

# 超音波からみた多極子・ラットリング

北海道大学 柳澤 達也

## 1 はじめに

わたしたちは物性を調べる時、物質に様々な外場をかけ、それに対する物質の持つ様々な自由度の応答を観測する。例えば磁性を調べる場合、最も簡単な方法は物質に磁場を加え、物質中のスピン自由度の応答をその周りに巻いたコイル等で観測する方法である。それでは、わたしたちが扱う強相関電子系に於いて「超音波測定」とはどのような外場を加え、何の応答を観測できるのだろうか？その質問に大雑把に答えるとしたら「超音波測定は物質中に歪み場を加え、電気四極子の応答を観測する手法である。」と言えるだろう。

超音波は弾性波として固体中を伝搬する。局所的にその弾性波をみると、結晶中に然るべき対称性を持った歪み場が作り出されている。電子系はその歪み場を、ポテンシャルの変化として感じる。もし固体が完全結晶<sup>1</sup>で周期的な格子を持つ場合、そのポテンシャルは結晶対称性によって周期関数で表される。超音波には縦波と横波が存在するため、様々な対称性の歪み場を加えることができる。超音波計測とは、いわば系のポテンシャルを外から直接揺さぶり、電子系（ならびに格子系）の応答を四極子感受率（あるいは歪み感受率）として観測する手法であり、磁気モーメントの応答に対応する帯磁率、エントロピーに対応する比熱とともに物性物理学における有効な測定手段の一つである。そのため、超音波を用いて得られる「弾性定数」という基本的物理量は固体物理学の教科書には必ずと言っていいほど登場する。しかしながら、「磁性」や「誘電性」を観測する実験手法に比べ、超音波実験とそこから得られる物理には、正直なところ馴染みが少ないという学生諸君が多いのではなかろうか。確かにキッテル先生の Introduction to Solid State Physics では一時期、弾性定数の章が割愛されていたし<sup>2</sup>、物性物理学の門を叩いた学生は自分の測定した比熱や磁化を手取り早く計算したいので、固体物理の教科書の「弾性」の章は読み飛ばしている可能性が高い。そこで、本稿では学生の皆さんに「超音波で固体の電子状態を観る」ことにもっと馴染んでもらうべく、超音波で得られる物理量の持つ意味と、それを重い電子系や多極子秩序、ラットリング等を示す系に適用したときに得られるデータの解釈の仕方について、実験屋の視点から基礎的な解説をし、最後に最近著者が行っている充填スクッテルダイト化合物のラットリングの研究について、超音波実験から得られた知見を紹介する。本稿が学会や論文で超音波の実験結果をみる際の手助けになれば幸いである。

## 2 超音波実験の測定手法

### 2.1 パルス法

先ず、超音波実験の測定手法と測定の勘所を至極簡単に述べよう。超音波測定では、固体中を伝搬する弾性波の音速と吸収を測定する。パルス法と呼ばれる方法は固体の音速を測定する最もポピュラーな方法である。良く研磨された測定試料面に各種の接着剤によりトランスデューサを接着し、トランスデューサの共振周波数に合った連続波発信器を用意する。そこから出力された電気信号をゲートに通して十分に短い幅（200-500 [ns]）に切り、ドライブ・パルスとしてトランスデューサに入力する。トランスデューサによってパルス信号は超音波パルスに変換され、試料中を弾性波（歪み波）として伝搬する。試料の両端面で反射を繰り返した超音波パルスはトランスデューサにより再度電気信号に変換され、検出器へ送られる。オシロスコープでその信号の時間変化を監視すると、図1のような「超音波パルスエコー」が得られる。「エコー」とは山びこ現象で次々に聞こえる「こだま」そのものである。理想的なパルスエコーならばその振幅は  $\exp(-\beta t)$  に比例して減衰する。 $t$  [s] は入射信号からの遅延時間である。超音波が伝搬する経路長を、試料端で反射したエコーが届く時間間隔で割れば、超音波の音速  $v$  の絶対値が得られる。 $\beta$  は単位長さ当たりの超音波吸収係数  $\alpha$  [dB  $m^{-1}$ ]、音速  $v$  [m  $s^{-1}$ ] と  $\beta = \alpha/v$  の関係を持つ。ここで、ドライブ・パルスはほぼ矩形のエンベロープを持っているが、電気音響変換の過程で歪みを生じたり、トランスデューサを試料に貼付ける為の接着剤による影響でエンベロープのエッジが丸みを帯びてくる。特に電気機械結合定数の高い  $LiNbO_3$  を圧電素子として用いた場合、エコー信号の立ち上がり

<sup>1</sup>人類が手にすることができる最も「完全」に近い結晶はシリコンの単結晶である。しかし最近、極低温弾性定数測定によって1モル当たり  $10^{14}$  程度の単原子空孔の存在が明らかになった。[1]

<sup>2</sup>7th Edition 以降で復活。

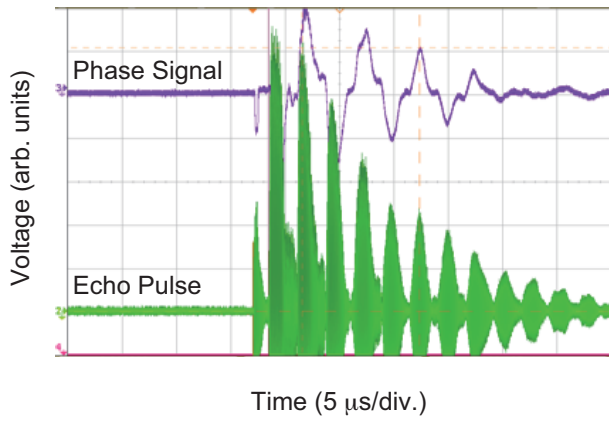


図 1 超音波エコーの観測例：URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> の横波弾性定数  $C_{44}$  モードの超音波エコーのスナップ写真（厚さ 100  $\mu\text{m}$  の LiNbO<sub>3</sub> ウェーハをトランスデューサに用い、3 倍高調波の 105 MHz で観測した。）

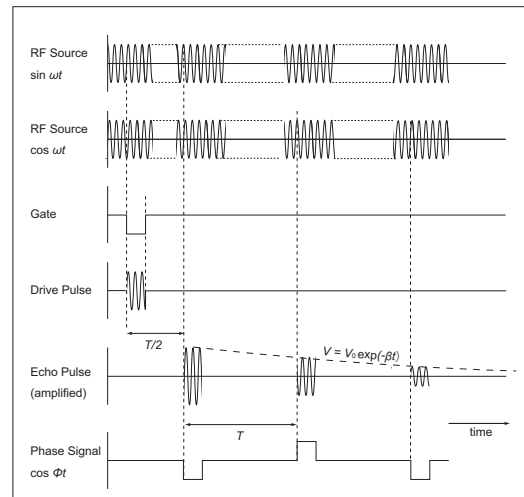


図 2 位相比較法で扱う信号のタイムチャート（概念図）

を正確に知ることが難しくなるため、正確な絶対値の測定には直接試料表面に圧電結晶をスパッタリングする方法や圧電高分子トランスデューサをスピコート法で塗布するなどの工夫が必要である。いずれにしても音速の絶対値の測定精度には限界があり、うまく測定しても数%の誤差が生じてしまう。

## 2.2 位相比較法

量子系の状態を反映したより微小な音速の変化を検出するためには、エコー信号を検出するのではなく、位相信号を用いることで高い分解能を達成することができる。これは位相比較法と呼ばれる手法である。位相比較法については様々なところで解説があるので [2, 3]，その詳細については省くが、ここでの勘所は音速の変化を基準信号からの遅延（位相差）として観測し（図 2），位相差をゼロ検出し、先程の発信器に負帰還をかけることで、音速の相対変化を信号発生器の周波数の相対変化に読み替えるところにある。即ち、原理的には測定周波数が高ければ高いほど、分解能が向上することになる。また、ゼロ検出法を用いることで、測定系における非線形性の影響を受けにくく、 $\Delta v/v \sim 10^{-7}$  のきわめて高い分解能の測定が可能となる。この高い分解能は、特に Si 単結晶内に存在する単原子空孔の量子状態の測定 [4] や、音響ドハース効果などの極微小な量子振動の検出に有効である。我々が用いている測定系のブロックダイアグラムを図 3 に示す。これとは別に周波数を固定して生の位相差信号をデジタルストレージに保存し、そこから音速の相対変化と吸

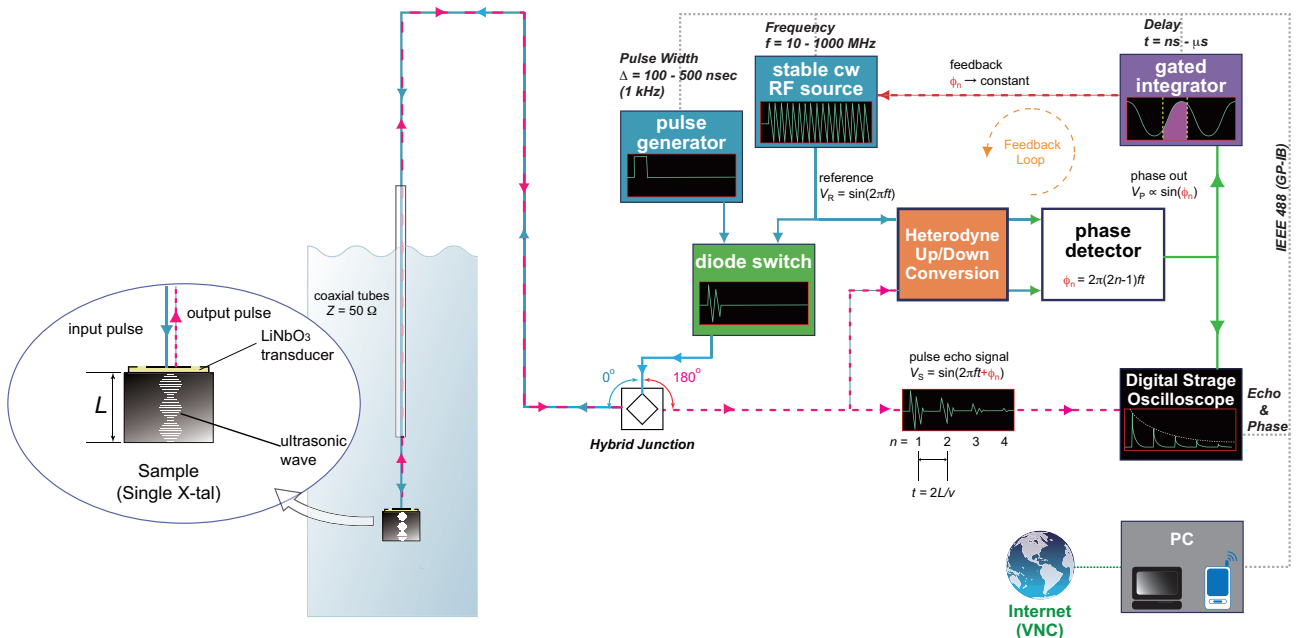


図 3 超音波位相比較法のブロックダイアグラム

収係数を同時に算出する方法もある [5] . この方法は若干分解能で劣るものの、積分器による負帰還を行わないため、音速の変化が著しい場合やパルス磁場下など短い測定数で測定を行う必要がある場合に有効である .

### 3 歪みと弾性定数, 四極子感受率

物理的に意味があるのは音速ではなく、単位体積あたりに蓄えられる弾性エネルギーを表す「弾性定数」である . 実験からは音速と  $C = \rho v^2$  の関係で弾性定数 (SI 系では  $[J\ m^{-3}]$ , CGS 単位系では  $[erg\ cm^{-3}]$  の次元) が得られる . 物質の密度  $\rho$  が一定であると仮定した時、弾性定数の絶対値は音速の絶対値によって決まり、ヤーン・テラーエネルギーや四極子相互作用の結合定数を見積もる際に重要になる . 一方、弾性定数の単位を圧力の単位  $[Pa]$  や  $[dyn/cm^2]$  で表す場合もある . こちらは圧力効果を論じる場合や圧縮率 (バルクモジュラス) との比較を行う際に有効かもしれない .

本章ではまず局在性が強い (混成効果が弱い)  $f$  電子系について四極子感受率の定式化を行う . 結論を先に言ってしまうと、それは量子力学の二次摂動を用いた、電気双極子と誘電率、あるいは磁気双極子と帯磁率の関係式と全く同じである . 超音波が作る歪み場と結合するのは電気四極子であるから、波動関数に適用する演算子のランクが双極子から 1 つだけ上がり、物理量がベクトルからテンソルに変わる以外は何ら特別なことは無い . だから一度でも感受率の計算をやったことのある方は読み飛ばしてもらって構わない .

#### 3.1 歪みと弾性エネルギー

物質は外場に対して何らかの応答を示す . 例えば、磁場  $H$  に対して磁束密度  $B$ 、電場  $E$  に対して電束密度  $D$ 、応力  $T$  に対して歪み  $S$  が発現する . それらの関係を表 1 に示す .

表 1 物理テンソル・特性テンソル・外場のトライアドと、応答する多極子

物理テンソル	特性テンソル	外場	応答する多極子
電流 $I_i$	電気伝導率 $\sigma_{ij}$	電場 $E_j$	N/A
磁束密度 $B_i$	透磁率 $\mu_{ij}$	磁場 $H_j$	磁気双極子
電束密度 $D_i$	誘電率 $\epsilon_{ij}$	電場 $E_j$	電気双極子
応力 $T_{ij}$	弾性定数 $C_{ijkl}$	歪み $S_{kl}$	電気四極子

一般に固体物理学で結晶が物理テンソル  $I$  の場の下にある場合、それによる観測量  $e$  と結晶の性質に由来する (結晶の異方性によって簡略化された) 特性テンソル  $d$  の間には以下の関係がある .

$$e_i = d_{ij} I_j \quad (1)$$

ここで、添え字  $i, j$  ( $=1, 2, 3$ ) は座標成分を表し、添え字の数は階数 (ランク) と呼ぶ . 1 階ランクのテンソル (即ちベクトル) 同士を結びつける物理量  $d_{ij}$  は 2 階ランクのテンソルであり、マトリクス型式で表される .

$$\begin{pmatrix} e_1 \\ e_2 \\ e_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I_1 \\ I_2 \\ I_3 \end{pmatrix} \quad (2)$$

空間反転・時間反転に対するこの式の普遍性より、奇数回の反転操作によって右手系と左手系の入れ替えが起きる (テンソルに負号が付く) ものを軸性テンソルといい、そうでないものは極性テンソルと呼ぶ . 表 1 において軸性テンソルは磁束密度  $B$  と磁場  $H$  のみであり、その他は全て極性テンソルである . さて、超音波による音速測定から得られる物理量は表 1 の弾性 (スティフネス) 定数である . これは物質の応力に対する歪みにくさ、即ち「かたさ」に対応する量で、歪み  $S$  も応力  $T$  も 2 階ランクの極性テンソルであるから、これらを繋ぐ特性テンソルの弾性定数は 4 階ランクの極性テンソルである .

$$T_{ij} = C_{ijkl} S_{kl} \quad (3)$$

応力  $T_{ij}$  は  $i$  面に働く  $j$  方向の力をあらわす．本稿では今後，誘電率は登場しないので，普段私たちが論文で用いている表記に変更し，歪みを  $\epsilon_{kl}$ ，応力を  $\sigma_{ij}$  と再定義すると

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl}\epsilon_{kl} \quad (4)$$

テンソル量  $C_{ijkl}$  は対称で，その要素は添字の順番に依らないから，以下のような Voigt の表記で書き換えることができる．

$$11 \rightarrow 1, 22 \rightarrow 2, 33 \rightarrow 3, 23(32) \rightarrow 4, 31(13) \rightarrow 5, 12(21) \rightarrow 6.$$

マトリクス形式で式 (4) を表してみよう．

$$\begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ & & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ & & & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ & & & & C_{55} & C_{56} \\ & & & & & C_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \epsilon_1 \\ \epsilon_2 \\ \epsilon_3 \\ \epsilon_4 \\ \epsilon_5 \\ \epsilon_6 \end{pmatrix} \quad (5)$$

ここで，空白部分是对称要素 ( $C_{ij} = C_{ji}$ ) であるため省略した．さらに，物体に働く応力は釣り合っており，回転モーメントは無いとすると，応力も歪みも対称となり，もともと  $3^4 = 81$  個あった 4 階テンソルの要素の数が 21 個に簡約化される．さらに結晶がある対称操作に対して不変であるとする，特性テンソルは簡約化される．独立な弾性定数の要素は結晶の対称性に応じて減り，最も対称性の高い立方対称では独立な弾性定数は  $C_{11}, C_{12}, C_{44}$  のたった 3 個になる．ここでは群論の詳細については割愛するが，三斜晶から立方晶までの結晶対称性において対称操作によって残る独立な弾性定数と，その基底函数をまとめたものを表 2 に示す．

以下では簡単のため，結晶構造が立方晶の場合について考える．一般に，歪みは次のような対称テンソルで定義される．

$$\epsilon_{ij} = \left( \frac{\partial u_j}{\partial i} + \frac{\partial u_i}{\partial j} \right) = \epsilon_{ji} \quad (6)$$

ここで  $u_i$  は変位ベクトルであり，歪みは無次元量であることがわかる．上式で定義された歪みは， $x, y, z$  の二次多項式と同じ変換をする<sup>3</sup>から，点群  $O$  の既約表現と同じ変換をする対称歪み  $\epsilon_\Gamma$  を求めることができる．表 3 に立方晶系における超音波の伝搬・変位方向と，誘起される歪み，観測される弾性定数の関係を示した．立方晶系の弾性エネルギーはフックの法則により，弾性定数と対称化された歪みを用いて以下のように書ける．

$$\begin{aligned} E_{elas.} &= \frac{1}{2} \sum_{ijkl} C_{ijkl} \epsilon_{ij} \epsilon_{kl} \\ E_{elas.}^{cubic} &= \frac{1}{2} C_{11} (\epsilon_{xx}^2 + \epsilon_{yy}^2 + \epsilon_{zz}^2) + C_{12} (\epsilon_{yy} \epsilon_{xx} + \epsilon_{xx} \epsilon_{zz} + \epsilon_{zz} \epsilon_{yy}) + 2C_{44} (\epsilon_{yz}^2 + \epsilon_{zx}^2 + \epsilon_{xy}^2) \\ &= \frac{1}{2} C_B \epsilon_B^2 + \frac{C_{11} - C_{12}}{2} (\epsilon_u^2 + \epsilon_v^2) + 2C_{44} (\epsilon_{yz}^2 + \epsilon_{zx}^2 + \epsilon_{xy}^2) \end{aligned} \quad (7)$$

ここで  $C_B = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3}$  はバルクモジュラスで結晶対称性を保持する  $\Gamma_1$  対称性の体積歪み  $\epsilon_B = \epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} + \epsilon_{zz}$  に対応し図 4 に示すような単極子・電気十六極子と結合する． $\frac{C_{11} - C_{12}}{2}, C_{44}$  はそれぞれ  $\Gamma_3, \Gamma_5$  対称性の対称歪みに対する四極子の応答に対応する．磁場中の横波超音波には歪みに加えて，格子の回転が弾性エネルギーに寄与する．そのため超音波の伝搬方向と磁場方向の関係によっては，弾性エネルギーに差が生じる．本稿では割愛する．

<sup>3</sup> $i, j = 1, 2, 3 \rightarrow x, y, z$  と置き直すと解り易い．

表 2 様々な結晶系における独立な弾性定数 [6]

System	$C_{ij}$	Number of elastic constant	Basis functions	Representation
Triclinic ( $C_1$ )	11 12 13 14 15 16 22 23 24 25 26 33 34 35 36 44 45 46 55 56 66	21	$x^2, y^2, z^2, xy, yz, zx$	$\Gamma = A_g$
Monoclinic ( $C_{2h}$ )	11 12 13 0 0 16 22 23 0 0 26 33 0 0 36 44 45 0 55 0 66	13	$x^2, y^2, z^2, xy$ $yz, zx$	$\Gamma = 4A_g \oplus 2B_g$
Orthorhombic ( $D_{2h}$ )	11 12 13 0 0 0 22 23 0 0 0 33 0 0 0 44 0 0 55 0 66	9	$x^2 + y^2 + z^2$ $2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2$ $xy$ $yz$ $zx$	$\Gamma = 3A_{1g} \oplus B_{1g} \oplus B_{2g} \oplus B_{3g}$
Tetragonal ( $D_{4h}$ )	11 12 13 0 0 0 11 13 0 0 0 33 0 0 0 44 0 0 44 0 66	6	$x^2 + y^2 + z^2$ $2z^2 - x^2 - y^2$ $x^2 - y^2$ $xy$ $yz, zx$	$\Gamma = 2A_{1g} \oplus B_{1g} \oplus E_g$
Trigonal ( $D_{3d}$ )	11 12 13 14 0 0 11 13 14 0 0 33 0 0 0 14 0 0 44 0 66	6 =(11-12)/2	$x^2 + y^2 + z^2$ $2z^2 - x^2 - y^2$ $x^2 - y^2, xy$ $yz, zx$	$\Gamma = 2A_{1g} \oplus 2E_g$
Hexagonal ( $D_{6h}$ )	11 12 13 0 0 0 11 13 0 0 0 33 0 0 0 44 0 0 44 0 66	5 =(11-12)/2	$x^2 + y^2 + z^2$ $2z^2 - x^2 - y^2$ $x^2 - y^2, xy$ $yz, zx$	$\Gamma = 2A_{1g} \oplus E_{1g} \oplus E_{2g}$
Cubic ( $O_h$ )	11 12 12 0 0 0 11 12 0 0 0 11 0 0 0 44 0 0 44 0 44	3 =(11-12)/2	$x^2 + y^2 + z^2$ $2z^2 - x^2 - y^2$ $x^2 - y^2, xy$ $yz, zx, xy$	$\Gamma = A_{1g} \oplus E_{1g} \oplus T_{2g}$

表 3 立方晶系における超音波の伝搬・変位方向と弾性定数の関係

超音波の伝搬方向	超音波の変位方向	波の種類	弾性定数	対称歪み	対称性
[001]	[001] [001] に垂直な任意の方向	縦波 横波	$C_{11}$ $C_{44}$	- $\epsilon_{yz}, \epsilon_{zx}, \epsilon_{xy}$	$\Gamma_1 \oplus \Gamma_3$ $\Gamma_5$
[110]	[110] [001]  [110]	縦波 横波  横波	$(C_{11} + C_{12})/2 + C_{44}$ $C_{44}$  $(C_{11} - C_{12})/2$	- - $\epsilon_u = \frac{2\epsilon_{zz}^2 - \epsilon_{xx}^2 - \epsilon_{yy}^2}{3}$ $\epsilon_v = \epsilon_{xx} - \epsilon_{yy}$	$\Gamma_1 \oplus \Gamma_3 \oplus \Gamma_5$ $\Gamma_5$  $\Gamma_3$
[111]	[111] [111] に垂直な任意の方向	縦波 横波	$(C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44})/3$ $(C_{11} - C_{12} + C_{44})/3$	- -	$\Gamma_1 \oplus \Gamma_5$ $\Gamma_3 \oplus \Gamma_5$

### 3.2 四極子感受率

弾性定数の結晶場効果による温度変化は一般的に四極子感受率として理解できる．四極子感受率は歪み場を摂動として系に加えた場合の四極子モーメントの応答である．これは外部磁場に対する磁気モーメントの応答としての帯磁率と単純に類推できる．以下でその一般式を導く．

結晶中に入射された超音波は結晶格子をわずかに歪ませる．電子状態が四極子を持っている場合，四極子-歪み相互作用を媒介に歪みは結晶場ポテンシャル  $V_{\text{CEF}}$  に変調を与えて電子系と結合する．そのエネルギー変化は極めて小さな摂動として取り扱うことができる．

$$V_{\text{CEF}} = V_{\text{CEF}}^0 + \sum_{\Gamma\gamma} \frac{\partial V_{\text{CEF}}}{\partial \epsilon_{\Gamma\gamma}} \epsilon_{\Gamma\gamma} \quad (8)$$

$V_{\text{CEF}}^0$  は無摂動状態の結晶場ポテンシャル， $\Gamma\gamma$  は点群の既約表現の基底を表し， $\epsilon_{\Gamma\gamma}$  は対称歪みである．四極子-歪み相互作用のハミルトニアン  $H_{\text{QS}}$  は  $V_{\text{CEF}}$  を歪みの1次まで展開し，第2項の展開係数をウィグナー・エッカートの定理より等価演算子で置き換えると次のように書ける，

$$H_{\text{QS}} = - \sum_i \sum_{\Gamma\gamma} g_{\Gamma} O_{\Gamma\gamma}^{(i)} \epsilon_{\Gamma\gamma} \quad (9)$$

$g_{\Gamma}$  は四極子-歪み相互作用の結合定数， $O_{\Gamma\gamma}$  は局在  $f$  電子の電気四極子の電荷分布を表す等価演算子で四極子演算子と呼ばれる．電気四極子の大きさは量子軌道の異方的な空間的広がり面積と電荷の積に比例する．希土類イオンの  $f$  軌道は角運動量で量子化されているので，四極子の大きさは演算子

$$Q_{\Gamma\gamma} = Ze \langle r^2 \rangle \alpha_J O_{\Gamma\gamma} \quad (10)$$

を用いて計算できる．ここに  $Ze$  は希土類イオンの有効電荷， $\langle r^2 \rangle$  は希土類イオンでの  $f$  軌道の動径方向の自乗平均， $\alpha_J$  はスティープンス因子である．以下，四極子演算子  $O_{\Gamma}$  を単純に「四極子」と呼ぶことにする．

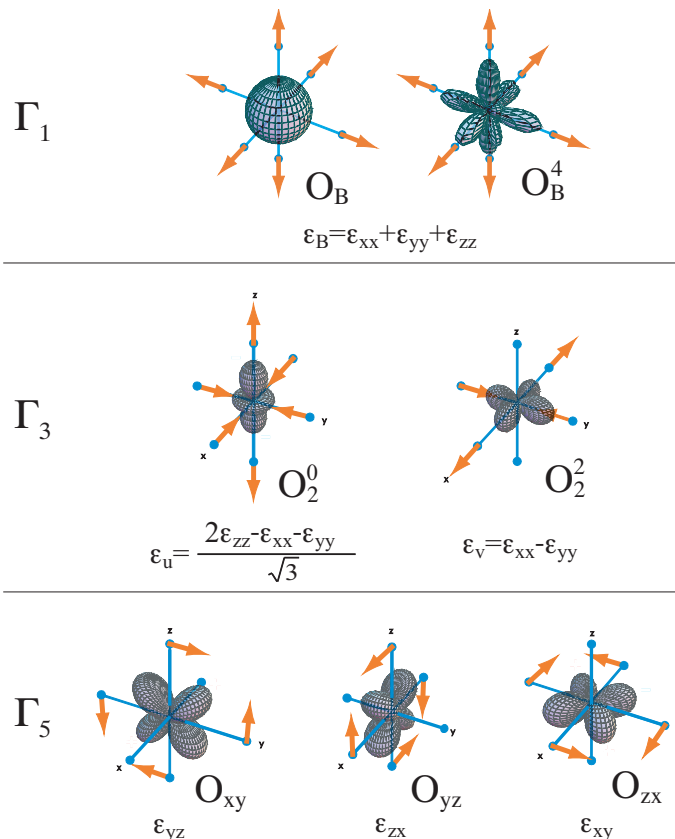


図 4 対称歪みと結合する多極子

さて、点群の各既約表現に対応する四極子は角運動量  $J_x, J_y, J_z$  の線形結合で書き表され、等価演算子法を用いて以下のように記述できる。

$$\begin{aligned} \Gamma_1 : \{O_B = J_x^2 + J_y^2 + J_z^2\} \\ \Gamma_3 : \left\{ O_2^0 = \frac{2J_z^2 - J_x^2 - J_y^2}{\sqrt{3}}, O_2^2 = J_x^2 - J_y^2 \right\} \\ \Gamma_5 : \{O_{yz} = J_y J_z + J_z J_y, O_{zx} = J_z J_x + J_x J_z, O_{xy} = J_x J_y + J_y J_x\} \end{aligned} \quad (11)$$

さらに、四極子同士にも伝導電子やフォノンを媒介として RKKY 的な相互作用が働いているものとし、これを四極子間相互作用のハミルトニアンを  $H_{\text{QQ}}$  として次のように表すことができる。

$$H_{\text{QQ}} = - \sum_i \sum_{\Gamma\gamma} g'_{\Gamma} \langle O_{\Gamma\gamma} \rangle O_{\Gamma\gamma}^{(i)} \quad (12)$$

ここで  $g'_{\Gamma}$  は四極子のサイト間相互作用定数であり、 $\langle O_{\Gamma\gamma} \rangle$  は或るサイト  $i$  に注目したとき他の全てのサイトの四極子を期待値で置き換える分子場近似を表す。

4f 電子系で立方晶の場合、摂動を受けた結晶場に対する摂動ハミルトニアンは次の様に書ける。

$$H_{\text{CEF}} = H_{\text{CEF}}^0 + H_{\text{QS}} + H_{\text{QQ}} \quad (13)$$

後の説明のため、結晶場ハミルトニアンは、Lea-Leask-Wolf の良く知られた表式 [7] を用いておく。

$$\begin{aligned} H_{\text{CEF}} &= B_4^0(O_4^0 + 5O_4^4) + B_6^0(O_6^0 - 21O_6^4) \\ &= W \left( x \frac{O_4^0}{F_4} + (1 - |x|) \frac{O_6^0}{F_6} \right) \end{aligned} \quad (14)$$

ここで、 $W$  はスケール因子、 $x(|x| \leq 1)$  は 4 次と 6 次の項の係数比で、 $F_4$  と  $F_6$  は全角運動量  $J$  によって決まる。 $O_n^m$  はスティーブンスの等価演算子で、これは結晶場ポテンシャルを球面調和関数で多重極展開すると得られる。全角運動量  $J$  の結合式としての以下のようなテンソル演算子で記述できる。

$$\begin{aligned} O_4^0 &= 35J_z^4 - 30J(J+1)J_z^2 + 25J_z^2 - 6J(J+1) + 3J^2(J+1)^2 \\ O_4^4 &= \frac{(J_+^4 + J_-^4)}{2} \\ O_6^0 &= 231J_z^6 - \{315J(J+1) + 735\}J_z^4 + \{105J^2(J+1)^2 - 525J(J+1) + 294\} \\ &\quad - 5J^3(J+1)^3 + 40J^2(J+1)^2 - 60J(J+1) \\ O_6^4 &= \frac{(11J_z^2 - J(J+1) - 38)(J_+^4 + J_-^4)}{4} + \frac{(J_+^4 + J_-^4)(11J_z^2 - J(J+1) - 38)}{4} \end{aligned} \quad (15)$$

一方、四極子間相互作用が無視できない場合は  $\epsilon_{\Gamma\gamma}$  の代わりに有効歪み  $\epsilon_{\Gamma\gamma}^{eff}$  を考えると都合が良い。

$$H_{\text{QS}} + H_{\text{QQ}} = - \sum_i \sum_{\Gamma\gamma} g_{\Gamma}^{(i)} O_{\Gamma\gamma}^{(i)} \left( \epsilon_{\Gamma\gamma} + \frac{g'_{\Gamma}}{g_{\Gamma}} \langle O_{\Gamma\gamma} \rangle \right) = - \sum_i \sum_{\Gamma\gamma} K_{\Gamma}^{(i)} O_{\Gamma\gamma}^{(i)} \epsilon_{\Gamma\gamma}^{eff} \quad (16)$$

$K_{\Gamma}$  は相互作用を繰り込んだ場合の結合定数である、1 イオンに対する電子系の摂動のエネルギーは歪みの二次まで計算し、

$$E_i = E_i^0 - K_{\Gamma} \epsilon_{\Gamma\gamma}^{eff} \langle i | O_{\Gamma\gamma} | i \rangle + K_{\Gamma}^2 (\epsilon_{\Gamma\gamma}^{eff})^2 \sum_{i \neq j} \frac{|\langle i | O_{\Gamma\gamma} | j \rangle|^2}{E_i^0 - E_j^0} \quad (17)$$

と表すことができる。 $E_i^0$  は四極子-歪み相互作用が存在しない場合の結晶場状態  $|i\rangle$  のエネルギーである。次に、弾性定数の表式を得るために自由エネルギーについて考える。系の全自由エネルギーは、

$$F = E_{\text{elas.}} - Nk_B T \ln Z \quad (18)$$

と表される。右辺一項目は結晶の弾性エネルギー、二項目は  $f$  電子系全体のエネルギーである。 $N$  は単位体積あたりの  $f$  電子の総数を表し、 $Z$  は状態和である。弾性定数は自由エネルギーを歪み  $\epsilon_{\Gamma\gamma}$  で二階微分し、 $\epsilon_{\Gamma\gamma} \rightarrow 0$  の極限をとることと求められる。

$$C_{\Gamma} = \left. \frac{\partial^2 F}{\partial \epsilon_{\Gamma\gamma}^2} \right|_{\epsilon_{\Gamma\gamma} \rightarrow 0} \quad (19)$$

$C_{\Gamma}^0$  は四極子-歪み相互作用が働かないときの弾性定数を表しており、主に格子（音響フォノンの非調和性）からの寄与によるバックグラウンドとなる． $\chi_{\Gamma}$  は四極子感受率（歪み感受率）とよばれ、

$$-g_{\Gamma}^2 \chi_{\Gamma}(T) = \left\langle \frac{\partial^2 E_i}{\partial \epsilon_{\Gamma\gamma}^2} \right\rangle - \frac{1}{k_B T} \left\{ \left\langle \left( \frac{\partial E_i}{\partial \epsilon_{\Gamma\gamma}} \right)^2 \right\rangle - \left\langle \frac{\partial E_i}{\partial \epsilon_{\Gamma\gamma}} \right\rangle^2 \right\} \quad (20)$$

で与えられる．ブラケットはボルツマンの熱平均を意味する．第一項はヴァンブレック項であり、四極子  $O_{\Gamma\gamma}$  の行列要素の非対角要素からの寄与を表す．この項は低温で温度に依らず一定となる．第二項はキュリー項であり、 $O_{\Gamma\gamma}$  の対角要素からの寄与を表す．四極子演算子にあまり馴染みが無い方も、上記の表式には見覚えがあるだろう．これは量子力学の二次摂動を用いた磁化  $M$  と、磁気感受率としての帯磁率  $\chi_M$  の関係と全く同じである．四極子モーメントの熱平均は次のように書ける．

$$\langle O_{\Gamma\gamma} \rangle = \frac{1}{Z} \sum_i \langle i | O_{\Gamma\gamma} | i \rangle \exp \left( -\frac{E_i}{k_B T} \right) \quad (21)$$

いま、系が常磁性相における平衡状態で、四極子モーメント間に相互作用は働いておらず、摂動ハミルトニアンとして  $H_{QS}$  だけが効くと考えた場合、四極子感受率は、

$$\chi_{\Gamma}(T) = -\frac{1}{g_{\Gamma}} \frac{\partial \langle O_{\Gamma\gamma} \rangle}{\partial \epsilon_{\Gamma\gamma}} \quad (22)$$

となる．従って、四極子感受率とは単位歪み当たりに誘起される電気四極子を意味し、これは一様な磁場中で磁気双極子モーメントの平均値として定義される磁化の関係に対応していることがわかる．基底状態が四極子に対して縮退している場合（即ち、基底状態の波動函数を四極子演算子に適用したとき、その行列要素が対角成分を持つ場合）低温で温度の逆数 ( $1/T$ ) に比例する「弾性定数の減少（軟化）」が現れる．以後、結晶場による  $f$  電子の四極子自由度に起因する弾性定数の軟化を表す用語として「ソフト化」と定義しよう．

### 3.3 立方晶系に於ける $Ce^{3+}$ 、 $Sm^{3+}$ ( $J = 5/2$ )、 $Pr^{3+}$ 、 $U^{4+}$ ( $J = 4$ ) の四極子感受率

上記の四極子感受率を  $J = 5/2$  と  $J = 4$  の場合について計算した結果を示し、四極子自由度を有する典型的な希土類化合物の弾性定数と比較してみよう．

(1)  $J = 5/2$

$f$  電子軌道が安定で局在している場合（混成や価数揺動等が無く、結晶場基底状態が LS 多重項で記述できる場合）を考える．先ず半整数の角運動量  $J$  を持つ系を考える． $Ce^{3+}$  や  $Sm^{3+}$  は半整数の角運動量  $J = 5/2$  を  $J$  多重項の基底状態に持ち、立方晶系の結晶場では  $\Gamma_7$  二重項と  $\Gamma_8$  四重項に分裂する．その波動函数と固有値は次の様に書ける．

$$\begin{aligned} |\Gamma_7; \pm\rangle &= \frac{1}{\sqrt{6}} \left| \pm \frac{5}{2} \right\rangle - \sqrt{\frac{5}{6}} \left| \mp \frac{3}{2} \right\rangle, & E_7 &= \langle \Gamma_7 | H_{CEF} | \Gamma_7 \rangle = -240B_4^0, \\ |\Gamma_8; a \pm\rangle &= \sqrt{\frac{5}{6}} \left| \mp \frac{5}{2} \right\rangle - \frac{1}{\sqrt{6}} \left| \pm \frac{3}{2} \right\rangle, \\ |\Gamma_8; b \pm\rangle &= \left| \pm \frac{1}{2} \right\rangle, & E_8 &= \langle \Gamma_8 | H_{CEF} | \Gamma_8 \rangle = +120B_4^0. \end{aligned} \quad (23)$$

ここで  $|J = 5/2, J_z\rangle = |J_z\rangle$  とした． $\Gamma_7$  はクラマース二重項であり、磁場によって分裂するが、歪み場では分裂しない．他方、 $\Gamma_8$  四重項は2つのクラマース2重項が縮退しており、磁気双極子のみならず、電気四極子・磁気八極子も合わせて  $4 \times 4 = 16$  の自由度を持つ（表4）よって、 $\Gamma_8$  基底状態を持つ Ce, Sm 化合物では四極子または八極子が秩序変数となり得るため、極めて興味深い多極子の物理が期待できる．超音波物理の観点からは基底状態が  $\Gamma_7$  か  $\Gamma_8$  であるかに従って、相異なる弾性定数の温度変化を示すことが期待されるため、分光学的に結晶場基底状態を決定できる．例として図5に  $J = 5/2$  における  $\Gamma_7$  基底状態の場合と  $\Gamma_8$  基底状態の場合の四極子感受率を示す．それぞれ縦軸と横軸は結晶場分裂幅  $\Delta$  [K] で規格化してある．ここで  $x$  は Lea-Leask-Wolf の結晶場ハミルトニアンにおける変数  $x$  に対応する [7]． $\Gamma_3$  対称性の歪みに対応する四極子感受率  $\chi_{\Gamma_3}$  は四極子  $O_2^2$  の応答であり、横波弾性定数  $(C_{11} - C_{12})/2$  に対応する． $\Gamma_5$  対称性歪みに対応する四極子感受率  $\chi_{\Gamma_5}$  は四極子  $O_{yz}, O_{zx}, O_{xy}$  の応答であり横波弾性定数  $C_{44}$  に対応する． $\Gamma_7$  基底の場合、低温でヴァン・ブレック項が支配的となり弾性定数は一定値に収束する．一方、 $\Gamma_8$  基底の場合は低温でキュリー項が支配的となり、 $1/T$  に比例するソフト化が現れる．



表 4 O 群の積表

$\otimes$	$\Gamma_1$	$\Gamma_2$	$\Gamma_3$	$\Gamma_4$	$\Gamma_5$
$\Gamma_1$	$\Gamma_1$	$\Gamma_2$	$\Gamma_3$	$\Gamma_4$	$\Gamma_5$
$\Gamma_2$		$\Gamma_1$	$\Gamma_3$	$\Gamma_5$	$\Gamma_4$
$\Gamma_3$			$\Gamma_1 \oplus \Gamma_2 \oplus \Gamma_3$	$\Gamma_4 \oplus \Gamma_5$	$\Gamma_4 \oplus \Gamma_5$
$\Gamma_4$				$\Gamma_1 \oplus \Gamma_3 \oplus \Gamma_4 \oplus \Gamma_5$	$\Gamma_2 \oplus \Gamma_3 \oplus \Gamma_4 \oplus \Gamma_5$
$\Gamma_5$					$\Gamma_1 \oplus \Gamma_3 \oplus \Gamma_4 \oplus \Gamma_5$

$\otimes$	$\Gamma_6$	$\Gamma_7$	$\Gamma_8$
$\Gamma_6$	$\Gamma_1 \oplus \Gamma_4$	$\Gamma_2 \oplus \Gamma_5$	$\Gamma_3 \oplus \Gamma_4 \oplus \Gamma_5$
$\Gamma_7$		$\Gamma_1 \oplus \Gamma_4$	$\Gamma_3 \oplus \Gamma_4 \oplus \Gamma_5$
$\Gamma_8$			$\Gamma_1 \oplus \Gamma_2 \oplus \Gamma_3 \oplus 2\Gamma_4 \oplus 2\Gamma_5$

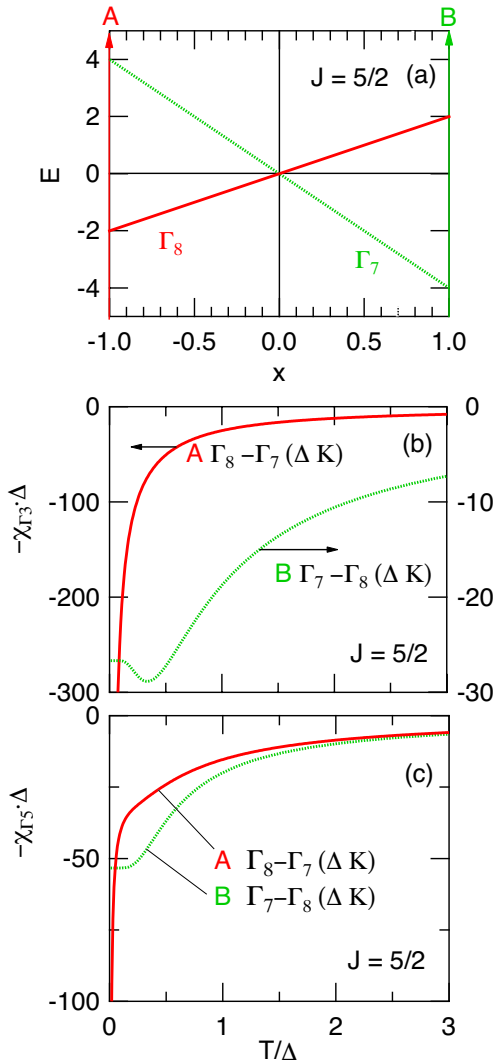


図 5 (a)  $J = 5/2$  に対する立方晶系点群  $O_h$  の結晶場レベルスキーム ( $W = 1$  とおいた). 結晶場 A, B を仮定した場合の; (b) 四極子感受率  $-\chi_{\Gamma_3}$  の温度依存性, (c) 四極子感受率  $-\chi_{\Gamma_5}$  の温度依存性 (縦・横軸共に第一励起状態の結晶場分裂幅  $\Delta$  でスケールした.)

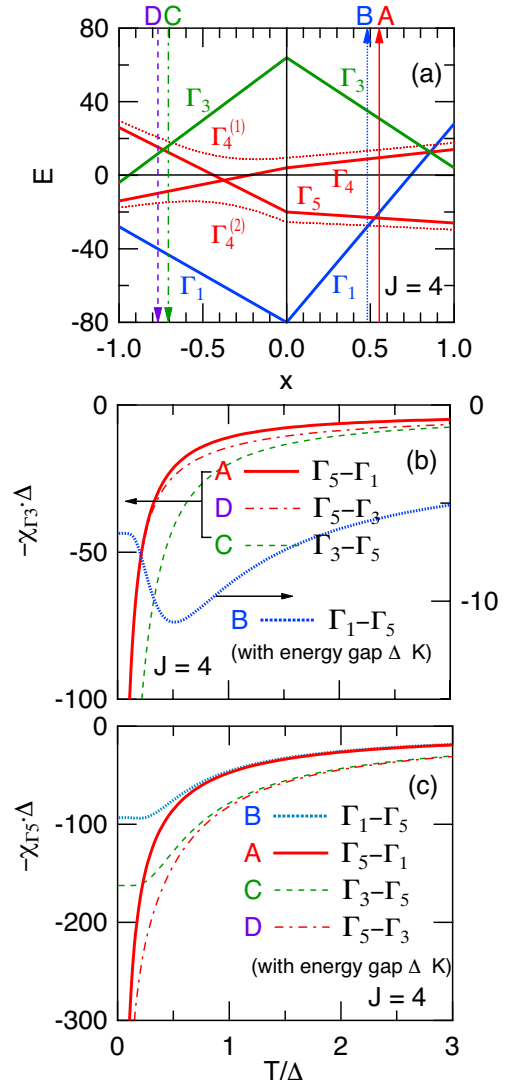


図 6 (a)  $J = 4$  に対する立方晶系点群  $O_h$  ( $T_h$ : 破線) の結晶場レベルスキーム ( $W = 1$  とおいた) [16, 17].  $O_h$  群における結晶場 A~D を仮定した場合の; (b) 四極子感受率  $-\chi_{\Gamma_3}$  の温度依存性, (c) 四極子感受率  $-\chi_{\Gamma_5}$  の温度依存性 (縦・横軸共に第一励起状態の結晶場分裂幅  $\Delta$  でスケールした.)

(2)  $J = 4$

次に、全角運動量  $J$  が整数の場合を考えよう。  $J = 4$  の波動函数と固有値は以下の様に書ける。

$$\begin{aligned}
|\Gamma_1\rangle &= \sqrt{\frac{7}{12}}|0\rangle + \sqrt{\frac{5}{24}}(|+4\rangle - |-4\rangle), & \langle\Gamma_1|H_{\text{CEF}}|\Gamma_1\rangle &= 28(B_4^0 - 60B_6^0), \\
|\Gamma_3^{(1)}\rangle &= \sqrt{\frac{1}{2}}(|+2\rangle - |-2\rangle), \\
|\Gamma_3^{(2)}\rangle &= \sqrt{\frac{5}{12}}|0\rangle - \sqrt{\frac{7}{24}}(|+4\rangle - |-4\rangle), & \langle\Gamma_3|H_{\text{CEF}}|\Gamma_3\rangle &= 4(B_4^0 + 336B_6^0), \\
|\Gamma_4^{(0)}\rangle &= \sqrt{\frac{1}{2}}(|+4\rangle - |-4\rangle), \\
|\Gamma_4^{(\pm)}\rangle &= \sqrt{\frac{1}{8}}|\pm 3\rangle + \sqrt{\frac{7}{8}}|\mp 1\rangle), & \langle\Gamma_4|H_{\text{CEF}}|\Gamma_4\rangle &= 14(B_4^0 + 6B_6^0), \\
|\Gamma_5^{(0)}\rangle &= \sqrt{\frac{1}{2}}(|+2\rangle - |-2\rangle), \\
|\Gamma_5^{(\pm)}\rangle &= \sqrt{\frac{7}{8}}|\pm 3\rangle - \sqrt{\frac{1}{8}}|\mp 1\rangle), & \langle\Gamma_5|H_{\text{CEF}}|\Gamma_5\rangle &= 2(13B_4^0 + 210B_6^0).
\end{aligned} \tag{24}$$

整数の角運動量を持つ希土類化合物も興味深い弾性的性質を示す。立方晶系において  $\Gamma_3$  二重項の波動函数は、 $\Gamma_3$  対称性の電気四極子  $O_2^0, O_2^2$  の行列要素に対角成分を持つため、 $\Gamma_3$  対称性の四極子感受率に低温で  $1/T$  に比例した結晶場によるソフト化が期待される。一方、磁気測定（帯磁率、中性子散乱）からは選択則<sup>4</sup>より  $\Gamma_3$  二重項の応答が得られないため、超音波測定が  $\Gamma_3$  非クラマース系の研究において欠かせない道具となっている。超音波で観測される弾性定数  $(C_{11} - C_{12})/2$  に対応する四極子感受率  $\chi_{\Gamma_3}$  は  $\Gamma_3$  状態のキュリー項を敏感に検出できる。これまで PrPb<sub>3</sub>, PrMg<sub>3</sub>, PrPtBi, PrInAg<sub>2</sub>, PrIr<sub>2</sub>Zn<sub>20</sub> などが  $\Gamma_3$  基底を持つ化合物として注目されている [8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15]。ここでは四極子の不整合構造や四極子近藤効果、さらに  $\Gamma_3$  二重項が持つ磁気八極子  $T_{xyz}$  の効果など、様々な物理の議論が展開されている。

図 6(b), (c) に  $J = 4$  について様々な基底状態<sup>5</sup>を仮定した場合の四極子感受率の計算結果を示す。基底状態と第一励起状態の結晶場分裂幅  $\Delta$  で温度軸と縦軸を規格化してある。基底状態が  $\Gamma_3$  の場合  $-\chi_{\Gamma_3}$  は低温でキュリー項によるソフト化が現れ、 $-\chi_{\Gamma_5}$  は低温で一定値に収束するヴァン・ヴレック項が支配的となるため選択則によるコントラストが現れる。

さて、典型物質の弾性定数と比較してみよう。図 7 に CeB<sub>6</sub> の弾性定数を示す [18]。CeB<sub>6</sub> は立方晶で、Ce<sup>3+</sup> イオン ( $J = 5/2$ ) の結晶場基底状態は  $\Gamma_8(0 \text{ K})$ - $\Gamma_7(540 \text{ K})$  であることがわかっている。弾性定数は  $\Gamma_8$  四重項を反映して  $(C_{11} - C_{12})/2, C_{44}$  共に低温でキュリー項による  $1/T$  に比例したソフト化が観測される。超音波実験によって決定された  $C_{44}$  の四極子間相互作用係数は  $g_{\Gamma_5}^{\prime} = -2.2 \text{ K}$  と負の値をとり、 $O_{yz}, O_{zx}, O_{xy}$  型の反強四極子秩序を示唆する。

一方、 $J = 4$  の系で超音波が最もその威力を発揮するのは先述の  $\Gamma_3$  基底を持つ系であるが、本稿ではあえて PrOs<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> を挙げよう。この物質において Pr イオンのサイトシンメトリーは  $T_h$  で、 $\Gamma_1 - \Gamma_4^{(2)}$  が約 8 K で擬縮退した擬四重項基底状態を持つことが解っている。実はこの物質が注目された当初は比熱、磁化の解析から基底状態は  $\Gamma_{23}$  ( $O_h$  における  $\Gamma_3$ ) 二重項であると考えられていた [19]。図 8 と図 9 に弾性定数  $(C_{11} - C_{12})/2$  と  $C_{44}$  の温度変化と、2 つの結晶場モデルによる計算結果をそれぞれ示す。図 8 の内挿図を見ると、 $\Gamma_1$  基底を基にした四極子感受率の計算結果は 3 K で極小値をとってハード化するため、 $T_C = 1.85 \text{ K}$  まで弾性定数の減少が続く実験結果を再現できていない。このように零磁場の四極子感受率の解析では一見  $\Gamma_{23}$  基底の方が良く合っているように見える。しかし、それが誤りであることは弾性定数の磁場変化を測定すると明らかになる。図 10 に弾性定数  $(C_{11} - C_{12})/2$  の磁場変化 ( $H \parallel \langle 110 \rangle$ ) と、基底状態のゼーマン分裂を考慮した四極子感受率の磁場変化をそれぞれの結晶場基底モデルについて示す [20, 22]。するとそこでも結晶場モデルによって四極子感受率に明らかな差異が認められ、 $\Gamma_1$  基底のモデルが良く合うことがわかる。PrOs<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> は磁場誘起の四極子秩序を示すが、 $H \parallel \langle 110 \rangle$  において 8 T 付近で生じる準位交差がその起源となることから  $\Gamma_1 - \Gamma_4^{(2)}$  の擬四重項基底状態であることが裏付けられる。それでは、なぜ実験結果は低温領域で四極子感受率に基づく計算から「ずれ」るのだろうか。その理由は Pr イオンのオフセンター自由度を考えることによって説明される [21] (詳細は 5.3 章で述べる。)

<sup>4</sup>磁気双極子モーメント  $J_x, J_y, J_z$  は立方晶系において  $\Gamma_{4u}$  に属することを踏まえて表 4 の O 群の積表を参照してみよう。

<sup>5</sup> $T_h$  群の影響は  $\Gamma_4$  と  $\Gamma_5$  にのみ現れる。ここでは竹ヶ原らによる結晶場ハミルトニアン [16] の 6 次項 ( $O_6^2 - O_6^6$ ) に付く変数  $y$  として、PrOs<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> の結晶場解析で用いられた値  $y = 0.105$  を用いた。

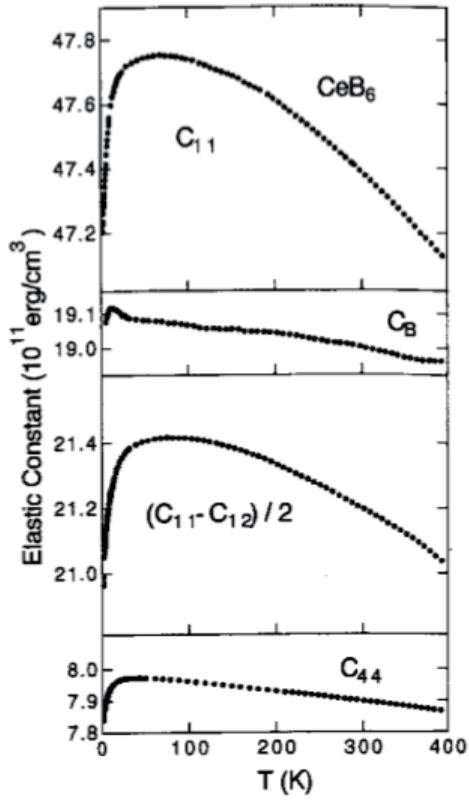


図 7 CeB<sub>6</sub> の弾性定数  $C_{11}$ ,  $C_B$ ,  $(C_{11} - C_{12})/2$ ,  $C_{44}$  の温度変化 [18]

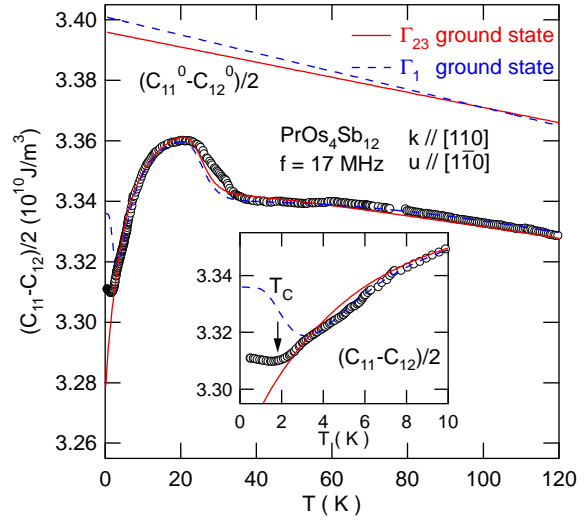


図 8 PrOs<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> の弾性定数  $(C_{11} - C_{12})/2$  の温度変化 (30 K の弾性異常はラットリングに伴う超音波分散である．実線は  $\Gamma_1$  基底状態，破線は  $\Gamma_{23}$  基底状態を仮定した場合の四極子感受率による解析) [58]

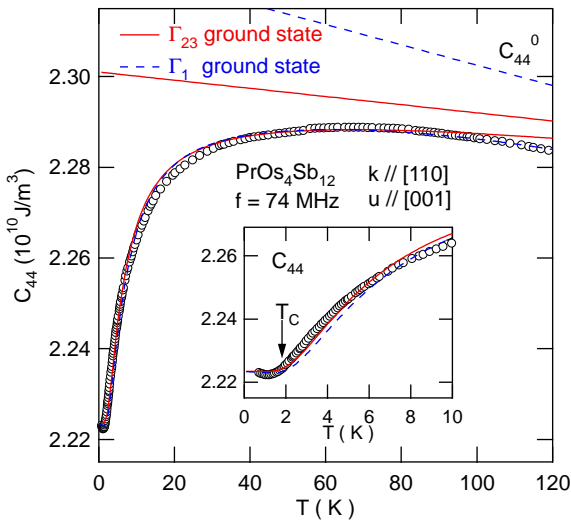


図 9 PrOs<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> の弾性定数  $C_{44}$  の温度変化 (実線は  $\Gamma_1$  基底状態，破線は  $\Gamma_{23}$  基底状態を仮定した場合の四極子感受率による解析) [58]

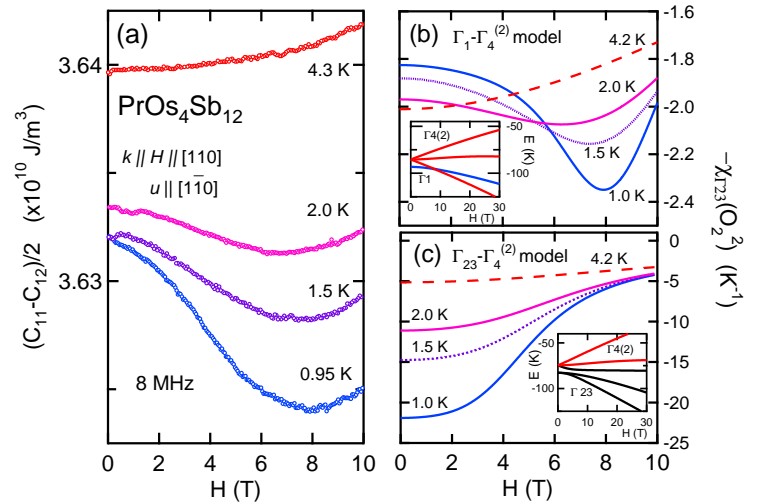


図 10 (a) PrOs<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> の弾性定数  $(C_{11} - C_{12})/2$  の磁場変化 ( $H \parallel \langle 110 \rangle$ ). (b) 結晶場基底状態に  $\Gamma_1 - \Gamma_4^{(2)}$  擬四重項を仮定した場合の四極子感受率  $-\chi_{\Gamma_3}$  の磁場変化 ( $-\chi_{\Gamma_3}$  と同義). (c) 結晶場基底状態に  $\Gamma_{23} - \Gamma_4^{(2)}$  擬五重項を仮定した場合の四極子感受率  $-\chi_{\Gamma_3}$  の磁場変化. (それぞれ内挿図は結晶場レベルスキームの磁場変化) [22]

### 3.4 近藤効果を取り入れた四極子感受率（横波超音波）の一例（CXcal-excel）

結晶場と近藤効果の共存系における各種物理量の計算プログラム“CXcal-excel”が、酒井治先生によって配布されている [23]。このプログラムは磁性不純物の結晶場を考慮したアンダーソン・ハミルトニアンから出発し、Non Crossing Approximation (NCA) と呼ばれる自己無撞着摂動論を用いて立方対称結晶場にある  $\text{Ce}^{3+}$  ( $J = 5/2$ ) の 1 イオン感受率の温度依存の数値データとグラフを簡便に与えてくれる。

図 11 に結晶場レベルが  $\Gamma_8(0 \text{ K})$ - $\Gamma_7(19 \text{ K})$  で、近藤温度  $T_K$  を 5 K と 10 K に設定したときの四極子感受率  $-\chi_{\Gamma_3}$  と  $-\chi_{\Gamma_5}$  の温度依存性を示す。横軸は温度の対数で表している。実線は前節で計算した NCA 計算を用いない 1 イオン感受率である。図 12 には結晶場レベルが  $\Gamma_7(0 \text{ K})$ - $\Gamma_8(38 \text{ K})$  のときの同様の結果を示す。この後の解説のために申し添えると、結晶場分裂幅をこれらの値にした理由は、最終章で紹介する  $\text{SmOs}_4\text{Sb}_{12}$  の四極子応答を解釈するためである。 $\Gamma_7$  基底モデルの結晶場分裂幅は  $\Gamma_8$  基底モデルの丁度 2 倍の値に設定しているので、 $\Gamma_8$  基底モデルの温度軸を 2 倍にスケールすれば同じ分裂幅の感受率を比較できる。結晶場分裂幅  $\Delta$  に対して  $T_K$  が半分くらいになると  $\Gamma_8$  基底モデルではキュリー項によるソフト化が急激に抑えられ、逆に  $\Gamma_7$  基底モデルでは高温領域でソフト化が増大する。例えば  $\Gamma_5$  対称性の四極子感受率  $-\chi_{\Gamma_5}$  は  $T_K = 5$ -10 K 程度を仮定した場合、 $\Gamma_7$  と  $\Gamma_8$  基底状態のいずれかを定性的には区別できなくなっていることがわかる（図 11,12 下図の破線を比較してみよう。）

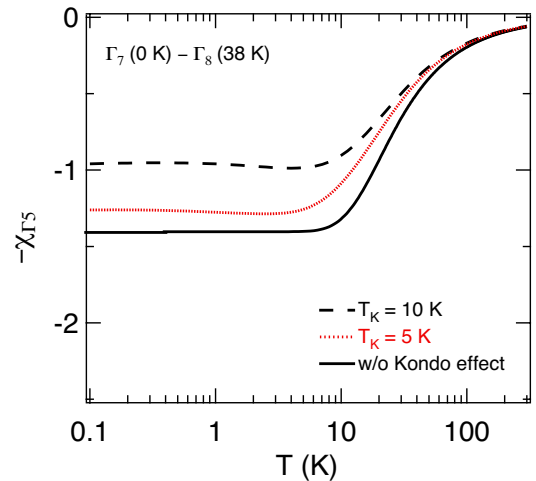
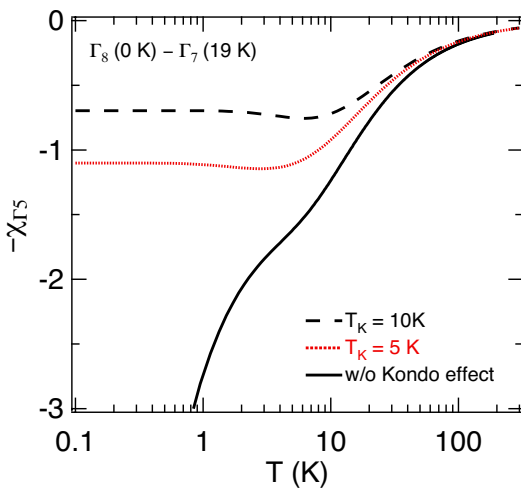
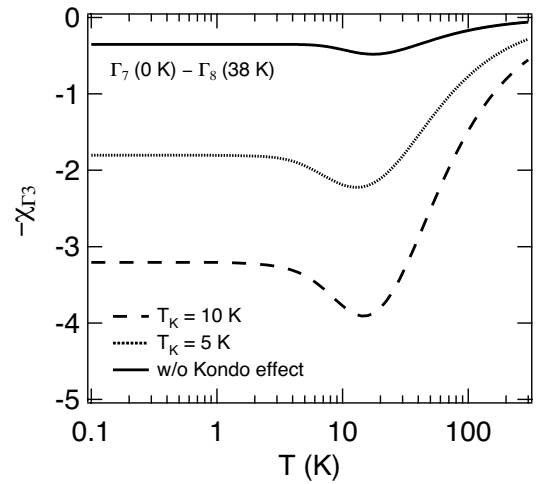
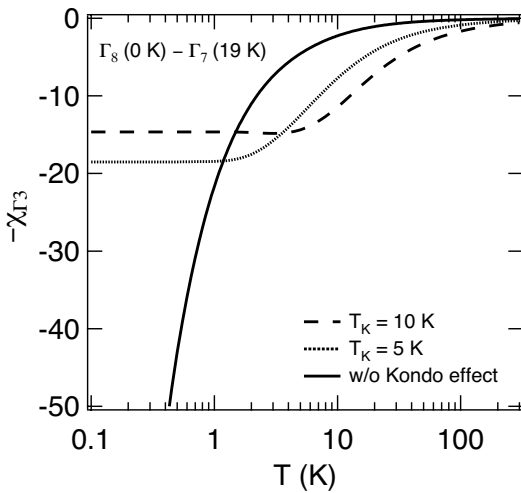


図 11  $\Gamma_8(0 \text{ K})$ - $\Gamma_7(19 \text{ K})$  の結晶場状態を持つ  $\text{Ce}^{3+}$  ( $J = 5/2$ ) の  $4f$  電子系に対する近藤効果を考慮した場合と考慮しない場合の四極子感受率の比較

図 12  $\Gamma_7(0 \text{ K})$ - $\Gamma_8(38 \text{ K})$  の結晶場状態を持つ  $\text{Ce}^{3+}$  ( $J = 5/2$ ) の  $4f$  電子系に対する近藤効果を考慮した場合と考慮しない場合の四極子感受率の比較

### 3.5 多極子秩序における弾性異常

まずは歪みと線形結合する電気四極子が秩序を起こす典型物質の弾性応答を紹介しよう．反強四極子 (AFQ) 秩序を起こす物質の典型例といえば先ほど紹介した  $\text{CeB}_6$  である [24]．この物質は  $T_Q = 3.3 \text{ K}$  で  $\Gamma_5$  型の四極子が秩序波数  $k = [\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}]$  で整列する AFQ 秩序を起こし、さらに  $T_N = 2.3 \text{ K}$  以下で反強磁性 (AFM) 秩序を示すことが中性子散乱実験、NMR、共鳴 X 線散乱実験で確認されている．図 13 に  $\text{CeB}_6$  の弾性定数  $C_{44}$  の低温部拡大図を示す． $\Gamma_8$  四重項結晶場基底状態は AFQ 秩序の四極子-歪み相互作用によって 2 つのクラマース二重項に分裂する．そのため  $T_Q$  で  $C_{44}$  のソフト化は止まり、低温でゆるやかに上昇する． $T_Q$  以上の常磁性相では  $1/T$  に比例したキュリー項があるため、 $\Gamma_8$  四重項が反強四極子秩序によって 2 つのクラマース 2 重項に分裂することで、四極子感受率  $-\chi_{\Gamma_5}$  が逆カスプ状に折れ曲がった結果としてこの弾性異常が理解できる．これは反強磁性磁化率において副格子磁化に平行に磁場を加えたときの磁化率  $\chi_{\parallel}$  に現れるカスプ状の応答を垂直方向にひっくり返したものと類推することができる．

同じような振る舞いは正方晶  $\text{DyB}_2\text{C}_2$  の弾性応答にも観られる． $\text{DyB}_2\text{C}_2$  は正方晶系で初めて反強四極子秩序が報告された物質である [25]． $T_Q = 24.7 \text{ K}$  で  $O_{xy}$  型の AFQ 秩序を示し、 $T_N = 15.3 \text{ K}$  で AFM 秩序を示すことが共鳴 X 線散乱実験や磁場下における中性子散乱実験で検証された [26, 27]． $\text{Dy}^{3+}$  は  $J = 15/2$  のクラマースイオンであり Dy のサイトシンメトリー  $C_{4h}$  の下で  $4E_{1/2} \oplus 4E_{3/2}$  と 8 つのクラマース二重項に既約分解される．比熱で見積もられた磁気エントロピーが  $T_Q$  で  $R \ln 4$  に達することから、結晶場基底状態は 2 組のクラマース二重項が擬縮退した擬四重項基底状態になっていると考えられる．これらを踏まえて弾性定数を観ると、全ての弾性定数にソフト化が現れていることから [28]、選択則より基底状態は対称性の異なる二つのクラマース二重項の組み合わせに限定される．さらに  $T_Q$  において秩序変数  $O_{xy}$  の応答を観る弾性定数  $C_{66}$  には ( $\text{CeB}_6$  で弾性定数  $C_{44}$  に観られたような) 逆カスプ状の折れ曲がり観測される．常磁性相におけるソフト化の変化量を比較すると四極子  $O_{yz}$ ,  $O_{zx}$  の応答に対応する弾性定数  $C_{44}$  が最も大きい．これは四極子-歪み相互作用の結合定数の大きさによって決まっており、AFQ 秩序の秩序変数の対称性と常磁性相におけるソフト化の大きさの間に相関は無い．

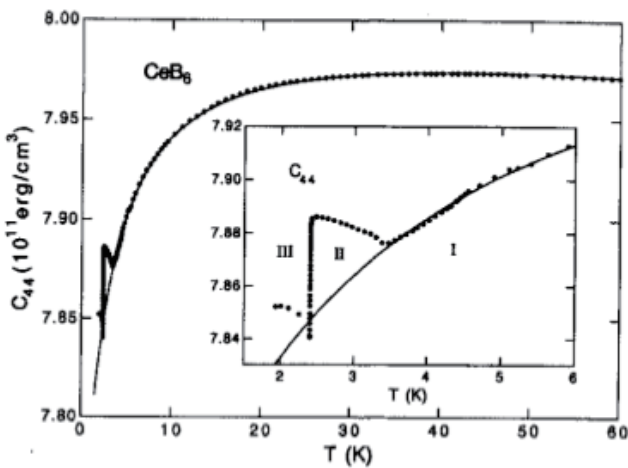


図 13  $\text{CeB}_6$  の弾性定数  $C_{44}$  の低温部拡大図 [18]

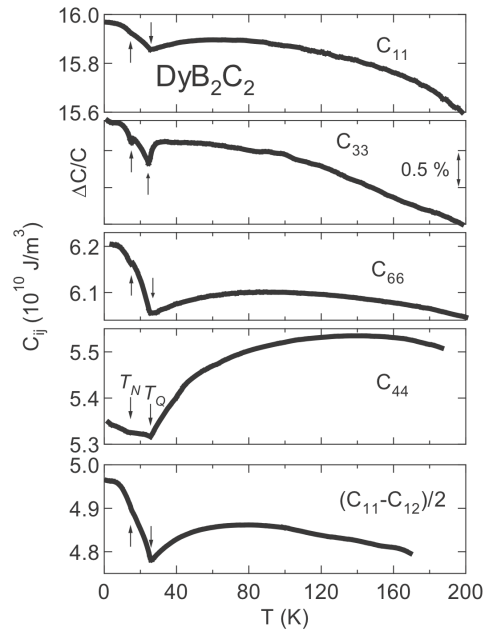


図 14  $\text{DyB}_2\text{C}_2$  の弾性定数の温度変化 [39]

一方、強四極子 (FQ) 秩序を示す物質の場合は、秩序変数とそれに対応する弾性定数に現れるソフト化の大きさに相関がある．図 14 に  $\text{HoB}_6$  の弾性定数の温度依存性を示す．この物質は  $T_Q = 6.1 \text{ K}$  で  $\Gamma_5$  型の四極子  $O_{yz}$ ,  $O_{zx}$ ,  $O_{xy}$  が  $\langle 111 \rangle$  方向に整列する FQ 秩序を示す．対応する弾性定数  $C_{44}$  は協力的ヤーン・テラー効果による三方晶への構造変化に伴い、 $T_Q$  に向かって弾性定数が発散していることがわかる．これは強磁性転移において自発磁化が生じ容易軸方向の磁化率が発散することと類推できる．図 15 に  $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Ge}_6$  の弾性定数の温度変化を示す．この物質は  $T_Q = 1.3 \text{ K}$  で正方晶もしくは斜方晶への構造相転移が起こっていることが熱膨張と中性子回折実験で確認されている [29, 30]．弾性定数  $(C_{11} - C_{12})/2$  に 50%を超えるソフト化が観測されることから  $\Gamma_3$  対称性の四極子  $O_2^0$  あるいは  $O_2^2$  が FQ 秩序していることを強く示唆する．

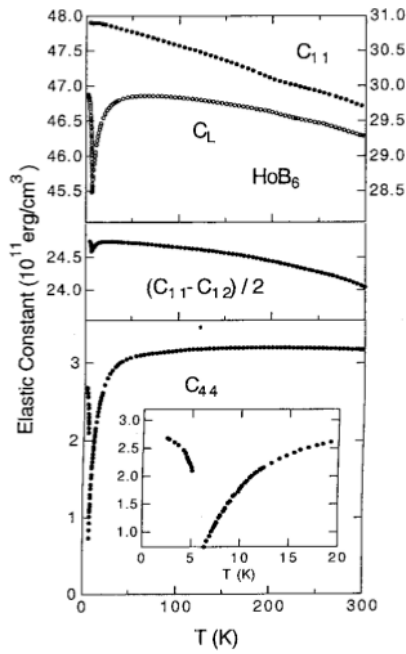


図 15 HoB<sub>6</sub> の弾性定数  $C_{11}$ ,  $C_L$ ,  $(C_{11} - C_{12})/2$ ,  $C_{44}$  の温度変化 [18]

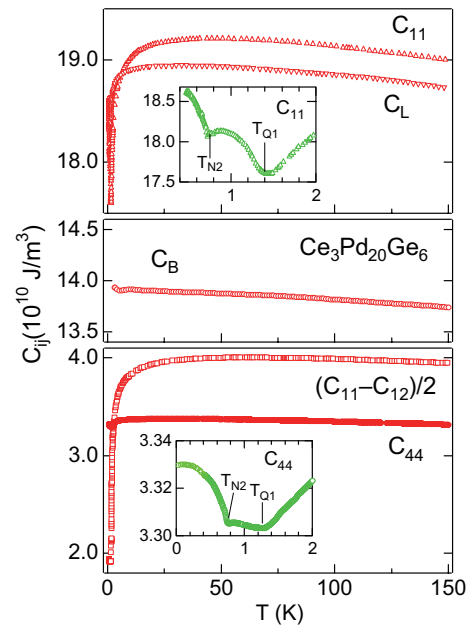


図 16 Ce<sub>3</sub>Pd<sub>20</sub>Ge<sub>6</sub> の弾性定数  $C_{11}$ ,  $C_L$ ,  $C_B$ ,  $(C_{11} - C_{12})/2$ ,  $C_{44}$  の温度変化 [57]

さて、四極子以上のランクの多極子と直接結合する共役場のプローブは今のところ見つかっていない。そのため、磁気八極子秩序や電気十六極子秩序が起こっていると考えられている物質に対しては、磁場や歪み場によって誘起される下位の電気四極子や磁気双極子を観測することで傍証を集めるしかない。現在、八極子秩序が実験的に立証されている系で超音波の報告があるのは Ce<sub>x</sub>La<sub>1-x</sub>B<sub>6</sub> だけである。CeB<sub>6</sub> を La で希釈していくと磁気相互作用と四極子相互作用が拮抗し、 $x = 0.75$  で AFQ 転移温度と AFM 転移温度が逆転した温度領域に  $O_{yz}$ ,  $O_{zx}$ ,  $O_{xy}$  の強四極子モーメントが発生する非磁性の IV 相と呼ばれる新たな相が現れる [31, 32]。超音波測定によって弾性定数  $C_{44}$  は強四極子相関により 31% の巨大なソフト化を示すことがわかり [33]、赤津らによる熱膨張実験によって結晶がバルクで三方晶に歪んでいることが明らかとなった [34]。これらの実験事実は IV 相で強四極子モーメントが発達していることを強く示唆する。後に、この強四極子モーメントは久保・倉本によって  $\Gamma_{5u}$  型の反強八極子秩序で二次的に誘起され得ることが理論的に示された [35, 36]。その後、共鳴 X 線散乱実験や磁場中中性子散乱実験が行われ、それぞれ反強八極子モーメントの誘起する電気四極子と磁気双極子の超格子反射が観測され、微視的に反強八極子秩序が実証された [37, 38]。

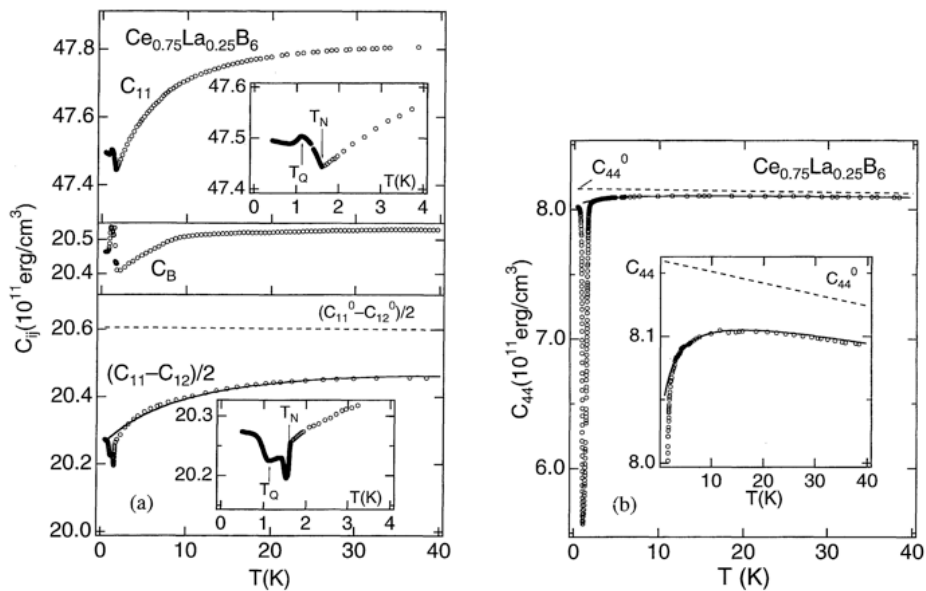


図 17 Ce<sub>0.25</sub>La<sub>0.75</sub>B<sub>6</sub> の弾性定数  $C_{11}$ ,  $C_B$ ,  $(C_{11} - C_{12})/2$ ,  $C_{44}$  の温度依存性 [31, 33]

### 3.6 重い電子系に対する超音波実験

続いて、 $f$  電子の遍歴性が強く、混成効果が効いている重い電子系に対する超音波実験について述べる。CeCu<sub>6</sub> や CeRu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> 等のスピン自由度に由来する近藤効果が効いている系では、一般的に多体効果の影響は全対称表現  $\Gamma_1$  に対応するバルクモジュラスに現れ、対称性を低下させる横波弾性定数には現れない。一方、Cox らが提唱する非クラマース  $\Gamma_3$  二重項に対する近藤効果である四極子近藤効果などのマルチチャンネル近藤効果ではその異方性を反映して横波弾性定数に  $-\log T$  の温度依存性が現れるなどの理論予測がある [40]。後者のマルチチャンネル近藤効果の実験的検証はまだ中途の段階にあるので、ここでは従来型の磁気近藤効果由来の重い電子系に於ける縦波弾性定数の温度依存性の典型例を示そう。

まずは Lüthi 先生の超音波電子物性の教科書から一枚の絵を抜粋する。これは重い電子系の縦波超音波の典型を表した模式図である。3つの領域に分けて説明しよう。

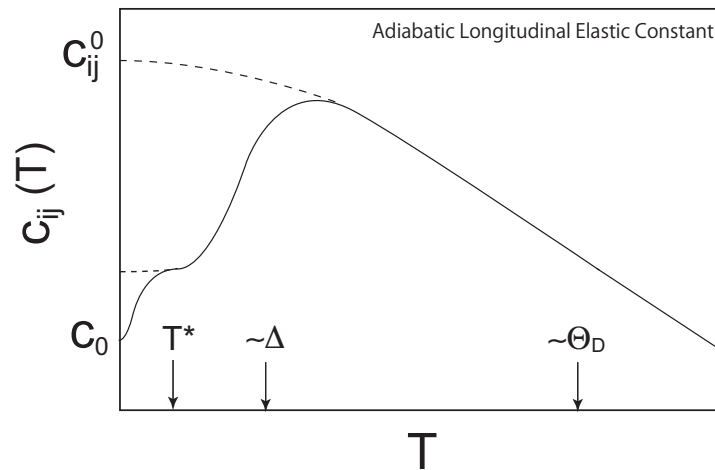


図 18 典型的な重い電子系の縦波弾性定数の温度依存性

#### (1) $T > \Theta_D$ の高温領域とバックグラウンド

電子-格子相互作用の影響が無い場合、弾性定数は降温と共にほぼ線形に上昇する。もし、調和近似を基にフォノン間の相互作用を考えなければ、弾性定数は温度に依存せず一定となり、熱膨張は存在しない。しかし、一般的に弾性定数は昇温と共に減少し（軟化し）、固体は膨張する。それは調和近似の破綻を意味する。現実の系では非調和項の影響から  $T > \Theta_D$  の温度領域で弾性定数のバックグラウンドは  $-T$  に比例した温度依存性を示す。 $T = 0$  でそのバックグラウンドは  $-T^4$  に比例して低温で一定値に収束する（図の点線）これはデュロン・プティ則により格子比熱が  $T^3$  に比例（即ち、内部エネルギーが  $T^4$  に比例）することに対応している。 $-T^4$  の温度依存性が成り立つ温度領域を決めるのは一般的に難しく、その温度依存性は現象論的に

$$C_{ij} = C_{ij}^0 - \frac{s}{\exp(t/T) - 1} \quad (25)$$

と表す事ができる [41]。(s, t は任意の定数)

#### (2) $T \sim \Delta$ の結晶場効果

結晶場レベルの分裂幅  $\Delta$  に対応した温度領域で、四極子感受率に起因するソフト化が生じる。例えば立方晶  $O_h$  群に於いて縦波弾性定数  $C_{11}$  は、バルクモジュラス  $C_B$  と  $\Gamma_3$  対称性の  $(C_{11} - C_{12})/2$  モードの線形結合の形で  $C_{11} = C_B + 4/3(C_{11} - C_{12})/2$  と表されるので、 $\Gamma_1$  対称性の電気十六極子 ( $O_4^0 + 5O_4^4$ ) と、 $\Gamma_3$  対称性の四極子  $O_2^2$  の感受率があらわれる。

#### (3) $T < T^*$ の強い電子-格子（グリューナイズンパラメータ）結合

重い電子系では、 $T < T^*$  において音響フォノンによる準粒子の散乱が無視できなくなる。（ $T^*$  は多体効果の特性温度で磁気近藤効果の場合  $T^* \sim T_K$  と考えてよい。）それが起源となった強い電子-格子相互作用によりポテンシャル変形

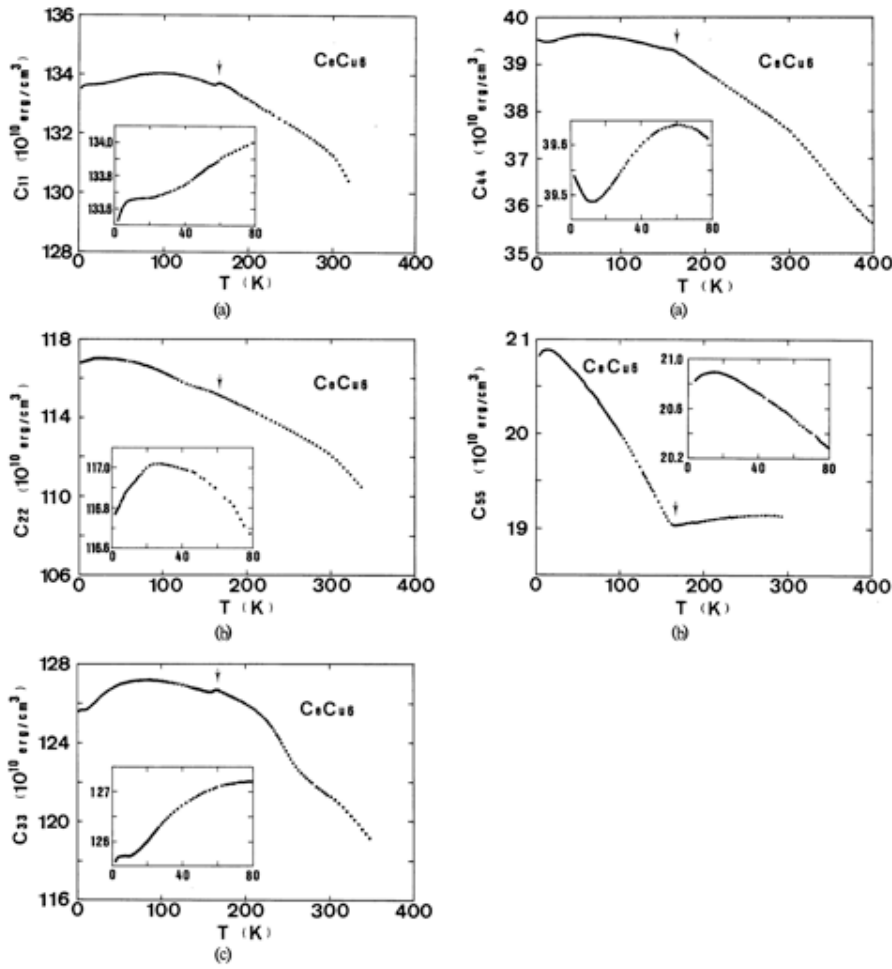


図 19 CeCu<sub>6</sub> の弾性定数の温度変化 [43]

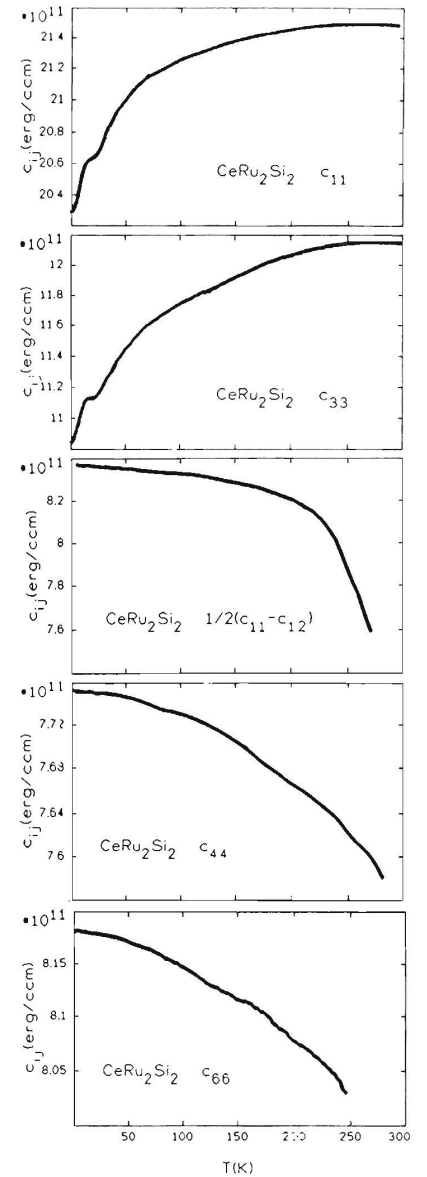


図 20 CeRu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> の弾性定数の温度依存性 [42]

が生じ、体積変化に対応する縦波モード（即ち  $\Gamma_1$  対称性の歪み  $\epsilon = \epsilon_x + \epsilon_y + \epsilon_z$  に対応するバルクモジュラス  $C_B$  を含むモード）において弾性異常が現れる．この効果は一般的に対称性を低下させる歪みに対応する横波モードには現れない．この音響フォノンと準粒子の結合はグリューナイズン定数によって現象論的によく説明できることが知られている．グリューナイズン定数は熱力学的関係式  $(\frac{dT}{d\epsilon})_S = (\frac{\partial T}{\partial S})_\epsilon (\frac{\partial S}{\partial \epsilon})_T$  から以下のように定義される（ $S$  はエントロピー）

$$\Omega = \alpha_T \frac{C_B}{C_V} = - \left( \frac{\partial \ln T}{\partial \epsilon_V} \right)_S \quad (26)$$

ここで、 $\alpha_T$  は等温過程における熱膨張係数、 $C_B$  はバルクモジュラスで等温圧縮率  $\kappa$  の逆数として定義される． $C_V$  は定積比熱である．図 19 と図 20 にそれぞれ CeCu<sub>6</sub> と CeRu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> の弾性定数の温度依存性を示す [42, 43]．CeCu<sub>6</sub> は 220 K に斜方晶から単斜晶への構造変化に伴うソフト化が横波  $C_{66}$  モードに観られる [43]．より低温領域では明瞭な結晶場効果が縦波  $C_{11}$ ,  $C_{22}$ ,  $C_{33}$  と横波  $C_{44}$  に現れ、低温で収束するが、 $T < 5$  K で近藤一重頂の形成が始まるにつれ、 $C_{11}$  は低温でさらにもう一段階ソフト化を示す [44]．CeRu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> は対称性を低下させる横波モードに明瞭な結晶場効果は観られず、体積歪みに関連した縦波モード  $C_{11}$ ,  $C_{33}$  に特に顕著なソフト化が観られる．このような体積歪みに関係した縦波モードのみに現れる弾性異常は  $4f$  電子が遍歴し準粒子バンドを形成していると考えられている CeSn<sub>2</sub>, CeNi, CeNiSn などにも共通して観られる．

結合定数  $\Omega$  が正で大きな値を持つ場合、近藤一重頂が形成されると共に体積収縮が起こることが熱膨張測定などで確かめられている．これを Kondo Volume Collapse という． $T = 0$  におけるその体積変化の大きさは多体効果の特性温度



$T^*$ (近藤温度のオーダー)を用いて

$$\epsilon_V^0 = -nk_B T^* \frac{\Omega}{C_B} \quad (27)$$

と見積もることができる．ここで  $n$  は単位体積あたりの磁性イオンの数であり， $n \sim 10^{28}[m^{-3}]$  程度であるとする．重い電子系において実験的に求められたグリューナイズン定数の典型的な値は  $\Omega \sim 100$  程度，多体効果の特性温度を  $T^* \sim 10$  [K]，ボルツマン定数  $k_B = 1.38 \times 10^{-23}[\text{J K}^{-1}]$ ，バルクモジュラスを  $C_B \sim 10^{11}[\text{J m}^{-3}]$  とおくと，体積歪みの大きさは  $\epsilon_V \sim 10^{-3}$  となり，研究室レベルの X 線装置でも検出できるような，かなり大きな変化であることがわかる．実際に  $\text{CeRu}_2\text{Si}_2$  で格子定数の変化が観測されており， $T \rightarrow 0$  の外挿値は  $\epsilon_V \sim 1.4 \times 10^{-3}$  程度と見積もられ [45]，上式で良く再現される．一方， $\text{URu}_2\text{Si}_2$  や  $\text{UPt}_3$  などアクチノイド系の重い電子系では上記のグリューナイズン定数による弾性応答が成り立たない例も報告されている [42, 46, 47]．これらの系では超音波の周波数が電子散乱時間に近づき，超音波の伝搬において断熱近似が成り立たなくなっていることが推測され，エネルギー散逸を考慮した等温弾性率を用いた特別なアプローチが必要である．

## 4 緩和の現象論

ここまで駆け足で， $f$  電子化合物の弾性応答の典型例について紹介してきたが，これまでの議論に於いては，超音波による歪みは電子系に対する「静的な」摂動として取り扱った．超音波の周波数  $\omega$  はたかだか数百 MHz 程度であるから，一般に電子系の緩和時間  $\tau$  よりも充分長い ( $\omega\tau \ll 1$ )．この場合，パルスエコー法の実験で得られる「音速」とは，図 21 に示すフォノンの分散関係における音響フォノンモードの  $k=0$  の傾き，即ちフォノンの「群速度」

$$v_g = \left. \frac{\partial\omega}{\partial k} \right|_{k \rightarrow 0} \quad (28)$$

に該当する．一方，相転移近傍における臨界現象や価数揺動，ラットリングに伴う局所電荷ゆらぎ等に起因し，電子系の緩和時間が超音波の周波数に近づく場合 ( $\omega\tau \sim 1$ ) は，電子-フォノン相互作用を通して音速（と超音波吸収）にも緩和現象が現れる．ここで位相速度を

$$v_p(\omega) = \frac{\omega(k)}{k} \quad (29)$$

と定義すると，音速に分散がある場合，群速度と位相速度が一致しなくなることを意味する．これを「分散領域」と呼ぼう．以下の議論では分散領域 ( $v_g \neq v_p$ ) において周波数  $\omega$  に依存する位相速度  $v_p$  を考える．また， $C = \rho v^2$  の関係式で結ばれる弾性定数（弾性率）も周波数に依存する動的弾性定数（弾性率） $C(\omega)$  として定義できる．それは複素弾性率の実数成分として現象論的に理解できる．以下にはその一般式を示す．

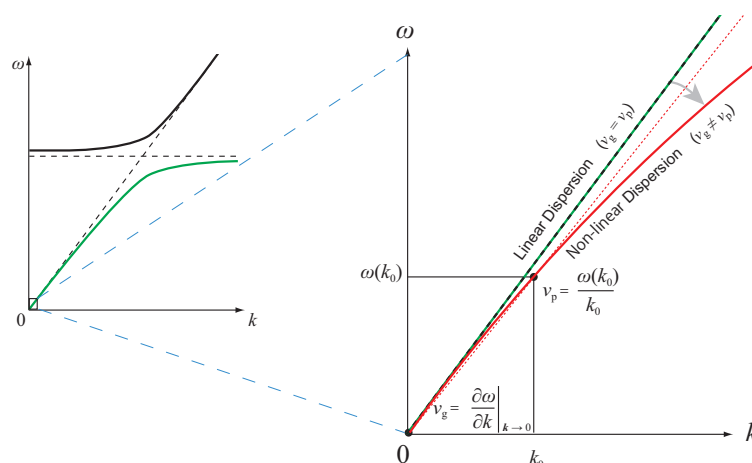


図 21 左はカゴ状物質における低エネルギー領域のフォノン分散関係の模式図．右は群速度  $v_g$  と位相速度  $v_p$  の概略図（ここでは  $k \sim 0$  近傍の曲率の変化を誇張して描いている）．

## 4.1 複素弾性率

熱平衡状態に外部から磁場  $H$ , 電場  $E$ , 歪み  $\epsilon$ , 温度  $T$  などをかけて平衡状態からずらすとき, 再び熱平衡状態に近づいていく過程を緩和現象という. 平衡状態と瞬間力が「静的」な内部状態であるのに対して, 緩和現象ではさらに系の「動的」な性質を記述する必要がある. 例えば熱力学では状態方程式等を与えて系の性質を規定しなければならないように, 動的な現象論では緩和 (応答) 函数をまず与えてから系の状態を規定していかななくてはならない.

たとえばある秩序変数  $\eta$  を仮定し, それが歪みや応力といったマクロな物理量の影響を受ける場合を考える [48]. 非平衡状態で  $\eta$  は時間と共に変化し, 平衡値  $\eta_0$  に近づいてゆく. この緩和過程を表す最も簡単な場合は

$$\frac{d\eta}{dt} = -\frac{\eta - \eta_0}{\tau} \quad (30)$$

と記述できる.  $\tau$  は典型的な緩和時間である. 平衡値  $\eta_0$  も同様に歪みの影響を受ける. 上式は  $t = 0$  で  $\eta = \eta'$  であったとすると,

$$\eta - \eta_0 = (\eta' - \eta_0) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (31)$$

のように指数函数的に系の緩和が起こる事を表している. 緩和函数 (または応答函数) が時間と共に指数函数的に減衰する例は自然界にしばしば観られ, 特に誘電体の誘電緩和現象で起きるデバイ型緩和現象は, 磁化の緩和を観る交流磁化率や局所電荷ゆらぎの緩和を観る超音波分散の解析に類推して用いられる.

さて, 系に音波が伝搬することにより歪みが弾性波の角周波数  $\omega$  で周期的に断熱変化すると仮定する.

$$\epsilon \propto \exp(-i\omega t) \quad (32)$$

すると, 秩序変数の平衡値  $\eta_0$  も弾性波の影響を受けるが,  $\eta$  もまたある位相差を伴って変化するはずである. その結果, 式 (30) は

$$\frac{d\eta}{dt} = -i\omega\eta = -\frac{\eta - \eta_0}{\tau} \quad (33)$$

と書け,

$$\eta = \frac{\eta_0}{1 - i\omega\tau} \quad (34)$$

となる. 弾性率は一般的な感受率 (応答/外場) として理解すると (応力/歪み) =  $\partial\sigma/\partial\epsilon$  で与えられる [49].

$$\chi^* = \left(\frac{\partial\sigma}{\partial\epsilon}\right)_\eta + \left(\frac{\partial\sigma}{\partial\eta}\right)_\epsilon \frac{\partial\eta}{\partial\epsilon} \quad (35)$$

ここで第 1 項は静的弾性率, 第 2 項は動的弾性率である. 式 (33) を代入すると

$$\chi^* = \frac{1}{1 - i\omega\tau} \left\{ \left(\frac{\partial\sigma}{\partial\epsilon}\right)_\eta + \left(\frac{\partial\sigma}{\partial\eta}\right)_\epsilon \frac{\partial\eta_0}{\partial\epsilon} - i\omega\tau \left(\frac{\partial\sigma}{\partial\epsilon}\right)_\eta \right\} \quad (36)$$

ここで,  $(\partial\sigma/\partial\epsilon)_\eta + (\partial\sigma/\partial\eta)_\epsilon(\partial\eta/\partial\epsilon)$  は十分に遅い緩和に対する応力の歪み微分であるから, 歪みの変化が十分に遅い緩和過程 ( $\omega\tau \ll 1$ ) で平衡状態が壊れないとすると  $\eta$  は常に平衡値  $\eta_0$  をとるため, 単純に  $(\partial\sigma/\partial\epsilon)_{eq.}$  と書ける. ここで

$$\chi(\omega \rightarrow 0) = \chi_0 = \left(\frac{\partial\sigma}{\partial\epsilon}\right)_{eq.} \quad (37)$$

を低周波極限 (即ち静的弾性率) と定義する. 一方, 歪みの変化が非常に速い場合 ( $\omega\tau \gg 1$ ) では  $\eta$  は系の変化に追いつけずに一定  $\eta_\infty$  に保たれる. その中間の周波数つまり  $\omega\tau \sim 1$  の近傍では  $\eta$  の変化は歪みのそれよりも位相が遅れ, 応力の変化として観測される. ここで

$$\chi(\omega \rightarrow \infty) = \chi_\infty = \left(\frac{\partial\sigma}{\partial\epsilon}\right)_\eta \quad (38)$$

を高周波極限と定義する. 式 (37) と (38) を用いると, (36) は

$$\chi^* = \frac{1}{1 - i\omega\tau} \left\{ \left(\frac{\partial\sigma}{\partial\epsilon}\right)_{eq.} - i\omega\tau \left(\frac{\partial\sigma}{\partial\epsilon}\right)_\eta \right\} = \frac{1}{1 - i\omega\tau} (\chi_0 - i\omega\tau\chi_\infty) \quad (39)$$

と書ける.

先述の通り,  $\chi$  は弾性率に限らず, 一般的に交流磁化率や誘電緩和などの緩和現象を解析する感受率と類推できる. 現実を描写するため, 弾性率を実部と虚部に分ける. 複素弾性率  $\chi^*$  と複素音速度  $v^*$  の関係式

$$\chi^* = \rho v^{*2} \quad (40)$$

と、複素音速度と吸収係数 の関係式

$$\frac{1}{v^*} = \frac{1}{v} - i \frac{\alpha}{\omega} \quad (41)$$

より、実際の超音波測定では複素弾性率  $\chi^* = \chi_{\text{Re.}} + i\chi_{\text{Im.}}$  の実部は動的弾性定数  $C(\omega)$ 、虚部は超音波吸収係数  $\alpha(\omega)$  として観測される。

$$\chi_{\text{Re.}} = C(\omega) = C_\infty + \frac{C_0 - C_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (42)$$

$$\chi_{\text{Im.}} = \alpha(\omega) = \alpha_\infty + \frac{C_0 - C_\infty}{2\rho v_\infty^3} \frac{\omega^2\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (43)$$

図 22 は充填スクッテルダイト  $\text{LaOs}_4\text{Sb}_{12}$  の超音波分散の研究で得られた活性エネルギーと緩和時間を用いて計算された動的弾性率（左軸）と超音波吸収係数（右軸）である。図 22 の下に示すのはアレニウス型の緩和時間の温度依存性である。超音波の測定周波数  $\omega$ （左軸から延ばした直線）と系（ラットリング）の緩和時間  $\tau$  がマッチングする領域（共鳴条件  $\omega\tau \sim 1$ ）で、実部の弾性率は低周波極限  $C_0$  から高周波極限  $C_\infty$  へ増大し、虚部の超音波吸収は極大を示す。これが次章で示すラットリングに伴う超音波分散の現象論的な解釈である。

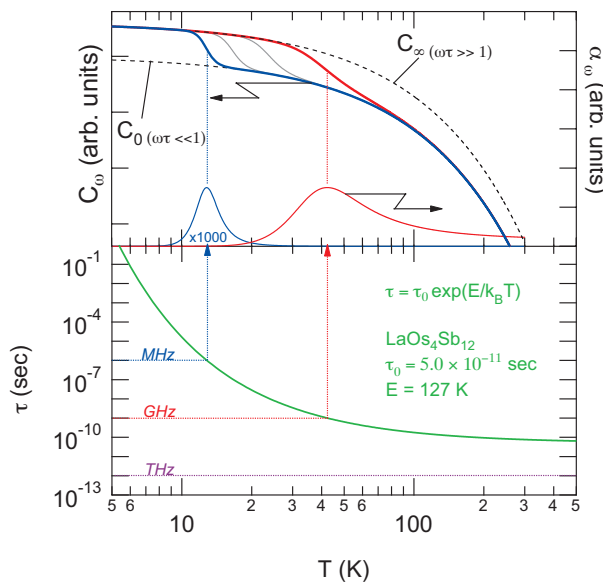


図 22  $\text{LaOs}_4\text{Sb}_{12}$  の超音波分散の現象論的な解釈。

## 4.2 音響フォノンと音速の関係（位相速度と群速度についての蛇足）

先述した通り、パルスエコー法で得られる音速とは、非分散領域（音速に分散が無い領域）においては、超音波パルスの波束の間隔 [s] と伝搬経路長 [m] から求められる速度を意味し、これはフォノンの群速度  $v_g$  に該当する。一般に音速という場合はこれを指すことが多い。一方、位相比較法で得られる「音速」とは、一定の位相をもった波面が伝搬する速度のことを指し、これはフォノンの位相速度  $v_p$  に該当する。先述の通り、実際の測定では一定位相を持つ連続波をパルス化して入射しており、入射波束が持つ位相と基準信号の位相差を検出し、位相差を一定（即ち波数  $k$  を一定）に保つように周波数  $\omega$  に負帰還をかけ、位相速度の相対変化  $\Delta v_p(\omega)/v_p(\omega)$  を周波数の相対変化  $\Delta\omega/\omega$  として読み替えている。分散領域では群速度と位相速度が一致しない ( $v_g \neq v_p$ ) が、非分散領域では一致する ( $v_g = v_p$ ) ため、位相比較法は両者を測定していることになる。

ここで慧眼なる読者は気づかれたかもしれないが、結晶にモノクロマティックな（単一周波数を持った）超音波を入射する場合、分散領域ではある周波数  $\omega$  に対応するフォノンの位相速度が変化し、超音波が伝搬しなくなることが懸念される。例えば図 22 にあるように、緩和時間がアレニウス型の温度依存性を示す時、厳密にモノクロマティックな超音波を用いた実験を行った場合、群速度と位相速度が異なるので、パルスエコー間隔を追った実験では緩和に伴い位相速度が変化し、パルス波の大部分が吸収されるため、音速の低周波極限から高周波極限への変化は不連続なデータとして観測されるはずである。しかし、実際は超音波トランスデューサの特性上、ある帯域幅を持った波群が入射されているため、我々が実験で作り出せる超音波は完全なモノクロ波ではない。よって、分散領域でも音速の相対変化をある程度連

続的に追う事ができる。位相比較法では分散領域において位相速度が変化しても、周波数分布の裾の周波数帯の波が伝搬し続けるので、位相信号を見失う事無く追跡し、負帰還によって変調される周波数の相対変化から位相速度の相対変化を観測することができる。

## 5 超音波からみたラットリング

### 5.1 「ラットリング」という言葉の定義

ラットリング(ラトル)という用語が、カゴ状化合物に対して初めて使われたのは、著者の知る限り 1980 年に Braun と Jeitschko が充填スクッテルダイト化合物の系統的な構造解析の論文で登場したのが初めてである [50]。そこで Braun らはカゴを構成する原子とゲスト原子それぞれの(構造解析で得られた)熱因子を比較すると、ゲストイオンの熱因子の方が 2 倍以上の値を持つことから、

“... an indication of a flat minimum in the partial configuration of the potential energy; i.e., the lanthanum atoms seems to ‘rattle’ or (in a more sophisticated and somewhat different model) they may participate in a ‘soft’ lattice mode.”

と記述している。

これらの「ラットリング」は近年カゴ状化合物に対する X 線や中性子、ラマン散乱などの散乱実験で ~ 数 meV の比較的エネルギースケールを持つ光学フォノンとして検出されており [51, 52, 53, 54]、広い意味で「巨大振幅を持つ原子の熱振動」と認識されてきた。一方、超音波を用いてカゴ状化合物を観測すると、*f* 電子の四極子自由度に由来しない「超音波分散」と「低温ソフト化」を示すものが見つかった [55, 56, 57, 58]。超音波の周波数が高々数百 MHz であることを考えると、超音波で観測されるこの *f* 電子自由度に由来しない「低温ソフト化」は数  $\mu\text{eV}$  のエネルギースケールを持つ励起に関する現象であり、前述の光学フォノンとは異なる現象を観ている可能性がある。本章では未だ全容が明らかになっていない「オフセンター・ラットリング」と呼ばれるこの低エネルギー励起に関するこれまでの研究の経緯を紹介する。

### 5.2 3-20-6 系クラスレート化合物

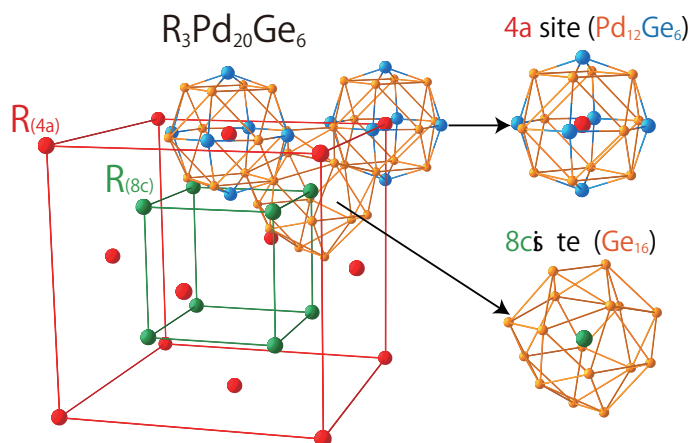


図 23  $R_3Pd_{20}Ge_6$  の結晶構造.

超音波物理によるラットリング研究の扉を開いた先駆的な仕事は後藤・根本グループによる 2003 年の  $Ce_3Pd_{20}Ge_6$  の四極子効果の研究である [56]。本物質の結晶構造を図 23 に示す。結晶学的に異なる二つの希土類サイトが存在し、それぞれの希土類イオンは異なる原子配置のカゴによって囲まれている。Ce の基底状態が各サイトによって異なり、1.2 K において構造変化を伴う秩序を起こすことが中性子実験から解っていたため [30]、 $\Gamma_8$  基底に起因した強四極子秩序が予想されていた。そこで横波弾性定数の測定を行なったところ、 $\Gamma_3$  対称性の四極子応答に関係する弾性定数  $(C_{11} - C_{12})/2$  に、相対変化で 50% 以上の結晶場効果によるソフト化が観測され (図 24)、併せて行った熱膨張実験により強四極子秩序の対称性は  $\Gamma_3$  対称性であることが明らかになった。一方、 $\Gamma_5$  対称性の四極子応答である弾性定数  $C_{44}$  にも結晶場効果によるソフト化が現れるが、図 25(b) に示すとおり周波数依存性を伴うアップターンと超音波吸収が観測された。測

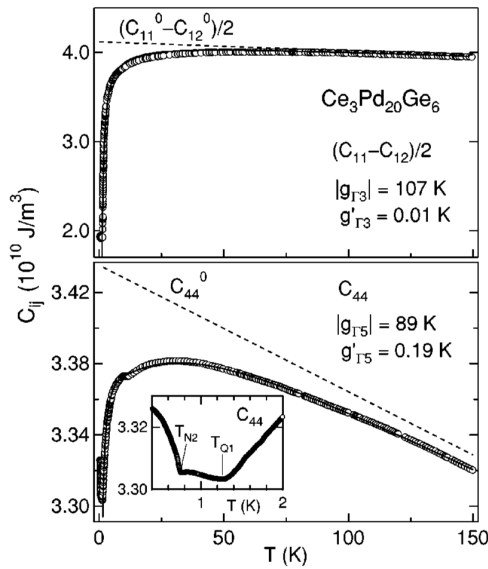


図 24  $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Ge}_6$  の弾性定数  $(C_{11} - C_{12})/2$  と  $C_{44}$  の温度依存性 [57]

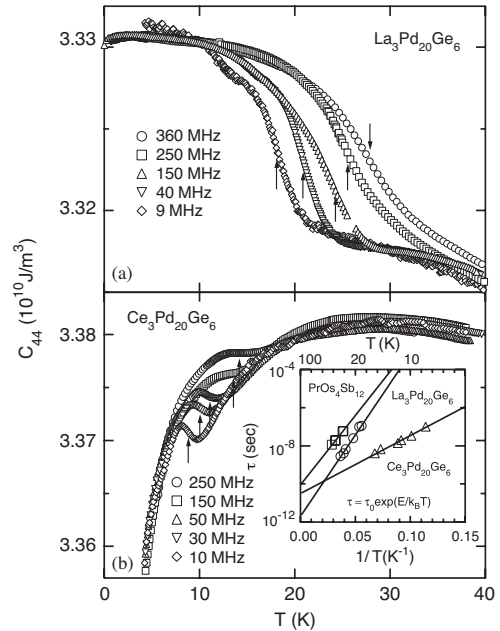


図 25  $\text{La}_3\text{Pd}_{20}\text{Ge}_6$  と  $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Ge}_6$  の弾性定数  $C_{44}$  に現れる超音波分散 [59]

定周波数を高めると弾性定数のアップタンの温度と超音波吸収係数のピークが高温側へシフトする．この弾性異常はアレニウス型の緩和時間の温度依存性で良く説明できるため、熱活性型の緩和現象が起源であることがわかる．

興味深い事に  $(C_{11} - C_{12})/2$  ではそのような超音波分散は観測されない．この超音波モードによる応答の違いと、原子カゴの幾何学的配置を鑑み、根本的には価数揺動系  $\text{Yb}_4\text{As}_3$  の電荷秩序で論じた局所電荷ゆらぎの群論的考察 [60] を適用した． $O_h$  対称性を持つ  $4a$  サイトに注目し、 $\langle 111 \rangle$  方向の 8 つのオフセンター位置にゲストイオンの電荷が配位する空間を仮定した．この配位空間の既約分解を行うと  $\Gamma_1 \oplus \Gamma_2 \oplus 2\Gamma_4 \oplus 2\Gamma_5$  となり、 $\Gamma_5$  対称性の電荷揺らぎモード（オフセンターモード）が存在する．そのオフセンターモードが熱活性型の振動をする場合、 $\Gamma_5$  対称性の歪み  $\epsilon_{yz}, \epsilon_{zx}, \epsilon_{xy}$  に対応する弾性定数  $C_{44}$  に緩和現象が現れるというシナリオが成り立つ．振動モードの対称性が明確に選択則として弾性定数というマクロな物理量に現れているため、この現象を原著論文 [54] では「オフセンターラットリング」と名付けている．ここで注意してもらいたいのは、「オフセンター」といっても、熱活性運動するイオンはどこかのオフセンター位置を選んで静的に止まっているのではないということである．結晶は立方対称性を保っているため、「オフセンターラットリング」とは、カゴの中のオフセンター位置をめぐる、ある対称性を持ったゲストイオン電荷分布の振動であると考えられる．

$\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Ge}_6$  の超音波分散は 8 T の磁場を印加しても変化しないことがわかった．カゴに内包するイオンを非磁性の La に変えた  $\text{La}_3\text{Pd}_{20}\text{Ge}_6$  でも同様の実験を行なったところ、 $1/T$  に比例する結晶場効果によるソフト化が上乗せされていた弾性定数の温度依存性が、上述したフォノンのバックグラウンドによる単調な増加のみになり、10 - 30 K 付近に現れる磁場に鈍感な周波数依存性を明瞭に観測することができた． $\text{La}_3\text{Pd}_{20}\text{Ge}_6$  の場合も  $C_{11}, (C_{11} - C_{12})/2$  モードには特に異常は無い（図 26）．さらに驚くべきことに、 $C_{44}$  において  $1/T$  に比例した弾性定数の減少が  $\sim 3$  K 以下の極低温領域に現れ、当時の後藤グループの希釈冷凍機による最低到達温度の 20 mK までそれが収束する兆候が無い（図 27）．La は  $4f$  電子を持たないから、このソフト化の起源は  $f$  電子の四極子自由度とは別の起源である．本稿では、結晶場効果に由来するソフト化と区別するために、La 系で極低温領域に現れるソフト化を「低温ソフト化」という用語で定義する．

この「低温ソフト化」は磁場を 16 T までかけても全く依存しないことから、超音波分散と同様に磁気的な起源の可能性は排除される．超音波測定に用いられた  $\text{La}_3\text{Pd}_{20}\text{Ge}_6$  単結晶は残留抵抗比  $\sim 19.9$  であり、音響ドハース振動が観測されているため、不純物による電荷自由度の影響とも考え難い． $C_{11}, (C_{11} - C_{12})/2$  にも微小ながら同じ温度領域に「低温ソフト化」が観測されるが、 $C_{11}, (C_{11} - C_{12})/2$  の低温ソフト化は 3 K 付近から最低温度までの相対変化で  $2 - 4 \times 10^{-5}$  程度であり、 $C_{44}$  の低温ソフト化の変化量 ( $2 \times 10^{-4}$ ) が他のモードと比較しても桁大きいことから、 $\Gamma_5$  対称性の電荷自由度が低温ソフト化の起源であることを示唆する． $\Gamma_5$  対称性のオフセンターモードは三次元表現であるため、オフセンター電荷自由度の量子基底状態 ( $f$  電子の結晶場基底状態とは異なる自由度であることに注意) が三重縮退であると仮定した場合、ランダウの理論から低温で対称性を破る相転移が起こると期待される．例えば、価数揺動物質である  $\text{Yb}_4\text{As}_3$  では  $4f$  電子の  $\Gamma_5$  型電荷揺らぎが秩序化し、構造相転移が起きる．しかし、 $\text{La}_3\text{Pd}_{20}\text{Ge}_6$  では 20 mK まで相転移は観測

されず、結晶構造は立方晶を保ったままである．そのため、三重項  $\Gamma_5$  対称性の基底状態が縮退を保ったまま残っている事を示している．これらの実験事実から、後藤らは配位空間におけるオフセンター多重井戸ポテンシャル間の量子力学的なトンネル状態にあるという描像を提案した．このオフセンタートンネリングのアイデアは、不純物をドープしたアルカリハライド NaCl:OH や KCl:Li で観測された低温ソフト化を理解するために用いられたものである [61, 62]．NaCl:OH, KCl:Li の場合は基底が一重項であり、全モードに低温ソフト化が観られるが、それらは絶対零度に向かって一定値に収束する (図 28)． $\text{La}_3\text{Pd}_{20}\text{Ge}_6$  の  $C_{44}$  の低温ソフト化が 20 mK 以下でどうなるのかを調べるために、より極低温における詳細な測定は必須である．しかしながら、その温度領域はもはや核スピンのエネルギースケールにはいってくるため、低温ソフト化の起源として核四極子と歪みの相互作用の影響も視野に入れなければならないかもしれない．

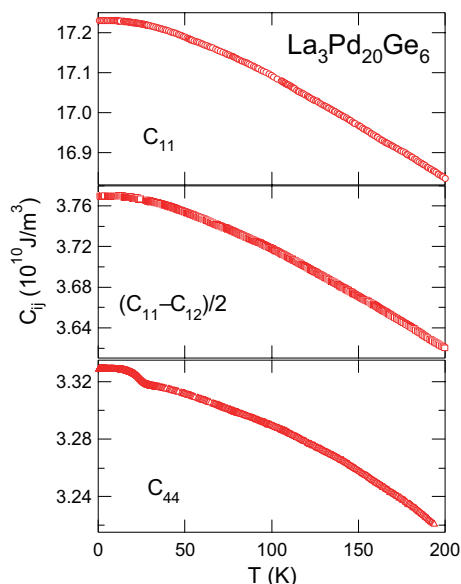


図 26  $\text{La}_3\text{Pd}_{20}\text{Ge}_6$  の弾性定数  $C_{11}$ ,  $(C_{11} - C_{12})/2$ ,  $C_{44}$  の温度依存性 [56]

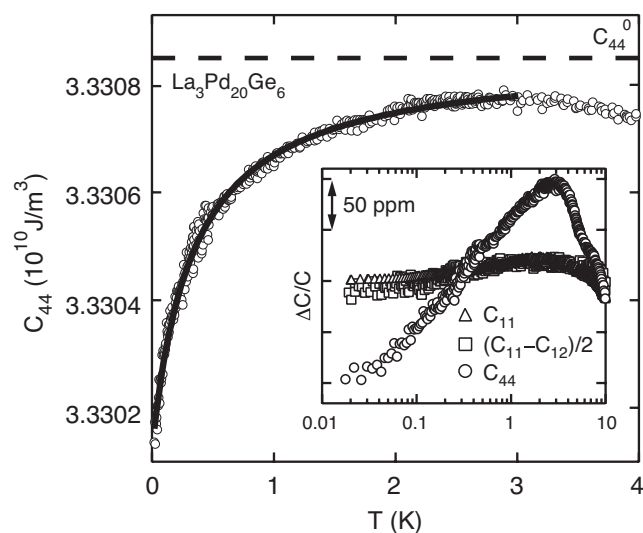


図 27  $\text{La}_3\text{Pd}_{20}\text{Ge}_6$  の弾性定数  $C_{44}$  の温度依存性の極低温領域拡大図 (挿入図は弾性定数  $(C_{11} - C_{12})/2$  と  $C_{44}$  を 10 K からの相対変化で比較したもの) [56]

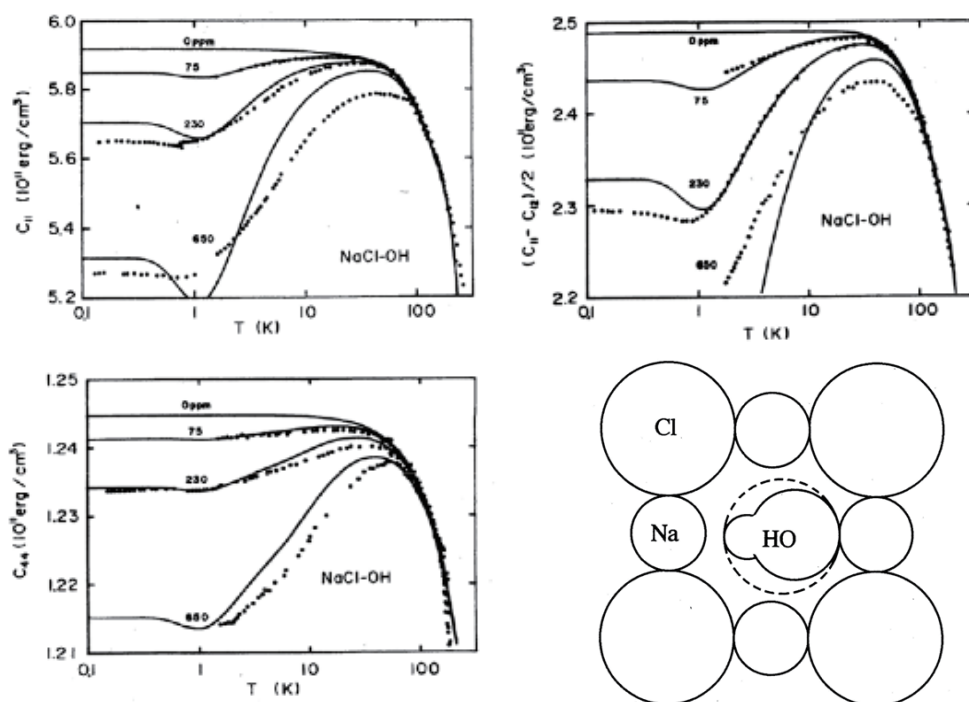


図 28 OH をドープした NaCl の弾性定数  $C_{11}$ ,  $(C_{11} - C_{12})/2$ ,  $C_{44}$  の温度依存性と、NaCl:OH の [100] 断面の模式図 (右下) [61]

### 5.3 1-4-12系 充填スクッテルダイト化合物

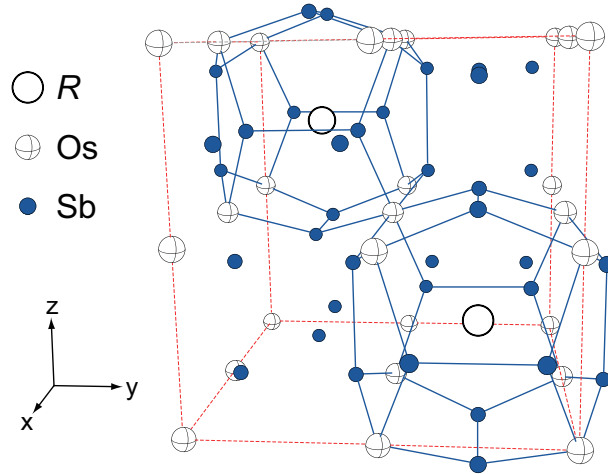


図 29 充填スクッテルダイト  $RO_4Sb_{12}$  の結晶構造

3-20-6 クラスレート系で超音波分散と低温ソフト化が観測された当時、充填スクッテルダイトの特定領域研究のプロジェクトが走っていたこともあり、希土類がカゴ状に囲まれているという点で共通点を持つ充填スクッテルダイト  $PrOs_4Sb_{12}$ 、 $LaOs_4Sb_{12}$  の超音波測定が行なわれた。そして蓋を開けてみればこちらでも磁場に鈍感な超音波分散と、低温ソフト化が観測された。 $LnOs_4Sb_{12}$  ( $Ln =$  希土類) では超音波分散とソフト化が  $(C_{11} - C_{12})/2$  モードに検出され、 $C_{44}$  モードでは検出されないため、 $Ln_3Pd_{20}Ge_6$  系とは対照的であり、これは超音波分散の起源が  $Ln_3Pd_{20}Ge_6$  系とは異なる  $\Gamma_3$  対称性のオフセンターモードを有する事を強く示唆する。

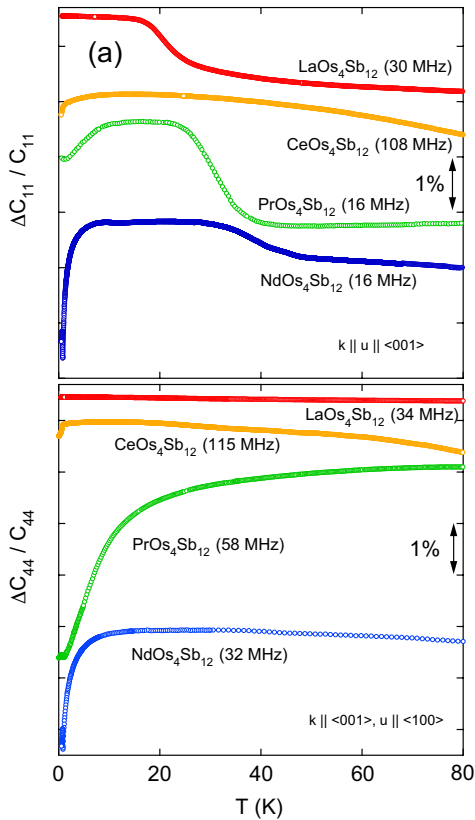


図 30  $LnOs_4Sb_{12}$  ( $Ln = La, Ce, Pr, Nd$ ) の弾性定数  $C_{11}$ ,  $C_{44}$  の温度依存性 [72]

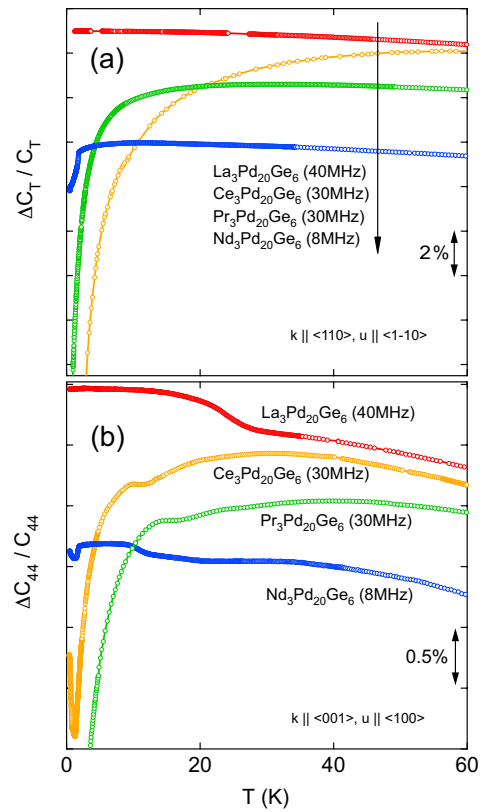


図 31  $Ln_3Pd_{20}Ge_6$  ( $Ln = La, Ce, Pr, Nd$ ) の弾性定数  $C_{11}$ ,  $C_{44}$  の温度依存性 [72]

それらのカゴの幾何学的配置とオフセンターモードの模式図を表5の中に描いた。La<sub>3</sub>Pd<sub>20</sub>Ge<sub>6</sub>系では内包イオンから観て、〈111〉方向に原子の密度が小さくなり、〈100〉方向にはGe原子が居る。一方、LnOs<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>系では逆に〈100〉方向に原子の密度が小さくなり、〈111〉方向にOs原子が居る。これらの原子を避けるようにゲストイオンが振動していると仮定すると、それらの物質で予想されるオフセンターモードの量子基底状態の対称性とも符合する。

先述(3.3章)の図8で紹介したPrOs<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>の弾性定数( $C_{11} - C_{12}$ )/2の3Kから超伝導転移までの間の温度領域における結晶場解析からの「ずれ」は、La<sub>3</sub>Pd<sub>20</sub>Ge<sub>6</sub>, LaOs<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>で観測される「低温ソフト化」がPrOs<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>においても顕在化していると考えたと説明できる。但し、超伝導転移温度以下で実験結果では「低温ソフト化」が停止しているように見えることから、PrOs<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>の非BCS型超伝導状態では局所電荷分布の $\Gamma_{23}$ 対称性が破れている可能性が指摘されている。これまでのところ中性子散乱実験でPr原子核密度の空間分布が調べられているが、常磁性相の8Kにおいては0.1 Åの測定精度内でPrの核はオンセンター(すなわちカゴの中心)に分布していると報告されている[63]。

表5 オフセンターモードの電荷分布と対称性，結合する歪み，弾性定数の関係

	$\Gamma_1$ off-center mode	$\Gamma_3$ off-center mode	$\Gamma_5$ off-center mode
Reference	N/A	LnOs <sub>4</sub> Sb <sub>12</sub>	Ln <sub>3</sub> Pd <sub>20</sub> Ge <sub>6</sub>
Principal Axis	-	<100>	<111>
# of Potential Minima	-	6	8
Off-center Positions (000) : on-center	-	(a00), ( $\bar{a}$ 00), (0a0), (0 $\bar{a}$ 0), (00a), (00 $\bar{a}$ )	(aaa), ( $\bar{a}\bar{a}\bar{a}$ ), ( $\bar{a}aa$ ), ( $a\bar{a}\bar{a}$ ), ( $a\bar{a}a$ ), ( $\bar{a}a\bar{a}$ ), ( $aa\bar{a}$ ), ( $\bar{a}aa$ )
Charge Distributions (Schematic)			
Coupled Symmetrized Strains & Quadrupoles			
Elastic Constant	$C_B$	$(C_{11} - C_{12})/2$	$C_{44}$

\*表5の見方: 中央のカゴは充填スクッテルダイト(20面体)と3-20-6系クラスレートの4aサイト(32面体)を描いたもので、ゲストイオンの電荷分布を円グラフで示している。例えば中央に描かれた電荷分布 $\rho_{[100]\Gamma_3^+, u}$ は $\pm z$ 軸方向に存在確率1/2づつ量子力学的に電荷が分布する状態である。ゲストイオンのサイトシメトリーによって既約分解されたこれらの局所(オフセンター)電荷分布は、下段に描かれた電気四極子と同様に歪みに応答する。

#### 5.4 これまでに超音波測定から得られたオフセンターラットリングの傍証

これまでに紹介したLn<sub>3</sub>Pd<sub>20</sub>Ge<sub>6</sub>とLnOs<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>(Ln = 希土類)カゴ状化合物に於いて、超音波測定で観測される超音波分散と低温ソフト化の特徴的な実験事実を下記に箇条書きし、オフセンターラットリングとは何かを浮き彫りにしよう。

##### 【低温ソフト化】

- 1.) キュリー・ワイス則に従う低温ソフト化が観測される。解析により得られるワイス温度は負である。
- 2.) La系では $T = 20$  mKにおいても、低温ソフト化が止まらない。
- 3.) LaOs<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>はBCS超伝導転移を迎えても低温ソフト化が続くが、PrOs<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>の低温ソフト化は非BCS超伝導転移温度で止まる。



## 【超音波分散】

- 4.) アレニウス型の緩和時間の温度依存性で良く説明できる.
- 5.) 低キャリアの  $\text{CeOs}_4\text{Sb}_{12}$  では観測されていない.

## 【低温ソフト化と超音波分散に共通する特徴】

- 6.)  $4f$  電子を持たない La 化合物でも観測され、磁場の影響を全く受けない
- 7.) 超音波分散無き物質では低温ソフト化は観測されていない.
- 8.)  $\text{LnOs}_4\text{Sb}_{12}$ ,  $\text{Ln}_3\text{Pd}_{20}\text{Ge}_6$  では明瞭な超音波モード依存性がある (一方で  $\text{LnFe}_4\text{Sb}_{12}$  では  $C_{11}$ ,  $C_{44}$  モードの両方で超音波分散が観測され、モード依存性は無い).

これらの現象の解釈には論争中で未解明なものも混ざっている. 先ず, 確実に言えることから述べよう. 上記の実験事実 1.) と 6.) から, 低温ソフト化の起源は  $4f$  電子の四極子自由度とは異なる電荷自由度による局所的且つインコヒーレントな現象であり, サイト間相互作用が反強的であることがわかる. そして実験事実 2.) から, その量子状態は 20 mK に於いても縮退を保ち続けていると言える. 一方, 実験事実 4.) から『超音波分散の起源は熱活性型の緩和現象である』ことがわかる. また, 6.) のような共通の性質を持つことから, 少なくとも低温ソフト化と超音波分散の起源が非磁性で, 歪み場と結合する局所電荷自由度であることは結論できる.

これ以降は, 未解明の部分である.

まず実験事実 5.) は, 超音波分散が単にカゴの中にイオンを閉じこめ, カゴのサイズを大きくすれば実現するような単純な起源ではないことを示唆する. 非弾性中性子散乱実験や, ラマン散乱では数 meV のエネルギーを持つゲストモードが  $\text{CeRu}_2\text{Sb}_{12}$  や  $\text{CeOs}_4\text{Sb}_{12}$  において共通して観測されているのに対し, どちらの系でも超音波分散は観測されない. 一方, 充填スクッテルダイト化合物の Ce 系化合物はほとんどが低温で強い混成効果による低キャリアの近藤絶縁体, もしくは近藤半導体となる. そのため, 内包イオンの局所振動が格子系と結合し, 超音波分散として現れるためには伝導電子との相互作用が必要なのではないかという推測に達する. 服部らは  $\Gamma$  点近傍の音響フォノンと光学フォノン間の波数に依存する混成を考え, 伝導電子と光学フォノンの結合によるエネルギー散逸機構により, 音響フォノンが変調を受け, 超音波測定はそれを超音波分散として捉えたものであるという理論提案を行っている. [76]

また一方で, 伝導電子が居る系においても, 実験事実 8) が示すように, カゴを構成する一部の元素の置換によって超音波分散が全く観測されないというコントラストがあらわれている [51, 65]. 具体的に書くと,  $\text{LnOs}_4\text{Sb}_{12}$ ,  $\text{LnFe}_4\text{Sb}_{12}$  で低温ソフト化と超音波分散は観測されるが,  $\text{LnRu}_4\text{Sb}_{12}$  では観測されない [72]. 同様に,  $\text{Ln}_3\text{Pd}_{20}\text{Ge}_6$  では観測されるが,  $\text{Ln}_3\text{Pd}_{20}\text{Si}_6$  では観測されていない. これらの場合, 元素の置換によってカゴの大きさも変化するため, 超音波分散の活性エネルギーが変化し, 問題は単純ではない. 即ち, 共鳴条件  $\omega\tau \sim 1$  を満たす超音波の測定周波数と温度が測定可能な実験条件に入らない場合, 超音波では観測できないことになるからである. 超音波分散と低温ソフト化の起源が共通の根を持つのかどうかはまだはっきりしていないが, 低温ソフト化が観測される系では必ず高温側に超音波分散が観測されているという実験事実 7) は, 両者に何らかの関係があることを示唆する. 石井らは,  $\text{LaT}_4\text{Sb}_{12}$  ( $T = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}$ ) において, 遷移金属 Os, Ru, Fe の持つ伝導バンドのフェルミ面上での状態密度が  $\text{Fe} > \text{Os} > \text{Ru}$  の順に大きいことと, 超音波分散・低温ソフト化の発現に相関があることを指摘している [66]. もしそうならば 8) に示した超音波分散が現れるかどうかのコントラストとモード依存性は, フォノンと伝導電子との結合の大小や異方性により生じていることになるだろう. 一方, 超音波分散が観測される充填スクッテルダイト化合物において  $^{139}\text{La}$ -NMR の超微細結合定数が負の値を示すことが指摘されており [67], 5.2 章の最後に述べた「核四極子」と歪みとの関係を臭わせる.

さて,  $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$  は non- $4f$  系にしては比較的高い電子比熱係数  $\gamma$  の存在が興味深い [68]. そのため電荷揺らぎの自由度とフォノンや伝導電子が強結合系を生み出すというエキゾチックな重い電子状態の形成機構が議論されている. 次章ではその典型例である  $\text{SmOs}_4\text{Sb}_{12}$  の超音波分散の観測について紹介しよう.

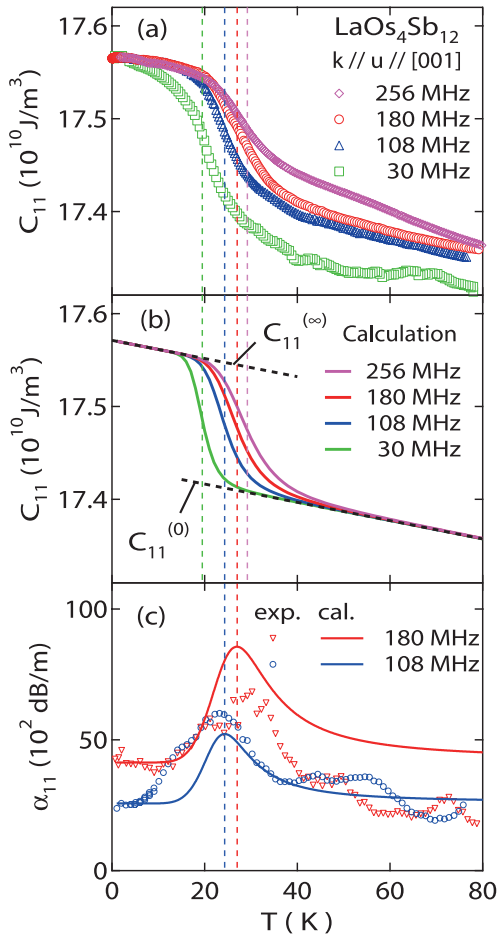


図 32  $\text{LaOs}_4\text{Sb}_{12}$  の弾性定数  $C_{11}$  の超音波分散 (a) 周波数依存性の実験結果, (b) 計算, (c) 超音波吸収係数 [64]

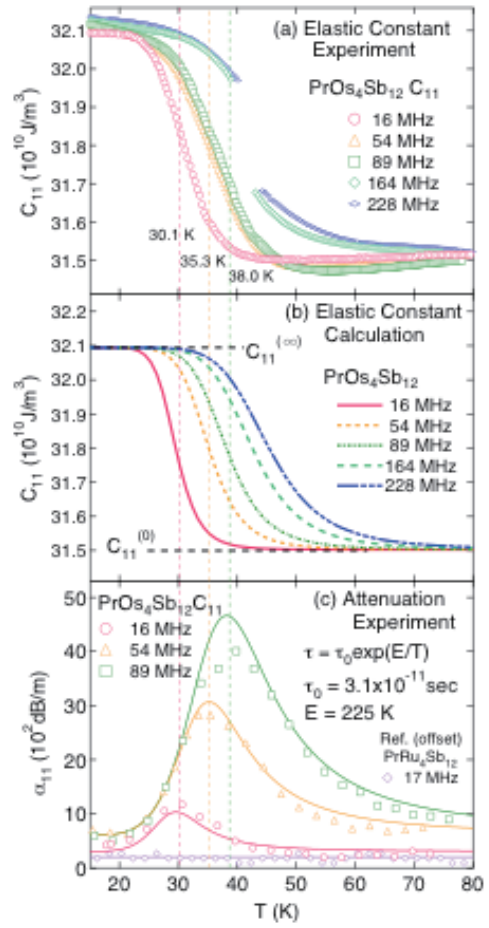


図 33  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$  の弾性定数  $C_{11}$  の超音波分散 (a) 周波数依存性の実験結果, (b) 計算, (c) 超音波吸収係数

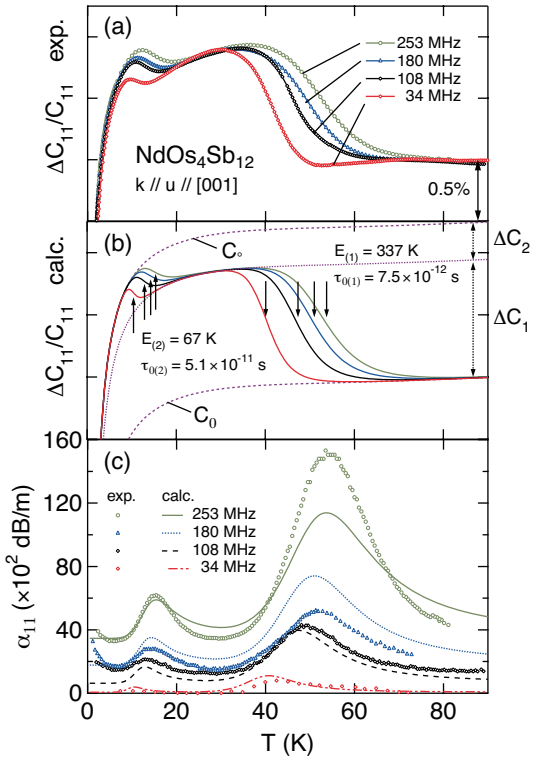


図 34  $\text{NdOs}_4\text{Sb}_{12}$  の弾性定数  $C_{11}$  の超音波分散 (a) 周波数依存性の実験結果, (b) 計算, (c) 超音波吸収係数 [75]

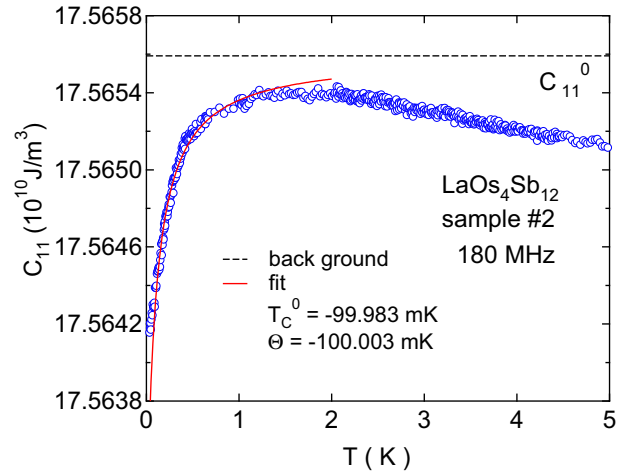


図 35  $\text{LaOs}_4\text{Sb}_{12}$  の弾性定数  $C_{11}$  の低温ソフト化 [60]

## 6 磁場に鈍感な重い電子系 $\text{SmOs}_4\text{Sb}_{12}$ の弾性応答

$\text{SmOs}_4\text{Sb}_{12}$  は充填スクッテルダイト化合物であり、比較的大きな電子比熱係数  $\gamma = 820 \text{ [mJ mol}^{-1} \text{ K}^{-2}]$  が比熱から見積もられている [70, 71]. 驚くべき事に、 $H \parallel \langle 001 \rangle$  方向の 32 [T] の強磁場下に於いても電子比熱係数が減少せず、ほぼ一定値を保つことから、Ce や Yb 化合物で観られる従来型の磁気近藤効果とは異なる、非磁性起源の重い準粒子有効質量の形成機構が提案されている。また、本系は  $T_C = 2.5 \text{ [K]}$  で非常に弱い強磁性モーメント ( $M_s \sim 0.087 \mu_B$ ) を伴う何らかの秩序を起し、そこで放出されるエントロピー  $R \ln 2$  の 1.6 % と多体効果による遮蔽が大きい。結晶場基底状態は、ショットキー比熱の解析と、磁化過程の磁場方向異方性の解析から、それぞれ  $\Gamma_7$  と  $\Gamma_8$  基底状態のモデルが提案されているが、決着はついていない。Sm は価数揺動し易いイオンである。共鳴 X 線散乱実験により Sm イオンの価数の温度依存性が調べられており、 $T \sim 150 \text{ K}$  から 25 K にかけて Sm の平均価数は 2.83 から 2.76 の間を単調に変化することが報告されている [71]. 本系におけるゲストイオンの局所振動の傍証として、これまでにラマン散乱による、 $\text{LnOs}_4\text{Sb}_{12}$  の系統的な測定によりゲスト原子由来のラマンモードが数十  $\text{cm}^{-1}$  に存在することが確認されており、 $^{123}\text{Sb-NQR}$  では  $1/T_2$  に 20 - 30 K 付近に数  $\text{ms}^{-1}$  のピーク等が観測されている [51, 78]. これらは超音波分散が観測されている  $\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd}$  でも同様に観測されることから [72], 本系においても超音波分散の観測が期待されていた [73]. そこで、我々は Sb 自己フラックス法により  $0.75 \times 0.75 \times 0.50 \text{ mm}^3$  程度の大きさの単結晶試料を育成し、超音波測定を行った [74].

### 6.1 結晶場効果

図 36 に  $\text{SmOs}_4\text{Sb}_{12}$  の弾性定数  $C_{11}$  と  $C_{44}$  の温度依存性を示す。縦波弾性定数  $C_{11}$  は室温から単調に増加し、図の縦点線の温度で 2 段のショルダ型弾性異常を示す。この弾性異常は超音波吸収を伴い、その周波数依存性が熱活性型であることから  $R = \text{La, Pr, Nd}$  で観測されたものと同様の超音波分散であると考える。本系でも横波弾性定数  $C_{44}$  には超音波分散が観測されないことが確かめられている。その弾性定数  $C_{44}$  は 100 K 付近から結晶場効果に由来する「ソフト化」を示し、10 K 付近で徐々に一定値に収束する。 $T_C = 2.5 \text{ K}$  において両方の弾性定数にステップ状のとびが観測されるが、この弾性異常は相転移に起因するもので、 $\text{CeCu}_6$  や  $\text{CeRu}_2\text{Si}_2$  で縦波超音波にあらわれたような近藤一重項形成による「ソフト化」とは異なる。

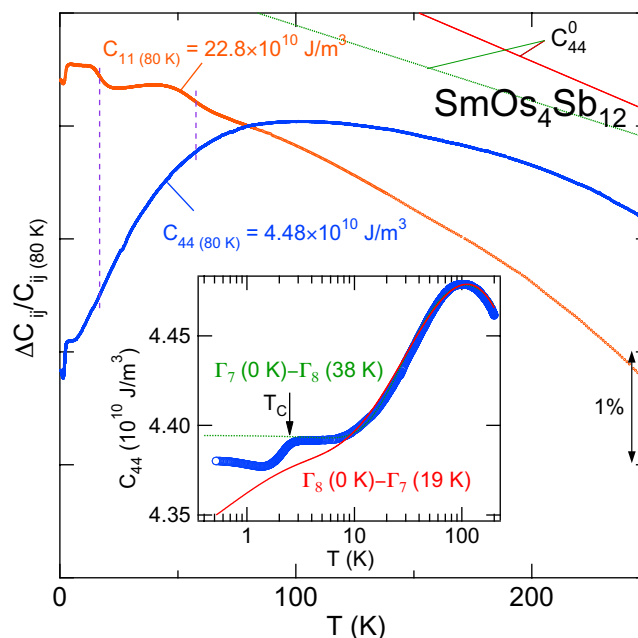


図 36  $\text{SmOs}_4\text{Sb}_{12}$  の弾性定数  $C_{11}$ ,  $C_{44}$  の温度変化。

図 35 内挿図は過去に提案されている  $\Gamma_7$  基底と  $\Gamma_8$  基底の二つの結晶場レベルスキームに基づいた四極子感受率による解析結果で、横軸は温度を対数表示している。 $\Gamma_7$  基底モデル ( $\Gamma_7(0) - \Gamma_8(38)$ ) は  $T_C$  までの温度依存性を良く説明し、 $\Gamma_8$  基底モデル ( $\Gamma_8(0) - \Gamma_7(19)$ ) では 10 K 付近で実験値からずれる結果が得られた。それぞれの解析で得られたパラメータは、 $\Gamma_7$  基底の場合、四極子格子結合定数が  $|g| = 258 \text{ K}$ 、四極子間相互作用の結合定数が  $g = -0.79 \text{ K}$ 、 $\Gamma_8$  基底の場合  $|g| = 369 \text{ K}$  と  $g = -1.76 \text{ K}$  である。ここで注意すべきは、本系では多体効果が 10 K 付近から効いていると考えられるので、多体効果によって結晶場効果による「ソフト化」が抑えられる可能性がある。3.4 章で紹介した

CXcal-excel の計算は  $\text{Ce}^{3+}$  の場合の近藤効果について特化された計算結果であるため、同じ全角運動量  $J = 5/2$  を持つとはいえ性質の異なる  $\text{Sm}^{3+}$  の実験値との定量的な比較は出来ない。しかし、大まかな傾向を知る事はできる。図 11 と図 12 によれば、 $\Gamma_8$  基底の場合でも 10 K 程度の近藤温度を仮定すれば  $\Gamma_7$  基底と同様に、低温で一定値に収束する弾性定数  $C_{44}$  の温度依存性を再現できるため、 $\Gamma_8$  基底の可能性は依然として残る。

尚、上記の議論に於いては価数揺動の効果は考慮していない。 $\text{Sm}^{2+}$  ( $J = 0$ ) は四極子自由度を持たないため、その状態が混ざったとしても、四極子感受率の強度に体積分率程度のファクターがかかるものの、実験結果の解析にはさほど影響を与えないと考えられるからである。弾性定数  $C_{44}$  は 10 K まで 2% 程度のソフト化を示しているので、超音波実験からは、少なくとも 10 K 以上の領域では Sm の  $4f$  電子状態は局在性が強く、弾性定数の温度依存性は  $\text{Sm}^{3+}$  の 1 イオン感受率で説明できていると言える。

## 6.2 超音波分散

さて、次に  $C_{11}$  の超音波分散を詳しくみていこう。図 37 に弾性定数  $C_{11}(\omega)$  超音波吸収係数  $\alpha_{11}(\omega)$  の周波数依存性を示す。図 37(b) と (c) に実線で示したのは現象論による解析であり、実験結果をよく再現している。図 38 に 105 MHz で測定した弾性定数  $C_{11}$  の磁場依存性を示した。結晶場のゼーマン分裂により結晶場効果によるソフト化が 10 K 以下で徐々に現れるが、2つの超音波分散に伴うショルダー型の弾性異常は磁場に影響を受けていないことが解る。このことは(何度も繰り返すが)、二つの超音波分散が非磁性起源であることを裏付けている。

$\text{SmOs}_4\text{Sb}_{12}$  では、低温秩序による弾性異常と結晶場によるソフト化が現れるため、 $\text{LaOs}_4\text{Sb}_{12}$  で現れた様なオフセンター自由度に由来する「低温ソフト化」が共存しているかどうかは確認できていない。正確な結晶場レベルスキームを決定し、極低温・高磁場下において結晶場効果とオフセンター自由度を分離する実験を現在試みている。

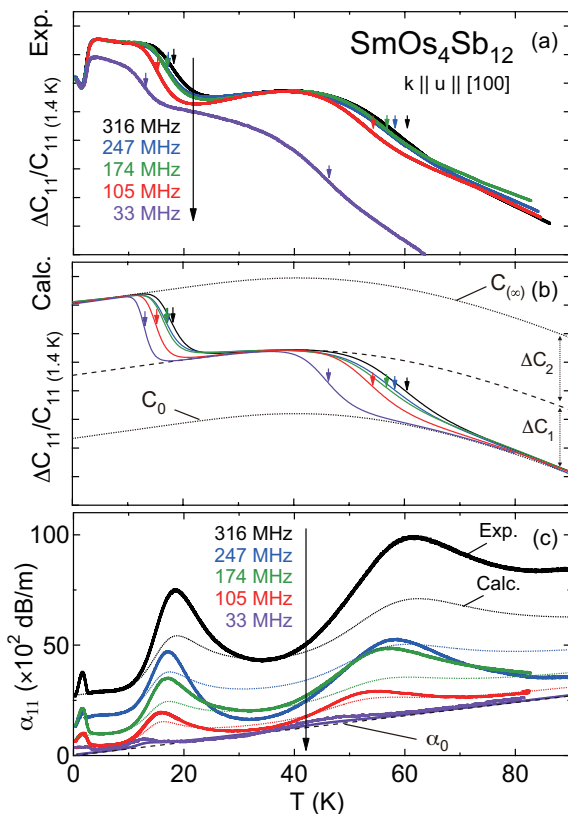


図 37  $\text{SmOs}_4\text{Sb}_{12}$  の弾性定数  $C_{11}$  の超音波分散 (a) 周波数依存性の実験結果, (b) 計算, (c) 超音波吸収係数

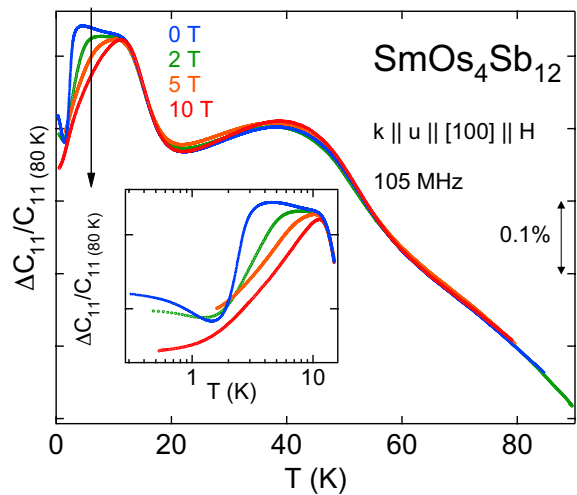


図 38  $\text{SmOs}_4\text{Sb}_{12}$  の弾性定数  $C_{11}$  の温度変化磁場依存性

### 6.3 熱活性エネルギーと他の物理量の比較

図 39(a) に  $LnOs_4Sb_{12}$  の弾性定数  $C_{11}$  に現れる超音波分散の系統変化を示し、図 39(b) には  $LnOs_4Sb_{12}$  の超音波分散の解析で得られた活性エネルギー  $E$  と特性時間  $\tau_0$  をアレニウスプロットによって比較した。回帰直線の傾きが活性エネルギーに対応し、マーカーは共鳴条件  $\omega\tau \sim 1$  を満たす温度に対応する。表 6 にそれらのパラメータと併せてデバイ温度、アインシュタイン温度、電子比熱係数等を、超音波分散が観測されている類似物質の  $LnFe_4Sb_{12}$  の諸値と共に比較表示した。

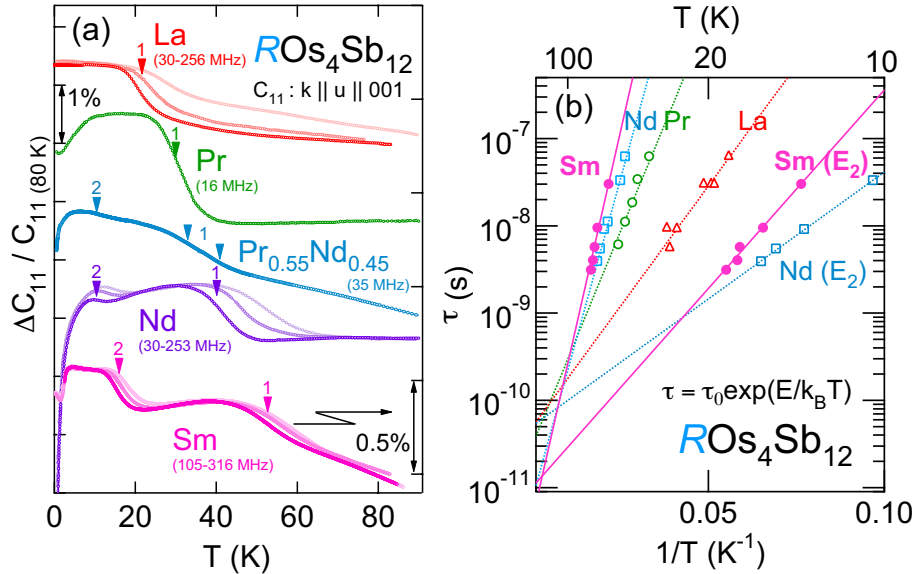


図 39 (a)  $LnOs_4Sb_{12}$  の弾性定数  $C_{11}$  に現れる超音波分散の系統変化と (b) アレニウスプロット

表 6 充填スクッテルダイトに於ける格子定数，デバイ温度，アインシュタイン温度，電子比熱係数と超音波分散から得られたパラメータの比較 [71]

	Lattice Constant $a$ (Å)	Debye Temp. $\theta_D$ (K)	Einstein Temp. $\theta_E$ (K)	Sommerfeld Coef. $\gamma$ (mJ mol $^{-1}$ K $^{-2}$ )	Activation Energy $E_1$ (K)	Attempt Time $\tau_{0,(1)}$ (ps)	$E_2$ (K)	$\tau_{0,(2)}$ (ps)
LaOs $_4$ Sb $_{12}$	9.3081	270	60.5	36-56	127	50	-	-
CeOs $_4$ Sb $_{12}$	9.3011	304	-	92-180	-	-	-	-
PrOs $_4$ Sb $_{12}$	9.3031	165-320	-	310-750	225	31	-	-
NdOs $_4$ Sb $_{12}$	9.2989	255	39	520	337	7.5	67	51
SmOs $_4$ Sb $_{12}$	9.3009	294	40.1	820	409	4.4	105	10
LaRu $_4$ Sb $_{12}$	9.2700	275	72.8	47	-	-	-	-
LaFe $_4$ Sb $_{12}$	9.1395	314	87.6	122	300	31	-	-
PrFe $_4$ Sb $_{12}$	9.1351	-	-	~1000	360	3	-	-

まず活性エネルギー  $E$  の系統変化をみてみると、 $ROs_4Sb_{12}$  において希土類を La から Sm に変えると  $E_1$  が上昇し、 $\tau_{0,(1)}$  が減少する傾向がある。電子比熱係数  $\gamma$  は上昇している。一般に電子有効質量を増大させる機構が近藤効果などの多体効果であるとすれば、その特性温度  $T^*$  (近藤温度に対応する) は  $\gamma$  の増大とは逆相関である。一方、近藤効果で抑えられていた磁気相関が、 $T_K$  が下がることで回復し、磁気揺らぎによってエントロピーが食われて  $\gamma$  が下がる場合は正の相関となる。よって後者の観点から、本研究において見いだされた  $\gamma$  と正の相関を持つ活性エネルギーは電子有効質量増強の特性温度と間接的に結びついている可能性はあると言える。

次にアインシュタイン温度と活性エネルギーを比較してみよう。ここで、Sm と Nd は二つの超音波分散に対応する二つの活性エネルギーを持つが [75]、それぞれ低い方の活性エネルギーを抽出する。そうすると、 $LnOs_4Sb_{12}$  系のアインシュタイン温度と活性エネルギー (低エネルギー側) がちょうどファクター 2 の関係にあるようにみえる。この関係は服部らによって提唱された伝導電子と局所フォノンとの間の新しいエネルギー散逸機構を示唆する [76]。もし電子-フォノン結合 [77] による電子比熱係数の増大とラットリングエネルギースケールの変化が間接的に関わっているとすれば、磁場に鈍感な電子比熱係数の起源としてラットリングに伴う局所電荷揺らぎと伝導電子との結合が現実味を帯びてくる。

今後の課題として、まずは SmOs $_4$ Sb $_{12}$  の結晶場基底状態の問題に決着をつける必要がある。そのためには  $T_K \sim 10$  K よりも高温領域における弾性定数の磁場依存性などを解析する必要がある。また、実験的困難はあるものの、Sm の同位

体をエンリッチした結晶を作成し、非弾性中性子回折実験によって結晶場を直接観測することが望ましい。また、超音波分散を生む局所電荷自由度と価数揺動が結合している可能性もある。これに関しては同位体効果や、 $S_m$  に対する他の希土類元素の置換効果、圧力効果等の研究 [78] が有力な情報を与えてくれるかもしれない。

## おわりに

超音波で観測される弾性定数の温度（周波数）依存性を、四極子感受率、緩和の現象論を用いて解釈する方法を述べてきた。本稿では詳細に立ち入らなかったが、歪み場は磁場と直交するため、磁場中での超音波測定は多極子やオフセンター自由度を分光学的に調べる上で強力なプローブとなる。また、一軸圧力下、静水圧力下などの多重極限環境下における超音波測定の手法も確立しつつあり、今後ますますその重要性が認識されていくことと思う。重い電子系においては一般的に遍歴性が強く、局在四極子モーメントが遮蔽されることで感受率として理解することが難しくなる場合があるが、他方、多チャンネル近藤効果や上述のオフセンター自由度に由来するエキゾチックな多体効果が期待される系では、四極子と結合する超音波測定の切り口から量子基底状態を明らかにすることが求められるだろう。

日本における超音波電子物性研究は現新潟大学教授の後藤輝孝先生が今から約 40 年前にフランクフルト大学の Bruno Lüthi 先生のもとで習得した技術を東北大学の旧科学技術計測研究所で発展させたことが始まりである。実は、超音波測定は NMR とほぼ同じ発振器、検波器の構成で測定できる。昨今の携帯電話等の普及によって比較的安価に高周波装置が手に入るようになったこともあり、もはや誰にでも簡単に測定系を構築できる非常に汎用性の高い手法となった。X 線装置や MPMS のように一機関に一台ずつとは言わないが、少なくとも単結晶の基礎物性評価を行っているグループに於いては、もっと普及して然るべきだと著者は個人的に考える。本稿を読んだ学生諸君が少しでも超音波物理に興味を持ち、ご自身の研究テーマに応用する可能性を考えていただけたならば何よりの幸いである。近い将来、日本語の超音波物性の教科書が出版される筈であるが、それまでの間、初心者にとっては下記の参考文献の中でも特に番号の後に \* を付けたものから当たってみるのが超音波測定のデータを読み解くための近道であると思う。著者の能力不足で本稿には不十分な点が多々あると思うが、どうかご容赦いただきたい。

## 謝辞

重い電子若手秋の学校の実行委員の皆様には、本稿を執筆する機会を与えていただき感謝申し上げます。本稿の執筆にあたり、以下の方々（敬称略）からご協力をいただきました。ここに感謝申し上げます。

鈴木孝至（広島大学）、石井勲（広島大学）、藤秀樹（神戸大学）、馬場正太郎（新潟大学）、荒木幸治（新潟大学 / HLD）、赤津光洋（新潟大学）、日高宏之（北海道大学 / CPBF）、門別翔太（北海道大学）。

本稿で紹介した研究成果の一部は、下記の研究グラントによる援助を受けたものです。

文部科学省科学技術研究費補助金

新学術領域研究「重い電子の形成と秩序化」公募研究 (No. 21102501)

特別推進研究「電荷揺らぎに由来する強相関量子相の研究」(No. 18002008)

U.S. Department of Energy Grant No. DE-FG02-04ER46105

U.S. National Science Foundation Grant No. DMR 0802478

CCSA Grant No. 7669. (P.-C. Ho)

北海道大学基礎科学融合領域リーダ育成システム

## 参考文献

- [1] T. Goto *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **75** (2006) 044602.
- [2] 後藤輝孝, 超音波便覧 pp. 281 (丸善 1999)
- [3] \* 後藤輝孝, 根本祐一 日本物理学会誌 **61** (2006) 408.
- [4] S. Baba *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **80** (2011) 094601.

- [5] B. Wolf *et al.*, *Physica B* **294&295** (2001) 612.
- [6] \* B. Lüthi, *Physical Acoustics in the Solid State* (Springer Berlin Heidelberg New York 2005).
- [7] K. R. Lea, M. J. M. Leask, and W. P. Wolf, *J. Phys. Chem. Solids* **23** (1962) 1381.
- [8] T. Tayama *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **70** (2001) 248.
- [9] M. Nicksch *et al.*, *Helvetica Phys. Acta* **55** (1982) 688.
- [10] M. Kasaya *et al.*, *Physica B* **281&282** (2000) 579-580.
- [11] R. M. Galera *et al.*, *J. Magn. Magn. Mater.* **23** (1981) 317.
- [12] T. M. Kelley *et al.*, *Phys. Rev. B* **61** (2000) 1831.
- [13] O. Suzuki *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **75** (2006) 013704.
- [14] T. Onimaru *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **106** (2011) 177001.
- [15] K. Araki *et al.*, *Phys. Rev. B* **84**, 045110 (2011).
- [16] K. Takegahara *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **70** (2001) 1190.
- [17] T. Yanagisawa *et al.*, *Phys. Rev. B* **77** (2008) 094435.
- [18] S. Nakamura *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **63** (1994) 623.
- [19] E. D. Bauer *et al.*, *Phys. Rev. B* **65** (2002) 100506(R).
- [20] T. Goto *et al.*, *Physica B* **359-361** (2005) 822?826.
- [21] \*根本祐一 スクッテルライト若手夏の学校 テキスト 2006年8月7日-10日 於 飛騨高山 (文部科学省 科学研究費補助金 特定領域研究「充填スクッテルライト構造に創出する新しい量子多電子状態の展開」主催).
- [22] M. B. Maple *et al.*, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* **19** (2006) 3.
- [23] 酒井治, 重い電子系の形成と秩序化ニュースレター Vol.3 No.2 (2011) pp. 5.
- [24] T. Fujita *et al.*, *Solid State Commun.* **35** (1980) 569.
- [25] H. Yamauchi *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **65** (1999) 2057.
- [26] K. Hirota *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **84** (2000) 2706.
- [27] H. Yamauchi *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **71** (2002) 94.
- [28] Y. Nemoto *et al.*, *Physica B* **329-333** (2003) 641-642.
- [29] T. Yamaguchi *et al.*, *Physica B* **329-333** (2003) 622-623.
- [30] A. Dönni *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **70** (2001) A 448-450.
- [31] O. Suzuki *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **67** (1998) 4243.
- [32] T. Tayama *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **66** (1997) 2268.
- [33] O. Suzuki *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **74** (2005) 735.
- [34] M. Akatsu *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **72** (2003) 205-208.
- [35] K. Kubo and Y. Kuramoto, *J. Phys. Soc. Jpn.* **72** (2003) 1859.
- [36] K. Kubo and Y. Kuramoto, *J. Phys. Soc. Jpn.* **73** (2004) 216.

- [37] D. Mannix *et al.*, Phys. Rev. Lett. **95** (2005) 117206.
- [38] K. Kuwahara *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **76** (2007) 093702.
- [39] 柳澤達也, 新潟大学博士論文 (2003).
- [40] D. L. Cox and A. Zawadowski, Adv. Phys. **47** (1998) 599.
- [41] Y. P. Varshny, Phys. Rev. B **2** (1970) 3952.
- [42] B. Lüthi *et al.*, J. Low. Temp. Phys. **95** (1994) 257.
- [43] T. Suzuki *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **54** (1985) 27.
- [44] D. Weber *et al.*, Europhys. Lett. **3** (1987) 827.
- [45] S. Raymond *et al.*, Solid State Commun. **118** (1993) 454.
- [46] B. Wolf *et al.*, J. Low Temp. Phys. **94** (1994) 307.
- [47] M. Yoshizawa *et al.*, J. Magn. Magn. Matt. **52** (1985) 413.
- [48] W. Gebhardt and U. Krey, *Phase transition and critical phenomena*, Vieweg&Sohn, Braunschweig/Wiesbaden (1980).
- [49] D. Weber, Doctoral thesis, Johann Wolfgang Goethe Univ., Frankfurt (1991).
- [50] D. J. Braun and W. Jeitschko, J. Less Common Met. **72** (1980) 147.
- [51] M. Udagawa *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **77** (2008) A 142-147.
- [52] N. Ogita *et al.*, Physica B **383** (2006) 128.
- [53] S. Tsutsui *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **77** (2008) Suppl. A 257.
- [54] K. Iwasa *et al.*, J. Phys. Conf. Ser. **92** 012122.
- [55] V. Keppens *et al.*, Nature **395** (1998) 876.
- [56] T. Goto *et al.*, Phys. Rev. B **70** (2004) 184126.
- [57] Y. Nemoto *et al.*, Phys. Rev. B **68** (2003) 184109.
- [58] T. Goto *et al.*, Phys. Rev. B **69** (2004) 180511(R).
- [59] T. Yamaguchi *et al.*, Physica B **359-361** (2005) 296-298.
- [60] T. Goto *et al.*, Phys. Rev. B **59** (1999) 269.
- [61] E. Kanda *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **54** (1985) 175.
- [62] R. P. Devaty and A. J. Sievers, Phys. Rev. B **19** (1979) 2343.
- [63] K. Kaneko *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **78** (2009) 074710.
- [64] Y. Yasumoto *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **77** (2008) Suppl. A 242.
- [65] C. H. Lee *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **75** (2006) 123602.
- [66] I. Ishii *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **78** (2009) 084601.
- [67] Y. Nakai *et al.*, Phys. Rev. B **77** (2008) 041101.
- [68] K. Matsuhira *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **78** (2009) 124601.



- [69] W. M. Yuhasz *et al.*, Phys. Rev. B **71** (2005) 104402.  
 [70] S. Sanada *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **74** (2005) 246.  
 [71] M. Mizumaki *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **76** (2007) 053706.  
 [72] Y. Nemoto *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **77** (2008) Suppl. A 153.  
 [73] Y. Nakanishi *et al.*, J. Phys.: Conf. Ser. **51** (2006) 251.  
 [74] T. Yanagisawa *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **80** (2011) 043601.  
 [75] T. Yanagisawa *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **77** (2008) 074607.  
 [76] K. Hattori *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **74** (2005) 3306.  
 [77] C. C. Yu and P. W. Anderson, Phys. Rev. B **29** (1984) 6165.  
 [78] H. Kotegawa *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **77** (2007) Suppl. A 90.

【注意】

「重い電子系若手秋の学校'11 (高野山)」で配布された製本版テキスト (A4, 310 頁) にはいくつかケアレミスが存在します。この場をお借りして訂正し、お詫び申し上げます。

テキスト 187 頁 式 15 3-4 行目

誤:  $O_6^0 = 231J_z^6 - \{315J(J+1) + 735\}J_z^4 + \{105J^2(j+1)^2 - 525J(J+1) + 294\} - 5J^3(J+1)^3 + 40J^2(J+1)^2 - 60J(J+1)$   
 正:  $O_6^0 = 231J_z^6 - \{315J(J+1) - \mathbf{735}\}J_z^4 + \{105J^2(\mathbf{J}+1)^2 - 525J(J+1) + 294\} - 5J^3(J+1)^3 + 40J^2(J+1)^2 - 60J(J+1)$

テキスト 189 頁 表 4 「O 群の積表」に於ける, 直積空間  $\Gamma_4 \otimes \Gamma_5$  の既約分解

誤:  $\Gamma_2 \oplus \Gamma_5$   
 正:  $\Gamma_2 \oplus \mathbf{\Gamma_3} \oplus \mathbf{\Gamma_4} \oplus \mathbf{\Gamma_5}$

テキスト 206 頁 11 行目

誤: 局所電荷自由度である  $s$  こと  
 正: 局所電荷自由度であること

以上。

平成 23 年 10 月 25 日  
 北海道大学  
 柳澤 達也