



## 30年前に予言された四極子近藤効果の直接観測に成功

～超音波で観る希土類金属化合物の単サイト四極子近藤効果～

### ポイント

- ・プラセオジウムを含む単結晶を 0.04 K の極低温まで冷却し、超音波を用いて弾性率を精密測定。
- ・通常の金属とは異なり、極低温領域で物質が温度の対数に比例して柔らかくなる振る舞いを発見。
- ・長い間実験的な証拠が得られていなかった単サイト四極子近藤効果を、世界で初めて直接観測。

### 概要

北海道大学大学院理学研究院の柳澤達也准教授、日高宏之助教、網塚 浩教授、ヘルムホルツ研究センタードレスデン強磁場研究所（ドイツ）のセルゲイ ツェリツィン博士、ドレスデン工科大学（ドイツ）のヨハン ヴォスニツァ教授、広島大学大学院先端物質科学研究科博士課程後期学生の山根 悠氏、鬼丸孝博教授らの国際共同研究グループは、4f 軌道に 2 つの電子を持つプラセオジウム（元素記号: Pr, 原子番号 59）を希薄に含む化合物の弾性率（モノの硬さの一つの指標）が、絶対温度 0.3 K 以下の極低温領域で温度の対数に比例して減少する（柔らかくなる）ことを見出しました。この特徴的な温度依存性は、磁場を加えることによって抑えられ、低温で弾性率が一定値に収束する通常の金属間化合物の応答に戻るため、単サイトの Pr の基底状態に由来する多体効果による現象であることが強く示唆されます。

この弾性率の対数的な温度依存性は、約 30 年前に予言された単サイトの四極子近藤効果の予言と一致します。本研究では、フラックス法によって作製した Pr 希薄系カゴ状化合物 ( $Y_{0.966}Pr_{0.034}Ir_2Zn_{20}$ ) と、Pr を含まない非磁性の  $YIn_2Zn_{20}$  の純良な単結晶を、液体ヘリウム 4 とヘリウム 3 を混合した希釈冷凍機で絶対温度 0.04 K まで冷却し、極低温領域において試料に横波超音波を入射することで弾性率を精密に測定しました。

さらに超伝導磁石を用いて、強力な磁場をかけてバックグラウンドを正確に見積もることで、世界で初めて単サイトの四極子近藤効果の直接観測に成功しました。これまでも電気抵抗や比熱によって間接的な証拠が報告されてきましたが、それらが四極子近藤効果の問題の「外堀」を埋める作業だとすれば、問題解決の決め手である電気四極子の応答を直接捉えた本研究成果は、「本丸」を攻め落とし決着をつけたとも言えます。また、本研究成果は、固体中の電子の持つ多様な量子自由度を制御し、それらを応用に結びつけた新しい量子情報素子等の開発など、将来に向けて幅広い分野での基礎となる重要な成果です。

なお、本研究成果は、米国時間 2019 年 8 月 6 日（火）公開の Physical Review Letters 誌（オンライン版）に掲載されました。

また、本研究は、日本学術振興会科学研究費助成事業基盤研究 C (17K05525)、基盤研究 B (18H01182)、新学術領域（研究領域提案型）「J-Physics：多極子伝導系の物理」(15H05882)（研究代表者：播磨尚朝）における計画研究班「C01：拡張多極子による動的応答」(15H05885)（研究代表者：網塚 浩）、同計画研究班「D01：強相関多極子物質の開発」(15H05886)（研究代表者：野原 実）、同公募研究班「電流と格子回転・歪みによる複合共役場を用いた拡張多極子検出の試み」(18H04297)（研究代表者：柳澤達也）の一環として行われました。

### 【背景】

「近藤効果」とは、金属中の伝導電子が不純物イオンの内部自由度を変化させる過程によって生じる

電子の多体効果です。その先駆けとなる理論研究は、1964年に日本人物理学者の近藤 淳によって発表され、現在では希土類化合物における半金属状態や、重い電子系などの多彩な物性を演出していることが知られています。1980年代には、さらにその理論を拡張した「多チャンネル近藤効果」が提案されました。ここでの「多チャンネル」とは、近藤効果で電子が用いる内部自由度が複数あることを意味します。従来の近藤効果は、金属中の伝導電子と磁性不純物がそれぞれの電子のスピン自由度（チャンネルの数は1）を用いて束縛状態を作るという物理現象ですが、その次数を1つ上げた「2チャンネル近藤効果」はスピン自由度に加え、局在電子の持つ異方的な電荷分布である電気四極子自由度（チャンネルの数は2）を用います。

図1に示す概念図では、局在的な電気四極子が、遍歴的な伝導電子の電気四極子の成分によって遮蔽されている様子を示しています。この現象は「四極子近藤効果」とも呼ばれ、種々の実験結果から、従来の近藤効果によるフェルミ液体<sup>\*1</sup>状態から逸脱した、非フェルミ液体的な挙動が現れることが予想されています。この四極子近藤効果の理論モデルは、主にウラン化合物で見出された非フェルミ液体的挙動を説明するために提案されました。

しかし、ウランは国際的に規制されている放射性元素であるため実験的な取り扱いが難しく、また、ウランの価数が不確定であること、5f電子系特有の局在性・遍歴性の二面性から、理論的な取り扱いも困難です。長年研究が続けられてきましたが、いくつかの化合物で非フェルミ液体状態の実験的証拠が得られたものの、四極子近藤効果の確証には至っていません。特に、電気四極子を直接的に捉えることができる超音波実験はほとんど行われていませんでした。

近年、共同研究者である広島大学大学院先端物質科学研究科の鬼丸教授らは、 $4f^2$ 配位をとるPrを含む立方晶カゴ状化合物( $\text{PrIr}_2\text{Zn}_{20}$ )の純良単結晶の育成に成功し、この物質が四極子近藤効果の候補物質であることを提案しました( $\text{PrIr}_2\text{Zn}_{20}$ の結晶構造は図2参照)。鬼丸教授らは、結晶内のPrの4f電子の基底状態が $E_g$  ( $\Gamma_3$ )対称性を持つ波動関数で記述される二重縮退をとり、その基底状態が有する電気四極子の自由度が0.11 Kで凍結(四極子秩序)を起し、さらに0.05 Kで超伝導を示すことを発見しました。また、四極子秩序の近傍では、電気抵抗率や比熱が通常の金属とは全く異なる非フェルミ液体的挙動を示すことから、同化合物のPrを非磁性のイットリウム(元素記号: Y, 原子番号 39)によって希釈する系統的研究を行い、それらの現象が30年前に理論提案されていた四極子近藤効果によって説明できる可能性を指摘しました。しかし、こちらウラン化合物と同様に四極子近藤効果を実証する上での決め手となる電気四極子の応答を観測した例は無く、超音波による直接的な観測が待たれていました。

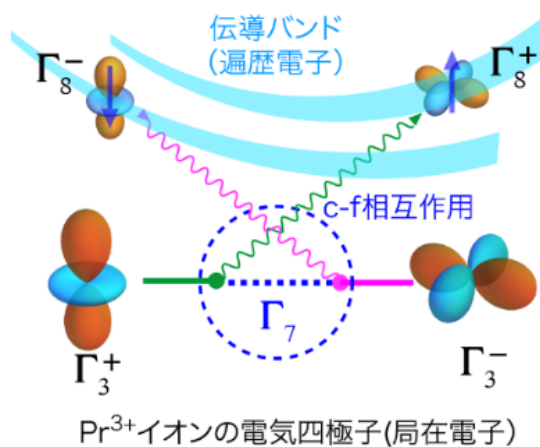


図1. 四極子近藤効果の概念図。Pr<sup>3+</sup>イオンの局在的な電子が持つ $E_g$  ( $\Gamma_3$ )対称性の電気四極子が、伝導バンドの電子が持つ等価な二つの電気四極子の成分により遮蔽される。

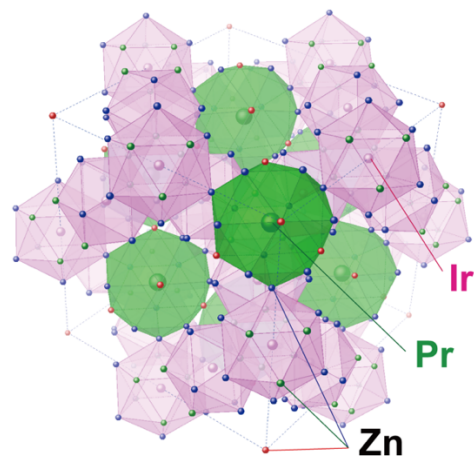


図2.  $\text{PrT}_2\text{X}_{20}$ の結晶構造 ( $T = \text{Ir}, X = \text{Zn}$ )。PrイオンはZn(亜鉛)が作る原子のカゴに内包されている。このPrの大部分を非磁性のYイオンに置換し、Prが孤立した状況を創り出した。

## 【研究手法】

研究グループは、電気四極子の応答を直接観測するために超音波を用いました。固体中に入射された超音波は弾性波として固体中を伝播し、結晶格子を歪ませます。局所的にその歪みは「歪み場」として捉えることができ、その歪み場は同じ対称性を持つ異方的な局所電荷分布である電気四極子と結合します。すなわち、弾性率を精密に測定することで、固体中の電子が持つ電気四極子自由度の応答を感受率として観測できます。本研究では、広島大学大学院先端物質科学研究科で育成された試料の中から、Pr イオンを Y によって 3.4% まで希釈した  $Y_{0.966}Pr_{0.034}Ir_2Zn_{20}$  の純良単結晶を選び、超音波実験に用いました。磁性を担う Pr イオンは、16 個の Zn 原子が作るカゴに内包されており、4 f 電子が多数の配位子に囲まれている状況は伝導電子との混成効果を増強させることが期待されます。

## 【研究成果】

本研究で得られた  $Y_{0.966}Pr_{0.034}Ir_2Zn_{20}$  の横波弾性率  $(C_{11}-C_{12})/2$  の温度変化を図 3 に示します。この横波弾性率は、立方晶系における  $E_g (\Gamma_3)$  対称性を持つ電気四極子の感受率として理解できます。2 K 以下でその温度変化がキュリー的な減少（温度に反比例した軟化）を示すことから、3.4% まで希薄された Pr が依然として Pr 100% の終端物質と同じ  $E_g (\Gamma_3)$  対称性の結晶場基底状態を保持していることがわかります。

一方、本系が非フェルミ液体的な挙動を示す 0.3 K 以下の極低温領域での四極子近藤効果を検証するには、特殊な冷凍機と強力な磁場を用いる必要がありました。そこで、ヘルムホルツ研究センターとの国際共同研究により、ヘリウム 3-ヘリウム 4 希釈冷凍機と超伝導磁石、超音波位相比較法測定装置を組み合わせることで、強磁場下における極低温での超音波観測を実現しました。極低温領域の弾性率の温度依存性を図 4 に示します。図 4 では、横軸の温度軸は対数で表示し、縦軸の弾性率は電子系以外のフォノン（量子化された格子振動）による影響などを排除するために、14 T の強磁場下で測定したデータを差し引いて表示しています。その結果、弾性率が直線に乗る、すなわち  $+\ln T$  に比例した温度依存性を示すことがわかりました。実線は四極子近藤効果の理論模型による予想であり、特に本系の比熱・電気抵抗率が非フェルミ液体状態を示す弱磁場領域で良く一致しています。

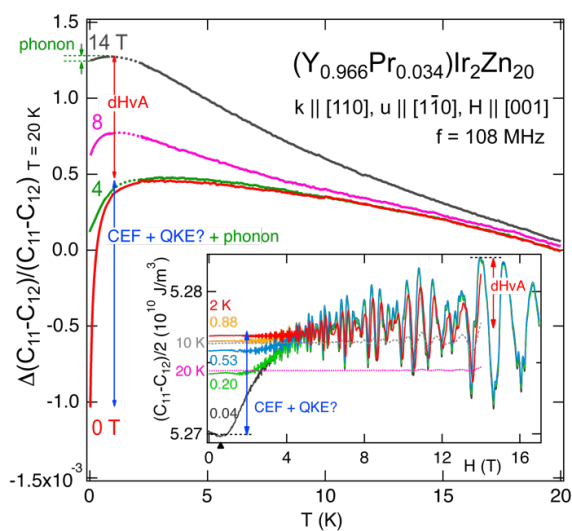


図 3.  $Y_{0.966}Pr_{0.034}Ir_2Zn_{20}$  の横波弾性率  $(C_{11}-C_{12})/2$  の温度変化と磁場変化に現れる量子振動（内挿図）。縦軸は物質の「硬さ」に対応するため、温度を下げると（グラフの左側に行くほど）、徐々に硬くなっていた物質が急激に「柔らかく」なっていることがわかる。

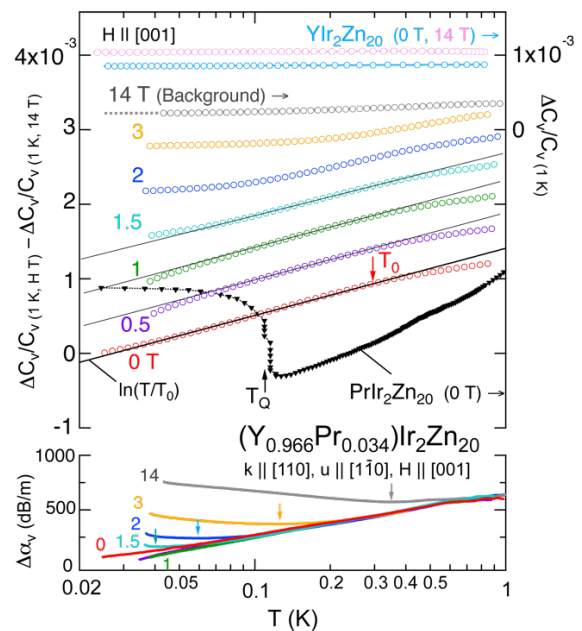


図 4. 極低温領域（1 K 以下）における横波弾性率  $(C_{11}-C_{12})/2$  の磁場中温度変化。温度軸は対数軸で示している。終端物質 ( $PrIr_2Zn_{20}$ ,  $YIr_2Zn_{20}$ ) の弾性率も比較のために表示している。

以上のことから、本研究の超音波実験は、単サイトの四極子近藤効果による四極子の応答を超音波を用いて世界で初めて直接観測したものであり、四極子近藤効果を実験的に実証したものであると結論できます。

### 【今後への期待】

電気四極子やさらに高次の多極子が示す新規現象は、将来の機能性デバイスや量子情報素子開発への応用が期待できます。今回実証されたのはその基礎となる現象であるため、その物理をしっかりと構築することが重要です。

本研究では、超音波により Pr 化合物の希釈系の電気四極子の感受率を測定し、四極子近藤効果を実証しました。今後は、希釈濃度を変えた実験や、その他の候補物質においても超音波測定により四極子近藤効果の直接的証拠をさらに追求します。特に、当初の理論で提案されていた「ウランを含む金属間化合物」においても、本系と同様に単サイトの四極子近藤効果の証拠が見ついているため、本研究で採用した精密超音波測定の手法を応用して、その機構解明を目指します。

### 論文情報

論文名	Evidence for the single-site quadrupolar Kondo effect in the dilute non-Kramers system $Y_{1-x}Pr_xIr_2Zn_{20}$ (非クラマース希釈系 $Y_{1-x}Pr_xIr_2Zn_{20}$ における単サイト四極子近藤効果の証拠)
著者名	柳澤達也 <sup>1</sup> , 日高宏之 <sup>1</sup> , 網塚 浩 <sup>1</sup> , Sergei Zherlitsyn <sup>2</sup> , Joachim Wosnitza <sup>2,3</sup> , 山根 悠 <sup>4</sup> , 鬼丸孝博 <sup>4</sup> ( <sup>1</sup> 北海道大学大学院理学研究院, <sup>2</sup> ヘルムホルツ研究センター ドレスデン強磁場研究所, <sup>3</sup> ドレスデン工科大学, <sup>4</sup> 広島大学大学院先端物質科学研究科)
雑誌名	Physical Review Letters (米国物理学会誌)
DOI	10.1103/PhysRevLett.123.067201
公表日	日本時間 2019 年 8 月 7 日 (水) (米国時間 2019 年 8 月 6 日 (火)) (オンライン公開)

### お問い合わせ先

北海道大学大学院理学研究院 准教授 柳澤達也 (やなぎさわ たつや)

T E L 011-706-4422 F A X 011-706-4926 メール tatsuya@phys.sci.hokudai.ac.jp

U R L <http://sonicbangs.sci.hokudai.ac.jp/yanagisawa>

広島大学大学院先端物質科学研究科 教授 鬼丸孝博 (おにまる たかひろ)

T E L 082-424-7027 F A X 082-424-7029 メール onimaru@hiroshima-u.ac.jp

U R L <http://home.hiroshima-u.ac.jp/adsmmag/>

### 配信元

北海道大学総務企画部広報課 (〒060-0808 札幌市北区北 8 条西 5 丁目)

T E L 011-706-2610 F A X 011-706-2092 メール kouhou@jimu.hokudai.ac.jp

広島大学広報グループ (〒739-8511 東広島市鏡山 1 丁目 3 番 2 号)

T E L 082-424-6781 F A X 082-424-6040 メール koho@office.hiroshima-u.ac.jp

### 【用語解説】

\*1 フェルミ液体 … 1956 年にソビエトの物理学者レフ・ランダウによって導入された概念で、相互作用するフェルミ粒子を記述する有効理論モデルであり、多くの金属における十分に低温での標準状態を説明する。相互作用の衣をまとった粒子は「準粒子」と呼ばれ、一部の希土類化合物には、電子 (フェルミ粒子) 間の相互作用が繰り込まれた有効質量が通常の電子の 1000 倍にも達する「重い電子系」と呼ばれる系があり、その重い電子系の出現には近藤効果が本質的に関わっていることがわかっている。一方、相互作用を無視した「裸の」フェルミ粒子のモデルはフェルミ気体として知られる。