場も発生するので、共鳴線は 2 つに分裂する(強度比は 1:1)。定量的な内容は文献[2]に記した。実験結果は強度比 1:2 で 2 本に分裂しているので、微視的に O_{20} タイプの強四極子秩序状態であることを決定した。図 2(b)のように、11 T までスペクトルは 2 本に分裂しているので、この範囲では秩序構造は変わらない。また、共鳴線は転移に伴って連続的に分裂しているので、この転移は弱い一次か二次転移であることが分かった。

このように、NMR は四極子秩序相の研究を行うに当たって、非常に強力な手法と言える。 $\langle 100 \rangle$ 方向及び $\langle 110 \rangle$ 方向にも磁場を印加して磁化測定と NMR を行ったところ、1 次の磁場誘起相転移を発見した。首都大学東京の服部准教授との議論で、磁場に依存した強四極子間相互作用のモデルを提案し、次のような相図を作成した(図)。秩序変数は $O_{20}\sin\theta + O_{22}\cos\theta$ と定義する。

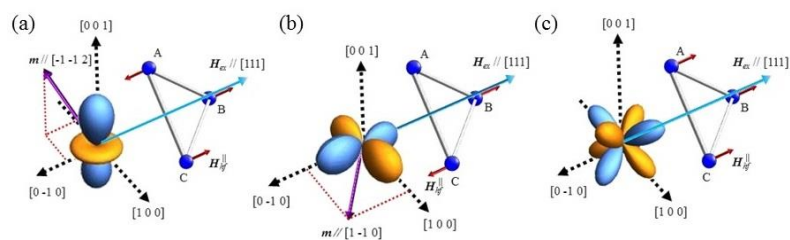


図 3. (a) O_{20} と(b) O_{22} の電気四極子モーメントによる電荷分布と(c) T_{xyz} の磁気八極子モーメントによる磁化分布。紫矢印は、 $[111]$ 方向と垂直な磁気双極子モーメントを示す。赤矢印は、 $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ の 3c サイト位置に存在する磁気モーメントが作った内部磁場を表し、それ

1. $H \parallel [111]$ では、 $3J_z^2-J^2$, $3J_x^2-J^2$, $3J_y^2-J^2$ の3タイプの O_{20} がドメインとして存在する。
2. $H \parallel [001]$ では、磁場の増大に伴って赤い領域で秩序変数が連続的に変化し、転移磁場で $\theta=0$ となる。
3. $H \parallel [110]$ では、磁場の増大に伴って $\theta=0$ から π へ変化する。

本研究で、NMR スペクトルと磁化の測定により、異方的な温度－磁場相図を作成した。従来の四極子間相互作用と磁場との関係を見無視したシンプルなモデルでは磁場誘起相転移は説明することができないので、磁場中の四極子間相互作用は複雑な様相を呈していることが明らかになった。首都大学東京の服部准教授との議論によって、磁場に依存する新たな四極子間相互作用のモデルを提案し、磁場誘起相転移を説明することができた[7]。この結果によって、伝導電子と四極子に働く相互作用を理解するためには、磁場の効果を見無視してはいけなことを示したと言える。また、今後の研究として、高圧における重い電子超伝導相と $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$ の測定も同様の手法を用いて行うことで、さらなる伝導電子と四極子が奏でる豊かな物理の発見が期待される。

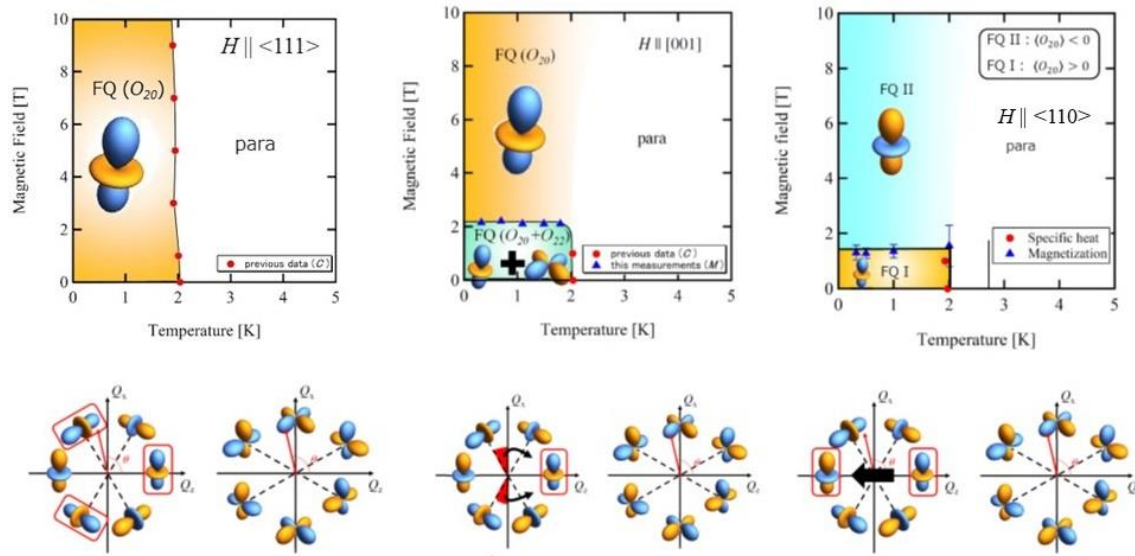


図 4. $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ の温度－磁場相図(上)と秩序変数(下)。赤丸は先行研究の比熱のピークから決定した転移温度で、青三角は磁化から決定した転移磁場である。下図で赤の四角で囲った四極子と赤の領域が秩序変数を表す。

参考文献

- [1]A. Sakai, *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **81**, 083702 (2012). [2]T. Taniguchi, *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **85**, 113703 (2016). [3]T. Taniguchi, *et al.*, *J. Phys.: Conf. Ser.* **683**, 012016 (2016). [4]T. J. Sato, *et al.*, *Phys. Rev. B* **86**, 184419 (2012). [5]M. Koseki, *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **80**, SA049 (2011). [6]Y. Tokunaga, *et al.*, *Phys. Rev. B* **88**, 085124 (2013). [7]K. Hattori and H. Tsunetsugu, *J. Phys. Soc. Jpn.* **85**, 034709 (2014).