

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 18 日現在

機関番号：13101

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009 ～ 2011

課題番号：21540368

研究課題名（和文）多極子の秩序と揺らぎがもたらす金属絶縁体転移と超伝導の理論的探求

研究課題名（英文）Theoretical study on metal-insulator transition and superconductivity brought from ordering and fluctuation of multipolar moments.

研究代表者

椎名 亮輔 (SHIINA RYOUSUKE)

新潟大学・自然科学系・准教授

研究者番号：30326011

研究成果の概要（和文）：本計画では、希土類化合物における局在多極子の秩序と揺らぎとそれに起因する新規な伝導電子状態に関する理論的研究を実施した。特に $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ について、pf 混成モデルにより、異常な電荷（多極子）秩序および伝導特性が、統一かつ定量的に説明できることを示した。また、超伝導体 $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ の四極子効果や $\text{PrFe}_4\text{As}_{12}$ の複雑な磁性などのスクッテルダイトの多様な秩序化現象が、pf 混成と df 混成の相関によりもたらされていることを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：In this project, we have done theoretical studies on unconventional ordering and fluctuation of local multipoles and conduction-electron states in rare-earth compounds. It was shown particularly that the nature of the charge order and the transport properties of conduction electrons in $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ are explained unifiedly by the pf hybridization model. Then, it was also unveiled that rich variety of ordering phenomena in other skutterudites such as the quadrupolar effect in the superconductor $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ and a complex magnetism in $\text{PrFe}_4\text{As}_{12}$ are derived from an interplay of the pf and df hybridizations.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	800,000	240,000	1,040,000
2010 年度	700,000	210,000	910,000
2011 年度	500,000	150,000	650,000
総計	2,000,000	600,000	2,600,000

研究分野：固体物性理論

科研費の分科・細目：物理学、物性 II

キーワード：強相関電子系、f 電子、多極子、磁性、結晶場、磁場、金属絶縁体転移、超伝導

1. 研究開始当初の背景

鉄などの強磁性相転移は電子のスピンの整列によるが、1980年頃から、原因が良く分からない相転移が、f 電子系物質を中心に数多く見つかかり、隠れた秩序の問題と呼ばれるようになった。その解明に関して、最近の10年ほどで目覚ましい研究成果があり、多くの物質で f 電子の有する高次多極子が隠れた秩序変数の正体であることが分かってきた。また、同時に、これまで単純な磁気秩序と思われていた現象にも、多極子の寄与が無視できない場合があることも明らかになってきている。

こうして局在自由度としての f 電子（とその秩序）の理解が急速に進んだ一方で、遍歴自由度としての伝導電子については、バンド構造の複雑さもあり、依然として現象論的（定性的）な理解に留まっていた。一方、近年、希土類スクッテルダイト化合物群における集中的な実験研究により、この系の多彩な f 電子秩序が特徴的な伝導バンド構造と密接に関係していることが分かってきた。この意味で、本計画開始当初において、スクッテルダイト系が、多極子物性の理論研究に対する微視的かつ定量的研究の新しい切り口となりうるということが強く予想された。

2. 研究の目的

本計画の主要な研究対象は、Prスクッテルダイト化合物、特にPrRu₄P₁₂で見られる金属絶縁体転移であった。近年の研究により、この現象が高次多極子を伴った異常な電荷密度波（CDW多極子秩序）の形成によることは本計画の開始時点で分かっていた。また、PrFe₄P₁₂でも類似のCDW多極子秩序が実現している

ことが分かってきており、並行して研究を進めることが大変重要と考えられた。そこで本計画では、f 電子の多極子が伝導電子のギャップ形成や伝導特性に与える影響についての総合的な理論研究を主要目的とした。本計画のもう一つの課題として、PrOs₄Sb₁₂の超伝導がある。この超伝導の異常な性質に関連して、四極子揺らぎが超伝導対形成に関与している可能性が指摘されており、両者の関係に対する微視的立場からの理論研究は、本計画の目的の一つであった。

3. 研究の方法

- (1) PrRu₄P₁₂ の電荷秩序転移に対して、バンド構造の特徴を反映した有効ハミルトニアンを導く。
- (2) 動的平均場理論その他の方法により、有効ハミルトニアンを解析し、伝導特性における多極子揺らぎの影響を調べる。
- (3) 極低温領域の巨大磁気抵抗に対する有効ハミルトニアンを導き、低エネルギー状態の解明を進める。
- (4) 上記解析を多バンドモデルに拡張し、PrFe₄P₁₂、PrOs₄Sb₁₂ の解明を行う。

4. 研究成果

PrRu₄P₁₂において、結晶場準位を一重項と三重項のみに限った場合、その有効ハミルトニアンは、遍歴多体系の基礎モデルの一つである Falicov-Kimball モデルの拡張版にマップできる。この種のモデルでは、f 自由度を古典変数に置き換えることができるため、多体効果のより厳密な評価が可能になることが知られている。

まず、この系に関して、動的平均場理論による解析を進め、電荷秩序相における電気抵抗、光学伝導度、ホール伝導度などの輸送特性の計算を行った。1重項-3重項の結晶場分裂の大きさに応じて、特徴的な温度変化が導かれることを示した。特に、電荷秩序に伴う粒子正孔対称の破れを反映して、ホール伝導度が転移温度以下で急激な増大を示すことや温度軸上での符号変化が起こりうることを明らかにし、それらが最近の実験結果をよく説明することを示した。

さらに、上記の解析の基礎となる有効ハミルトニアンに関して、バンド計算とjj結合近似に基づくミクロな導出および結合定数の定量評価を行った。電荷秩序によって、ごく自然に、1重項と3重項がそれぞれ2副格子の結晶場基底となること、そのとき磁気転移温度が電荷転移温度に比べて3桁も小さくなることなどを示した。

これら $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ の電荷秩序状態の解析をベースにして、1K以下で見られる比熱や磁化の異常に関して、電荷秩序状態の2副格子の一方で実現する結晶場3重項基底の解析を行った。Pr核スピンと3重項の超微細相互作用により、核スピン-3重項による新たな多重項が形成され、それが比熱のピーク構造をもたらすことが分かった。さらに磁場効果に関して詳細な計算を行い、これまで謎とされてきた比熱や磁化の磁場変化が定量的に説明されることを示した。(なお、これらの成果は、JPSJ誌-注目論文として選定され、科学新聞での記事として取り上げられた。)

以上の結果を踏まえて、さらに、数K程度の低温領域で観測される巨大磁気抵抗効果の機構解明にも取り組んだ。伝導電子に関する輸送方程式を、3重項との交換相互作用による非弾性散乱および交換場によるエネルギーシフトを考慮して定式化した。現実的な交換

相互作用の値 $J \sim 20\text{K}$ を用いて、実験結果が定量的にも非常によく再現できることを示した。また、ホール効果の解析も行い、非弾性散乱と交換場の寄与の割合について詳しく議論した。

これら一連の研究は、 $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ の物性が、100K程度の高温領域から0.1K程度の極低温領域まで、3桁もの極めて広いエネルギー領域にわたってpf混成モデルと良く整合することを示している。

このように $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ が教科書的な pf 混成系であることが分かったわけだが、一方で、他の Pr スクッテルダイトの低温物性は非常に多様であり、pf 混成のみで説明することは困難である。そこで、こうしたスクッテルダイトの多様性に関して、 $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ 以外の物質のバンド構造の特徴に着目した研究に取り組んだ。すなわち、良く知られている p バンドとともに、遷移金属イオンによる d バンドを考慮し、現実的な電子軌道に基づいて df 混成モデルを導出した。さらに、f 電子の局在状態として f^2 配位の 1 重項-3 重項を仮定し、df 間の有効多極子相互作用を導いた。それによれば、f 状態が 1 重項基底の場合は四極子相互作用が、3 重項基底の場合は磁気相互作用が主要となることが分かった。こうした解析は、長年問題になってきた 1 重項基底系の $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ における四極子効果や、3 重項基底系の $\text{PrFe}_4\text{As}_{12}$ などで最近見出された複雑な磁性が、df 混成により統一的に説明できることを示している。

さらに、上記の研究に基づいて、pf 混成と df 混成の寄与がともに予想される $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$ についても研究を推進している。この物質は、類似の電荷秩序を示すものの $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ との相違点も多く指摘されている。例えば、秩序状態の 2 副格子において、単純な 1 重項と 3 重項の交替的 f 電子基底とは考えられないこ

と、元素置換や圧力印可によって容易に磁気秩序が発生することなどが挙げられる。これらの相違点に関して、 pf 混成による電荷秩序形成に加えて、 $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$ では df 相互作用による強い Fe サイトのクラスター化の傾向(広義のスピン・パイエルス状態)があることが最近の研究から分かってきた。現在この着想に基づき、モデル解析を進めている。

こうして、本研究計画を通じて、スクッテルライト化合物の示す多彩な相転移現象および伝導特性が、 pf および df 混成の協力・競合関係によってもたらされているという全体像が明らかになった。f 電子系の秩序化現象は、これまで局在 f 電子のみを考慮した現象論的モデルによって解析されてきた。本研究による(スクッテルライト物質群という限定された舞台ではあるが) f・伝導電子の混成効果の極めて明瞭な理解は、今後の f 電子系の微視的かつ定量的な理解への重要な一歩となるであろう。

5. 主な発表論文等(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計10件)

- ① R. Shiina, Multipolar Interaction Derived from d-f Hybridization in Pr-Based Filled Skutterudite Compounds, J. Phys. Soc. Jpn., Vol. 81 (2012) 024706-1-11. 査読有.
- ② R. Shiina, Theory of Low-Temperature Magneto-Transport in Unconventional Charge Order Phase of Skutterudite $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$, J. Phys. Soc. Jpn., Vol. 80 (2011) 094710-1-7. 査読有.
- ③ Y. Aoki, T. Namiki, S. R. Saha, T. Tayama, T. Sakakibara, R. Shiina, H. Shiba, H. Sugawara, and H. Sato, f-Electron-Nuclear Hyperfine-Coupled Multiplets in the Unconventional Charge Order Phase of Filled Skutterudite $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$, J. Phys. Soc. Jpn., Vol. 80

(2011) 054704-1-7. 査読有.

- ④ R. Shiina, H. Shiba, Effective Hamiltonians for Unconventional Charge Ordering in Pr-Based Filled Skutterudite Compounds, J. Phys. Soc. Jpn., Vol. 80 (2011) SA011-1-3. 査読有.
- ⑤ R. Shiina, Octupole Ordering Phases and Elastic Neutron Scattering in f-Electron Systems, J. Phys. Soc. Jpn., Vol. 80 (2011) SB08-1-4. 査読有.
- ⑥ R. Shiina, Theory of Unconventional Charge Ordering and Electrical Transport in Skutterudite $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$, J. Phys. Conf. Series, Vol. 273 (2011) 012141-1-4. 査読有.
- ⑦ R. Shiina and H. Shiba, Effective Hamiltonian for $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ Showing Unconventional Charge Ordering, J. Phys. Soc. Jpn., Vol. 79 (2010) 044704-1-6. 査読有.
- ⑧ 椎名亮輔, 磁性研究の最前線—希土類化合物の新しい秩序状態, 神奈川大学工学研究所報, Vol. 32 (2010) 51-57. 査読無.
- ⑨ T. Nagao and R. Shiina, Studies on X-ray Thomson Scattering from Antiferroquadrupolar Order in TmTe , J. Phys. Soc. Jpn., Vol. 79 (2010) 034703-1-8. 査読有.
- ⑩ R. Shiina, Theory of Orbital Fluctuation and Electrical Transport in Unconventional Charge Density Wave Phase of Skutterudite $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$, J. Phys. Soc. Jpn., Vol. 78 (2009) 104722-1-11. 査読有.

[学会発表](計12件)

- ① 椎名亮輔, Pr スクッテルライトにおける df 混成と多極子相互作用, 日本物理学会, 2012年3月24日, 関西学院大学.
- ② 椎名亮輔, Pr スクッテルライトにおける df 混成と多極子相互作用, 新学術領域ワークショップ, 2012年1月10日, 東京大学物性研究所.

③ 椎名亮輔, PrRu₄P₁₂における cf 混成と低温輸送特性, 新学術領域ワークショップ, 2011年11月12日, 新潟大学.

④ 椎名亮輔, PrRu₄P₁₂における pf 混成と低温輸送現象の理論, 日本物理学会, 2011年9月21日, 富山大学.

⑤ R. Shiina, Theory of Unconventional Charge Ordering and Low-Temperature Magneto-Transport in PrRu₄P₁₂, Skutterudite Workshop, 2011年9月7日, Oslo (Norway).

⑥ R. Shiina, Magnetic Octupole Ordering and Elastic Neutron Scattering in f-Electron Systems, International Conference on Strongly Correlated Electron System, 2011年9月2日, Cambridge (England).

⑦ 椎名亮輔, PrRu₄P₁₂の電荷秩序相における低温磁気抵抗の理論, 新学術領域第3回研究会, 2011年6月25日, 東京大学物性研究所.

⑧ R. Shiina, Octupole Ordering Phases and Elastic Neutron Scattering in f-Electron Systems, International Workshop on Neutron Applications, 2011年2月25日, いばらき量子ビーム研究センター.

⑨ R. Shiina and H. Shiba, Effective Hamiltonian for Unconventional Charge Ordering in Pr-based Filled Skutterudite Compounds, International Conference of Heavy Electron, 2010年9月18日, 首都大学東京.

⑩ 椎名亮輔, f 電子 1 重項 3 重項系の秩序, 揺らぎ. 電気伝導, 特進・ナノエレ・ベンチャー合同研究会, 2010年8月25日, 新潟大学.

⑪ R. Shiina, Theory of Unconventional Charge Ordering in Skutterudite PrRu₄P₁₂, International Conference of Strongly Correlated Electron System, 2010年6月28日, Santa Fe Convention Center (USA)

⑫ 斯波弘行, 椎名亮輔, PrRu₄P₁₂の電荷秩序

を記述する有効ハミルトニアン, 日本物理学会, 2010年3月20日, 岡山大学.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

椎名 亮輔 (SHIINA RYOUSUKE)

新潟大学・自然科学系・准教授

研究者番号 : 30326011