別記様式第 12 号（第９関係）

博士論文の要旨及び審査結果の要旨

氏　　名	飯塚　優人
学　　位	博士（理学）
学 位 記 番 号	新大博（理）第 68 号
学位授与の日付	令和５年３月 23 日
学位授与の要件	学位規則第４条第２項該当
博 士 論 文 名	Pr1-2-20 系における四極子秩序と超伝導の理論
論 文 審 査 委 員	主査　教授・大野　義章
	副査　教授・吉森　明
	副査　准教授・奥西　巧一
	副査　教授・摂待　力生
	副査　教授・瀧本　哲也
	副査　准教授・根本　祐一

博士論文の要旨

本申請論文が対象とする Pr1-2-20 系 PrT_2X_{20}（T=遷移金属、X=Al, Zn, Cd）は、$4f^2$ 配位の Pr イオンの結晶電場基底状態が非クラマース二重項 Γ_3 であることに起因して、四重極秩序や超伝導、非フェルミ液体などの様々な興味深い振る舞いを示すことから注目を集めており、膨大な研究が進められつつある。その中で、$PrTi_2Al_{20}$ では強的な四極子秩序（FQ）、PrV_2Al_{20}、$PrIr_2Zn_{20}$、$PrRh_2Zn_{20}$ では反強的な四極子秩序（AFQ）が観測されているが、これらの FQ と AFQ の物質依存性の起源については未だ解明されていない。また、これらの物質では、四極子秩序相の低温領域において超伝導が発現し、四極子秩序と超伝導との関わりが注目されているが、超伝導発現機構やその対称性についても未だ分かっていない。本申請論文では、物質依存性を正確に記述する第一原理計算に基づいて PrT_2Al_{20}（T = Ti, V）の電子状態を調べ、Pr イオンの四極子モーメントおよび八極子モーメント間に働く Ruderman–Kittel–Kasuya–Yosida（RKKY）相互作用を導出することにより、FQ と AFQ の物質依存性やそれらの詳細な秩序構造を理論的に初めて解明するとともに、それらの秩序構造に基づいて四極子相の低温で実現する超伝導の発現機構や対称性を議論している。

フェルミ面の情報が得られる de-Haas van Alphen（dHvA）効果の実験によると、$PrTi_2Al_{20}$ および $PrIr_2Zn_{20}$ のフェルミ面は Pr を La に置き換えた $LaIr_2Zn_{20}$ および $LaTi_2Al_{20}$ の第一原理計算の結果と良く一致し、Pr の $4f$ 電子は局在して系の伝導電子の状態に影響を与えないことが報告されている。そこで本研究では $4f$ 電子を局在描像で取り扱い、LaT_2Al_{20}（T=Ti, V）に対する第一原理計算（WIEN2k コード）に基づいて最局在ワニエ関数を用いて複雑な伝導バンドを正確に再現する有効 196 軌道（バンド）模型を構築した。この有効模型で記述される伝導電子を媒介として Pr イオンの四極子モーメントおよび八極子モーメント間に働く RKKY 相互作用を導出した結果、$PrTi_2Al_{20}$ では FQ、PrV_2Al_{20} では AFQ となる実験の四極子秩序説明するとともに、実験では未解明の詳細な内部秩序構造を決定した。また、四極子秩序パラメータの温度依存性を調べることにより、$PrTi_2Al_{20}$ では非常に飛びの小さい（ほぼ２次相転移に見える）１次相転移が実現すること、PrV_2Al_{20} では AFQ に２次

相転移した後、さらに降温により別の種類の AFQ に２段相転移することが示されたが、これらは２つの物質の比熱の実験結果といずれも良く整合する。さらに、一般化されたスピン波理論をこれらの四極子秩序に適用することにより四極子波（Quadrupolon）の分散を導出し、Phonon の代わりに Quadrupolon を媒介とする引力相互作用による新しい超伝導機構を提案し、線形化 Eliashberg 方程式を解くことにより超伝導の転移温度とギャップ関数を求めた。

申請論文は、以下のような６つの章と２つの付録から構成されている。第１章の序論では、研究の背景や Pr1-2-20 系の基礎物性、先行理論研究がレビューされ、本研究の目的が示された。第２章では、LaT_2Al_{20}（T=Ti, V）の第一原理計算（WIEN2k コード）に基づいて、最局在ワニエ関数を用いて有効 196 軌道模型が構築された。また、仮想結晶近似を用いて Ti を x だけ V に置換した $PrTi_{2-x}V_xAl_{20}$ の第一原理計算も行われ、$PrTi_2Al_{20}$ の FQ から PrV_2Al_{20} の AFQ にどのように移り変わっていくかが説明された。第３章では、この有効模型に基づいて、RKKY 相互作用が導出され、$PrTi_2Al_{20}$ では FQ、PrV_2Al_{20} では AFQ となる実験と整合する結果を得た。第４章では、四極子モーメントおよび八極子モーメントに対する平均場近似の範囲で秩序状態が調べられ、詳細な内部秩序構造を決定するとともに、四極子秩序パラメータの温度依存性に基づいて相転移の議論が行われた。第５章では、一般化スピン波理論を用いて四極子秩序における四極子波（Quadrupolon）の分散が計算され、Quadrupolon を媒介とする引力に基づいて Eliashberg 方程式を解くことにより、超伝導の転移温度とギャップ関数が計算された。最後の６章のまとめと今後の課題では、結果のまとめに加えて、実験との比較などが議論された。また、付録 A では多極子演算子の性質、付録 B では解析計算の詳細について、それぞれ補足説明が行われた。

審査結果の要旨

銅酸化物高温超伝導や重い電子系などの強相関電子系では、簡単化した有効模型に基づくモデル計算が従来は行われていたが、2008 年に発見された鉄系超伝導体の研究をきっかけとして、d 軌道 5 軌道が関与する複雑に絡み合ったバンド構造が、その物性や超伝導発現機構に重要であることが認識されつつある。そこでは、第一原理計算に基づいて現実的な多軌道･多バンド有効模型を構築し、その有効模型に基づいて電子相関効果を量子多体計算により考慮し、磁気・軌道秩序やそれらの揺らぎによる超伝導を議論されている。しかし、f 電子が重要な役割を果たす希土類化合物では、f 軌道の 7 バンドに加えて多数の伝導バンドがフェルミ準位近傍で絡み合うため、鉄系超伝導体に比べてバンド構造が格段に複雑となり、第一原理計算に基づく強相関理論はこれまでほとんど行われてこなかった。本申請論文で、希土類化合物の中でも特に複雑な Pr1-2-20 系に対して、ベンチマーク的な 196 軌道からなる有効模型に基づいて四極子秩序の物質依存性を初めて説明したことは、高く評価される。また、四極子秩序相で観測される超伝導に対して Quadrupolon を媒介とする新しい超伝導機構を提案したことは、強相関系の理論研究の基盤としても重要な成果といえる。さらに、$PrTi_{2-x}V_xAl_{20}$ のように未だ実験が行われていない物質に対して第一原理計算に基づいて物性予測を行ったことは、今度の物質設計の指針としても大きな意義がある。

よって，本論文は博士（理学）の博士論文として十分であると認定した。