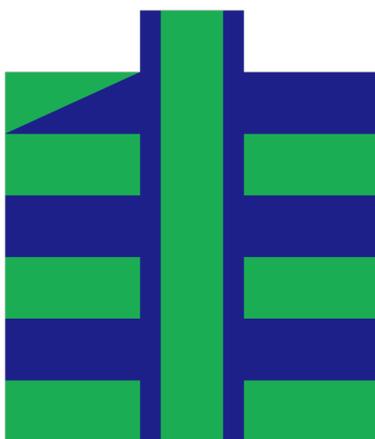


文部科学省 科学研究費補助金 学術変革領域研究 (A)
「アシンメトリが彩る量子物質の可視化、設計、創出」主催

アシンメトリ量子若手秋の学校 改訂版



A S Y M M E T R Y

Unveiling, Design, and Development of
Asymmetric Quantum Matters

2024年9月20日(金) ~ 9月23日(月)

国立大雪青少年交流の家

はじめに

このテキストは「アシンメトリ量子若手秋の学校」のために準備されました。秋の学校は、大雪青少年交流の家（北海道上川郡美瑛町）において、2024年9月20日（金）から9月23日（月）にわたり、3泊4日の合宿形式での実施が企画されたものです。チュートリアル講演も含め、講義を快くお引き受けくださった先生方、また、この充実したテキストを執筆いただいた先生方に厚くお礼を申し上げます。

この学校に参加された若手のみなさんをはじめ、このテキストを手にした方々が、繰り返し幾度も読んで、自身の知識を増やし、物理の理解を深められることを期待しています。佐藤英行先生は「得られた実験結果の検討において、関連分野の常識の備えと執拗さが、大事です。」（重い電子系の形成と秩序化、ニュースレター5(2)6(2013).）と記されました。このテキストやアシンメトリ量子のニュースレターは分野の常識を備えるのにきっと役立つことでしょう。

「若手の学校」の歴史を紹介します。関連研究分野では「若手の学校」を開催することがよき伝統となっています。初回は重点研究領域「強相関伝導系の物理」において大貫惇睦先生と上田和夫先生により1995年に開催された「重い電子系 若手夏の学校」（志賀高原）です。続いて1997年に高野山で「若手秋の学校」が第2回目として開かれました。第3回には、佐藤英行先生が代表の特定領域研究において2006年に「スクッテルダイト 若手夏の学校」（飛騨高山）が数えられます。第4回と第5回は、上田和夫先生が代表の新学術領域研究「重い電子系の形成と秩序化」において、2009年に関西セミナーハウス、2011年に高野山でそれぞれ開催されました。播磨尚朝先生が代表の新学術領域研究「J-Physics:多極子伝導系の物理」では2016年に「J-Physics 若手夏の学校」（高野山）が行われ、第6回目を数えたところです。J-Physicsでは2019年にもネスポロ・マッシモ先生を講師に迎えて「対称性・群論トレーニングコース in 高野山」を合宿形式で開きましたが、こちらは若手の学校には数えないことにしておきます。すると、今回が第7回目の「若手の学校」となります。

「若手の学校」の初回が30年近く前と知ると、現在教授の方々も「若手の学校」に育てられたことを感じるができます。最初は学生として、次は講師として、さらには世話人として、若手の学校に参加し続けているのです。この伝統が永く続くことを願っています。

今回の「若手の学校」は、鬼丸孝博先生が代表をつとめる新学術領域研究「アシンメトリが彩る量子物質の可視化・設計・創出」が主催するものです。そこで、可視化、設計、創出について具体的に理解していくために、量子ビームを用いた測定、精密物性測定、基礎理論、物質合成について、新進気鋭の先生方に講師を依頼しました。講義と本テキストが若手のみなさんがいま取り組んでいる研究に、あるいは、これから始める研究に役立てば幸いです。

目次

放射光を利用した X 線電子分光の基礎と元素選択的電子状態研究 藤原秀紀（大阪大学）	1
共鳴 X 線散乱の基礎から、X 線イメージング等の最先端の研究例 石井祐太（東北大学）	33
最新の研究から学ぶ中性子磁気散乱とスピン波 飯田一樹（CROSS）	73
超音波による多極子秩序に伴う臨界減速の観測 － ランダウの相転移の現象論と構造相転移に伴う臨界減速, および電気十六極子-格子 回転相互作用 栗原綾佑（東京理科大学）	109
熱力学量測定による量子臨界現象の検証 － 磁性体中のボース・アインシュタイン凝縮を例に 河野洋平（中央大学）	177
多極子を用いた異方性の記述に基づく現象論 石飛尊之（日本原子力研究開発機構）	207
遍歴強相関電子系における多極子秩序の理論 角田峻太郎（東京大学）	249
5d遷移金属の多極子秩序とフラックス法による結晶育成 平井大悟郎（名古屋大学）	285

放射光を利用した X 線電子分光の基礎と元素選択的電子状態研究

大阪大学大学院基礎工学研究科 藤原秀紀

1 はじめに

実験中に思いがけない新しい物理現象に出会った！これは面白い！！でもなぜ不思議な現象が起こるのかわからない？しかも、先生だってよく分からないって言ってる。これは困った、どうしよう。

こんな幸せな場面に巡り合えそこの貴方！電気抵抗や帯磁率、結晶構造等の測定を重ねる中で、何とかして電子状態を直接観測し、謎解きをしたくなるに違いない。しかしながら、インターネットを駆使して“電子状態、実験手法”と尋ねてみても、何だかよく分からない略語がいっぱい出てきて面食らってしまうだろう。おそらく皆様は XAS、XMCD、XPS、HAXPES、ARPES など多種多様な略語とキーワードに出会うには違いない。事実、電子状態を調べる実験手法はいくつもあり、山ほどある論文を読むと専門用語で埋め尽くされている*1。そこで、本稿では代表的な電子状態の直接観測手法である光電子分光と X 線吸収分光の原理、及び量子ビームの一種である放射光を用いた電子状態研究の応用例について出来るだけ基礎的な部分から紹介する。放射光のエネルギー及び偏光可変特性を利用すれば、元素選択的、軌道選択的、スピン選択的に電子状態の情報を抽出することが可能であるため、放射光利用研究に興味を持っていただければ幸いである。

2 電子状態を直接調べる実験手段

固体の電子状態を直接調べるためには、光と物質の相互作用を利用して光により固体中の電子を励起することが常套手段といえる。特に電子を占有電子状態から価電子帯の非占有電子状態に励起する吸収分光や、光の粒子性に由来する外部光電効果を利用して物質の外に電子を弾き出し、そのエネルギーを調べる光電子分光 (Photoelectron Spectroscopy : PES) がよく知られている [1-4]。前者の吸収分光はテラヘルツ領域の光から X 線領域まで様々な光エネルギー帯域で実験されるが、特に X 線を励起光源に使用して内殻準位の電子を励起する X 線吸収分光 (X-ray Absorption Spectroscopy : XAS) が強力である。内殻準位のエネルギーは元素種によるため、XAS により元素選択的に非占有電子状態を調べることができる [5,6]。同様に X 線を励起光源に用いた PES では、固体の中から電子を取り出してエネルギー分析することにより、内殻電子や価電子帯における占有電子状態の詳細を調べることが可能である。このように書くと、吸収分光と光電子分光は全く異なる実験手法のように思えるが、始状態 $|\Psi_i\rangle$ から終状態 $|\Psi_f\rangle$ までの光学過程は一般的に電気双極子遷移の範囲で取扱うことができる。図 1 に示すように、 N 個の電子からなる物質の始状態に対し、PES と XAS の終状態は電子配置が異なり、PES では外部光電効果で電子を一つ取り出した $N - 1$ 電子配置、XAS では内殻準位の電子を非占有軌道に励起する N 電子配置をとる点が重要となる。このように、PES と XAS は終状態の電子配置が異なるだけの兄弟のような分光法とい

*1 よくわからない略語に出会ってしまった時は、関連するプレスリリースの記事に目を通してみると良い。筆者の先生方は工夫を凝らして出来る限り平易な言葉で解説されているに違いない。きっと皆様のイメージを掴む手掛かりになってくれるだろう。

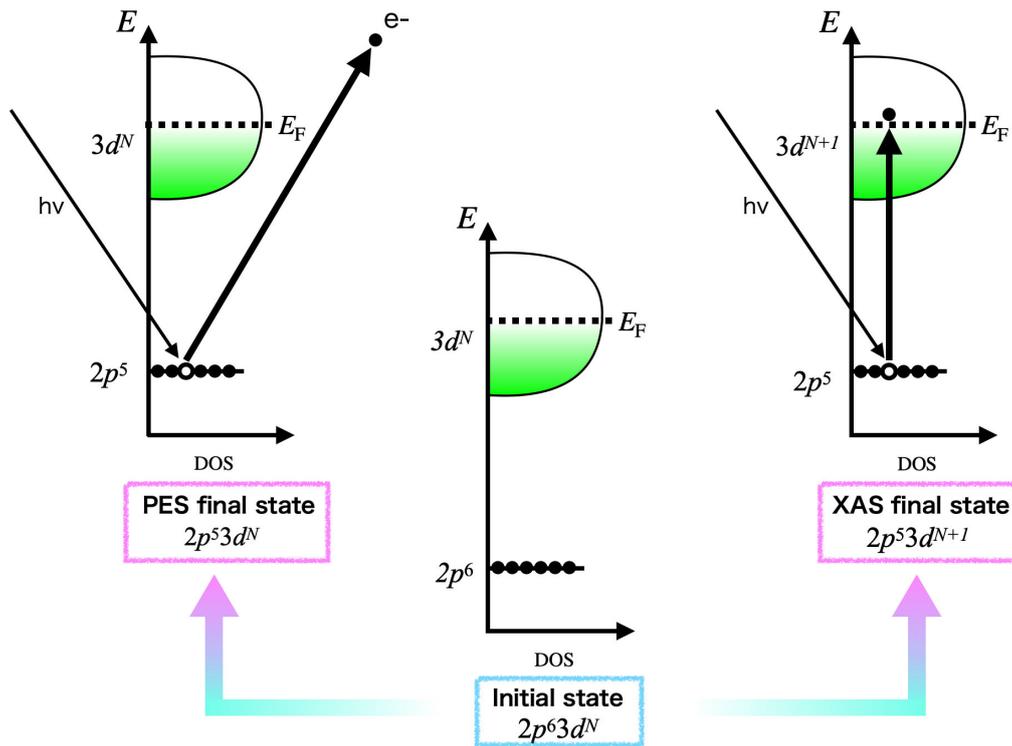


図1 PES 及び XAS の光学過程。

える。具体的な例として、図1では3d遷移金属イオンの2p内殻に対するPESとXASの光学過程に着目している。2p⁶3d^N始状態に対し、PESの終状態は2p⁵3d^N(物質中の電子数はN-1)、一方でXASの終状態は2p⁵3d^{N+1}(物質中の電子数はNのまま)の様に記述され、それぞれの終状態の電子配置においては、内殻ホールと3d電子、及び3d電子間のクーロン交換相互作用が異なる。さて、電気双極子遷移は入射光の偏光 $q' = 0$ (直線偏光)、 ± 1 (円偏光)に依存した演算子 $D_{q'}$ 、始状態(終状態)のエネルギー E_i (E_f)、及び励起光エネルギー $h\nu$ を用いて、下記の様記述される。

$$\mu_{q'} = \sum_f |\langle \Psi_f | D_{q'} | \Psi_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - h\nu). \quad (1)$$

ここで直線偏光・円偏光に対する選択則を活用することにより電子の電荷・スピン・軌道自由度の情報を抽出することが可能であるため、高輝度X線である放射光のエネルギー可変特性及び偏光可変特性を用いた実験と相性が良い。

放射光とは、円形リング型電子加速器の中を周回する光速とほぼ同程度まで加速された電子の軌道が磁場により曲げられた際に発生する高輝度かつ指向性の高い光のことを指す[7]。赤外から硬X線領域まで幅の広いエネルギー帯域の光の利用が可能であり、特に軟X線から硬X線まで波長の異なる高輝度X線を高いエネルギー分解能で利用できるという特徴を有する。更に電子が周回する蓄積リング内の電子の軌道を制御したり、ダイヤモンド等の偏光移相子を用いることにより、電子軌道面に対し水平及び垂直の直線偏光や円偏光を利用する事ができる。現在に至るまでに、エネルギー可変特性や円偏光や直線偏光を自在に切り替える事ができる偏光可変特性、及び高い指向性を利用した様々な電子分光手法が開発され、世界各国で最先端電子状態研究が行われている。本稿では特に光エネルギー及び偏光可変特性を利用した光電子分光と吸収分光に焦点を当てて紹介する。

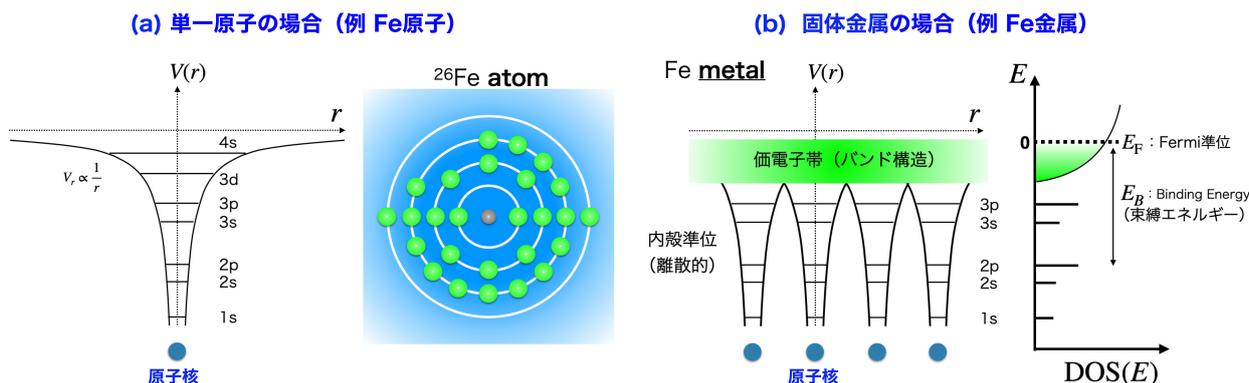


図2 (a) 単一電子 (Fe 原子：電子配置 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$)、および (b) 固体金属における電子構造の概念図。

2.1 光電子分光

2.1.1 光電子分光の基本原理

占有電子状態を観測する光電子分光の紹介の前に、用語の定義も兼ねて固体の電子状態について手短かに触れておく。例えば Fe 原子を想定し単一原子から出発すると、電子は原子核からの距離に反比例する球対称の静電ポテンシャル中において量子化され、離散的なエネルギー準位をとる [図 2(a)]。これらの原子が固体中で周期的に配列すると、原子核付近に強く束縛される深い内殻準位の電子は離散的な状態のままであるが、静電ポテンシャルは原子核からの距離が離れると隣のサイトに由来するポテンシャルと重なる。その結果、連続的なエネルギーを持ち運動量空間でバンド分散を示す価電子帯を形成し、金属であれば Fermi 準位 (E_F) まで電子が占有され Fermi 面を成す [図 2(b)]。ここで Fermi 準位をエネルギーの原点に取り、電子が束縛されているエネルギーを結合エネルギー (Binding Energy: E_B) と定義する。固体中の電子を外部光電効果により物質の外に励起するためには、物質中から外に電子を取り出すために必要なエネルギー障壁 (真空準位) を越えねばならない。この真空準位と Fermi 準位とのエネルギー差を物質固有の仕事関数 (Φ) と定義し、固体の外に励起された光電子の運動エネルギー (Kinetic Energy: E_k) を導入すると、これらは以下のエネルギー保存則を満たす。

$$E_B = h\nu - \Phi - E_k \quad (2)$$

つまり、光により励起された光電子の運動エネルギーを精密に測定することにより、固体中の電子の結合エネルギーを知ることが可能であり、あるエネルギーでの電子の数を計数することにより、状態密度の情報を得ることが可能となる*2 [図 3(a)]。特に内殻準位の結合エネルギーは元素ごとに異なり、化学結合

*2 実際の実験では電子分析器の仕事関数が対象とする試料のそれよりも一般的に大きいため、試料の仕事関数を調べるようなことはしない。試料と電気的に接触し化学ポテンシャルを揃えた金属の参照試料 (一般的には Au がよく用いられる) の Fermi 端の運動エネルギーを測定し、測定試料の光電子スペクトルを結合エネルギーに変換する [3]。つまり、Fermi 準位上の状態密度が小さいような物質や、エネルギーギャップ構造を持つような物質については、エネルギー校正に十分な注意を払わなければならないことを意味している。特に放射光実験では一般的に光エネルギーが時間と共に僅かに変化しうる。特に分光器で単色化する軟 X 線での測定の際は、実験ステーションへの人の出入り等で周辺の温度が僅かに変化するだけで 100 meV 程度光エネルギーのずれが起こりうる。この問題に対処するため、試料の価電子帯光電子スペクトルの測定後、直ちに Au 等の参照試料の Fermi 準位近傍の測定を行い、さらに再度試料に戻って価電子帯光電子スペクトルを測定してスペクトルの再現性を取るといった点に注意を払わなければならない。また、様々な要因で放射光施設を周回する電子の運動が止まってしまう、放射光の利用自体がストップする事態も考えられる。放射光ビームは生き物であると捉え、エネルギー校正に必要な実験は余裕があるうちに早めに測定しておくことをお勧めする。

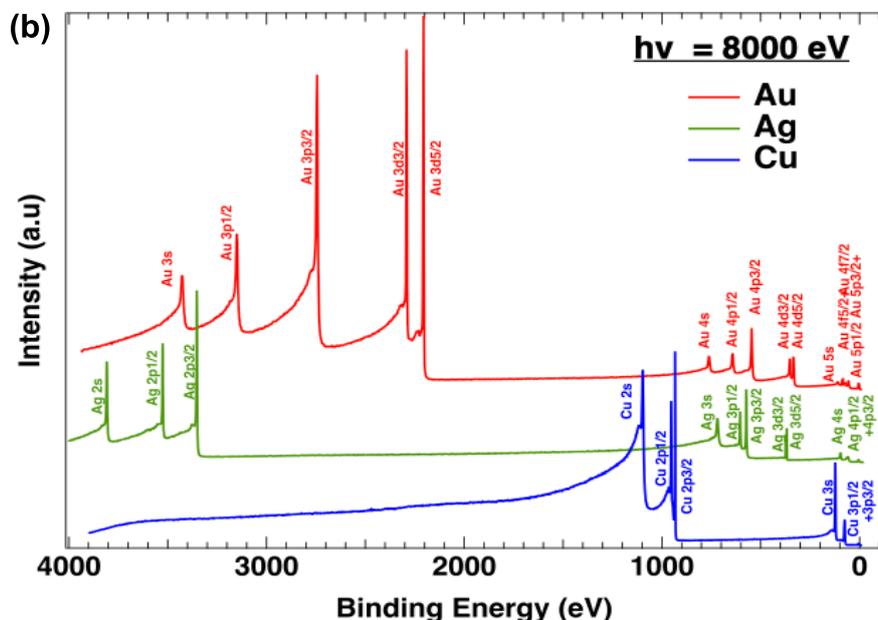
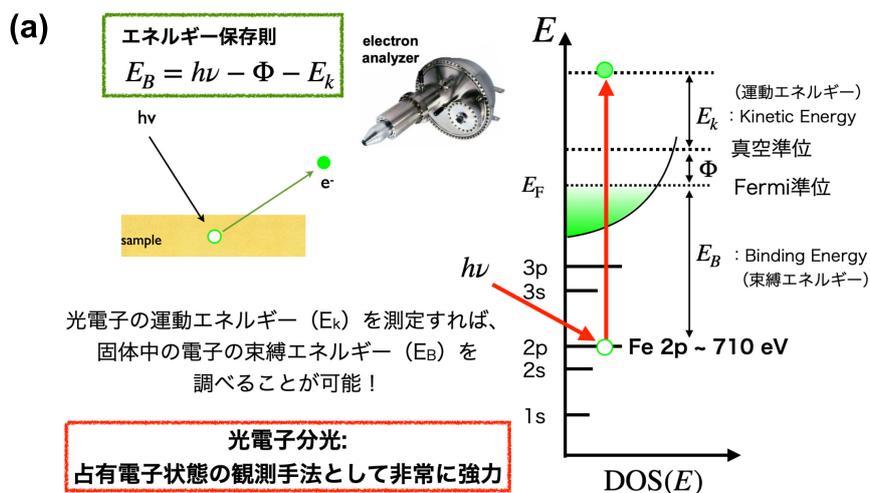


図3 (a) 光電子分光の概念図、(b) 硬 X 線光電子分光による Au, Ag, Cu の ESCA スペクトル。

の状態に応じて結合エネルギーにずれ（ケミカルシフト）が生じる [1, 3]。このため、内殻準位に対する光電子スペクトルの形状と結合エネルギーは元素の電子状態を示す指紋のような役割を果たすと言え、測定試料の中にどのような不純物が含まれているか、どのような化学結合状態になっているのか等の情報を取り出すことが可能である。このような測定は Electron Spectroscopy for Chemical Analysis (ESCA) と呼ばれ、産業分野も含め元素分析に広く活用されている。一例として、Au, Ag, Cu に対し励起光エネルギー 8 keV の硬 X 線を用いた硬 X 線光電子分光 (Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy : HAXPES) により測定した ESCA スペクトルを示す [図 3(b)]。周期表の縦の並びで Au, Ag, Cu と元素を変えると、内殻準位のピーク位置が元素毎に異なる上に、同じエネルギー帯域のピークでも主量子数が異なることが一目でわかる。実用的には、実験の最初の段階において、測定対象となる元素の内殻軌道の結合エネルギーを含む限定されたエネルギー範囲で測定し、試料中に含まれている元素に由来するピークに加え、実験に必要な清浄表面が得られているかを確認するために、試料表面に吸着した酸素や接着剤や油膜等の付着による炭素の有無等を調べるのが定石である。

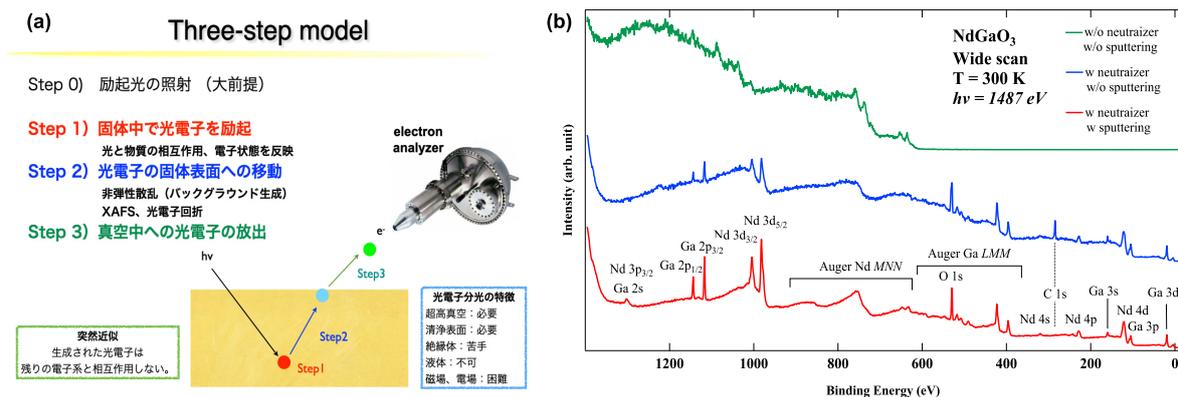


図 4 (a) 光電子分光における三段階モデル、(b) 絶縁体単結晶基板 NdGaO_3 の ESCA スペクトル [8]。

さて、図 3(b) で示した明瞭なピーク構造は、物質中で励起された光電子が固体中で散乱されることなく固体の外に飛び出てきた電子によるものである。この光電子放出過程を定性的に理解するために、(1) 固体中からの電子の励起、(2) 固体中から表面への電子の移動、(3) 真空中への電子の放出からなる三段階モデル (Three-Step Model) がよく用いられる [図 4(a)] [1–3]。まず (1) の過程を検討する際に、物質の外部から照射された 1 つの光子によって、物質を構成する N 個の電子から、1 つの電子だけが励起される場合を考える。ここで、光子により突然励起された電子は固体中に残る $N - 1$ 個の電子と相互作用をせず、電子構造に影響を与えないと近似する (突然近似)。次いで、(2) の表面への移動において、電子がエネルギーを失わずに弾性散乱され表面に移動すると考える。固体中を光電子が散乱されずに移動する距離を平均自由行程 (Inelastic Mean Free Path) とよび、その距離は固体中を運動する電子の運動エネルギーに依存する。高エネルギー励起光で励起された高い運動エネルギーの電子は一般的に平均自由行程が長く、より固体内部の情報を多く含み、バルク敏感性の高い電子構造研究が可能となる。現実的には電子が固体中を伝搬する際にその一部がエネルギー損失を起こし、非弾性散乱されてバックグラウンドを形成する。また、金属的な試料においてはプラズモン等の集団励起によるサテライト構造が現れる。一方で、光電子は物質中で伝搬する波 (物質波) としての性質も有するため、周辺の原子の配置による回折 (光電子回折) はこの過程において生ずる。さらに、最後の (3) の過程において、真空中に電子が飛び出すために必要なポテンシャル障壁を乗り越えねばならず、このエネルギー障壁こそが式 2 に含まれる仕事関数 Φ に相当するのである。

固体中から飛び出した光電子は外的要因に散乱されることなく電子分析器まで到達しなければ測定できないため、一般的には超高真空中において測定を行う必要がある。また、外部磁場や電場により電子の軌道が曲げられてしまうと、光電子は電子分析器まで到達できないことから、試料周りの余計な磁場や電場は極力排除しなければならない。絶縁体試料では電気的な接地が困難であるため、光電子放出に伴い生成したホールが補完されず、電気的中性を保てずに帯電し、この電場によりピーク位置が大きくシフトしたり時間変化する等の問題を引き起こす。これをチャージアップと呼び、精密なエネルギー分析を困難にするため、超高分解能測定を行う際には避けなければならない。この問題が如何に深刻かを示すために、図 4(b) に絶縁性の高い半透明な単結晶基板材料である NdGaO_3 の ESCA スペクトルを示す [8]。図の一番上のスペクトルは表面清浄化等の前処理を一切せずに測定した結果であり、結合エネルギー 600 eV から 0 eV まで光電子シグナルが喪失していることから、試料帯電の影響が非常に大きいことを示している。この影響を抑制するためには、中和銃を用いて試料表面に電子を照射し、外部から電子を供給することにより帯電を補正する方法がある。幸いにも図の中段のスペクトルでは中和銃の効果が見られ、チャージアップを抑制した状態での測定に成功している。しかしながら、図 3(b) のスペクトルと比較し

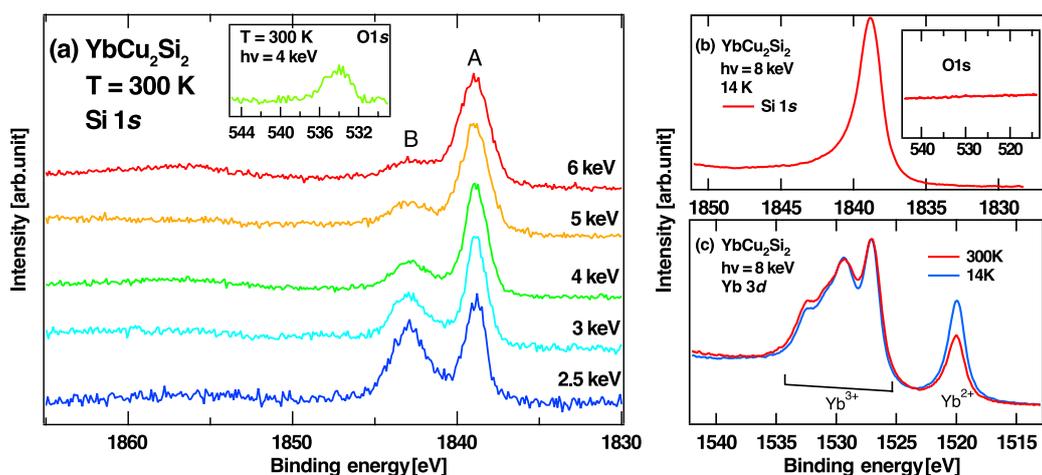


図5 価数揺動物質 YbCu_2Si_2 に対する硬 X 光電子スペクトルの励起エネルギー依存性 [12]。

て、全体的にスペクトル形状が山なりでバックグラウンドが高い様子が見て取れる。これは試料表面の清浄化を行わずに測定したことに原因があり、光電子が試料表面の余計な吸着物により非弾性散乱されて生じたものと考えられる。下段のスペクトルは Ar スパッタリングにより不純物を取り除き、その上で中和銃により試料帯電を抑制して得られたスペクトルであり、内殻ピークに対しバックグラウンドが十分に抑制され、本質的な電子構造を反映したスペクトルの測定に成功している。

2.1.2 光電子分光における表面・バルク感性について

固体中を伝搬する光電子の運動エネルギーに応じて光電子の脱出深さが変化する点について、もう少し掘り下げることにする。先に述べたように光電子の運動エネルギーが増加するほど固体内部（バルク）の電子構造を反映したスペクトルを得ることができる [9, 10]。一方で、例えばトポロジカル絶縁体の表面に現れるスピン偏極電子状態の詳細を知りたいければ、より表面感性の高い測定を行うべきであり、これには 20-100 eV 程度の低いエネルギーの励起光を光源に選ぶと良い [1-3, 11]。つまり、どのような電子構造の情報を知りたいかによって、励起光源を適切に選ぶことが極めて重要である。

図 5(a) に価数揺動物質である YbCu_2Si_2 の Si 1s 内殻に対する硬 X 線光電子スペクトルの励起エネルギー依存性を示す [12]。励起エネルギーの増加に伴い、低結合エネルギー側のピーク A には目立った変化がなく、その一方で高結合エネルギー側のピーク B が減少している。励起光エネルギーの上昇に伴い、同じ E_B での光電子の運動エネルギーが上昇し、表面感性がより小さくなることを考慮すれば、前者はバルク成分を反映した本質的な Si 1s 内殻ピークであり、後者は表面成分に由来すると考えられる。実はこの測定では挿入図に示すように O 1s ピークが観測されているため、試料表面付近が若干酸化したことにより化学結合状態の異なる Si の表面成分が観測されたと解釈できる。なお、試料表面が酸化していることをより明確に示すためには、励起光エネルギーの上昇に伴い O 1s ピークも相対的に小さくなることを確認すると良い。ここでは、より高い励起光エネルギー ($h\nu \sim 8 \text{ keV}$) を用いた測定を別の機会に行い、O 1s ピークが観測されないことを確認し、試料内部は酸化していないことを示している [図 5(b)]。また、Si 1s スペクトルにおける表面成分由来のピーク構造が抑制されていることを確認し、バルクの本質的な電子構造の観測に成功している。これらにより、図 5(c) の Yb 3d 内殻スペクトルがバルク成分を主に反映し、 Yb^{2+} ピーク ($\sim 1520 \text{ eV}$) の温度変化が本質的であることを確認して、ようやく Yb イオンの平均価数の温度依存性を議論することが可能となる。このように、内殻スペクトルをうまく利用して外

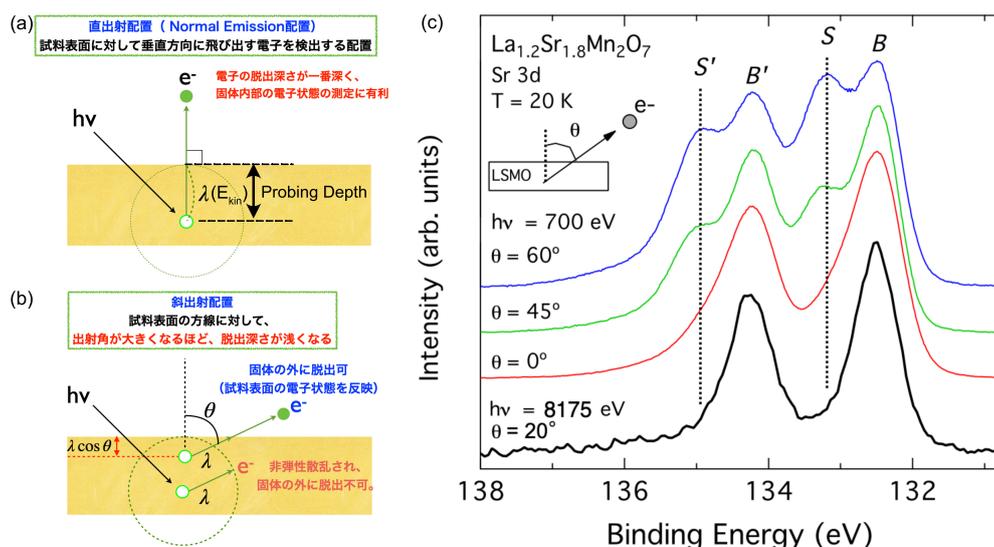


図6 (a) 直出射配置、及び (b) 斜出射配置における光電子放出角の制御による検出深さの制御の例。(c) 層状ペロブスカイト型 Mn 酸化物 $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ の Sr 3d 内殻光電子スペクトルの光電子放出角依存性。

的要因である酸化等の影響を適宜評価することは重要であり、得られた実験結果が本質的であることを示す手助けとなる^{*3}。

励起光エネルギー依存性以外にバルク成分と表面成分を分離する手段として、光電子の放出角依存性を測定する方法がある。ある運動エネルギーを持つ光電子の平均自由行程を λ とすると、検出深さを稼ぐためには、図 6(a) のように直出射 (Normal Emission) 配置において、試料表面の方線方向に飛び出す光電子を測定すればよい^{*4}。一方で、図 6(b) に示すような斜出射配置では、実効的な検出深さは $\lambda \cos \theta$ となり、より試料表面の電子状態に敏感となる。一例として、図 6(c) に層状ペロブスカイト型 Mn 酸化物の Sr 3d 内殻スペクトルの光電子放出角依存性を示す。まず、直出射配置 ($\theta = 0^\circ$) において励起光エネルギー 700 eV で測定したスペクトルは、スピン軌道分裂に由来する二本のピークを示し、これらは HAXPES スペクトル ($h\nu \sim 8 \text{ keV}$) において明瞭に観測されているため、バルク成分に由来することがわかる [13]。さらに、励起光エネルギー 700 eV において、光電子放出角を $\theta = 45^\circ, 60^\circ$ に選ぶと、 θ の増加に伴い発達する二本のピーク (133 eV 及び 135 eV 付近) が観測された。これらは、HAXPES スペクトルでは抑制されているため、表面成分に由来すると考えられる。このように光電子の放出角を上手く選ぶことにより、試料表面からの検出深さを手軽に制御できることから、バルク成分と表面成分を切り分ける際によく用いられる。特に薄膜試料に対して準連続的に放出角依存性を測定することにより、酸化物絶縁体ヘテロ接合界面に誘起される二次元電子ガスの伝導キャリアの密度や、キャップ層との界面や試料表面付近のバンドベンディングの評価が可能であり、近年ではこの角度分解測定が広く利用されている [14, 15]。

以上の励起光エネルギー依存性と角度依存性をうまく活用することにより、試料表面成分とバルク成分の電子構造を分離して議論することが可能となる。図 7 に強相関酸化物 V_2O_3 の価電子帯光電子スペクトルの励起光エネルギー依存性を示す。励起光エネルギーを 60 eV, 700 eV, 8 keV へと増加させるに従

^{*3} 論文を参照する際は、O 1s や C 1s、ESCA 等、実験の信頼性を担保する上で重要なデータが、Supplementary Information 等で議論されていることもあるので、目を通すことをお勧めする。

^{*4} 固体中の電子の平均自由行程 λ は固体中の電子の運動エネルギーに依存し、Tanuma らにより発表された TTP-2M の式を用いて見積もることができる [11]。具体的な計算例については文献 [3] に詳しく記載されており、大変参考になる。

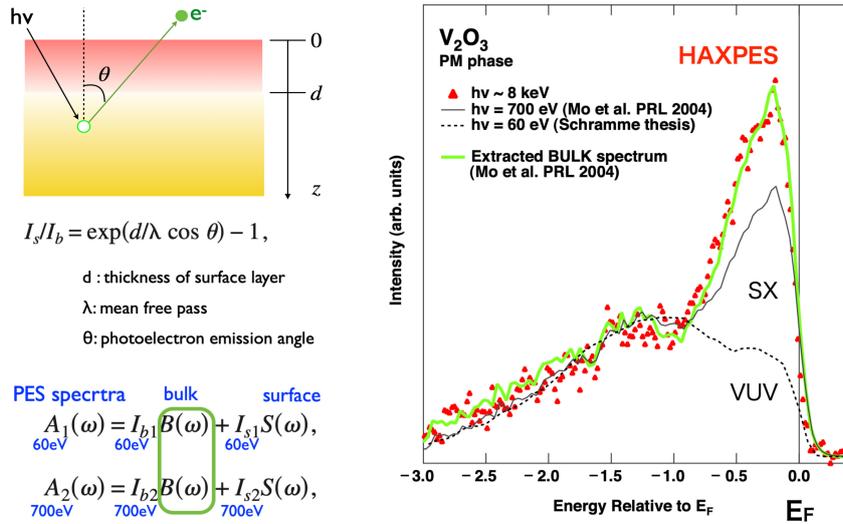


図7 V_2O_3 の励起光エネルギー依存性 [16–19]。

い、Fermi 準位近傍のピーク構造が発達している [16–19]。これは試料表面とバルクの電子構造が大きく異なることを示唆しているが、実際に励起光エネルギー 8 keV の HAXPES スペクトルがバルク成分を反映しているのかどうかを確認することには意味がある。ここでは平均自由行程の励起光エネルギー依存性と角度依存性を考慮することにより、励起エネルギー 60 eV と 700 eV のスペクトルからバルク成分の抽出を試みる。

光電子が放出角 θ で検出された際に、試料表面から深さ z の領域で発生した光電子強度の分布関数を $\eta(z)$ とすると、電子の走行距離に対する光電子信号の減衰は下記のように与えられる [3]。

$$\eta(z) \sim \exp(-z/\lambda \cos \theta) \quad (3)$$

この時、表面層の厚み d からの試料表面成分の割合は、下記の式 4 で与えられる。

$$I_{\text{surface}} = \frac{\int_0^d \eta(z) dz}{\int_0^\infty \eta(z) dz} = 1 - \exp(-d/\lambda \cos \theta) \quad (4)$$

また、bulk 成分の割合を $I_{\text{bulk}} = 1 - I_{\text{surface}}$ とすれば、試料表面成分と bulk 成分の比は、式 5 で記述できる。

$$I_{\text{surface}}/I_{\text{bulk}} = I_{\text{surface}}/1 - I_{\text{surface}} = \exp(-d/\lambda \cos \theta) - 1 \quad (5)$$

さて、ここで二つの励起光エネルギー（ここでは $h\nu = 60$ eV、及び 700 eV）で得た光電子スペクトル強度 $A_{60}(\omega), A_{700}(\omega)$ が表面成分 ($S(\omega)$) とバルク成分 ($B(\omega)$) からなると仮定すれば、下記を得る。

$$A_{60}(\omega) = I_{\text{bulk}}^{60} B(\omega) + I_{\text{surface}}^{60} S(\omega), \quad (6)$$

$$A_{700}(\omega) = I_{\text{bulk}}^{700} B(\omega) + I_{\text{surface}}^{700} S(\omega). \quad (7)$$

ここで、各エネルギーにおける光電子放出角と平均自由行程を用いて、式 5 から各励起光エネルギーにおける表面成分とバルク成分の割合が求めれば、単純な連立方程式からバルク成分を抽出することが可能である [17, 18]。図 7 に示す V_2O_3 の例では、試料表面第一層の電子構造を表面成分と仮定してバルク成分を抽出すると、 $h\nu \sim 8$ keV で測定された HAXPES の実験結果と非常に良い一致を示す [18, 19]。バルク成分において E_F 近傍に発達するピークは電子相関による繰り込みを受けた準粒子に由来する構造であ

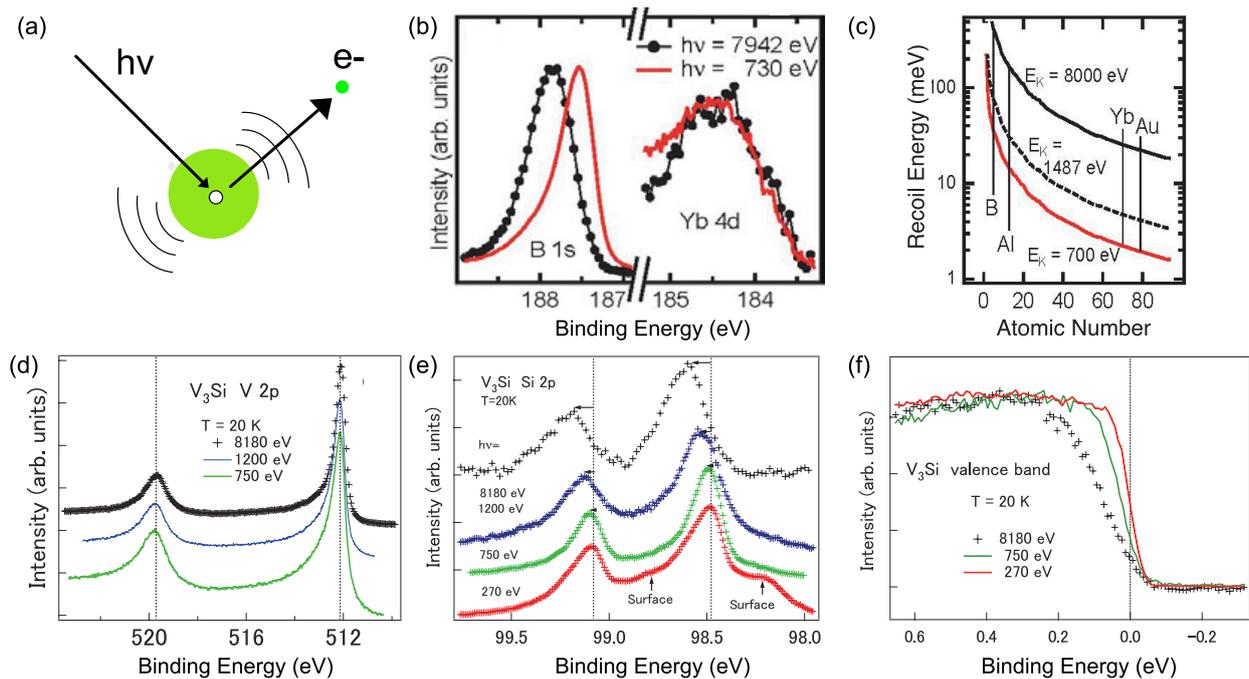


図8 (a) 光電子反跳効果の概念図。(b) YbB_{12} における B $1s$ 、Yb $3d$ 内殻における光電子反跳効果と (c) Recoil シフトの原子番号依存性 [22]、及び V_3Si における (d) V $2p$ 内殻、(e) Si $2p$ 内殻、(f) 価電子帯光電子スペクトルの励起エネルギー依存性 [23]。

り、準粒子ピーク、またはコヒーレントピークと呼ばれる。バルク成分で準粒子ピークが発達する理由としては、試料面直方向の並進対称性が崩れた試料表面に比べ、固体内部の方がバンド幅 W が広いと考えると定性的に理解できる。特に、電子相関が物性に顕に影響するような強相関物質の場合は、クーロン相互作用 U と W の比 (U/W) が重要な物理因子となるため、高エネルギー励起光を用いたバルク電子構造の精密測定が必要不可欠である。

2.1.3 高エネルギー光電子分光における光電子反跳効果について

以上の議論に基づくと、トポロジカル絶縁体等のように試料表面に特徴的な電子構造を持つ物質以外は、兎にも角にもバルクの電子構造を HAXPES で測定すれば良さそうなものである。しかしながら、HAXPES 特有の特徴も多く、注意が必要である。その一つとして、非常に高い運動エネルギーの光電子が放出された際に、その反動で原子核が揺さぶれる光電子反跳効果 (Recoil Effects) が挙げられる [図 8(a)] [20, 21]。光電子反跳効果により光電子の運動エネルギーの一部が原子核に与えられるため、光電子スペクトルは高結合エネルギー (低運動エネルギー) 側にシフトする。この Recoil シフトの大きさは電子の質量 m_e と原子核の質量 M_{atom} の比、および光電子の運動エネルギー E_k に依存し、以下のように記述される [2, 20, 22]。

$$E_R = E_k \times \frac{m_e}{M_{atom}}. \quad (8)$$

つまり、Recoil シフトは軽元素ほど大きくなること示している [図 8(b),(c)]。例えば、図 8(b) に示す YbB_{12} の B $1s$ 及び Yb $4d$ 内殻スペクトルの励起光エネルギー依存性においては、重元素である Yb $4d$ ピーク位置に影響はないものの、軽元素の B $1s$ 内殻ピークでは約 300 meV もピークがシフトしている [22]。また、図 8(d),(e) の V_3Si の例においても、励起光エネルギーの増大に対して V $2p$ のピーク位置は殆ど変化を示さないが、Si $2p$ では $h\nu = 1200$ eV 付近から Recoil シフトが見え始め、 $h\nu \sim 8$ keV で

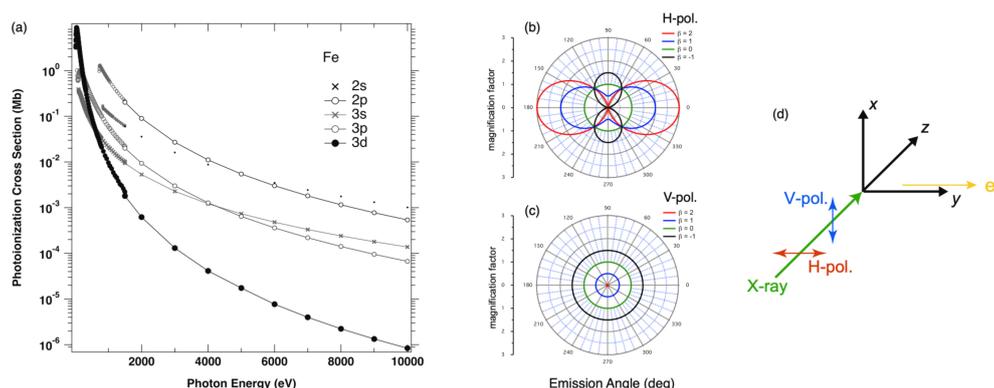


図9 (a) Feの電子軌道に対する光イオン化断面積。1500 eVまでの低励起光エネルギー領域については文献[24]、1500 eVから高エネルギー側については文献[28]の表を参照している。(b) 水平(H)、及び(c) 垂直(V) 直線偏光に対する光イオン化断面積の異方性項の光電子放出角依存性。ここで光電子放出角は実験配置(d)のyz平面内を想定しており、X線の進行方向をz軸(270°-90°方向)、水平直線偏光の電場ベクトルをy軸(180°-0°方向)、及び垂直直線偏光の電場ベクトルをx軸に平行となるように設定されている[30-32]。

は明瞭なピークシフトが観測されている^{*5} [23]。更に、価電子帯スペクトルに注目すると、 $h\nu = 270$ eVでは明瞭なFermi端を示すが、励起エネルギーの増大に伴い高結合エネルギー側にずれていき、スロープを持つような傾向が観測されている[図8(f)]。この結果は価電子帯でもRecoilシフトが起こることを示しており、Fermi端近傍のSiの部分状態密度に由来している。他にも有名な例として、HAXPESで測定したAlのフェルミ端が、金属であるにもかかわらず大きく高結合エネルギー側にシフトし、擬ギャップの様な振る舞いを見せる点には注意を要する[21]。このため、観測されたエネルギーシフトが本質的なものかどうか注意深く検討する必要があり、ピークシフトの議論を行う場合は励起エネルギーを揃える、複数の励起エネルギーで測定してRecoilシフトの影響を評価する、といった点に留意するべきである。

2.1.4 光イオン化断面積について

本稿執筆時点におけるHAXPESの実験といえば、高輝度放射光施設での実験が主流であり、実験室光源も市販はされているものの、一般的に広く利用されているわけではない。この理由の一つとして、一般的にHAXPESスペクトルの強度は真空紫外光や軟X線を用いた実験に比べて非常に小さいことが挙げられる。例えば、図4(b)のNdGaO₃を実験室光源のHAXPESで測定する場合は、Nd 3d_{5/2}内殻スペクトルを高い統計精度で測定するために丸一日を要する^{*6}。これは光電子の“励起されやすさ”を示す光イオン化断面積(Photoionization Cross-Sections)が励起光エネルギーに依存し、一般的には真空紫外光領域で大きく[24]、励起光エネルギーが高くなればなるほど減少する傾向にあるためである[25-28]。必然的にHAXPESでは入射する光子の数自体を増やす必要が生じ、放射光施設が供する高輝度X線を用いた実験が重要となる。

^{*5} V 2p 及び Si 2p スペクトルの軟X線励起光エネルギーが異なることには意味がある。ここではRecoilシフトが E_k に依存することを踏まえ、両者の E_k が同程度になるように励起光エネルギーが選定されている。

^{*6} その一方で、実験室光源にはマシンタイムの制約が少ないという非常に大きなメリットがある。HAXPESの高いバルク感性をうまく活用し、長時間の測定でも電子構造がほとんど変化しないことを確認できれば、後は統計精度が良くなるまで気長に待てば良いとも言える。近くに実験室光源のHAXPES装置がある恵まれた環境にある方は積極的に活用されると良いだろう。高分解能を必要としない内殻準位の測定では、大変な威力を発揮する。実験の際には、目的とする内殻準位や価電子帯スペクトルの測定と共に、ESCAやO 1s、C 1s等の測定を定期的に測定し、試料の状態を確認することをお勧めする。

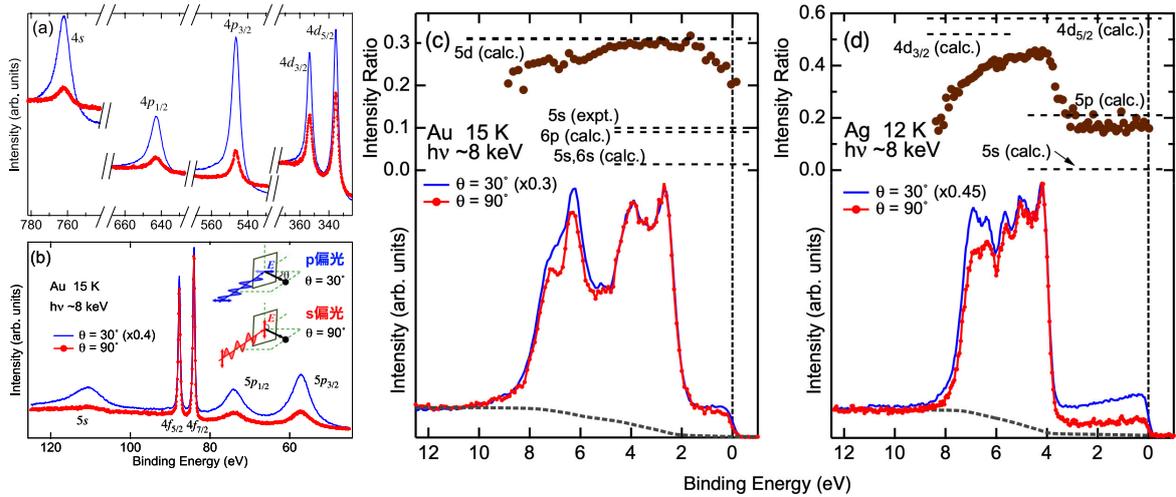


図 10 (a),(b) Au 内殻光電子スペクトルの直線偏光依存性。(c)Au 及び (d)Ag の価電子帯光電子スペクトルの直線偏光依存性 [33]。

光イオン化断面積は励起光エネルギーや元素種、及び電子軌道 (主量子数 n 、軌道量子数 l) に依存し、入射光が直線偏光である場合は、偏光ベクトルと光電子検出方向の成す角 (γ) として

$$d\sigma_{nl}(h\nu)/d\Omega = \frac{\sigma_{nl}(h\nu)}{4\pi} [1 + \beta_{nl}(h\nu)(3 \cos^2 \gamma - 1)/2], \quad (9)$$

で与えられる [24]。ここで、 $\beta_{nl}(h\nu)$ は励起光エネルギーに依存する非対称パラメータである。

まず、光イオン化断面積の等方的な成分 $\sigma_{nl}(h\nu)$ の励起光エネルギー依存性について着目する。一例として、Fe の各軌道の光イオン化断面積を図 9(a) に示す。低励起光エネルギー側では Fe 3d 軌道の光イオン化断面積が他の軌道に比べて大きい傾向にあるが、励起光エネルギーが増加するに従い、大幅に減少することが示されている [24, 28]。また、主量子数や軌道量子数に応じて光イオン化断面積が異なるため、例えば d 軌道成分が強い励起光エネルギーの領域と他の成分が強い領域があることも示されている。化合物系の価電子帯の電子構造を調べる際に、この光イオン化断面積の変化量の違いをうまく応用し、複数の励起光エネルギーに対する実験スペクトルから、部分状態密度の情報を抽出することもできる [29]。

次に偏光と実験配置、及び励起光エネルギーに依存する非対称パラメータ $\beta_{nl}(h\nu)$ について着目すると、特に硬 X 線領域でその影響が顕著に現れる傾向にある [24–28]。この異方性は軌道毎に振る舞いが異なり、直線偏光に対し $\beta_{nl}(h\nu)$ に依存して大きな光電子放出方向依存性を示す [図 9(b),(c)] [30–32]。特に s 軌道においては、主量子数や励起光エネルギーによらず $\beta \sim 2$ 程度であるため偏光依存性の影響が大きく、図 10(a),(b) の Au の内殻光電子スペクトルの例に示すように光電子スペクトルに明瞭な強度変化が現れる [33]。その一方で、図 10(b) の Au 4f 軌道においては直線偏光に対する強度変化が小さく、軌道に応じて偏光依存性が変化することを示している。励起光エネルギー 8 keV における Au 4f 軌道に対する β の値は ~ 0.6 程度であり [28]、図 9(b),(c) を参照すると s 軌道 ($\beta \sim 2$) と比べて光電子放出方向依存性が小さくなることから、実験結果を定性的に説明することができる。

また、光イオン化断面積の異方性は内殻準位のみならず価電子帯スペクトルの形状にも大きな影響を与えることが知られている^{*7} [30–36]。一例として、励起光エネルギー 8 keV で測定した Au 及び Ag の価電子帯光電子スペクトルの直線偏光依存性を図 10(c),(d) に示す [33]。まず Ag の価電子帯光電子スペク

^{*7} 単体金属に対する HAXPES の偏光依存性については既に系統的に調べられていて、データベースに公開されている [30–32, 37, 38]。オープンソースの HAXPES のデータは現時点では貴重であるため、参照データとして大変参考になる。

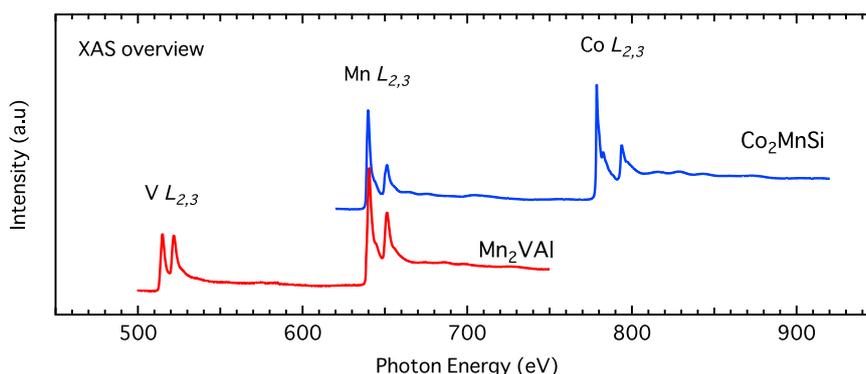


図 11 フルホイスラー合金 Co_2MnSi 、及び Mn_2VAI の XAS [39,40]。

トルに着目すると [図 10(d)]、Fermi 準位近傍と結合エネルギー 6-8 eV 付近に明瞭な直線偏光依存性が観測されている。ここで、光イオン化断面積の異方性の寄与を評価するために、s 偏光（垂直直線偏光）及び p 偏光（水平直線偏光）配置で測定したスペクトルの強度比 I_s/I_p （図 10(c),(d) 中の Intensity Ratio）を用いて議論する。Ag の Fermi 準位付近における実験スペクトルの強度比は 5p 軌道と 5s 軌道の理論値の間に位置するため、Ag の 5sp 成分が Fermi 準位近傍で支配的であることを示している^{*8}。一方で、Ag の 4d 成分は結合エネルギー 4-7 eV の領域において支配的であり、Fermi 準位近傍の電子構造には殆ど寄与していないことがわかる。同様の解析を Au の価電子帯光電子スペクトルの強度比について行くと、価電子帯全域で Au の 5d 成分が支配的であり、Au と Ag では Fermi 準位付近の電子の性質が異なることが明らかになった。以上の結果から、価電子帯スペクトルの直線偏光依存性について、非対称パラメータ $\beta_{nl}(hv)$ を考慮した光イオン化断面積の異方性を利用することで、多数の軌道が混在する価電子帯の電子構造を軌道成分に分解して議論できることが示された。また、Ag の 4d 成分と比べて、主量子数の大きな Au の 5d 成分は明らかにバンド幅が広く、教科書で説明されていることが実験で直接確認できるという点は、光電子分光の魅力の一つと言える。

2.2 X 線吸収分光

さて、光電子分光が占有状態側の電子構造を強く反映する実験手法であるならば、非占有状態を主に反映したスペクトルを計測できる吸収分光と併わせて議論をすることは重要である。特に内殻吸収端を利用した X 線吸収分光（XAS）は元素選択的かつ、サイト選択的に局所電子状態を調べることができる非常に強力な実験手法であり、放射光のエネルギー可変を利用して実験を行う [5,6]。図 11 にフルホイスラー合金 Co_2MnSi 、及び Mn_2VAI に対して励起光エネルギーを 500 eV から 900 eV まで広い帯域で掃印して得た XAS スペクトルを示す。V, Mn, Co の各吸収端において観測される吸収ピークの構造を解析することにより、元素選択的に電子構造を調べることが可能である [39,40]。また、局所的な内殻ホールを生成する励起であるため、内殻ホールと価電子帯電子との相互作用により局所的な電子状態を捉えることができる。なお、吸収端の高エネルギー側で観測されている微小な振動構造は広域 X 線吸収微細構造（Extended X-ray Absorption Fine Structure : EXAFS）と呼ばれ、励起元素周辺の局所構造を調べる実験手段として利用されている^{*9} [41]。

^{*8} 理論値は、光イオン化断面積についての文献の数値を参照している [25-28]。その上で、価電子帯をなす軌道に対して、s 偏光及び p 偏光配置の実験配置を考慮し、異方性項まで含めて光イオン化断面積の比を求めている。

^{*9} EXAFS は主に硬 X 線領域で測定されることが多いが、近年では X 線吸収磁気円二色性スペクトルに現れる EXAFS 振動（磁気 EXAFS）を解析する方法が構築されつつあり、スピンの配列を調べる実験手段として整備されつつある [42]。

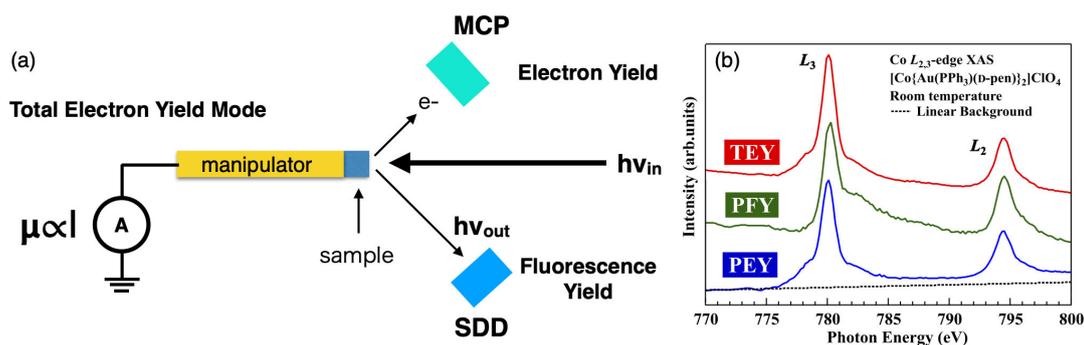


図 12 (a)XAS の代表的な検出方法と、(b) PEY, PFY 法で得られた遷移金属錯体に対する XAS スペクトル [49]。

2.3 XAS の測定方法について

内殻励起による吸収量を測定するためには様々な方法があるが [6,43]、代表的なものとして全電子収量法 (Total Electron Yield : TEY 法) があり、光照射により電子が励起された際に生成するホールを遮蔽するために、グラウンドから供給されるドレイン電流を計測する^{*10} [図 12(a)]。この他、電子収量法には試料から放出される電子を Micro Channel Plate (MCP) 等で直接計測する方法もあり^{*11}、特に逆電圧の印加等によりエネルギーフィルターをかけて測定するものを部分電子収量法 (Partial Electron Yield : PEY) と呼ぶ。さらに、内殻励起に伴い生成した内殻ホールに対し浅い準位から電子が脱励起する際に生成する蛍光を、Silicon-Drift Detector (SDD) 等によりエネルギー分析して検出する、部分蛍光収量法等 (Partial Fluorescence Yield : PFY) が知られている。検出深さは試料からの蛍光を測定する FY 法が最も深く、次いで全電子を収量する TEY 法、さらに低い運動エネルギーの電子に限定して PEY 法で測定すると比較的表面的な高感度の高い実験手法となる。つまり、知りたい電子状態の情報に応じてこれらの実験手法を使い分けることが重要といえる。これらを示す例として、遷移金属 Co 錯体に対して、TEY, PFY, PEY 法で得られた Co L 端 XAS スペクトルを図 12(b) に示す [49]。全体的なスペクトル形状は 3 つの測定手法によらず定性的に一致しているため本質的な XAS スペクトルの測定に成功していると言えるが、よく見ると細かい構造に違いが見られる。例えば、 L_3 ピークの低エネルギー側 (779 eV 付近) に見られる肩構造は TEY, PEY で観測され、PFY では抑制されているため、これらは表面状態に由来する構造と考えられる。このように測定法を組み合わせることにより、表面成分とバルク成分の切り分けを行うことができる。

なお、絶縁体試料に対して電子収量法を行う際には、光電子分光と同様にチャージアップの影響が無視できない可能性があるため、実験準備の際に導電性金属を蒸着する等の工夫が必要となる点は注意が必要である^{*12}。試料からの蛍光を測定する PFY 法は試料帯電の影響が無いため絶縁体試料の測定により適している。その一方で、蛍光を試料が再度吸収する自己吸収により、試料の厚み等に依存してスペクトル形状が変化する点には注意が必要である [43]。例えば、図 12(b) の PFY 法で得られた XAS スペクトルは

^{*10} この際、電流量が吸収量に比例するという経験則を利用している。

^{*11} 特に、結像型電子レンズを用いて主に二次電子の実空間分布を測定する顕微鏡を光電子顕微鏡 (Photoemission Electron Microscopy : PEEM) と呼ぶ。放射光と組み合わせて吸収係数の二次元イメージの励起エネルギー依存性を測定することにより、数十 nm の空間分解能でマイクロメートルサイズの領域を指定した XAS の測定が可能であり [48]、フォトソングラフィー等で加工された磁性体マイクロパターン試料の磁気ドメインを指定した XAS 測定等に利用されている [44-48]。

^{*12} PEEM を用いたマイクロ XAS 測定では、顕微測定の利点を活かし、試料表面の 10 ~ 15 μm 幅の測定領域を除いて Au でキャップすることにより、チャージアップの問題を抑え、絶縁体に対する PEEM 測定を行うという技術が確立されている [50]。

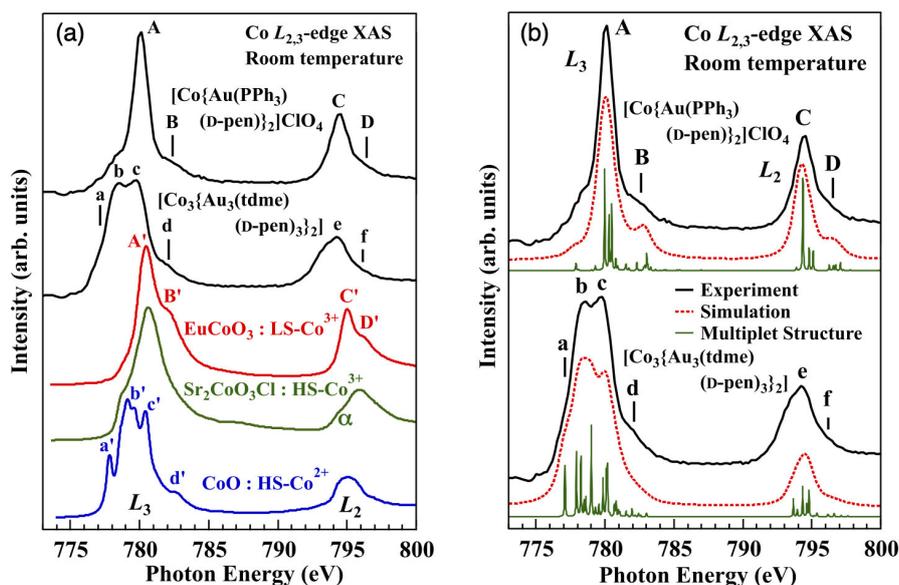


図 13 Co 錯体の XAS スペクトル、及び Co イオン模型による XAS スペクトル計算 [49]。

Co の L_3 ピークが TEY 法で得られたスペクトルよりも相対的に低く、自己吸収の影響が無視できないことを示している。

2.4 XAS スペクトルによる局所電子構造観測

局所電子構造を捉える XAS の特徴を利用すると、元素選択的に特定サイトの価数やスピン状態についての情報を得ることが可能である。図 13(a) において前述の遷移金属 Co 錯体の例に着目すると、磁気特性の異なる 2 種類の Co 錯体 ($[\text{Co}\{\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{D-pen})\}_2]\text{ClO}_4$ 、 $[\text{Co}_3\{\text{Au}_3(\text{tdme})(\text{D-pen})_3\}_2]$) では Co L 端 XAS のスペクトル形状が大きく異なることが示されている^{*13} [49]。これらのスペクトル形状やピーク位置の起源を理解する上で、価数やスピン状態の異なる参照物質の XAS スペクトルと比較すると、見通しが良くなる。ここでは、参照物質として Co^{3+} 低スピン状態の EuCoO_3 、 Co^{3+} 高スピン状態の $\text{Sr}_2\text{CoO}_3\text{Cl}$ 、 Co^{2+} 高スピン状態の CoO に対する XAS スペクトルとの比較を行った [51–53]。まず、 $[\text{Co}\{\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{D-pen})\}_2]\text{ClO}_4$ に着目すると、そのスペクトル形状は EuCoO_3 と類似性があるため、Co の価数は 3 価であり、尚且つ $3d$ 軌道のスピン状態は低スピン状態であることが示唆される。一方で、 $[\text{Co}_3\{\text{Au}_3(\text{tdme})(\text{D-pen})_3\}_2]$ におけるスペクトルの特徴は、 CoO とよく似ており、 Co^{2+} 高スピン状態にあると考えられる。当然のことながら、物質が異なれば配位環境も異なるため、結晶場分裂の大きさ等が異なる点には注意を要する。また、特徴的なスペクトル構造 (図 13 中 A-D、及び a-f) は主に XAS 終状態における多重項 (multiplet) に由来し、生成する内殻ホールと価電子帯 $3d$ 電子との間に働く異方的なクーロン・交換相互作用に起因する。多重項の分裂幅や多重項構造の強度は結晶場により変化するため、図 13(b) に示すように XAS スペクトルを計算し実験結果と比較することにより、結晶場分裂の評価を行うことができる [49, 54]。

^{*13} ここで、スペクトル形状の詳細を議論するため、自己吸収の影響がない TEY 法で得られたスペクトルに対して解析を行っている。このため、図 13 に示す $[\text{Co}\{\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{D-pen})\}_2]\text{ClO}_4$ のスペクトルには、779 eV 付近に表面における Co^{2+} 成分に由来する肩構造が表れている。図 12 (b) で議論したように、検出深さの異なる手法で測定することにより、スペクトル構造の起源を理解する上で大きな手助けとなる。

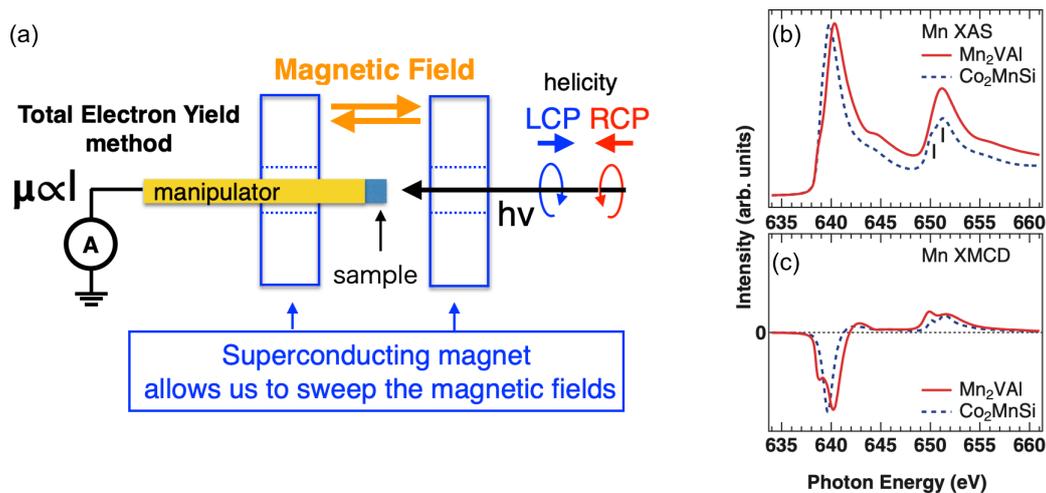


図 14 (a)XMCD の測定配置の例。(b) フルホイスラー合金 Co_2MnSi 、及び Mn_2VAI における XAS、及び (c)XMCD スペクトル [39]。

2.5 X線吸収磁気円二色性 (XMCD)

さらに、XAS では入射 X 線の偏光を利用することにより、軌道やスピン自由度に関する情報を調べることができる。特に磁性体に対する X 線吸収磁気円二色性 (X-ray Magnetic Circular Dichroism : XMCD) はよく知られており、近年の磁性体研究において広く利用されている [5, 6, 43, 55–58]。図 14(a) に示すように磁性体に外部磁場を印加することにより、左右円偏光に対する内殻準位から伝導帯への遷移確率の違いを利用して、左右円偏光スペクトルの差から非占有状態におけるスピン偏極電子構造を調べることができる。ここで軌道量子数 l_c 、磁気量子数 m_c の内殻軌道から l', m' を持つ軌道への遷移において、偏光によらず働く電気双極子の選択則 $\Delta l = l' - l_c = \pm 1$ に加えて、左 (右) 円偏光に対して $\Delta m = m' - m_c = +1 (-1)$ の選択則が加わることで、遷移先が制限される [57, 58]。なお、多くの場合 $\Delta l = +1$ の遷移が支配的であるため、以下の議論では $\Delta l = -1$ の遷移の影響を無視して議論を行う [59, 60]。

一例として、強磁性体 Co_2MnSi 、及びフェリ磁性体 Mn_2VAI に対する Mn L 端 XAS [図 14(b)] 及び XMCD スペクトル [図 14(c)] を示す [39]。両者は同じ結晶構造 (立方晶 $L2_1$ 構造) を示すが、Mn の入るサイトは異なっているため、Mn L 端 XAS スペクトルの形状に違いが現れている。 L_3 ピークの形状は Co_2MnSi の方がよりシャープであり、 L_2 ピークにも縦線で示すように肩構造が見られる。この電子構造の違いは、図 14(c) の XMCD スペクトルにおいてより顕著に表れており、 Mn_2VAI の L_3 端 XMCD スペクトルは明瞭な肩構造が表れ、両物質の Mn のスピン偏極電子構造に違いがあることを示している。XMCD は一般的に強磁性体に対して利用されるが、図 15 に示すフェリ磁性体の研究においても非常に強力である。フェリ磁性体 Mn_2VAI の XMCD スペクトルを例に挙げると [図 15(a), (b)], Mn と V で L_3 端の MCD の符号が反転しており、フェリ磁性を反映して Mn と V の磁気モーメントが反対の向きにオーダーしていることが一目でわかる。また、印加磁場の大きさを掃印できる超伝導磁石や電磁石を用いた実験では、磁場掃印に対する MCD ピーク強度の相対変化を測定することにより、図 15(c), (d) に示すような磁化曲線を元素選択的に描くことができる。 Mn_2VAI の例では、図 15(c), (d) の Mn 及び V の L_3 端の MCD 強度の磁場依存性において、磁場変化に対する振る舞いがフェリ磁性を反映して両者で反転していることが示された。

Mn₂VAI

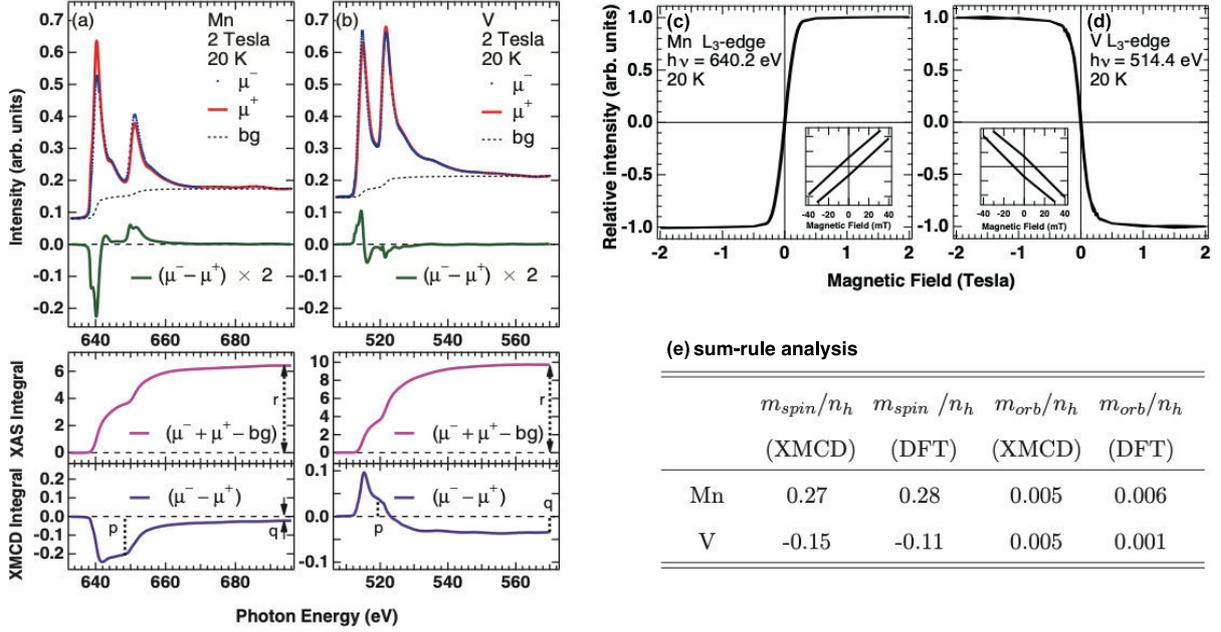


図 15 フェリ磁性体フルホイスラー合金 Mn₂VAI の XMCD。(a) Mn L 端、(b) V L 端における XMCD スペクトル及びその積分強度、(c)Mn L₃ 端、(d)V L₃ 端における MCD ピーク強度の磁場依存性、(e) sum-rule 解析で得られたホールあたりのスピン及び軌道磁気モーメント [39]。

さて、XMCD が広く利用される理由の一つとして、磁気光学総和則（以降 sum-rule と呼ぶ）を用いたスピン、及び軌道磁気モーメントの解析について触れねばならない。ここでは、図 15(a),(b) に示す Mn₂VAI の Mn 及び V の L 端 XMCD スペクトルに対する sum-rule 解析を例に挙げて議論を行う。まず、内殻 2*p* 軌道から 3*d* 軌道への吸収において、左右円偏光で定義される光スピンの向きと外部磁場の向きが平行、及び反平行配置で得られた吸収スペクトルを μ^+ 、及び μ^- と定義し、両者の差で得られた MCD スペクトル ($\mu^- - \mu^+$)、及び両者の和で得られた XAS スペクトルからバックグラウンドを差し引いた試料の吸収量 ($\mu^- + \mu^+ - b.g$) の積分値を下記のように与える [43,57]。

$$p = \int_{L_3} (\mu^- - \mu^+), \quad (10)$$

$$q = \int_{L_3+L_2} (\mu^- - \mu^+), \quad (11)$$

$$r = \int_{L_3+L_2} (\mu^- + \mu^+ - b.g). \quad (12)$$

すると、スピン磁気モーメント (m_{spin})、及び軌道磁気モーメント (m_{orb}) は下記の実用的な式により求めることができる*14。

*14 ここでは、軌道磁気モーメントが小さく対称性の高いバルクの合金系試料を例に挙げているため、異方的な磁気双極子に由来する T_z 項は無視している。対称性が低い系においては T_z 項が重要となる場合があるので注意を要する [61,62]。

$$\frac{m_{spin}}{n_h} = -\frac{6p - 4q}{rP_c} C, \quad (13)$$

$$\frac{m_{orb}}{n_h} = -\frac{4q}{3rP_c}. \quad (14)$$

ここで、 P_c は入射 X 線の円偏光度^{*15}、 n_h はホール数を示しており、何らかの方法で n_h を知ることができれば^{*16}、元素選択的にスピン及び軌道磁気モーメントを得ることが可能となる。 C は L_3 と L_2 端のスピン軌道分裂が小さい時に吸収ピークがオーバーラップする影響を補正するための項である [63]。この影響は $3d$ 遷移金属の軽元素側で大きく、過去の研究例を参考にする等して C の値を与える必要性が出てくる。よって、必然的に絶対値の精度が落ちる点は意識しておかなければならない [64]。これらのパラメータの妥当性は、sum-rule により得られたスピン磁気モーメントや軌道磁気モーメントの値から全磁気モーメントを計算し、一般的なバルクの磁化測定の結果と矛盾がないか確認することにより信頼性を担保する必要がある [39]。また、第一原理計算等の理論計算で磁気モーメントが得られるのであれば、理論計算との対応を議論することも重要と言える。以上のように、sum-rule 解析は様々な補正係数やパラメータを仮定する必要があるため、磁化の絶対値を高精度で求めることには不向きであるが、磁気モーメントの内訳をスピン成分と軌道成分に分離して元素選択的に調べることができるため非常に有力である。

ここで、何故スペクトルを積分することにより始状態の磁気モーメントの情報を得ることができるのか、すでに紹介した電気双極子遷移の式に戻って、掘り下げて紹介する。電気双極子遷移の式 1 の始状態 $|\Psi_i\rangle$ から終状態 $|\Psi_f\rangle$ への遷移行列要素の確率振幅に着目し、

$$\sum_f \langle \Psi_f | D_{q'} | \Psi_i \rangle|^2 = \sum_f \langle \Psi_i | D_{q'} | \Psi_f \rangle \langle \Psi_f | D_{q'} | \Psi_i \rangle = \langle \Psi_i | D_{q'} | D_{q'} | \Psi_i \rangle, \quad (15)$$

と書き表すと、スペクトルの積分により始状態の磁気情報を取り出すことが理解できる [65]。ここで、終状態に対する和を取る際に、 $\sum_f |\Psi_f\rangle \langle \Psi_f| = 1$ の関係式を利用している。また、これまでの議論から、スペクトルに価数や対称性の異なるサイトが含まれている場合は、これらの寄与を注意深く分離しなければサイトごとの情報を抽出することはできず、積分により各成分が複雑に混ざった情報が得られという点に留意する必要がある。以上のように、磁気光学総和則は非常に強力であるが、上記で示すような補正項に由来する解析精度の問題や、始状態の情報を取り出すことができる理由について理解した上で議論することが重要である。

さて、近年では主に X 線の偏光切り替え技術の発展により、XMCD の検出感度が大幅に向上し、強磁性体だけではなく常磁性体や非磁性元素に誘起される微弱な磁気信号を捉えることが可能になっている [66, 67]。特にバルクの磁化測定が困難な薄膜試料や界面に誘起される僅かな磁気成分の測定に非常に強力である^{*17}。このような偏光切り替え技術を利用して測定した強相関 Ce 化合物の常磁性相における高精度 XMCD スペクトルの例を図 16 に示す [68–70]。図 16(a) は $T_C \sim 9.7K$ の強磁性体 $CeAgSb_2$ の Ce M 端 XMCD スペクトルであり、強磁性相 ($T = 6K$) においては外部磁場 10T において磁気円二色性が観

^{*15} 円偏光度は左右円偏光の強度 I_+ , I_- を用いて、実用的には $P_c = |I_+ - I_-| / (I_+ + I_-)$ で定義され [6]、入射光の偏光純度が高い ($P_c \sim 1$) ほど sum-rule 解析における補正の影響が小さくなる。

^{*16} 例えば、第一原理計算から得られるホール数を参照する方法等がある。この際、第一原理計算の妥当性について、計算で得られた DOS と価電子帯光電子スペクトルを比較する等の方法で入念に吟味しておく信頼性が増す。関連して、ここで紹介した sum-rule の右辺は XMCD 実験から得られる量のみで記述されており、左辺がホール数で規格化されていることには意味がある。

^{*17} 微弱な信号の変化を捉えるためには、円偏光依存性測定に加え磁場反転測定を行う必要がある。左右円偏光で定義される光スピンの向きと外部磁場の向きが平行、及び反平行となる配置で得られた吸収スペクトルを μ^+ 、及び μ^- と定義し、実験配置の平均として得る。その上で、MCD を求めて磁場方向の変化に追従する本質的な磁気成分を抽出する必要がある。磁場反転測定は、特に MCD 信号の小さな常磁性体や非磁性元素の MCD を測定する際には必須である。

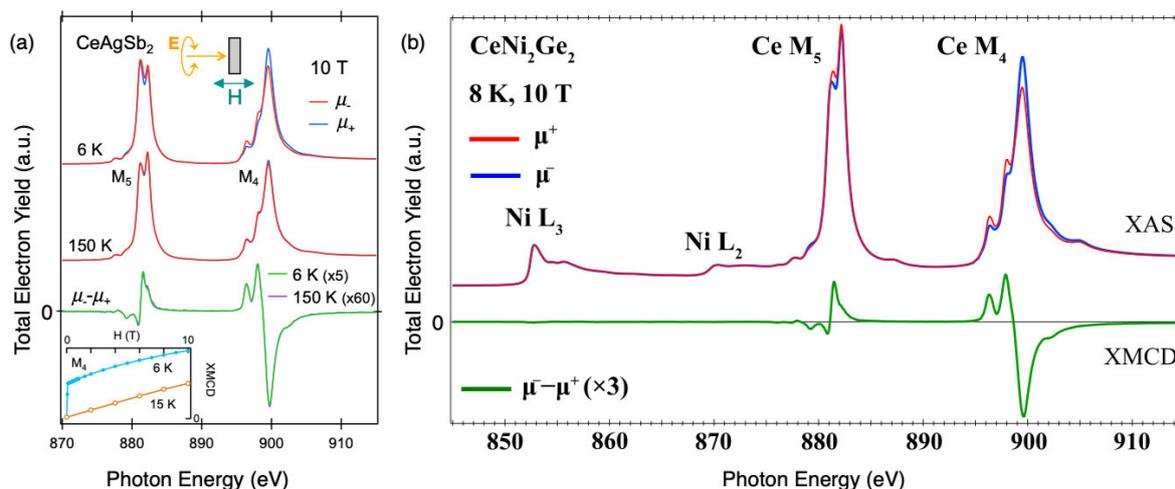


図 16 強相関 Ce 化合物の XMCD の例 (a) 強磁性体 CeAgSb₂ の強磁性相 ($T = 6$ K)、及び常磁性相 ($T = 150$ K) における Ce M 端 XMCD スペクトル [68]、挿入図は 6 K 及び 150 K における M_4 端 XMCD ピークの磁場依存性を示す。(b) 非従来型超伝導体 CeNi₂Ge₂ の常磁性相における Ce M 端及び Ni L 端 XMCD スペクトル [69]。

測されている。150 K の常磁性相においては μ^+ と μ^- の差は極僅かであるが、非常に信号強度が小さい (強磁性相の 1/12 程度) ながらも XMCD スペクトルを得ることに成功している。さらに、図 16(a) 挿入図に示す M_4 端で測定した元素選択磁化曲線は、6 K において強磁性的であり、15 K では常磁性的振舞いが観測された。以上の結果は、局在的な Ce 3 価サイト当たり一個の 4*f* 電子がなす常磁性モーメントを高精度で検出できることを示している。この高精度測定技術を利用すると、複数の磁性元素を含む化合物に対し、磁性に関与する電子軌道を元素選択的に特定することが可能となる。例として、非従来型超伝導体 CeNi₂Ge₂ の常磁性相における Ni L 端及び Ce M 端 XMCD スペクトルを図 16(b) に示す。Ni と Ce は共に磁性元素であるが、XMCD 信号は Ce M 端でのみ明瞭に観測されているため、Ni の 3*d* 電子は磁性に直接的には関与せず、常磁性の磁気モーメントの起源は主に Ce 4*f* 電子に由来することを示している。

2.6 X線吸収線二色性 (XAS-LD)

これまで XAS を用いた価数 (電荷自由度)、及び XMCD による磁性 (スピン自由度) の測定手法について紹介してきたが、直線偏光を入射光に選ぶことにより、軌道の自由度についても議論することができる [71–74]。鍵となるのはやはり電気双極子遷移の選択則であり、結晶構造に異方性がある場合に有効な手段となる。電気双極子遷移の演算子 $D_{q'}$ は、入射光の電場ベクトル $\mathbf{E}^{q'} = (E_x^{q'}, E_y^{q'}, E_z^{q'})$ と電子の位置演算子 $\mathbf{r} = (x, y, z)$ により、 $D_{q'} = \mathbf{E}^{q'} \cdot \mathbf{r}$ で与えられ、直線偏光 ($q' = 0$) の場合は $D_0 = \mathbf{E}^0 \cdot \mathbf{r} = E_x^0 x + E_y^0 y + E_z^0 z$ と表すことができる。ここで、異方的な結晶軸 (例えば二次元層状物質の c 軸) の方向に対し、電場ベクトルが平行 ($\mathbf{E} \parallel c$) 及び垂直 ($\mathbf{E} \perp c$) となる配置で測定することにより [図 17(a)], 始状態の軌道磁気量子数と終状態の軌道磁気量子数の差 (Δm) について、それぞれ $\Delta m = 0$ 、及び $\Delta m = \pm 1$ の選択則が働き、吸収係数に直線偏光依存性が現れる*18。特に、 $\mu_{E \parallel c}$ と $\mu_{E \perp c}$ の差を線二色性 (Linear Dichroism : LD) と呼び、詳細な電子構造研究に利用されている [53, 73, 74]。

*18 一方で、格子定数が等しい結晶軸の方向 (対称性が高い立方晶や正方晶の ab 面等) に対しては吸収係数に差が現れず、スペクトルを区別することができない点については注意を要する。

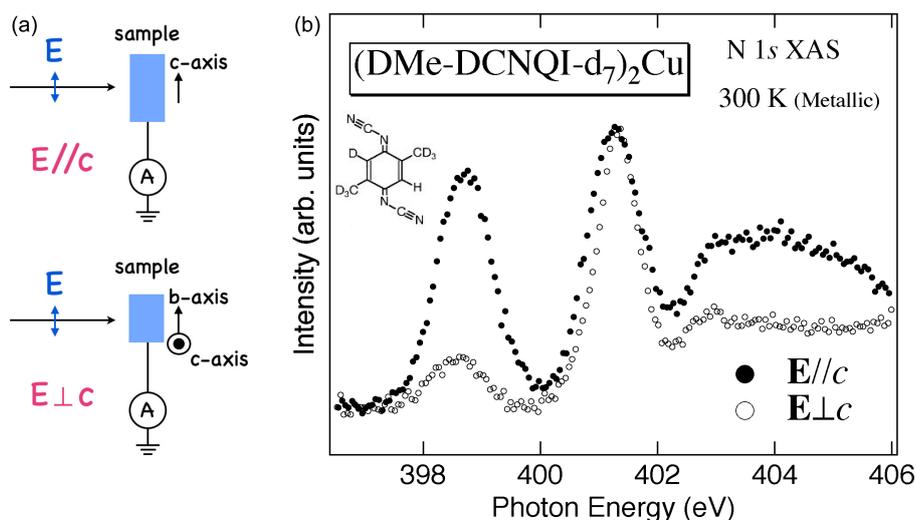


図 17 (a) 典型的な直線偏光依存 XAS の実験配置。(b) 擬一次元有機伝導体 $(\text{DMe-DCNQI-d}_7)_2\text{Cu}$ の窒素 K 端における直線偏光依存 XAS スペクトル [75]。挿入図は $(\text{DMe-DCNQI-d}_7)_2\text{Cu}$ の分子構造を示す。

一例として、図 17(b) に擬一次元有機伝導体 $(\text{DMe-DCNQI-d}_7)_2\text{Cu}$ に対する $\text{N } 1s$ XAS の直線偏光依存性を示す [75]。この物質は図 17(b) の挿入図に示す平面的な分子が c 軸方向に積層した結晶構造を持ち、 c 軸方向に電気伝導しやすくなる擬一次元的なネットワークを構成する。このため、電子構造にも強い異方性が現れ、 $\mathbf{E} \parallel c$ 、 $\mathbf{E} \perp c$ 配置における XAS スペクトルに明瞭な直線偏光依存性が観測されている。特に $\mathbf{E} \parallel c$ スペクトルにおける低エネルギー領域 (399 eV 近傍) のピークは、 $\mathbf{E} \perp c$ 配置と比較して吸収量が明らかに大きいことから、Fermi 準位近傍のホールは主に c 軸方向を向いた p_z 軌道対称性を有し、異方性が非常に強いことを表している。このように XAS の直線偏光依存性は電子状態の異方性を議論する上で非常に強力な実験手法として利用されている。

3 X線吸収分光と光電子分光を駆使した強相関軌道の軌道対称性研究

これまで、主に放射光を利用した高エネルギー X 線による XAS と PES を中心に、実験手法の基本的な原理について紹介してきた。最後に両者の偏光依存性を駆使した強相関物質における軌道対称性の研究例について紹介する。特に強相関 Ce 化合物を中心に、局在 $4f$ 軌道の対称性と電子状態の相関、及び量子臨界現象を引き起こす異方的混成効果について議論する。

3.1 正方晶 Ce 化合物の結晶場基底状態の決定

正方晶 ThCr_2Si_2 型構造を持つ CeCu_2Si_2 において、準粒子の有効質量が非常に大きい非従来型の超伝導状態が発見されて以来、強相関 Ce 化合物は新規物性現象の宝庫として注目されている [76]。これらの特異物性の舞台である $\text{Ce } +3$ 価イオン ($4f^1$, $L = 3, S = 1/2, J = 5/2$) の局所 $4f$ 電子状態は、スピン軌道相互作用により $J = 5/2, 7/2$ 状態に分裂し、さらに正方対称場により $J = 5/2$ 状態は下記の 3 つのク

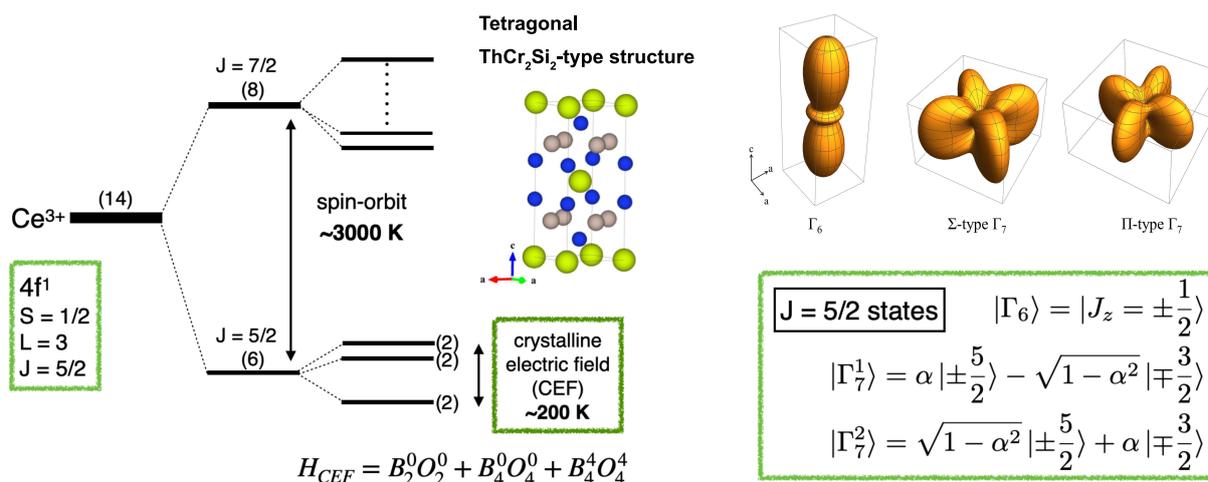


図 18 正方晶 Ce 化合物における Ce 3 価イオンの Ce 4f 電子状態。

ラマース二重項により結晶場分裂する (図 18) [77-79]。

$$|\Gamma_6\rangle = |J_z = \pm 1/2\rangle, \quad (16)$$

$$|\Gamma_7^1\rangle = \alpha |\pm 5/2\rangle + \sqrt{1 - \alpha^2} |\mp 3/2\rangle, \quad (17)$$

$$|\Gamma_7^2\rangle = -\sqrt{1 - \alpha^2} |\pm 5/2\rangle + \alpha |\mp 3/2\rangle. \quad (18)$$

ここで、 Γ_7 状態を記述する α ($-1 \leq \alpha \leq 1$) の符号が負である場合を Σ 型、正の場合を Π 型 (図 18)、及び α^2 を異方性パラメーターと定義する。結晶場分裂のエネルギースケールは僅か 200~300 K 程度であるため、基底状態の対称性を精密に決定することは一般的に困難が伴うが、低温の量子臨界現象の発現機構を解明するためには、結晶場基底状態の対称性の精密決定が非常に重要である。図 18 に示すように結晶場基底状態の候補となる 3 つのクラマース二重項は異方的な電荷分布を持つことから、2010 年代に XAS-LD を用いて結晶場基底状態の対称性を決定する手法が開発された [80, 81]。この方法では、第一励起状態よりも十分低温で測定することにより、始状態を結晶場基底状態に限定し、その対称性を精密に調べることができる。

図 19 に正方晶 Ce 化合物 CeAgSb_2 及び CeCu_2Ge_2 に対する Ce M 端 XAS-LD の測定例を示す [68, 82]。なお、これらの実験は円偏光ビームラインで行われたため、線二色性を議論するために円偏光の電場成分が光軸に対し垂直であることを利用している。まず、(001) 試料表面に垂直に X 線を直入射することにより $\mathbf{E} \perp c$ 配置における吸収スペクトル $\mu_{\mathbf{E} \perp c}$ を測定し、さらに各結晶軸における電場の射影成分が等しくなる入射角度 ($\theta = 54.7^\circ$) において等方配置の XAS スペクトル μ_{iso} を得て、これらの吸収係数の差 ($\mu_{\mathbf{E} \perp c} - \mu_{iso}$) により LD を議論する*¹⁹。まず、 $T_C \sim 9.7$ K 以下で強磁性転移を示す CeAgSb_2 に着目すると (図 19(a) 上段)、常磁性相 15K において $\mu_{\mathbf{E} \perp c}$ と μ_{iso} に明瞭なスペクトル形状の差が観測されている。このスペクトル形状の差は Ce 4f 電子状態の異方性を反映しており、基底状態の Ce 4f 軌道の対称性を Γ_6 と仮定した Ce^{3+} イオンモデルにより、スペクトル形状を良く説明できる [図 19(b) 上段]。また、250 K において直線偏光依存性が消失することから、結晶場分裂は 250 K より小さいことを示している。このため、熱励起により $J = 5/2$ 状態の励起準位が占有されて、4f 軌道が球対称になっていると考えられる [図 19(a) 中段]。このスペクトルの温度変化は、第一励起状態を 60 K、第二励起状態を 145 K と仮定

*¹⁹ ここでの LD ($= \mu_{\mathbf{E} \perp c} - \mu_{iso}$) は、一般的な $\mu_{\mathbf{E} \parallel c}$ と $\mu_{\mathbf{E} \perp c}$ の差による定義とは異なるが、LD の起源が電子軌道の球対称からの”ずれ”に由来することから、一種の線二色性と考えて良い。

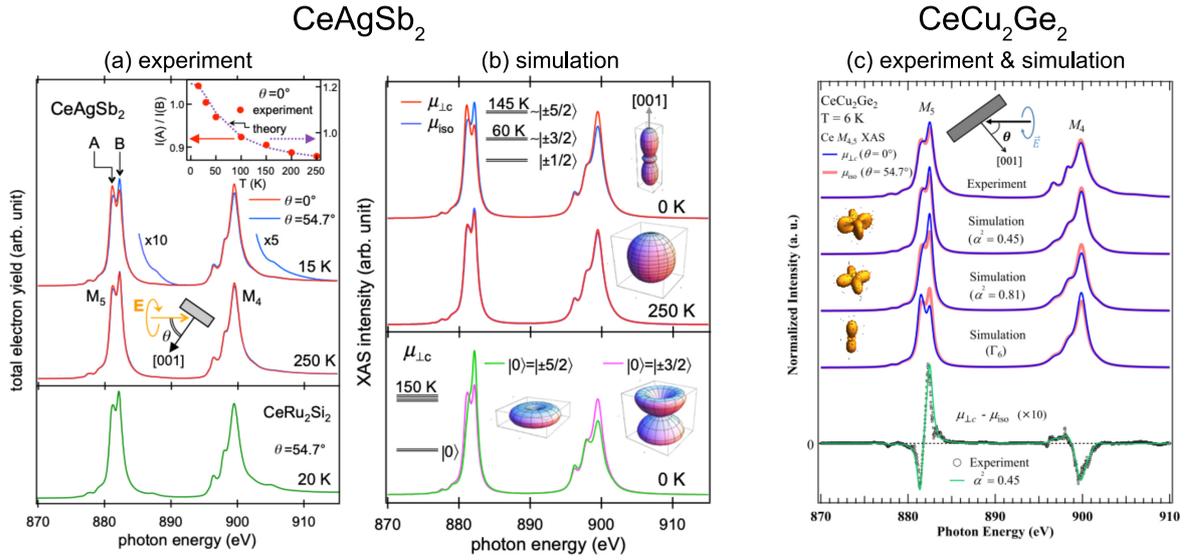


図 19 正方晶 Ce 化合物 CeAgSb_2 及び CeCu_2Ge_2 における CeM 端 XAS-LD スペクトル、及びイオンモデルによるスペクトル計算 [68, 82]。

した Ce^{3+} イオンモデルにより説明され^{*20}、250 K では確かに直線偏光依存性が消失することが示された [図 19(b) 中段] [68]。

その一方で、図 19(c) に示す CeCu_2Ge_2 の例では、 $\mu_{\perp c}$ と μ_{iso} のスペクトル形状の差は CeAgSb_2 と比べて比較的小さく、特に M_5 端のピーク形状が大きく異なることが示され、 CeCu_2Ge_2 の基底状態の対称性は Γ_7 対称性であることを示唆している。さらに、 Γ_7 対称性の詳細を決定するために、 c 軸方向の異方性パラメータ α^2 の値を系統的に変えて Ce^{3+} イオンモデル計算を行い、 $\alpha^2 = 0.45$ と決定することに成功した。しかしながら、結晶軸方向に対する入射光電場ベクトルの吸収係数の差により定義される XAS-LD では正方晶の ab 面のように格子定数が等しい面内の異方性を捉えることができない。この原理的な制限により、 Γ_7 対称性の面内方向の異方性を反映する $|\pm 5/2\rangle$ 状態と $|\pm 3/2\rangle$ 状態の線型結合の符号には任意性が残り、基底状態の対称性を完全に決定することはできない。

この面内方向の異方性を精密に決定するためには、XAS と同様の双極子遷移による選択則に加え、光電子の放出方向の自由度を利用することができる光電子線二色性測定が有効である [84, 85]。ここで、主量子数 n_c 、軌道量子数 l_c の内殻軌道における、磁気量子数 m_c 、スピン量子数 $s_c (= \pm 1/2)$ の電子の励起について考える。これらの内殻電子を表す量子数の組みを $\zeta_c \equiv (n_c, l_c, m_c, s_c)$ 、励起される内殻電子の一電子エネルギーを $\omega (= -E_B)$ で与え^{*21}、始状態を N 個の多電子状態の固有エネルギー $E_i(N)$ を持つ $|E_i(N)\rangle$ で表し、同様に終状態を $N - 1$ 電子状態の固有エネルギー $E_f(N - 1)$ を用いて $|E_f(N - 1)\rangle$ とする。このとき、 $n_c l_c$ 内殻準位の光電子スペクトル ρ_{n_c, l_c} は、励起光の偏光方向を示す単位ベクトル \mathbf{e} 、量子化軸 (z 軸) に対する光電子の放出方向 θ_k, ϕ_k の関数として、下記のように与えられる。

$$\rho_{n_c, l_c}(\omega, \mathbf{e}, \theta_k, \phi_k) \propto \sum_{f, s_c} \left| \sum_{m_c} M_{\zeta_c} \langle E_f(N - 1) | a_{\zeta_c} | E_i(N) \rangle \right|^2 \delta(\omega + E_f(N - 1) - E_i(N)). \quad (19)$$

a_{ζ_c} は量子数 ζ_c の内殻電子に対する消滅演算子であり、 M_{ζ_c} は励起後の光電子の波動関数や遷移確率の情報を含む遷移行列要素を示す。さらに、終状態における光電子の波動関数を部分波展開し [59, 86]、

*20 結晶場分裂のエネルギーは非弾性中性子散乱の結果を参照している [83]。

*21 $\omega = -E_B$ には光電子分光のエネルギー保存則の式 2 を通して、励起エネルギー $h\nu$ や運動エネルギー E_k の情報が含まれる。

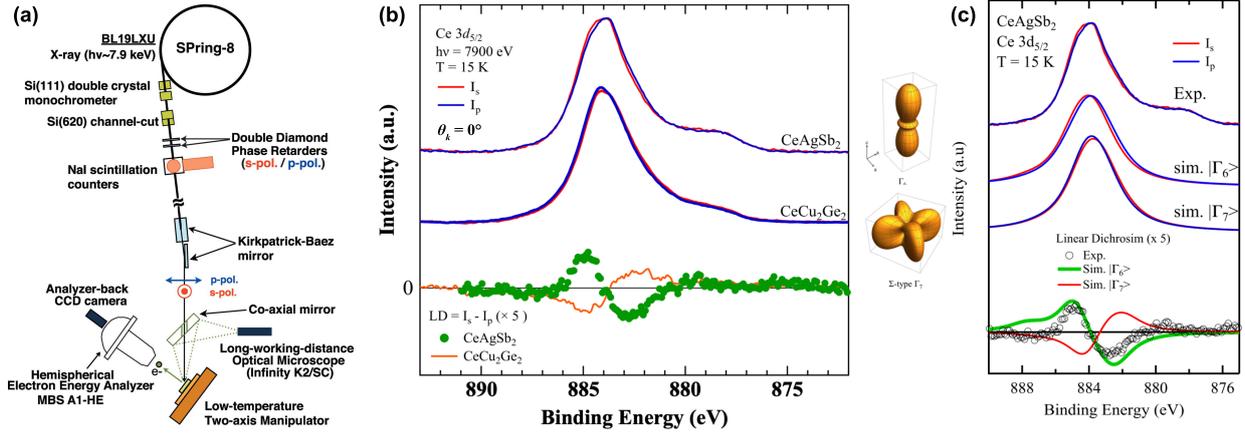


図 20 (a) 直線偏光依存 HAXPES の実験配置 [92]、(b) CeAgSb₂ 及び CeCu₂Ge₂ に対する HAXPES-LD、及び (c) イオンモデルによるスペクトル計算 [82, 93]。

$l_c \rightarrow l_c + 1$ への電気双極子遷移のみを取り扱うことで^{*22}、 M_{ζ_c} を球面調和関数 $Y_l^m(\theta, \phi)$ を用いて表すと、最終的に以下の様に記述できる [2, 84, 85]。

$$\rho_{n_c, l_c}(\omega, \mathbf{e}, \theta_k, \phi_k) \propto \sum_{f, s, c} \left| \sum_{m', m_c} Y_{l_c+1}^{m'}(\theta_k, \phi_k) A_{l_c, m_c}^{m'}(\mathbf{e}) \langle E_f(N-1) | a_{\zeta_c} | E_i(N) \rangle \right|^2 \delta(\omega + E_f(N-1) - E_i(N)),$$

$$A_{l_c, m_c}^{m'} = \iint Y_{l_c+1}^{m'*}(\theta, \phi) (\mathbf{e} \cdot \hat{\mathbf{r}}) Y_{l_c}^{m_c}(\theta, \phi) d\Omega. \quad (20)$$

なお、 $d\Omega = \sin \theta d\theta d\phi$ 、 $\hat{\mathbf{r}} = (\sin \theta \cos \phi, \sin \theta \sin \phi, \cos \theta)$ であり、光電子の散乱方向を示す θ_k, ϕ_k は量子化軸を z 軸に選んだ時の極角、アジマス角と対応している。電気双極子遷移の選択則は $A_{l_c, m_c}^{m'}(\mathbf{e})$ により与えられ、 $\mathbf{e} \parallel z$ では $\Delta m = m' - m_c = 0$ 、 $\mathbf{e} \perp z$ では $\Delta m = \pm 1$ である^{*23}。以上に加えて、光電子の放出方向 (θ_k, ϕ_k) に依存する球面調和関数がスペクトル強度に影響を与えるため、対称性が高い単結晶試料に対してもスペクトル形状に方向依存性が現れることを示している。

実際に強相関物質の内殻準位に対して光電子線二色性の測定を行う際には、バルク敏感性の高い HAXPES を用いればよく、これまでに様々な希土類化合物に対する HAXPES-LD の報告があり、強相関 4f 軌道の対称性を決定する手法として確立されている [87–91]。図 20(a) に示すように、実験では硬 X 線ビームラインのダイヤモンド移相子光学系を利用し、水平直線偏光と垂直直線偏光をスイッチすることにより、内殻光電子スペクトルの直線偏光依存性を測定する [92]。なお、以下の HAXPES-LD スペクトルの議論では、光電子の散乱面（入射 X 線と光電子検出方向のなす面）に対して直線偏光の電場ベクトルが垂直となる配置 (s 偏光配置)、及び面内にある配置 (p 偏光配置) で得られた光電子強度をそれぞれ I_s 及び I_p で表し、両者の差により LD ($=I_s - I_p$) を定義して議論を行う^{*24}。上述の基底状態が Γ_6 対称性の CeAgSb₂ と Γ_7 対称性の CeCu₂Ge₂ の例では、図 20(b) に示すように HAXPES-LD スペクトルの符号が反転するため、両者の基底状態の対称性が確かに異なることを示しており、イオンモデル計算により説明できることが明らかとなった [図 20(c)] [82, 93]。

以上に加え、CeCu₂Ge₂ の Γ_7 対称性の面内異方性を決定するためには、図 21(a) に示すように励起された光電子を 4f 電荷分布の腹または谷となる部分から選択的に検出すれば良い [82, 93]。このためには、

^{*22} 実際、内殻吸収と同様に、光電子運動エネルギーが十分高ければ、 $l_c \rightarrow l_c - 1$ の遷移確率は無視できる [59, 60]

^{*23} ここでは励起光の電場ベクトルを単位ベクトル \mathbf{e} で示している点に注意。

^{*24} 光電子線二色性の実験においては、量子化軸に対する光電子の放出方向まで重要となるため、偏光については光電子の散乱面に対する電場ベクトルの向きに応じて s 偏光、p 偏光で定義している。

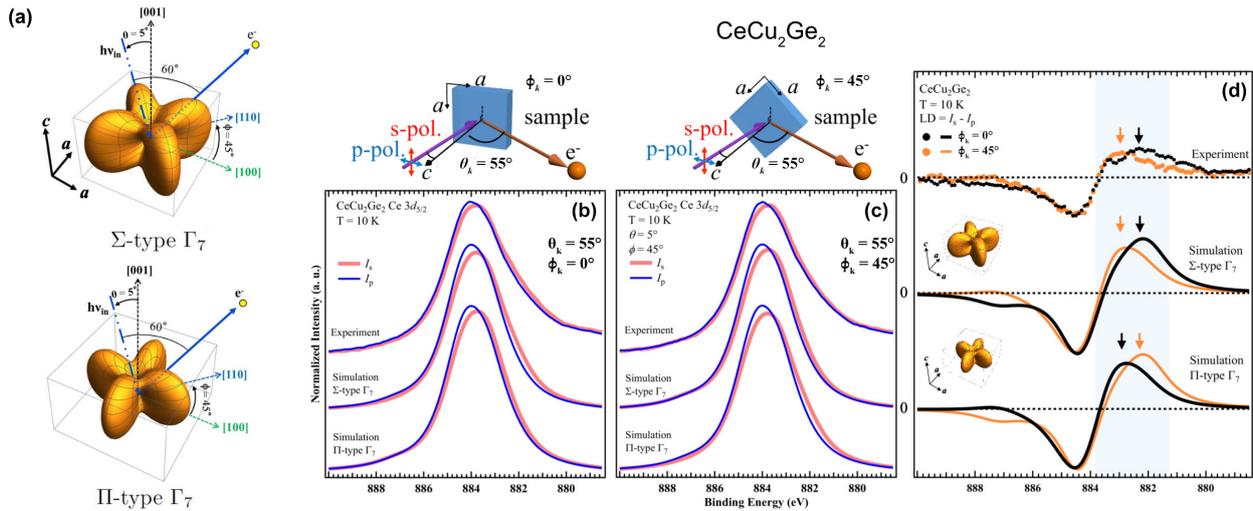


図 21 (a) 正方晶 Ce 化合物における Σ 及び Π -type Γ_7 状態の電荷分布、及び (b),(c),(d) CeCu_2Ge_2 に対する HAXPES-LD のアジマス角依存性 [82]。

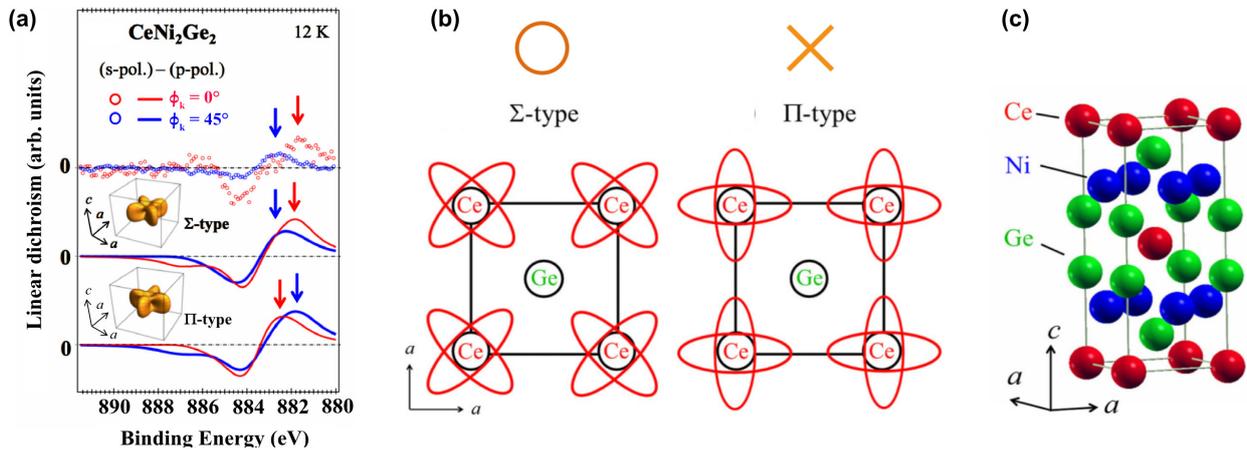


図 22 (a) CeNi_2Ge_2 に対する HAXPES-LD のアジマス角依存性、及び (b) Σ 及び Π -type Γ_7 対称性の結晶中の電荷分布の概念図と、(c) CeNi_2Ge_2 の結晶構造 [69]。

試料表面に対する極角方向の回転自由度に加え、面内のアジマス回転軸を備えた二軸回転のマニピュレータを用いて、結晶軸に対する光電子の散乱方向 (θ_k, ϕ_k) を指定して HAXPES-LD を測定する必要がある [92]。図 21(b),(c) に示す CeCu_2Ge_2 の例では、アジマス角 ϕ_k を 45° 変えて測定することにより、s 偏光、及び p 偏光配置で得られたスペクトル形状に僅かながら差が現れる。さらに、両者の差分で定義する LD スペクトルを比較すると、図 21(d) に示すような明瞭なアジマス角依存性を見出すことができる。ここでは特に図 21(d) 中の矢印に着目し、 Ce^{3+} イオンモデル計算との比較を行う。結晶格子の対角方向に伸びた電荷分布を持つ Σ -type Γ_7 と、面方向に伸びた電荷分布を持つ Π -type Γ_7 を基底状態に仮定すると、計算で得られた LD スペクトルのピーク位置は両者で異なり、実験スペクトルをよりよく再現するのは Σ -type Γ_7 であることが示された。さらに、 CeCu_2Ge_2 と同様に正方晶 ThCr_2Si_2 型構造であり、非従来型超伝導体として知られている CeNi_2Ge_2 においても、図 22(a) に示すように HAXPES-LD スペクトルと同様のアジマス角依存性が現れることが示され [69]、XAS-LD と HAXPES-LD を組み合わせることにより、正方晶 Ce 化合物の結晶場基底状態を精密に決定できることが明らかになった。

Angle Resolved Photoemission (ARPES)

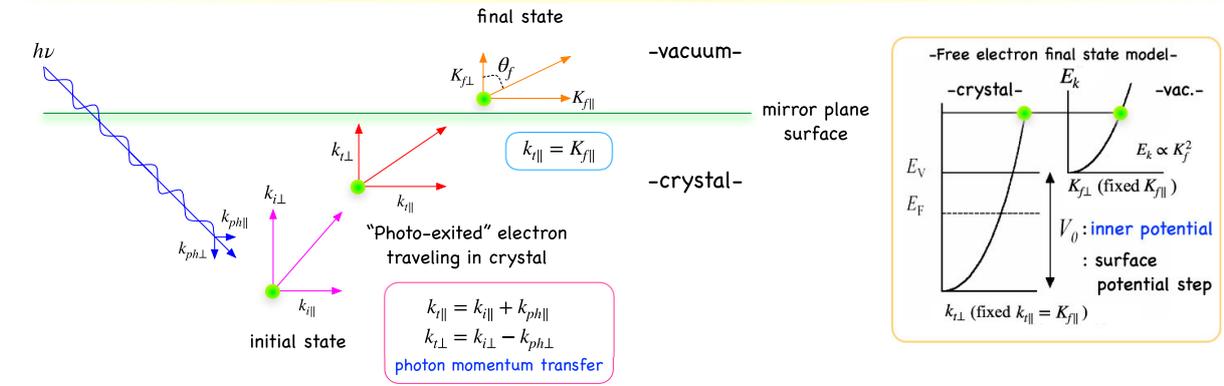


図 23 ARPES の原理。ここでは、励起光エネルギー $h\nu$ の光子の運動量を \mathbf{k}_{ph} 、始状態の電子の運動量を \mathbf{k}_i 、固体中を伝搬する光電子の運動量を \mathbf{k}_f 、及び終状態における真空中の光電子の運動量を \mathbf{K}_f で表し、 θ_f は試料表面の法線方向に対する光電子放出角を示す。また、試料表面が鏡面である場合を考え、表面に平行（垂直）な成分を \parallel (\perp) により表す。励起された光電子は自由電子的であると仮定し、真空中での光電子の運動エネルギーを E_k 、真空準位を E_V 、inner potential を V_0 とする。

3.2 4f 軌道対称性と異方的 cf 混成効果

前節において、XAS-LD および HAXPES-LD を組み合わせた正方晶 Ce 化合物の対称性を精密に決定する手法、およびその測定例について紹介してきたが、ここでは基底状態の Ce 4f 対称性が電子構造に与える影響について、もう少し掘り下げて議論する。図 22 の CeNi_2Ge_2 の例では、基底状態の対称性が Σ -type Γ_7 であることが示され、基底状態における Ce 4f 電荷分布は主に Ge サイトの方向に向いていることが明らかになった。この結果から、Ce 4f 電子状態は直感的には Ge に由来する伝導電子の電子軌道とより混成しやすい状況にあると言える。

伝導電子との異方的な軌道混成の様子を捉えるためには、伝導電子に由来する価電子帯のバンド構造を角度分解光電子分光（Angle Resolved Photoemission : ARPES）により直接観測するとよい。ARPES では光電子の運動エネルギーに加え、光電子の放出角度 θ_f を精密に測定することにより、電子の運動量を計測する（図 23）。この際、試料表面が鏡面である場合において、試料表面と平行な方向では固体内部を伝搬する光電子と物質の外に飛び出した光電子の運動量が保存することを利用し、下記の運動量保存則により始状態の電子の運動量を知ることができる。

$$k_{i\parallel} = \frac{\sqrt{2m}}{\hbar} \sqrt{E_k \sin\theta_f - k_{ph\parallel}}, \quad (21)$$

$$k_{i\perp} = \frac{\sqrt{2m}}{\hbar} \sqrt{E_k \cos^2\theta_f - V_0 + k_{ph\perp}}. \quad (22)$$

さらに、放出角度毎に光電子の運動エネルギーを計測することにより、固体内部における電子の運動量とエネルギーの分散関係を得て、バンド構造を可視化することができる [94–96]。試料表面に垂直な方向の運動量を調べるためには、励起光エネルギー依存性の測定を行い、ある放出角度における電子の運動エネルギーを準連続的に変化させることにより、 k_z 方向に対するバンド分散を得る。 k_z 方向には固体の外に飛び出す際に結晶表面のポテンシャルを感じるため、これを inner potential V_0 として与えている。 V_0

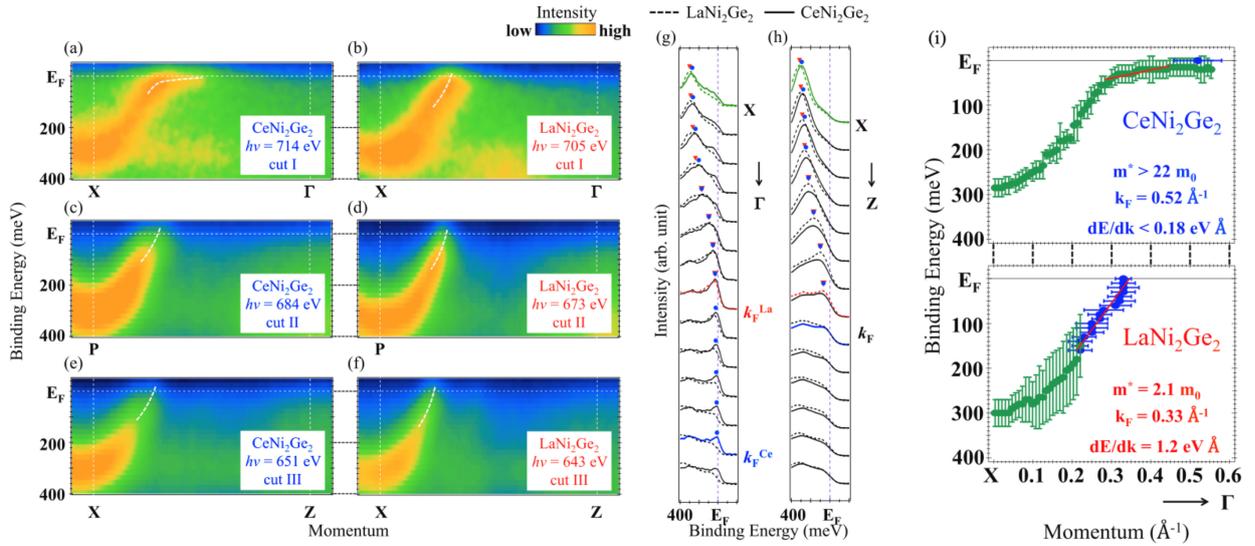


図 24 (a)-(f) CeNi₂Ge₂、LaNi₂Ge₂ に対する軟 X 線 ARPES の励起エネルギー依存性、および (g)Γ - X 方向、(h)Z - X 方向におけるエネルギー分布関数 (EDC)、(i)ARPES データのピーク位置から得られた Γ - X 方向のバンド分散 [100]。(a)-(f) の励起光エネルギーは図 25(c)(d) に示す k_{xy} - k_z 方向の Fermi 面マッピング中の cut I, cut II, cut III と対応。

は実質的には補正パラメータであり、ARPES スペクトルの励起光エネルギー依存性の測定から k_z 方向の分散を得て、バンドの周期性に基づき V_0 を評価する必要がある。特に励起光に軟 X 線を用いた軟 X 線 ARPES は高いバルク感性を持ち [97]、 k_z 方向のバンド構造の周期性を捉える上で非常に強力である [98,99]。ただし、実験配置によっては励起光の運動量 (k_{ph}) が無視できないため注意を要する*²⁵。

さて、図 24 に非従来型超伝導体 CeNi₂Ge₂ の軟 X 線 ARPES の励起光エネルギー依存性 (k_z 依存性) を示す [100]。参照物質として 4f 電子を持たない LaNi₂Ge₂ の測定も行い、cf 混成効果がない伝導電子由来のバンド構造を観測し、CeNi₂Ge₂ の ARPES スペクトルと比較する。その結果、CeNi₂Ge₂ の X - Γ 方向において、Fermi 準位近傍で大きく折れ曲がるバンドを捉えることに成功した [図 24(a)]。また、LaNi₂Ge₂ の k_F よりも Γ 点に近づいたところでバンドが Fermi 準位を横切り、両者で k_F が異なることが示された。さらに、CeNi₂Ge₂ と LaNi₂Ge₂ の X - Γ 方向の ARPES データから [図 24(a),(b)]、エネルギー分布関数 (Energy Distribution Curve : EDC) [図 24(g)] や運動量分布関数 (Momentum Distribution Curve : MDC) のピーク位置を求め、バンド分散を抽出したものを図 24(i) に示す。CeNi₂Ge₂ の準粒子バンドは LaNi₂Ge₂ に比べ大きく折れ曲がる傾向が明示され、バンドの傾きと k_F の見積もりに成功した。さらに、これらの情報から有効質量を下記のように求めることができる。

$$v_F = \hbar^{-1} |dE/dk|_{k=k_F}, \quad (23)$$

$$m^* = \hbar k_F / v_F. \quad (24)$$

その結果、CeNi₂Ge₂ は X - Γ 方向において自由電子の 22 倍以上の有効質量を持つことが明らかとなり、重い準粒子を形成していることが明らかとなった。また、X - Γ 方向以外のバンドは CeNi₂Ge₂ と LaNi₂Ge₂ のバンドの様子は酷似していることから、重い準粒子が特定の運動量において形成されることを示唆している。

*²⁵ k_{ph} の影響については、ARPES 実験の実験配置と光エネルギーを考慮して検討する必要がある。具体的には、測定した励起エネルギーの光子が与える運動量が、Brillouin Zone に対してどの程度の大きさであるかを評価することにより、 k_{ph} の項を考慮すべきか無視して良いかの判断ができる。数十 eV 程度の真空紫外光や 10 eV 以下のレーザー光を励起光に用いる場合は、多くの場合無視してよく、このため ARPES の教科書や解説書には k_{ph} の項が記載されていないことが多い。

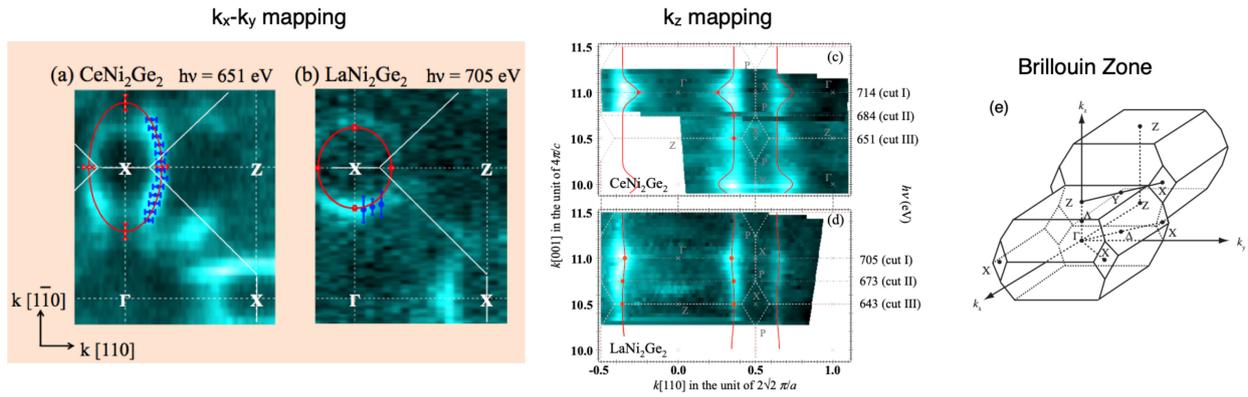


図 25 CeNi₂Ge₂、LaNi₂Ge₂ に対する k_x - k_y 方向 [(a),(b)]、及び k_{xy} - k_z 方向 [(c),(d)] の Fermi 面マッピング [69,100]、(e) CeNi₂Ge₂ の Brillouin Zone。

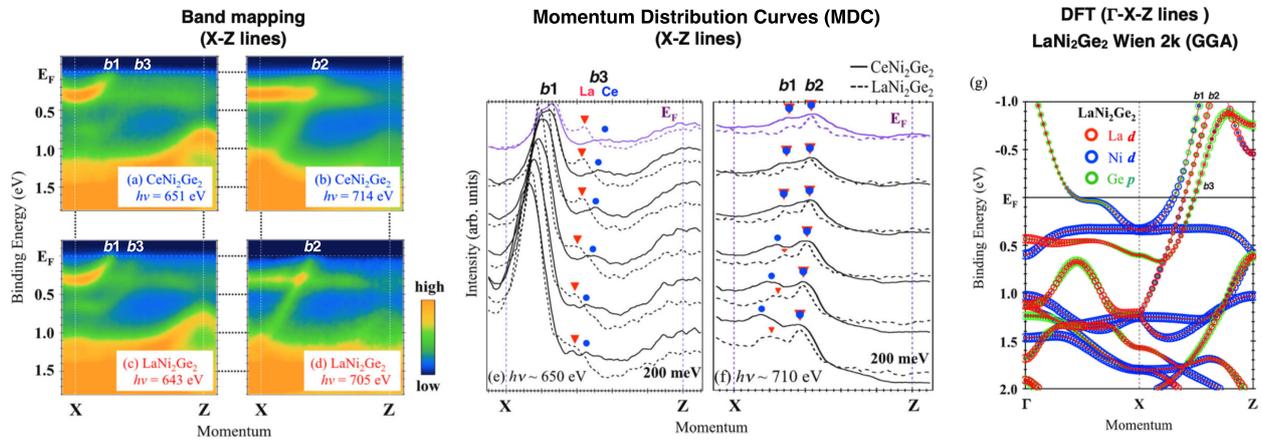


図 26 (a),(b) CeNi₂Ge₂、(c),(d) LaNi₂Ge₂ に対する XZ 方向における軟 X 線 ARPES と、(e),(f) Fermi 準位近傍における MDC、及び (g) LaNi₂Ge₂ に対するバンド計算 [69]。

また、ARPES データの Fermi 準位近傍のスペクトル強度を抽出し、その運動量分布を $k_x - k_y$ 方向、及び k_z 方向に図に示すことにより、 $\Gamma - X - Z$ 面、及び $\Gamma - X$ 方向を通る k_z 方向の Fermi 面の断面 (Fermi 面マッピング) を可視化することができる。図 25 に示すように、CeNi₂Ge₂ と LaNi₂Ge₂ の Fermi 面マッピングを比較すると、CeNi₂Ge₂ の Fermi 面は $X - \Gamma$ においてのみ大きくなり、伝導電子と $4f$ 電子の間に働く cf 混成効果が異方的であることが示された。ここで、 $X - \Gamma$ 方向は Γ 点を中心に Brillouin Zone の対角線方向に相当し、CeNi₂Ge₂ の Ce $4f$ 対称性が Σ -type Γ_7 であり単位胞の対角線方向に電荷分布を持つという結果と矛盾が無く、Ce $4f$ 電荷分布の異方性が cf 混成を通じてバンド構造に影響を与えていることを示している。

以上に加え、異方的混成効果の詳細を調べるために、別の方向で測定した ARPES スペクトルに注目する。ここでは特に Fermi 準位を 3 本のバンドが横切る $X - Z$ 方向に着目し、CeNi₂Ge₂ と LaNi₂Ge₂ について比較を行った [図 26]。 $X - Z$ 方向における CeNi₂Ge₂ と LaNi₂Ge₂ のバンド構造は、一目見るだけでは区別がつかない程よく似ているが [図 26(a)-(d)]、Fermi 準位近傍の MDC を注意深く比較すると [図 26(e),(f)]、CeNi₂Ge₂ のバンド $b3$ が LaNi₂Ge₂ に比べてより Z 点近くに位置することがわかる。LaNi₂Ge₂ は $4f$ 電子を持たないため、両者の違いはバンド $b3$ に関する伝導電子と Ce $4f$ 電子間の混成効果の影響を示唆している。この起源を調べるために LaNi₂Ge₂ に対する第一原理計算 [図 26(g)] と比

較すると、興味深いことに $X-Z$ 方向のバンド $b3$ には Ge $4p$ 軌道の成分が多く含まれることを見出した。また、 CeNi_2Ge_2 において重い準粒子バンドが観測された $X-\Gamma$ 方向においても Ge $4p$ 軌道の寄与が大きいことが示され、 CeNi_2Ge_2 の異方的 cf 混成効果は主に Ge $4p$ 軌道と Ce $4f$ 軌道に由来することが明らかとなった。これらの異方的 cf 混成効果は、Ce $4f$ 結晶場基底状態が Σ -type Γ_7 対称性であり、その電荷分布が Ge 原子の方向に伸びていることにより説明できる。以上の結果は、 $4f$ 軌道対称性が異方的 cf 混成効果に大きな影響を与えることを示しており、主な混成相手である Ge サイトの電子構造を制御することにより、新奇物性の開拓につながる可能性を示唆している。

4 おわりに

本稿では光電子分光、及び X 線吸収分光の基礎から出発して、放射光のエネルギー及び偏光可変特性を利用した電子分光手法について紹介した。特に直線偏光、及び円偏光依存性の測定から強相関電子物性の根幹をなす電荷・スピン・軌道自由度の情報を抽出できることを示した。強相関 Ce 化合物の軌道対称性に関する研究例で紹介した様に、PES と XAS の偏光依存性を組み合わせることにより、様々な物質の特異物性の起源に迫ることができるため、きっと皆様の“謎解き”の手助けになるはずである。現在、日本には多くの放射光施設があり、各施設の特徴を利用した最先端の電子状態研究が可能である。その多くは共同利用装置を用いて実験するため、今はまだ放射光実験をされたことが無い方々も、是非今後の研究にご活用して頂ければと思う。その際に本稿が少しでもお役に立てれば幸いである。

謝辞

執筆にあたり、大阪大学基礎工学研究科の関山明教授、及び菅滋正名誉教授（現大阪大学産業科学研究所）には多大なご支援を頂いた。放射光実験については、立命館大学の今田真教授、日本原子力研究開発機構の斎藤祐児研究主幹、他多数の共同研究者の皆様にご協力を頂いた。物質・材料研究機構 (NIMS) の上田茂典博士には HAXPES データベースに関する貴重な情報を頂いた。この場をお借りして改めて御礼を申し上げる。

参考文献

- [1] S. Hüfner, “*Photoelectron Spectroscopy : Principles and Applications*”, Third Edition, Springer Berlin, Heidelberg.
- [2] S. Suga, A. Sekiyama, and C. Tusche, “*Photoelectron Spectroscopy : Bulk and Surface Electronic Structures*”, Second Edition, Springer Series in Surface Sciences, Springer Nature Switzerland AG.
- [3] 日本表面科学会 編, “X 線光電子分光法”, 丸善株式会社.
- [4] 松井文彦, 松下智裕, 大門寛 著, “光電子分光詳論”, 丸善出版.
- [5] F. de Groot, A. Kotani, “*Core Level Spectroscopy of Solids*”, CRC Press, Taylor & Francis Group.
- [6] J. Stöhr, H. C. Siegmann, “*Magnetism : From Fundamentals to Nanoscale Dynamics*, Springer Series in SOLID-STATE SCIENCES, Springer Berlin, Heidelberg, New York.
- [7] 大橋治彦, 平野馨一 編, “放射光ビームライン光学技術入門”, 日本放射光学会.
- [8] H. Fujiwara, A. Enomoto, M. Sakaguchi, S. Nakajima, A. Sekiyama, A. Irizawa and S. Imada, Mem. SR Center Ritsumeikan Univ. **26**, 16 (2024).
- [9] A. Sekiyama, T. Iwasaki, K. Matsuda, Y. Saitoh, Y. Ōnuki and S. Suga, Nature (London) **403**, 396

- (2000).
- [10] A. Sekiyama, H. Fujiwara, S. Imada, S. Suga, H. Eisaki, S. I. Uchida, K. Takegahara, H. Harima, Y. Saitoh, I. A. Nekrasov, G. Keller, D. E. Kondakov, A. V. Kozhevnikov, Th. Pruschke, K. Held, D. Vollhardt, and V. I. Anisimov, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 156402, (2004).
 - [11] A. Tanuma, C. J. Powell, and D. R. Penn, *Surf. Sci.* **192**, L849 (1987).
 - [12] S. Kitayama, H. Fujiwara, A. Gloskovsky, M. Gorgoi, F. Schaefer, C. Felser, G. Funabashi, J. Yamaguchi, M. Kimura, G. Kuwahara, S. Imada, A. Higashiya, K. Tamasaku, M. Yabashi, T. Ishikawa, Y. Onuki, T. Ebihara, S. Suga, and A. Sekiyama, *J. Phys. Soc. Jpn.* **81**, SB055 (2012).
 - [13] H. Fujiwara, A. Sekiyama, H. Sugiyama, G. Funabashi, T. Muro, A. Higashiya, M. Yabashi, K. Tamasaku, T. Ishikawa, S. Miyasaka, H. Nakamura, T. Kimura, Y. Tokura, and S. Suga, *J. Phys. Soc. Jpn.* **81**, SB069 (2012).
 - [14] M. Sing, G. Berner, K. Goß, A. Müller, A. Ruff, A. Wetscherek, S. Thiel, J. Mannhart, S. A. Pauli, C. W. Schneider, P. R. Willmott, M. Gorgoi, F. Schäfers, and R. Claessen, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 176805 (2009).
 - [15] G. Berner, A. Müller, F. Pfaff, J. Walde, C. Richter, J. Mannhart, S. Thiess, A. Gloskovskii, W. Drube, M. Sing, and R. Claessen, *Phys. Rev. B* **88**, 115111 (2013).
 - [16] S.-K. Mo, J. D. Denlinger, H.-D. Kim, J.-H. Park, J. W. Allen, A. Sekiyama, A. Yamasaki, K. Kadono, S. Suga, Y. Saitoh, T. Muro, P. Metcalf, G. Keller, K. Held, V. Eyert, V. I. Anisimov, and D. Vollhardt, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 186403 (2003).
 - [17] S.-K. Mo, H.-D. Kim, J. D. Denlinger, J. W. Allen, J.-H. Park, A. Sekiyama, A. Yamasaki, S. Suga, Y. Saitoh, T. Muro, and P. Metcalf, *Phys. Rev. B* **74**, 165101 (2006).
 - [18] H. Fujiwara, A. Sekiyama, S.-K. Mo, J. W. Allen, J. Yamaguchi, G. Funabashi, S. Imada, P. Metcalf, A. Higashiya, M. Yabashi, K. Tamasaku, T. Ishikawa, and S. Suga, *Phys. Rev. B* **84**, 075117 (2011).
 - [19] 藤原秀紀, 関山明, “ V_2O_3 の金属絶縁体転移と電子構造—古くて新しい問題への分光学的アプローチ”, *固体物理* **47**, 279, (2012).
 - [20] Y. Takata, Y. Kayanuma, M. Yabashi, K. Tamasaku, Y. Nishino, D. Miwa, Y. Harada, K. Horiba, S. Shin, S. Tanaka, E. Ikenaga, K. Kobayashi, Y. Senba, H. Ohashi, and T. Ishikawa, *Phys. Rev. B* **75**, 233404 (2007).
 - [21] Y. Takata, Y. Kayanuma, S. Oshima, S. Tanaka, M. Yabashi, K. Tamasaku, Y. Nishino, M. Matsunami, R. Eguchi, A. Chainani, M. Oura, T. Takeuchi, Y. Senba, H. Ohashi, S. Shin, and T. Ishikawa, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 137601 (2008).
 - [22] S. Suga and A. Sekiyama, *Eur. Phys. J. Special Topics* **169**, 227 (2009).
 - [23] S. Suga, S. Itoda, A. Sekiyama, H. Fujiwara, S. Komori, S. Imada, M. Yabashi, K. Tamasaku, A. Higashiya, T. Ishikawa, M. Shang, and T. Fujikawa, *Phys. Rev. B* **86**, 035146 (2012).
 - [24] J. J. Yeh, and I. Lindau, *At. Data Nucl. Data tables* **32**, 1 (1985).
 - [25] M. B. Trzhaskovskaya, V. I. Nefedov and V. G. Yarzhemsky, *At. Data Nucl. Data tables* **77**, 97 (2001).
 - [26] M. B. Trzhaskovskaya, V. I. Nefedov and V. G. Yarzhemsky, *At. Data Nucl. Data tables* **82**, 247 (2002).
 - [27] M. B. Trzhaskovskaya, V. K. Nikulin, V. I. Nefedov and V. G. Yarzhemsky, *At. Data Nucl. Data tables* **92**, 245 (2006).
 - [28] M. B. Trzhaskovskaya, V. G. Yarzhemsky, *At. Data Nucl. Data tables* **119**, 99 (2018).
 - [29] H. Rosner, J. Gegner, D. Regesch, W. Schnelle, R. Gumeniuk, A. Leithe-Jasper, H. Fujiwara, T. Hauptrecht, T. C. Koethe, H.-H. Hsieh, H.-J. Lin, C. T. Chen, A. Ormecci, Yu. Grin, and L. H. Tjeng, *Phys. Rev. B* **80**, 075114 (2009).

- [30] S. Ueda and I. Hamada, J. Phys. Soc. Jpn. **86**, 124706 (2017).
- [31] S. Ueda and I. Hamada, J. Phys. Soc. Jpn. **90**, 034706 (2021).
- [32] S. Ueda and I. Hamada, J. Phys. Soc. Jpn. **91**, 024801 (2022).
- [33] A. Sekiyama, J. Yamaguchi, A. Higashiya, M. Obara, H. Sugiyama, M. Y. Kimura, S. Suga, S. Imada, I. A. Nekrasov, M. Yabashi, K. Tamasaku and T. Ishikawa, New J. Phys. **12**, 43045 (2010).
- [34] Y. Nakatsu, A. Sekiyama, S. Imada, Y. Okamoto, S. Niitaka, H. Takagi, A. Higashiya, M. Yabashi, K. Tamasaku, T. Ishikawa, and S. Suga, Phys. Rev. B **83**, 115120 (2011).
- [35] J. Weinen, T. C. Koethe, C. F. Chang, S. Agrestini, D. Kasinathan, Y. F. Liao, H. Fujiwara, C. Schüßler-Langeheine, F. Strigari, T. Haupricht, G. Panaccione, F. Offi, G. Monaco, S. Huotari, K.-D. Tsuei, L.H. Tjeng, J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom. **198**, 6 (2015).
- [36] G. Nozue, H. Fujiwara, S. Hamamoto, A. Ose, M. Tsutsumi, T. Kiss, A. Higashiya, A. Yamasaki, Y. Kanai-Nakata, S. Imada, M. Oura, K. Tamasaku, M. Yabashi, T. Ishikawa, A. Motouri, F. Labib, S. Suzuki, R. Tamura, A. Sekiyama, J. Phys. Soc. Jpn., **93**, 074703 (2024).
- [37] S. Yasuno, T. Matsumoto, H. Nagao and H. Yoshikawa. “*MDR HAXPES DB*”, Materials Data Repository, National Institute for Materials Science. (2021), <https://doi.org/10.48505/nims.3056>
- [38] S. Ueda, “*HAXPES spectra for elemental solids*”, Materials Data Repository, National Institute for Materials Science. (2022), <https://doi.org/10.48505/nims.3708>
- [39] K. Nagai, H. Fujiwara, H. Aratani, S. Fujioka, H. Yomosa, Y. Nakatani, T. Kiss, A. Sekiyama, F. Kuroda, H. Fujii, T. Oguchi, A. Tanaka, J. Miyawaki, Y. Harada, Y. Takeda, Y. Saitoh, S. Suga, and R. Y. Umetsu, Phys. Rev. B **97**, 035143 (2018).
- [40] H. Fujiwara, R. Y. Umetsu, F. Kuroda, J. Miyawaki, T. Kashiuchi, K. Nishimoto, K. Nagai, A. Sekiyama, A. Irizawa, Y. Takeda, Y. Saitoh, T. Oguchi, Y. Harada, S. Suga, Scientific Reports **11**, 18654 (2021). (Supplementary Information に XMCD に関する議論がある。)
- [41] 日本 XAFS 研究会 編, “XAFS の基礎と応用”, 講談社.
- [42] J. Kogo, H. Fujiwara, A. Sekiyama, Y. Saitoh, R. Y. Umetsu, and K. Niki, J. Phys. Soc. Jpn., **91**, 034702 (2022).
- [43] G. van der Laan, A. I. Figueroa, Coord. Chem. Rev. **277-278**, 95 (2014).
- [44] J. Stöhr, Y. Wu, B. D. Hermsmeier, M. G. Samant, G. R. Harp, S. Koranda, D. Dunham, and B. P. Tonner, Science **259**, 658 (1993).
- [45] F. Nolting, A. Scholl, J. Stöhr, J. W. Seo, J. Fompeyrine, H. Siegart, J.-P. Locquet, S. Anders, J. Lüning, E. E. Fullerton, M. F. Toney, M. R. Scheinfeink, and H. A. Padmore, Nature **405**, 769 (2000).
- [46] S. Imada, S. Suga, W. Kuch and J. Kirschner, Surf. Rev. Lett., **9**, 877 (2002).
- [47] M. Kotsugi, C. Mitsumata, H. Maruyama, T. Wakita, T. Taniuchi, K. Ono, M. Suzuki, N. Kawamura, N. Ishimatsu, M. Oshima, Y. Watanabe, and M. Taniguchi, Appl. Phys. Express **3**, 013001 (2010).
- [48] T. Ohkochi, H. Osawa, A. Yamaguchi, H. Fujiwara, and M. Oura, Jpn. J. Appl. Phys. **58**, 118001 (2019).
- [49] K. Yamagami, H. Fujiwara, S. Imada, T. Kadono, K. Yamanaka, T. Muro, A. Tanaka, T. Itai, N. Yoshinari, T. Konno, and A. Sekiyama, J. Phys. Soc. Jpn. **86**, 074801 (2017).
- [50] T. Ohkochi, M. Kotsugi, K. Yamada, K. Kawano, K. Horiba, F. Kitajima, M. Oura, S. Shiraki, T. Hitosugi, M. Oshima, T. Ono, T. Kinoshita, T. Muro and Y. Watanabe, J. Synchrotron Rad. **20**, 620 (2013).
- [51] F. M. F. de Groot, M. Abbate, J. van Elp, G. A. Sawatzky, Y. J. Ma, C. T. Chen, and F. Sette, J. Phys.: Condens. Matter **5**, 2277 (1993).
- [52] Z. Hu, H. Wu, M. W. Haverkort, H. H. Hsieh, H.-J. Lin, T. Lorenz, J. Baier, A. Reichl, I. Bonn, C.

- Felser, A. Tanaka, C. T. Chen, and L. H. Tjeng, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 207402 (2004).
- [53] C. F. Chang, Z. Hu, H. Wu, T. Burnus, N. Hollmann, M. Benomar, T. Lorenz, A. Tanaka, H.-J. Lin, H. H. Hsieh, C. T. Chen, and L. H. Tjeng, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 116401 (2009).
- [54] 上村 洸, 菅野 暁, 田辺 行人, “配位子場理論とその応用”, 裳華房.
- [55] B. T. Thole, P. Carra, F. Sette, and G. van der Laan, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 1943 (1992).
- [56] P. Carra, B. T. Thole, M. Altarelli, and X. Wang, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 694 (1993).
- [57] 鹿又武 編著, “機能材料としてのホイスラー合金”: 第5章 “光電子分光および内殻吸収分光から見たホイスラー合金の電子状態” (木村昭夫 著), 内田老鶴圃.
- [58] 木村昭夫, “非磁性元素の内殻吸収磁気円二色性 —希薄磁性トポロジカル絶縁体を例として—”, *放射光* **28**, 243 (2015).
- [59] S. M. Goldberg, C. S. Fadley, and S. Kono, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **21**, 285 (1981).
- [60] A. Tanaka and T. Jo, *J. Phys. Soc. Jpn.* **63**, 2788 (1994).
- [61] Y. Yamasaki, H. Nakao, and T. Arima, *J. Phys. Soc. Jpn.* **89**, 083703 (2020).
- [62] M. Kimata, N. Sasabe, K. Kurita, Y. Yamasaki, C. Tabata, Y. Yokoyama, Y. Kotani, M. Ikhlas, T. Tomita, H. Nojiri, S. Nakatsuji, T. Koretsune, H. Nakao, K. Amemiya, T. Arima, T. Nakamura, *Nat. Commun.* **12**, 5582 (2021).
- [63] E. Goering, *Philos. Mag.* **85**, 2895 (2005).
- [64] C. Piamonteze, P. Miedema and F. M. F. de Groot, *J. Phys.: Conf. Series* **190**, 012015 (2009).
- [65] B. T. Thole, G. van der Laan, M. Fabrizio, *Phys. Rev. B* **50**, 11466 (1994).
- [66] Y. Saitoh, Y. Fukuda, Y. Takeda, H. Yamagami, S. Takahashi, Y. Asano, T. Hara, K. Shirasawa, M. Takeuchi, T. Tanaka, and H. Kitamura, *J. Synchrotron Rad.* **19**, 388 (2012).
- [67] M. Ye, W. Li, S. Zhu, Y. Takeda, Y. Saitoh, J. Wang, H. Pan, M. Nurmat, K. Sumida, F. Ji, Z. Liu, H. Yang, Z. Liu, D. Shen, A. Kimura, S. Qiao and X. Xie, *Nat. Commun.* **6** 8913 (2015).
- [68] Y. Saitoh, H. Fujiwara, T. Yamaguchi, Y. Nakatani, T. Mori, H. Fuchimoto, T. Kiss, A. Yasui, J. Miyawaki, S. Imada, H. Yamagami, T. Ebihara, A. Sekiyama, *J. Phys. Soc. Jpn.* **85**, 114713 (2016).
- [69] H. Fujiwara, Y. Nakatani, H. Aratani, Y. Kanai-Nakata, K. Yamagami, S. Hamamoto, T. Kiss, A. Yamasaki, A. Higashiya, S. Imada, A. Tanaka, K. Tamasaku, M. Yabashi, T. Ishikawa, A. Yasui, H. Yamagami, J. Miyawaki, A. Miyake, T. Ebihara, Y. Saitoh, A. Sekiyama, *Phys. Rev. B* **108**, 165121 (2023).
- [70] H. Fujiwara, Y. Nakatani, H. Aratani, Y. Kanai-Nakata, K. Yamagami, S. Hamamoto, T. Kiss, A. Sekiyama, A. Tanaka, T. Ebihara, Y. Saitoh, *New Physics: Sae Mulli*, **73**, 1062 (2023).
- [71] C. T. Chen, L. H. Tjeng, J. Kwo, H. L. Kao, P. Rudolf, F. Sette, and R. M. Fleming, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 2543 (1992).
- [72] T. Mizokawa, L. H. Tjeng, G. A. Sawatzky, G. Ghiringhelli, O. Tjernberg, N. B. Brookes, H. Fukazawa, S. Nakatsuji, and Y. Maeno, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 077202 (2001).
- [73] M.W. Haverkort, Z. Hu, A. Tanaka, W. Reichelt, S.V. Streltsov, M. A. Korotin, V. I. Anisimov, H. H. Hsieh, H.-J. Lin, C. T. Chen, D. I. Khomskii, and L. H. Tjeng, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 196404 (2005).
- [74] C. F. Chang, T. C. Koethe, Z. Hu, J. Weinen, S. Agrestini, L. Zhao, J. Gegner, H. Ott, G. Panaccione, H. Wu, M. W. Haverkort, H. Roth, A. C. Komarek, F. Offi, G. Monaco, Y.-F. Liao, K.-D. Tsuei, H.-J. Lin, C. T. Chen, A. Tanaka, and L. H. Tjeng, *Phys. Rev. X* **8**, 021004 (2018).
- [75] A. Sekiyama, A. Fujimori, S. Aonuma, and R. Kato, *Phys. Rev. B* **56**, 9937 (1997).
- [76] F. Steglich, J. Aarts, C. D. Bredl, W. Lieke, D. Meschede, W. Franz, and H. Schäfer, *Phys. Rev. Lett.* **43**, 1892 (1979).

- [77] 上田和夫, 大貫惇睦, “重い電子系の物理”, 裳華房.
- [78] 佐藤憲昭, 三宅和正, “磁性と超伝導の物理”, 名古屋大学出版会.
- [79] 渡辺真仁, “重い電子系における近藤効果と量子臨界現象”, 重い電子系若手秋の学校 (2011).
- [80] P. Hansmann, A. Severing, Z. Hu, M. W. Haverkort, C. F. Chang, S. Klein, A. Tanaka, H. H. Hsieh, H.-J. Lin, C. T. Chen, B. Fåk, P. Lejay, and L. H. Tjeng, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 066405 (2008).
- [81] T. Willers, F. Strigari, Z. Hu, V. Sessi, N. B. Brookes, E. D. Bauer, J. L. Sarrao, J. D. Thompson, A. Tanaka, S. Wirth, L. H. Tjeng, and A. Severing, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **112**, 2384 (2015).
- [82] H. Aratani, Y. Nakatani, H. Fujiwara, M. Kawada, Y. Kanai, K. Yamagami, S. Fujioka, S. Hamamoto, K. Kuga, T. Kiss, A. Yamasaki, A. Higashiya, T. Kadono, S. Imada, A. Tanaka, K. Tamasaku, M. Yabashi, T. Ishikawa, A. Yasui, Y. Saitoh, Y. Narumi, K. Kindo, T. Ebihara, and A. Sekiyama, *Phys. Rev. B* **98**, 121113(R) (2018).
- [83] S. Araki, N. Metoki, A. Galatanu, E. Yamamoto, A. Thamizhavel, and Y. Ōnuki, *Phys. Rev. B* **68**, 024408 (2003).
- [84] A. Sekiyama, Y. Kanai, A. Tanaka, and S. Imada, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **88**, 013706 (2019).
- [85] 関山明, 藤原秀紀, 中田惟奈, 濱本諭, 今田真, “内殻光電子線二色性による強相関局在軌道対称性の決定”, *放射光* **33**, 177 (2020).
- [86] J. W. Gadzuk, *Phys. Rev. B* **12**, 5608 (1975).
- [87] T. Mori, S. Kitayama, Y. Kanai, S. Naimen, H. Fujiwara, A. Higashiya, K. Tamasaku, A. Tanaka, K. Terashima, S. Imada, A. Yasui, Y. Saitoh, K. Yamagami, K. Yano, T. Matsumoto, T. Kiss, M. Yabashi, T. Ishikawa, S. Suga, Y. Ōnuki, T. Ebihara, and A. Sekiyama, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **83**, 123702 (2014).
- [88] Y. Kanai, T. Mori, S. Naimen, K. Yamagami, H. Fujiwara, A. Higashiya, T. Kadono, S. Imada, T. Kiss, A. Tanaka, K. Tamasaku, M. Yabashi, T. Ishikawa, F. Iga, and A. Sekiyama, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **84**, 073705 (2015).
- [89] S. Hamamoto, S. Fujioka, Y. Kanai, K. Yamagami, Y. Nakatani, K. Nakagawa, H. Fujiwara, T. Kiss, A. Higashiya, A. Yamasaki, T. Kadono, S. Imada, A. Tanaka, K. Tamasaku, M. Yabashi, T. Ishikawa, K. T. Matsumoto, T. Onimaru, T. Takabatake, A. Sekiyama, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **86**, 123703 (2017).
- [90] A. A. Abozeed, T. Kadono, A. Sekiyama, H. Fujiwara, A. Higashiya, A. Yamasaki, Y. Kanai, K. Yamagami, K. Tamasaku, M. Yabashi, T. Ishikawa, A. V. Andreev, H. Wada, and S. Imada, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **87**, 033710 (2018).
- [91] K. Kuga, Y. Kanai, H. Fujiwara, K. Yamagami, S. Hamamoto, Y. Aoyama, A. Sekiyama, A. Higashiya, T. Kadono, S. Imada, A. Yamasaki, A. Tanaka, K. Tamasaku, M. Yabashi, T. Ishikawa, S. Nakatsuji, T. Kiss, *Phys. Rev. Lett.* **123**, 036404 (2019).
- [92] H. Fujiwara, S. Naimen, A. Higashiya, Y. Kanai, H. Yomosa, K. Yamagami, T. Kiss, T. Kadono, S. Imada, A. Yamasaki, K. Takase, S. Otsuka, T. Shimizu, S. Shingubara, S. Suga, M. Yabashi, K. Tamasaku, T. Ishikawa and A. Sekiyama, *J. Synchrotron Rad.* **23**, 735 (2016).
- [93] H. Fujiwara, Y. Kondo, S. Hamamoto, Y. Kanai-Nakata, K. Kuga, A. Yamasaki, A. Higashiya, T. Kadono, S. Imada, T. Kiss, A. Tanaka, K. Tamasaku, M. Yabashi, T. Ishikawa, T. Ebihara, and A. Sekiyama, *JPS conf. proc.* **30**, 011101 (2020).
- [94] A. Damascelli, Z. Hussain, and Z.-X. Shen, *Rev. Mod. Phys.* **75**, 473 (2003).
- [95] J. A. Sobota, Y. He, and Z.-X. Shen, *Rev. Mod. Phys.* **93**, 025006 (2021).
- [96] 藤森伸一, “光電子分光法による重い電子系の電子状態研究”, 重い電子系若手秋の学校 (2011).
- [97] G. Berner, M. Sing, H. Fujiwara, A. Yasui, Y. Saitoh, A. Yamasaki, Y. Nishitani, A. Sekiyama, N. Pavlenko, T. Kopp, C. Richter, J. Mannhart, S. Suga, R. Claessen, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 247601 (2013).

- [98] M. Yano, A. Sekiyama, H. Fujiwara, T. Saita, S. Imada, T. Muro, Y. Onuki, and S. Suga, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 036405 (2007).
- [99] A. Yamasaki, H. Fujiwara, S. Tachibana, D. Iwasaki, Y. Higashino, C. Yoshimi, K. Nakagawa, Y. Nakatani, K. Yamagami, H. Aratani, O. Kirilmaz, M. Sing, R. Claessen, H. Watanabe, T. Shirakawa, S. Yunoki, A. Naitoh, K. Takase, J. Matsuno, H. Takagi, A. Sekiyama, and Y. Saitoh, *Phys. Rev. B* **94**, 115103 (2016).
- [100] Y. Nakatani, H. Aratani, H. Fujiwara, T. Mori, A. Tsuruta, S. Tachibana, T. Yamaguchi, T. Kiss, A. Yamasaki, A. Yasui, H. Yamagami, J. Miyawaki, T. Ebihara, Y. Saitoh, and A. Sekiyama, *Phys. Rev. B* **97**, 115160 (2018).

共鳴 X 線散乱の基礎から、X 線イメージング等の最先端の研究例

東北大学 石井祐太

1 序論

物質中の電子には、電荷とスピン、軌道の自由度があり、これらが複雑に結合することで多彩な物理が生じる。共鳴 X 線散乱は、これらの物理量の秩序状態に対する直接的な測定手法であり、物質中の電荷・軌道秩序や磁気秩序、更に高次の多極子秩序まで、観測できる。また、共鳴 X 線散乱と光学遷移が同じである X 線磁気円二色性 (XMCD : X-ray magnetic circular dichroism) や X 線線二色性 (XLD : X-ray linear dichroism) も、磁性体等の研究に精力的に用いられている。

共鳴 X 線散乱の実験は 1990 年頃に Gibbs らにより実証され [1]、それ以降、多くの物質研究に使われてきた。一方で、近年では、X 線イメージングや時分割計測といった測定技術に、共鳴 X 線散乱を応用する試みも活発に行われている。例えば、共鳴 X 線散乱と実空間イメージングを磁性体に適用すれば、試料中の非周期的な磁気構造が、より鮮明に可視化できる。これは、結晶中のほとんど平均構造を観測する通常の回折実験とは大きく異なり、実際のデバイス材料等への応用研究の道も広がる。このような背景を踏まえて、本解説では共鳴 X 線散乱の原理から典型的な磁気秩序観測の例 (第二章)、実空間イメージングや時分割計測の基礎事項と最近の応用例 (第三章) を記述した。

2 共鳴 X 線散乱

2.1 共鳴 X 線散乱の概要

共鳴 X 線散乱は、X 線誘起による電子の軌道遷移を利用した回折・散乱手法である。例として、遷移金属元素の $L_{2,3}$ 吸収端に対する共鳴 X 線散乱を考えよう (図 2.1)。3d 元素の $L_{2,3}$ 吸収端は、内殻 2p 軌道から外殻 3d 軌道への遷移に対応する。2p 軌道は、スピン軌道相互作用により $2p_{j=3/2}$ と $2p_{j=1/2}$ 状態に分裂し、 $2p_{j=3/2}$ 状態 \leftrightarrow 3d 軌道が L_3 端、 $2p_{j=1/2}$ 状態 \leftrightarrow 3d 軌道が L_2 端である。例えば Fe の場合、 $L_{2,3}$ 吸収端に対応するエネルギーは、 L_3 端が約 710 eV、 L_2 端が約 720 eV である。この $L_{2,3}$ 端に相当するエネルギーを持つ X 線を物質に入射すると、内殻 2p 軌道の電子が 3d ホール軌道へ遷移され、中間状態が励起される。その後、遷移した電子が 2p 軌道に戻る過程で、入射 X 線と同じエネルギーの X 線が放出される。3d 軌道の電荷やスピン、軌道状態に応じてこの電子遷移確率も変化

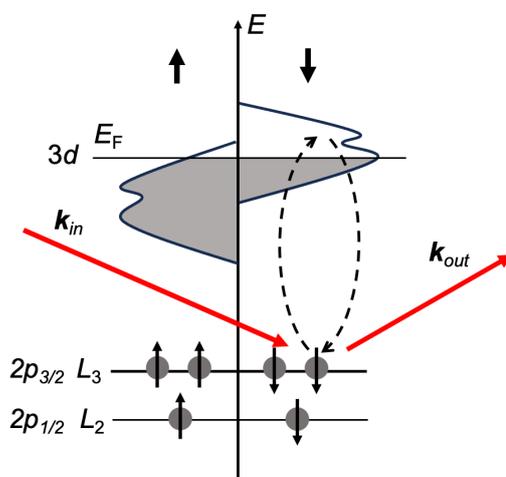


図 2.1 遷移金属元素の $L_{2,3}$ 吸収端における共鳴 X 線散乱の概要。

表 2.1 主な X 線吸収端における電子遷移 [2]。E₁ 遷移や E₂ 遷移に関しては、文中を参照。

Element	Edge	Transition	Energy Range (keV)	Resonance Strength
3d	K	E ₁ : 1s → 4p E ₂ : 1s → 3d	5 - 9	Weak
3d	L ₁	E ₂ : 2s → 3d	0.5-1.2	Weak
3d	L _{2,3}	E ₁ : 2p → 3d	0.4-1.0	Strong
4d	L _{2,3}	E ₁ : 2p → 4d	3.0-3.5	Strong
5d	L _{2,3}	E ₁ : 2p → 5d	5.8-14.0	Strong
4f	K	E ₁ : 1s → 4p	40-63	Weak
4f	L ₁	E ₂ : 2s → 5d	6.5-11.0	Weak
4f	L _{2,3}	E ₁ : 2p → 5d E ₂ : 2p → 4f	6.0-10.0	Medium
4f	M ₁	E ₁ : 3s → 5p	1.4-2.5	Weak
4f	M _{4,5}	E ₁ : 3d → 4f	0.9-1.6	Strong
5f	M _{4,5}	E ₁ : 3d → 5f	3.3-3.9	Strong

するため、放出される X 線強度や偏光も 3d 軌道の電子状態に依存する。それぞれの原子から放出された X 線は、通常の X 線回折と同様に干渉し合い、逆空間上に回折ピークが生じる。この回折強度を観測すれば、3d 電子状態の秩序状態にアプローチすることが可能である。

共鳴 X 線散乱の特徴として、特定の軌道の電子状態のみを観測する軌道選択的な実験や、ある元素の情報だけを抽出する元素選択的測定が可能なが挙げられる。表 2.1 は、主な X 線吸収端における電子遷移を示している^{*1}。更に、散乱強度は吸収端近傍で発散的に増大するため、通常の X 線測定では観測されないような、微弱な信号も観測可能量になる。

2.2 X 線回折

さて、共鳴 X 線散乱の詳細に立ち入る前に、通常の X 線回折を復習しよう。X 線が物質に入射すると、物質中の電子との相互作用により X 線が散乱される。今、入射 X 線と散乱 X 線を波数 \mathbf{k} と \mathbf{k}' を持つ平面波であると仮定する。X 線の偏光やエネルギー等に依存する項を無視すれば、電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ の試料に X 線が入射し、試料から十分離れた位置にある検出器に到達する X 線の波動場 (散乱振幅と呼ばれる) は、以下の式で表される^{*2*3}。

$$\mathbf{F}(\mathbf{q}) = \int \rho(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad (2.1)$$

^{*1} 後述するが、E₁ 遷移は軌道角運動量の変化量が $\Delta L = \pm 1$ 、E₂ 遷移は軌道角運動量の変化量が $\Delta L = \pm 2$ の電子遷移過程である。表 2.1 には、軌道角運動量が増加する場合のみ記している。通常、軌道角運動量が増加する遷移の方が、減少する遷移に比べて、強いことが知られている。

^{*2} このような散乱は、Thomson 散乱と呼ばれる。

^{*3} 式 (2.1) 中の \exp の中の符号は、教科書によってまちまちであるが、本来は X 線の平面波と散乱ベクトル \mathbf{q} の定義から一意に決定されるはずである。入射 X 線と散乱 X 線を平面波とし、その電場の位相部分をそれぞれ $\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R})$ 、 $\exp(i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{R})$ (ここで、 \mathbf{R} は位置ベクトル) とすると、 $\mathbf{R} = \mathbf{0}$ と $\mathbf{R} = \mathbf{r}$ に位置する 2 つの電子に散乱される X 線は、 $i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}$ だけ位相差が生まれる。(つまり、 $\mathbf{R} = \mathbf{r}$ に入射する X 線は、 $\mathbf{R} = \mathbf{0}$ に入射する X 線に対して、位相が $\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}$ 分だけ進むのに対し、散乱 X 線は $\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}$ だけ位相が遅れる。) 従って、散乱ベクトルを $\mathbf{q} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$ と定義すれば、式 (2.1) 中の \exp の中の位相因子には、マイナスの符号がつく。

ここで、 $\mathbf{q} := \mathbf{k}' - \mathbf{k}$ は散乱ベクトルと呼ばれ、逆空間^{*4}の座標を担う。また、検出器で観測される強度は、散乱振幅の絶対値の2乗であり、

$$I(\mathbf{q}) = |F(\mathbf{q})|^2 \quad (2.2)$$

と書ける。式 (2.1)、(2.2) を見れば分かるとおり、X 線散乱強度は、 $\rho(\mathbf{r})$ のフーリエ変換の絶対値の2乗である。

今、物質を離散的な原子の集まりだと見做せば、散乱振幅は、以下のように書き直せる^{*5}。

$$F(\mathbf{q}) = \sum_j f_{T,j}(\mathbf{q}) \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j) \quad (2.3)$$

$$f_{T,j}(\mathbf{q}) = \int_{\text{atom}} \rho_j(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad (2.4)$$

ここで、 \mathbf{r}_j は j 番目の原子位置を表す。 $f_{T,j}(\mathbf{q})$ は原子散乱因子と呼ばれ、 j 番目の原子の電子密度 $\rho_j(\mathbf{r})$ のフーリエ変換であり、 \int_{atom} は、 j 番目の原子内での空間積分である。従って、 $f_{T,j}(\mathbf{q})$ は原子1つに着目したオンサイトの項であり、原子の周期的配列には関係が無い。

2.3 共鳴 X 線散乱における原子散乱因子

次に、共鳴 X 線散乱について記述しよう。共鳴 X 線散乱の散乱強度の導出に対しては、既に優れた解説書や教科書がいくつか存在する [3-6]。かなり煩雑な計算を伴うため、詳細はそれらの解説書に譲るとして、ここではその外観を俯瞰しよう。節 2.1 で述べたように、共鳴 X 線散乱は、X 線によって誘起される軌道間電子遷移を介した散乱現象である。遷移金属元素の $L_{2,3}$ 端の場合には、 $2p$ 軌道から $3d$ 軌道へ遷移した電子が、再び $2p$ 軌道に戻る過程に対応する。電子遷移における始状態と中間状態をそれぞれ $|a\rangle$ 、 $|b\rangle$ とすれば、この遷移確率 w は 2 次摂動で表され、Fermi の黄金律より、

$$f_{\text{reso}} \propto w = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \sum_b \frac{\langle a|H'|b\rangle \langle b|H'|a\rangle}{E_a - E_b} \right|^2 \delta(E_a - E_b) \quad (2.5)$$

と書ける。散乱能である原子散乱因子 f_{reso} はこの遷移確率に比例する。ここで、 $E_{a(b)}$ はそれぞれの状態のエネルギーである。 H' は X 線と電子間に働く光子-電子相互作用であり、共鳴 X 線散乱に寄与するのは、電磁場中の電子のハミルトニアンのうち、電子の運動量演算子 \mathbf{p} と電磁場のベクトルポテンシャル \mathbf{A} を用いて、 $H' \propto \sum_i \mathbf{A}(\mathbf{r}_i) \cdot \mathbf{p}_i$ ^{*6} の項である。 i は電子にラベリングされた番号であり、 \mathbf{r}_i は i 番目の電子の座標である。

さて、ベクトルポテンシャルは、

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} \sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{V\omega_{\mathbf{k}}}} \left[\varepsilon_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) + \varepsilon_{\mathbf{k}}^* a_{\mathbf{k}}^\dagger \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \right] \quad (2.6)$$

と書けることが知られている^{*7}。ここで、 $a_{\mathbf{k}}(a_{\mathbf{k}}^\dagger)$ は、波数ベクトル \mathbf{k} を持つ光子を 1 つ消滅 (生成) する演算子、 $\omega_{\mathbf{k}}$ は光子の角周波数、 ε は X 線の偏光を表すベクトルである。従って、式 (2.5) 中の

^{*4} 逆格子空間とも呼ばれる。

^{*5} ここでは振動デバイワラー因子等は無視している。

^{*6} X 線の作る電磁場中の電子の運動エネルギーは $\frac{1}{2m} (\mathbf{p} - e\mathbf{A})^2$ である。この式を展開することで、 $\mathbf{A} \cdot \mathbf{p}$ の項が得られる。クローンゲージを採用すれば、 $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$ であり、 $(\mathbf{p} \cdot \mathbf{A}) = (\mathbf{A} \cdot \mathbf{p})$ である。また、 \mathbf{p}^2 の項は電磁場がない場合の電子の運動エネルギーに相当する。 $\frac{e^2}{2} \mathbf{A}^2$ の項は、本解説記事では記述を省いているが、主に 1 次摂動に寄与し、Thomson 散乱に対応する。

^{*7} 本記事は、cgs ガウス単位系で記述している。

$\langle a|H'^{\dagger}|b\rangle\langle b|H'|a\rangle = \langle a|\sum_j(\mathbf{A}\cdot\mathbf{p})^{\dagger}|b\rangle\langle b|\sum_i\mathbf{A}\cdot\mathbf{p}|a\rangle$ で記述されるのは、1 光子の吸収と生成過程である。式 (2.6) を用いれば、

$$\langle a|\sum_j(\mathbf{A}\cdot\mathbf{p})^{\dagger}|b\rangle\langle b|\sum_i\mathbf{A}\cdot\mathbf{p}|a\rangle \simeq \frac{2\pi\hbar c^2}{V\omega_k}\langle a|\varepsilon'^{*}\cdot\sum_j\exp(-i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}_j)\mathbf{p}_j^*|b\rangle\langle b|\varepsilon\cdot\sum_i\exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_i)\mathbf{p}_i|a\rangle \quad (2.7)$$

$$\simeq \langle a|\varepsilon'^{*}\cdot\sum_j(1-i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}_j)\mathbf{p}_j^*|b\rangle\langle b|\varepsilon\cdot\sum_i(1+i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_i)\mathbf{p}_i|a\rangle \quad (2.8)$$

$$= im\frac{(E_b-E_a)}{\hbar}\langle a|\varepsilon'^{*}\cdot\sum_j\mathbf{r}_j(1-\frac{i}{2}\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}_j)|b\rangle\langle a|\varepsilon\cdot\sum_i\mathbf{r}_i(1+\frac{i}{2}\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_i)|b\rangle \quad (2.9)$$

となる。2 番目の等式では、 $\exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}) = 1 + i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} + \dots$ を用いて、共鳴 X 線散乱の主要項として、テイラー展開の第 2 項目までを取り入れた。最後の等式では、電子系のハミルトニアン $H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V$ に対して、 \mathbf{p} と \mathbf{r} が $[H, \mathbf{r}] = -i\frac{\hbar}{m}\mathbf{p}$ の関係を満たすことを利用している。

この遷移過程は、1 つの原子におけるオンサイトの話である。従って、X 線回折における散乱振幅の中で、原子散乱因子が変更を受け、その値は式 (2.9) に比例するはずである。係数等の詳しい導出は文献 [3-6] を確認してもらいたいだが、実際の原子散乱因子は以下の式で表される。

$$f_{reso} = -\frac{e^2}{c^2}\sum_b\frac{(E_b-E_a)^3}{\hbar^3\omega_k}\sum_{\alpha,\beta}\varepsilon_{\alpha}'^*\varepsilon_{\beta}\sum_{\gamma,\delta}\frac{\langle a|\sum_i r_{i,\alpha} - \frac{i}{2}r_{i,\alpha}r_{i,\gamma}k'_{\gamma}|b\rangle\langle b|\sum_j r_{j,\beta} + \frac{i}{2}r_{j,\beta}r_{j,\delta}k_{\delta}|a\rangle}{E_b-E_a+\hbar\omega_k+i\Gamma/2} \quad (2.10)$$

ここで、 $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ は x, y, z 成分を表しており、 $\varepsilon_{\beta}(\varepsilon'_{\alpha})$ は入射 (散乱)X 線の偏光を表すベクトル成分、 $k_{\delta}(k'_{\gamma})$ は入射 (散乱)X 線の波数ベクトル成分である。また、 $\hbar\omega_k$ は X 線のエネルギー、 Γ は中間状態の寿命に対応したエネルギー幅である。式 (2.10) を見ると分かる通り、電子遷移間のエネルギー差 $(E_b - E_a)$ に X 線のエネルギー ($\hbar\omega_k$) が近づくと原子散乱因子が発散的に増大することが分かる。

次に、電気双極子、電気四極子を表す演算子 \hat{R}_{α} と $\hat{Q}_{\alpha\beta}$ を以下のように定義する。

$$\hat{R}_{\alpha} := \sum_i r_{i,\alpha}, \quad \hat{Q}_{\alpha\beta} := \sum_i r_{i\alpha}r_{i\beta} \quad (2.11)$$

すると、原子散乱因子は電気双極子と電気四極子を通した成分に分けることができる。それぞれ、E1 遷移と E2 遷移と呼ばれ^{*8}、E1 遷移は

$$f_{reso}^{E1} = -\frac{e^2}{c^2}\sum_b\frac{(E_b-E_a)^3}{\hbar^3\omega}\sum_{\alpha,\beta}\varepsilon_{\alpha}'^*\varepsilon_{\beta}F_{\alpha\beta} \quad (2.12)$$

$$F_{\alpha\beta} = \frac{\langle a|\hat{R}_{\alpha}|b\rangle\langle b|\hat{R}_{\beta}|a\rangle}{E_b-E_a+\hbar\omega_k+i\Gamma/2} \quad (2.13)$$

であり、E2 遷移は、

$$f_{reso}^{E2} = -\frac{e^2}{c^2}\sum_b\frac{(E_b-E_a)^3}{\hbar^3\omega}\sum_{\alpha,\beta,\gamma,\delta}\varepsilon_{\alpha}'^*\varepsilon_{\beta}G_{\alpha\gamma,\beta\delta} \quad (2.14)$$

$$G_{\alpha\gamma,\beta\delta} = \frac{1}{4}\frac{\langle a|\hat{Q}_{\alpha\gamma}k'_{\gamma}|b\rangle\langle b|\hat{Q}_{\beta\delta}k_{\delta}|a\rangle}{E_b-E_a+\hbar\omega_k+i\Gamma/2} \quad (2.15)$$

^{*8} E1 遷移と E2 遷移は、どちらも電氣的な遷移である。実は、共鳴 X 線散乱の中には、磁氣的な遷移も存在する。本記事では説明を省いたが、式 (2.5) 中の H' の中にスピン軌道相互作用も取り入れると、磁氣的な M1 遷移が導かれる [7]。

である。更に、式 (2.10) には E1 遷移と E2 遷移の干渉項 (E1E2 遷移) も存在する。すなわち、 \hat{R}_α で中間状態に遷移し、 $\hat{Q}_{\alpha\beta}$ で始状態に戻る (もしくはその逆) 過程である。これは、

$$f_{reso}^{E1E2} = -\frac{e^2}{c^2} \sum_b \frac{(E_b - E_a)^3}{\hbar^3 \omega} \sum_{\alpha,\beta} \epsilon_\alpha'^* \epsilon_\beta \sum_{\gamma\delta} \frac{i}{2} \left(\frac{\langle a|\hat{R}_\alpha|b\rangle \langle b|\hat{Q}_{\beta\delta}k_\delta|a\rangle}{E_b - E_a + \hbar\omega_k + i\Gamma/2} - \frac{\langle a|\hat{Q}_{\alpha\gamma}k_\gamma|b\rangle \langle b|\hat{R}_\beta|a\rangle}{E_b - E_a + \hbar\omega_k + i\Gamma/2} \right) \quad (2.16)$$

と書ける。

E1 遷移では、 $\langle a|\hat{R}_\alpha|b\rangle$ という項が含まれる。電気双極子演算子 \hat{R}_α は奇関数であるため、 $\langle a|\hat{R}_\alpha|b\rangle$ がゼロで無い値を持つためには、 $|a\rangle$ と $|b\rangle$ は異なるパリティを持つ必要がある。これは E1 遷移の選択則を与えるものであり、 $|a\rangle$ と $|b\rangle$ の軌道角運動量 L が 1 つ異なる必要がある ($\Delta L = \pm 1$)。3d 元素の $L_{2,3}$ 端において、2p から 3d 軌道への電子遷移がこれに該当し、希土類元素の $L_{2,3}$ 端の場合では、2p から 5d 軌道への遷移である。同様に E2 遷移では、電気四極子演算子 $\hat{Q}_{\alpha\beta}$ が偶関数であるため、 $|a\rangle$ と $|b\rangle$ は同じパリティを持つ必要があり、軌道角運動量は 2 つ異なる必要がある ($\Delta L = \pm 2$)。例えば、希土類元素の $L_{2,3}$ 端の場合、2p から 4f 軌道への遷移に該当する。

E1E2 遷移における $\langle a|\hat{R}_\alpha|b\rangle \langle b|\hat{Q}_{\beta\delta}k_\delta|a\rangle$ では、半分は $\Delta L = \pm 1$ 、もう半分は $\Delta L = \pm 2$ が求められ、一見そのような中間状態 $|b\rangle$ は存在しないように思える。これは系の空間反転対称性が破れ、例えば 4f 軌道と 5d 軌道というパリティが異なる軌道間で混成が生じ、新たな中間状態を形成可能な場合に有限の値となる。

2.4 E1 遷移

この節では、3d 電子系に対する E1 遷移に着目し、その詳細を見ていこう。実際に、E1 遷移に比べて、E2 遷移や E1E2 遷移の強度は通常弱いことが知られている。また、3d 遷移金属元素の $L_{2,3}$ 吸収端に寄与するのは、この波長領域では長波長近似がよく成り立つため、E1 遷移のみである (表 2.1)。

2.4.1 E1 遷移の原子散乱因子

Hannon [7, 8] らによれば、E1 遷移における原子散乱因子は、更に以下の 3 つの成分に分解できる。

$$f_{reso}^{E1} \propto f_{iso} + f_{circ} + f_{lin} \quad (2.17)$$

$$f_{iso} = -(\epsilon'^* \cdot \epsilon)(F_{-1}^1 + F_1^1) \quad (2.18)$$

$$f_{circ} = -i(\epsilon'^* \times \epsilon) \cdot \hat{\mathbf{m}}(F_{-1}^1 - F_1^1) \quad (2.19)$$

$$f_{lin} = -(\epsilon'^* \cdot \hat{\mathbf{m}})(\epsilon \cdot \hat{\mathbf{m}})(2F_0^1 - F_{-1}^1 - F_1^1) \quad (2.20)$$

ここで、 $\hat{\mathbf{m}}$ はある原子の量子化軸方向の単位ベクトルであり、原子が磁気モーメント等の異方性を持っている場合はその方向になる。また、 F_q^1 ($q = 0, \pm 1$) は、

$$F_{\pm 1}^1 = \sum_b \frac{|\langle a|\hat{R}_{\pm 1}|b\rangle|^2}{E_b - E_a + \hbar\omega_k + i\Gamma/2} \quad (2.21)$$

$$F_0^1 = \sum_b \frac{|\langle a|\hat{R}_0|b\rangle|^2}{E_b - E_a + \hbar\omega_k + i\Gamma/2} \quad (2.22)$$

と定義され、 R_q は

$$\hat{R}_0 := \hat{R}_z, \quad \hat{R}_{\pm 1} := \frac{\mp 1}{\sqrt{2}}(\hat{R}_x \pm i\hat{R}_y) \quad (2.23)$$

である。以上の式の導出は節 2.4.3 で行うとして、ここでは E1 遷移における f_{iso} 、 f_{circ} 、 f_{lin} の概要をそれぞれ記そう。

まず、 f_{iso} は $\hat{\mathbf{m}}$ に依存しない等方的なスカラー成分であり、異常分散項として知られる。すなわち、式 (2.4) の $f_{T,j}$ 以外に X 線のエネルギーに依存する項が原子散乱因子に付け加わり、 $f = f_0 + f' + if''$ の形で書くことができる。この時に、 $f_0 = f_T$ であり、 $f' + if''$ の項が f_{iso} に対応する。

f_{circ} は、 \mathbf{m} の 1 次に比例する、純粋な磁気散乱を与える。すぐに示すが、始状態 $|a\rangle$ と終状態 $|b\rangle$ の磁気量子数を M と M' とすれば、式 (2.19) 中の $(F_{-1}^1 - F_1^1)$ の項は、 $M' = M - 1$ の電子遷移過程と $M' = M + 1$ の電子遷移過程の差を見ていることに相当する ($\Delta M = \pm 1$)。この磁気量子数が変化の原因は、X 線の円偏光成分のヘリシティである*9。すなわち、磁気モーメント方向に進行する X 線の、左右円偏光に対する散乱の差を観測していることに相当する。

f_{lin} は、 \mathbf{m} の 2 次に比例する項であり、時間反転対称性は保たれている。これは、主に周囲の結晶場やそのイオンの電荷分布の異方性 (四極子) を起源とするものである。また、磁気モーメントが生じている場合にも、その 2 次の効果として現れる。式 (2.20) を見ると分かる通り、 f_{lin} は、磁気量子数の変化が 0 の場合 ($M' = M$) と ± 1 の場合 ($M' = M \pm 1$) の散乱の差を観測していることに相当する。

2.4.2 $F_{-1}^1 - F_1^1$ が有限になる理由

f_{circ} 項において、なぜ磁気モーメント対して左右円偏光の散乱に差が生じるのかを、説明しよう。そのためには、 $F_{\pm 1}^1$ の中にある $|\langle b|\hat{R}_{\pm 1}|a\rangle|^2$ を考える必要がある。今、簡単のため、結晶場等の効果を無視し、始状態と終状態が 1 つの量子数で表せると仮定する。これを原子モデルと呼ぶ。すなわち、始状態と終状態の軌道運動量を $L(L')$ 、磁気量子数を $M(M')$ とし、 $|a\rangle = |LM\rangle$ 、 $|b\rangle = |L'M'\rangle$ とする。すると、 $\langle b|\hat{R}_q|a\rangle$ ($q = 0, \pm 1$) は、

$$\langle b|\hat{R}_q|a\rangle = \langle L'M'|\hat{R}_q|LM\rangle = (-1)^{L'-M'} \begin{pmatrix} L' & 1 & L \\ -M' & q & M \end{pmatrix} (L'\|\mathbf{R}\|L) \quad (2.24)$$

と書ける*10。ここで、中括弧は Wigner の 3j 記号 (もしくは Clebsch-Gordan 係数) である。 $(L'\|\mathbf{R}\|L)$ は還元行列要素と呼ばれ、 M や M' の値に寄らない。Clebsch-Gordan 係数の性質から式 (2.24) が値を持つのは、

$$M' = M + q \quad (2.25)$$

が成り立つ時である。これは、左右円偏光に対する選択則を与える。すなわち、右円偏光の場合は磁気量子数の変化量が $\Delta M = -1$ 、左円偏光の場合は $\Delta M = +1$ となる。

$F_{-1}^1 - F_1^1$ が有限になるためには、 $|\langle b|\hat{R}_{\pm 1}|a\rangle|^2$ の値が、 $q = \pm 1$ の場合で異なる値を持てば良いことになる。具体例によりそのことを示そう。遷移金属元素の L_2 吸収端を考える。この遷移過程は、スピン軌道相互作用により分裂した $2p_{j=1/2}$ 状態と $3d$ 軌道のホールへの遷移である。今、 $3d$ 軌道はスピン偏極しており、 $3d$ 軌道のアップスピン状態 (\uparrow) に全て電子が埋まり、ダウンスピン状態 (\downarrow) は空であるような状況を考えよう。 $2p_{j=1/2}$ 状態の縮退した $j_z = \pm 1/2$ の 2 つの状態は、スピンも含めた状態 $|L, M; s_z\rangle$ で表

*9 円偏光 X 線は、電子のスピン角運動量に対応するヘリシティ $\sigma = \pm 1$ を持つ。従って、円偏光 X 線の光子が吸収されて起こる電子遷移の磁気量子数の変化は、 $M' = M \pm \sigma$ となる。

*10 節 2.4.3 で言及するが、 R_q は 1 次の球面調和関数と対応づけられ、Wigner-Eckart の定理より式 (2.24) が成り立つ。

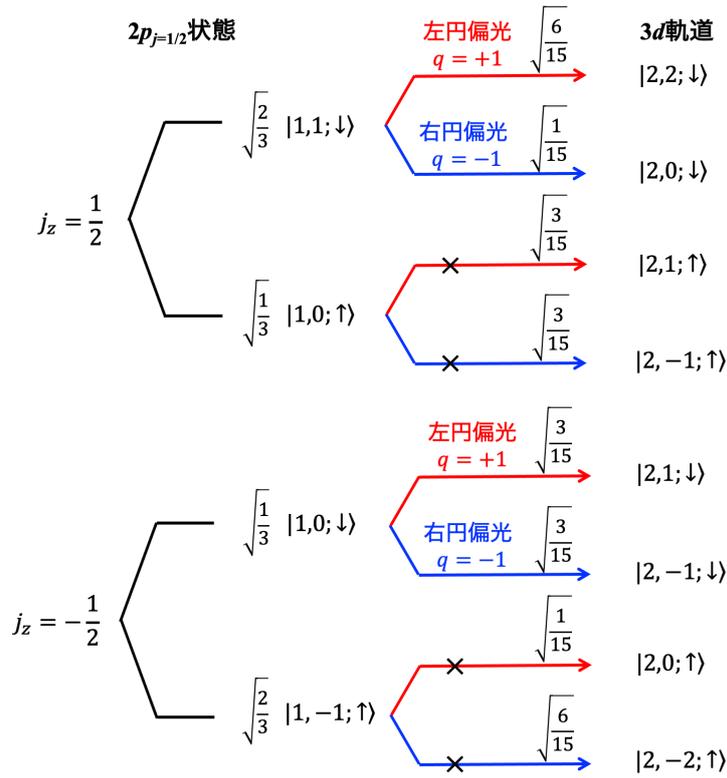


図 2.2 L_2 吸収端における遷移過程の概要。係数は Clebsch-Gordan 係数を示す。3d 軌道のうち、アップスピン状態 (\uparrow) には全て電子が埋まっていると仮定している。

すと、

$$|j = \frac{1}{2}, j_z = \frac{1}{2}\rangle = \sqrt{\frac{2}{3}}|1, 1; \downarrow\rangle - \sqrt{\frac{1}{3}}|1, 0; \uparrow\rangle \quad (2.26)$$

$$|j = \frac{1}{2}, j_z = -\frac{1}{2}\rangle = \sqrt{\frac{1}{3}}|1, 0; \downarrow\rangle - \sqrt{\frac{2}{3}}|1, -1; \uparrow\rangle \quad (2.27)$$

と書ける。3d 軌道のアップスピン状態 (\uparrow) には全て電子が埋まっているため、遷移に寄与するのは、式 (2.26) と (2.27) の $|\downarrow\rangle$ が含まれる項のみである^{*11}。従って、これらの状態と 3d ホール軌道の状態 $|L' = 2, M'; s'_z\rangle$ 間のうち、 $M' = M + q$ を満たす遷移を考えれば良い。それぞれの遷移と、それに対応する Clebsch-Gordan 係数を図 2.2 にまとめた^{*12}。

図 2.2 を使えば、 $|\langle b|\hat{R}_{\pm 1}|a\rangle|^2$ は、

$$|\langle b|\hat{R}_1|a\rangle|^2 \propto \left(\sqrt{\frac{2}{3}}\sqrt{\frac{6}{15}}\right)^2 + \left(\sqrt{\frac{1}{3}}\sqrt{\frac{3}{15}}\right)^2 = \frac{1}{3} \quad (2.28)$$

$$|\langle b|\hat{R}_{-1}|a\rangle|^2 \propto \left(\sqrt{\frac{2}{3}}\sqrt{\frac{1}{15}}\right)^2 + \left(\sqrt{\frac{1}{3}}\sqrt{\frac{3}{15}}\right)^2 = \frac{1}{15} \quad (2.29)$$

*11 R_q には、スピンをひっくり返すような演算子が含まれていないため。

*12 これは正確には Gaunt 係数と呼ばれる。

となり、左右円偏光で散乱振幅に差が生じ、 $F_{-1}^1 - F_1^1$ が有限の値を持つことが分かるだろう。もちろん実際の物質では原子モデルは成り立たない事が多い。また、 $3d$ ホール軌道のそれぞれの状態は異なるエネルギー準位を持つであろうから、式 (2.21) の分母も考慮する必要がある。しかしながら、定性的な理解をする上では、上記のモデルは非常に役に立つ。

2.4.3 $f_{iso}, f_{circ}, f_{lin}$ の導出

最後に、Hannon らの方法 [7, 8] に従い、式 (2.17)~(2.20) の導出を簡単に記述しよう。対称性の議論から同様の式の導出を、広島大の松村先生も解説している [3]。そちらも参照してほしい。これらの式の導出は多少複雑で前提知識がいくつか必要なので、導出に興味が無ければ、式 (2.17)~(2.20) を認めてもらって、この節を読み飛ばしてもらって構わない。

まず、式 (2.23) の \hat{R}_q は、以下の 1 次のスカラー球面調和関数に対応づけて定義されている。

$$Y_{1,0} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{z}{r}, \quad Y_{1,\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \frac{x \pm iy}{r} \quad (2.30)$$

これを用いて、式 (2.12)、(2.13) における $\boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{R}$ は、以下のように書き下せる (付録 A) [8]。

$$\boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{R} \propto \sum_q R_q \mathbf{Y}_{1,q}^{(e)*}(\hat{\mathbf{k}}) \cdot \boldsymbol{\varepsilon} \quad (2.31)$$

ここで $\mathbf{Y}_{1,q}^{(e)}$ は、ベクトル球面調和関数の 1 つであり、スカラー球面調和関数を用いて以下のように定義される [9]。

$$\mathbf{Y}_{L,M}^{(e)} = \frac{1}{\sqrt{L(L+1)}} \nabla_k Y_{L,M}(\hat{\mathbf{k}}) \quad (2.32)$$

$\hat{\mathbf{k}}$ は、X 線の波数ベクトル \mathbf{k} の単位ベクトルである。具体的に、1 次の球面調和関数に対しては、

$$\mathbf{Y}_{1,0}^{(e)} = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta \mathbf{e}_\theta, \quad \mathbf{Y}_{1,\pm 1}^{(e)} = \sqrt{\frac{3}{16\pi}} \exp(\pm i\phi) [\mp \cos \theta \mathbf{e}_\theta - i \mathbf{e}_\phi] \quad (2.33)$$

と書ける。ここで、 θ や ϕ は、 $\hat{\mathbf{k}}$ の方向を指定する極角と方位角である。式 (2.31) に関しては、文献 [8] にスピン軌道相互作用も含めた場合について記述されているが、本解説記事の付録 A にも簡単な場合の証明を記述した。

式 (2.31) を用いれば式 (2.12)、(2.13) における $\sum_{\alpha\beta} \varepsilon_\alpha^* \varepsilon_\beta \langle a | \hat{R}_\alpha^\dagger | b \rangle \langle b | \hat{R}_\beta | a \rangle$ の項は、

$$\sum_{\alpha\beta} \varepsilon_\alpha^* \varepsilon_\beta \langle a | \hat{R}_\alpha^\dagger | b \rangle \langle b | \hat{R}_\beta | a \rangle \propto \sum_{q'q} [\boldsymbol{\varepsilon}'^* \cdot \mathbf{Y}_{1,q'}^{(e)}(\hat{\mathbf{k}}')] [\mathbf{Y}_{1,q}^{(e)*}(\hat{\mathbf{k}}) \cdot \boldsymbol{\varepsilon}] \langle a | \hat{R}_{q'}^\dagger | b \rangle \langle b | \hat{R}_q | a \rangle \quad (2.34)$$

と書ける。次に、原子モデルを採用すれば、上述したように磁気量子数に対する選択則 $M' = M + q$ が得られる。この選択則を用いると、式 (2.34) の $\langle a | \hat{R}_{q'}^\dagger | b \rangle \langle b | \hat{R}_q | a \rangle$ が値を持つのは、 $q' = q$ の時のみである。従って、

$$\sum_{\alpha\beta} \varepsilon_\alpha^* \varepsilon_\beta \langle a | \hat{R}_\alpha^\dagger | b \rangle \langle b | \hat{R}_\beta | a \rangle \propto \sum_q [\boldsymbol{\varepsilon}'^* \cdot \mathbf{Y}_{1,q}^{(e)}(\hat{\mathbf{k}}')] [\mathbf{Y}_{1,q}^{(e)*}(\hat{\mathbf{k}}) \cdot \boldsymbol{\varepsilon}] \langle a | \hat{R}_q^\dagger | b \rangle \langle b | \hat{R}_q | a \rangle \quad (2.35)$$

さて、式 (2.35) において偏光依存性を決めているのは、 $[\boldsymbol{\varepsilon}'^* \cdot \mathbf{Y}_{1,q}^{(e)}(\hat{\mathbf{k}}')] [\mathbf{Y}_{1,q}^{(e)*}(\hat{\mathbf{k}}) \cdot \boldsymbol{\varepsilon}]$ の項である。ここで、 $\mathbf{Y}_{1,q}^{(e)}$ の z 軸 (θ や ϕ を定義する軸) の方向は、原子の磁気モーメント等の方向を定める量子化軸 \mathbf{z}_J の方向に一致する。これは、次のように考えられる。まず、原子の量子化軸は、その原子の全角運動量 \mathbf{J} の

z 軸に一致する。また、電子遷移の始状態と終状態において、常に $\Delta J_z = q$ を満たす必要がある (J_z は、 \mathbf{J} の z 軸成分)。すなわち、 $q = \pm 1$ の場合には、原子の量子化軸に軸が平行な光の左右円偏光成分が散乱に寄与し、 $q = 0$ の場合には、原子の量子化軸に平行な直線偏光成分が寄与する^{*13}。このことは、 \mathbf{Y}_q^1 の量子化軸が、原子の量子化軸と一致する場合を考えれば良いことを意味している。

従って、式 (2.33) を用いれば、少々煩雑な計算の後に、次の式を導くことができる。

$$[\boldsymbol{\varepsilon}'^* \cdot \mathbf{Y}_{\pm 1}^1(\hat{\mathbf{k}}')][\mathbf{Y}_{\pm 1}^{1*}(\hat{\mathbf{k}}) \cdot \boldsymbol{\varepsilon}] = \frac{3}{16\pi}(\boldsymbol{\varepsilon}'^* \cdot \boldsymbol{\varepsilon}) \mp i(\boldsymbol{\varepsilon}'^* \times \boldsymbol{\varepsilon}) \cdot \hat{\mathbf{z}}_j - (\boldsymbol{\varepsilon}'^* \cdot \hat{\mathbf{z}}_j)(\boldsymbol{\varepsilon} \cdot \hat{\mathbf{z}}_j) \quad (2.36)$$

$$[\boldsymbol{\varepsilon}'^* \cdot \mathbf{Y}_0^1(\hat{\mathbf{k}}')][\mathbf{Y}_0^{1*}(\hat{\mathbf{k}}) \cdot \boldsymbol{\varepsilon}] = \frac{3}{8\pi}(\boldsymbol{\varepsilon}'^* \cdot \hat{\mathbf{z}}_j)(\boldsymbol{\varepsilon} \cdot \hat{\mathbf{z}}_j) \quad (2.37)$$

前述したように、 $\hat{\mathbf{z}}_j$ はある原子サイトの量子化軸に相当し、原子サイトに磁気モーメントが存在し異方向が生じている場合、その方向になる。

式 (2.35)、(2.36)、(2.37) を、式 (2.12)、(2.13) に代入すれば、式 (2.17)~(2.20) が導かれる。

2.5 共鳴 X 線磁気散乱

この章では、磁性体中の磁気秩序を E1 遷移を利用して観測することを考えることで、共鳴 X 線散乱の雰囲気をつかんでもらいたい。E1 遷移の原子散乱因子の式をもう一度示そう。

$$f_{reso}^{E1} \propto f_{iso} + f_{circ} + f_{lin} \quad (2.38)$$

$$f_{iso} = -(\boldsymbol{\varepsilon}'^* \cdot \boldsymbol{\varepsilon})(F_{-1}^1 + F_1^1) \quad (2.39)$$

$$f_{circ} = -i(\boldsymbol{\varepsilon}'^* \times \boldsymbol{\varepsilon}) \cdot \hat{\mathbf{m}}(F_{-1}^1 - F_1^1) \quad (2.40)$$

$$f_{lin} = -(\boldsymbol{\varepsilon}'^* \cdot \hat{\mathbf{m}})(\boldsymbol{\varepsilon} \cdot \hat{\mathbf{m}})(2F_0^1 - F_{-1}^1 - F_1^1) \quad (2.41)$$

ここで、 $\hat{\mathbf{m}}$ が磁気モーメントの単位ベクトルである。磁気モーメントが寄与するのは、 f_{circ} と f_{lin} である。多くの場合、 f_{lin} は f_{circ} に比べて弱いことが知られている。また後に詳細を記述するが、 f_{lin} には磁気モーメントの 2 次の項が含まれていることから、 f_{lin} 由来の磁気反射は、純粋な磁気反射の 0 次と 2 次の位置に現れる。

f_{circ} と f_{lin} には $i(\boldsymbol{\varepsilon}'^* \times \boldsymbol{\varepsilon}) \cdot \hat{\mathbf{m}}$ や、 $(\boldsymbol{\varepsilon}'^* \cdot \hat{\mathbf{m}})(\boldsymbol{\varepsilon} \cdot \hat{\mathbf{m}})$ という特徴的な偏光依存性が含まれる。電子状態を記述する複雑な項を含む $(F_{-1}^1 - F_1^1)$ や $(2F_0^1 - F_{-1}^1 - F_1^1)$ には目を瞑り、偏光依存性だけで議論できることも多い。ここでは、共鳴 X 線散乱における偏光依存性を詳しく見ていこう。

2.5.1 偏光のベクトル表現

偏光依存性を計算するためには、X 線の偏光をベクトルとして表現することが必要である。ここでは、入射 X 線の偏光を、直交する σ と π 偏光の 2 つを基底として表す。図 2.3 に、それぞれの偏光ベクトルの方向を示す。散乱面に対して垂直方向の偏光が σ 、散乱面内にある偏光が π である。これらの偏光ベクトルを、以下のように定義する。

$$\boldsymbol{\varepsilon}_\sigma := \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \boldsymbol{\varepsilon}_\pi := \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.42)$$

^{*13} 例えば、 $q = 1$ の場合には、入射 X 線がどんな偏光状態であろうが、散乱 X 線の偏光は、原子の量子化軸に軸が平行な左円偏光成分と反平行な右円偏光成分、垂直な直線偏光成分で構成される。

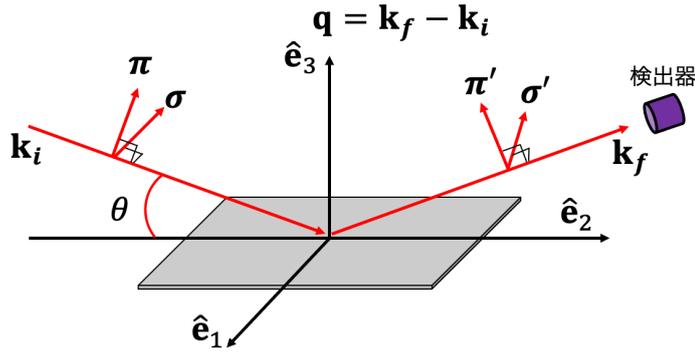


図 2.3 X 線回折と X 線偏光の関係。散乱ベクトル \mathbf{q} と k_i もしくは k_f で貼られる面を散乱面と呼ぶ。散乱面内の偏光を π 偏光、散乱面内に対して垂直方向を σ 偏光と呼ぶ。

ここで、3 番目の成分は、X 線進行方向の次元も表現できるように付け加えた。光は横波であるため、偏光は進行方向に垂直な面内で考えれば十分である。従って、直交する ϵ_σ と ϵ_π を用いることで、任意の偏光ベクトル ϵ を以下のように表現できる。

$$\epsilon = c_1 \epsilon_\sigma + c_2 \epsilon_\pi = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.43)$$

例えば、入射 X 線が σ 偏光の場合、 $c_1 = 1$ 、 $c_2 = 0$ であり、 π 偏光の場合、 $c_1 = 0$ 、 $c_2 = 1$ である。左右円偏光は、 σ 偏光と位相を ± 90 度ずらした π 偏光の足し合わせで表現できる。従って、左円偏光の場合、 $c_1 = 1/\sqrt{2}$ 、 $c_2 = i/\sqrt{2}$ 、右円偏光の場合、 $c_1 = 1/\sqrt{2}$ 、 $c_2 = -i/\sqrt{2}$ の係数がつき、その偏光ベクトル $\epsilon_{L(R)}$ は、

$$\epsilon_L = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ i \\ 0 \end{pmatrix}, \epsilon_R = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -i \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.44)$$

である*14。

2.5.2 f_{circ} の偏光依存性

上記の偏光ベクトルを用いて、 f_{circ} の偏光依存性 $i(\epsilon' \times \epsilon) \cdot \hat{\mathbf{m}}$ を計算しよう。実験配置は図 2.3 に示すものを考える。入射 X 線と散乱 X 線の偏光ベクトル ϵ 、 ϵ' を以下のように定義する。

$$\epsilon = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ 0 \end{pmatrix}_\epsilon, \epsilon' = \begin{pmatrix} c'_1 \\ c'_2 \\ 0 \end{pmatrix}_{\epsilon'} \quad (2.45)$$

これらのベクトルは、それぞれの X 線進行方向が異なるため、異なる基底で表されている。添字の ϵ や ϵ' は、それぞれの座標系で表現されているベクトルであることを表す。座標系 ϵ' から座標系 ϵ に変換する回転行列 $R_{\epsilon\epsilon'}$ は、

$$R_{\epsilon\epsilon'} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos 2\theta & \sin 2\theta \\ 0 & -\sin 2\theta & \cos 2\theta \end{pmatrix} \quad (2.46)$$

*14 式 (2.44) の左右円偏光の定義を逆にしても、この後の議論は同様に構成できる。これらの違いは光の進行方向のどちらから眺めるかで変わる。今回は、試料の気持ちになって X 線の進行方向から逆向きに X 線を眺めた時に、左 (右) 周りに見える偏光を左 (右) 円偏光と定義した。

と書ける。従って、 $(\boldsymbol{\varepsilon}'^* \times \boldsymbol{\varepsilon})$ は、

$$(\boldsymbol{\varepsilon}'^* \times \boldsymbol{\varepsilon}) = R_{\varepsilon\varepsilon'} \begin{pmatrix} c_1'^* \\ c_2'^* \\ 0 \end{pmatrix}_{\varepsilon'} \times \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ 0 \end{pmatrix}_{\varepsilon} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos 2\theta & \sin 2\theta \\ 0 & -\sin 2\theta & \cos 2\theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1'^* \\ c_2'^* \\ 0 \end{pmatrix}_{\varepsilon'} \times \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ 0 \end{pmatrix}_{\varepsilon} = \begin{pmatrix} c_2 c_2'^* \sin 2\theta \\ -c_1 c_2'^* \sin 2\theta \\ c_2 c_1'^* - c_1 c_2'^* \cos 2\theta \end{pmatrix}_{\varepsilon} \quad (2.47)$$

と書くことができる。

次に、磁気モーメントの単位ベクトル $\hat{\mathbf{m}}$ を、図 2.3 に示す直交する 3 つの基底 $(\hat{\mathbf{e}}_{1-3})$ で表される座標系 s を使って、以下のように定義する。

$$\hat{\mathbf{m}} := \begin{pmatrix} m_1 \\ m_2 \\ m_3 \end{pmatrix}_s \quad (2.48)$$

添字の s は、座標系 s で表現されているベクトルを表す。座標系 ε から、座標系 s への変換行列 $R_{s\varepsilon}$ は、以下のように表される。

$$R_{s\varepsilon} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & \sin \theta & \cos \theta \\ 0 & \cos \theta & -\sin \theta \end{pmatrix} \quad (2.49)$$

従って、座標系 s における $(\boldsymbol{\varepsilon}'^* \times \boldsymbol{\varepsilon})$ は、

$$R_{s\varepsilon}(\boldsymbol{\varepsilon}'^* \times \boldsymbol{\varepsilon})_{\varepsilon} = \begin{pmatrix} -c_2 c_2'^* \sin 2\theta \\ (c_2 c_1'^* - c_1 c_2'^*) \cos \theta \\ -(c_2 c_1'^* + c_1 c_2'^*) \sin \theta \end{pmatrix}_s \quad (2.50)$$

と表せる。式 (2.50) を用いれば任意の偏光状態に対して、 $i(\boldsymbol{\varepsilon}'^* \times \boldsymbol{\varepsilon}) \cdot \hat{\mathbf{m}}$ が計算できる。

最も重要なのは、入射と散乱 X 線のそれぞれが、 σ 偏光と π 偏光の 4 通りの場合である。4 つの散乱過程を、式 (2.50) を用いて計算し式 (2.40) に代入すれば、原子散乱因子は以下のような形式にまとめられる。

$$\begin{aligned} -i(\boldsymbol{\varepsilon}'^* \times \boldsymbol{\varepsilon}) \cdot \hat{\mathbf{m}}(F_{-1}^1 - F_1^1) &= \begin{pmatrix} f_{circ}^{\sigma'\sigma} & f_{circ}^{\pi'\sigma} \\ f_{circ}^{\sigma'\pi} & f_{circ}^{\pi'\pi} \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} 0 & i(m_2 \cos \theta + m_3 \sin \theta) \\ -i(m_2 \cos \theta - m_3 \sin \theta) & im_1 \sin 2\theta \end{pmatrix} (F_{-1}^1 - F_1^1) \end{aligned} \quad (2.51)$$

ここで、 $f_{circ}^{\varepsilon'\varepsilon}$ は、入射 X 線と散乱 X 線の偏光が、それぞれ ε と ε' の場合の原子散乱因子である。

上記の 4 パターン以外の偏光依存性は、 $f_{circ}^{\sigma'\sigma} \sim f_{circ}^{\pi'\pi}$ の 4 つの原子散乱因子を用いることで簡単に記述できる。例えば、右円偏光で入射し、 σ 偏光の散乱 X 線を観測する場合、式 (2.50) において、 $c_1 = 1/\sqrt{2}$ 、 $c_2 = -i/\sqrt{2}$ 、 $c_1' = 1$ 、 $c_2' = 0$ より、

$$-i(\boldsymbol{\varepsilon}'^* \times \boldsymbol{\varepsilon})_s \cdot \hat{\mathbf{m}} = -i \begin{pmatrix} 0 \\ -\frac{i}{\sqrt{2}} \cos \theta \\ \frac{i}{\sqrt{2}} \sin \theta \end{pmatrix}_s \cdot \begin{pmatrix} m_1 \\ m_2 \\ m_3 \end{pmatrix}_s = -\frac{1}{\sqrt{2}}(m_2 \cos \theta - m_3 \sin \theta) \quad (2.52)$$

従って、この散乱過程の原子散乱因子 $f_{circ}^{\sigma'R}$ は、

$$f_{circ}^{\sigma'R} = -\frac{i}{\sqrt{2}} f_{circ}^{\sigma'\pi} = \frac{1}{\sqrt{2}} f_{circ}^{\sigma'\sigma} - \frac{i}{\sqrt{2}} f_{circ}^{\sigma'\pi} \quad (2.53)$$

と書けることに気づく。同様に、右円偏光で入射し、 π 偏光の散乱 X 線を観測する場合、 $c_1 = 1/\sqrt{2}$ 、 $c_2 = -i/\sqrt{2}$ 、 $c'_1 = 0$ 、 $c'_2 = 1$ より、

$$-i(\boldsymbol{\varepsilon}'^* \times \boldsymbol{\varepsilon})_s \cdot \hat{\mathbf{m}} = -i \begin{pmatrix} \frac{i}{\sqrt{2}} \sin 2\theta \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} \cos \theta \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} \sin \theta \end{pmatrix}_s \cdot \begin{pmatrix} m_1 \\ m_2 \\ m_3 \end{pmatrix}_s = \frac{1}{\sqrt{2}} [m_1 \sin 2\theta + i(m_2 \cos \theta + m_3 \sin \theta)] \quad (2.54)$$

従って、この散乱過程の原子散乱因子は、

$$f_{circ}^{\pi R} = \frac{1}{\sqrt{2}} f_{circ}^{\pi \sigma} - \frac{i}{\sqrt{2}} f_{circ}^{\pi \pi} \quad (2.55)$$

と書ける。

上の例から示唆されるように、任意の偏光状態の入射 X 線に対する原子散乱因子 $f^{\sigma'(\pi)\varepsilon}$ は、 ε を ε_σ と ε_π に分解した時の対応関係と一致する。すなわち、 $\varepsilon = c_1 \varepsilon_\sigma + c_2 \varepsilon_\pi$ であるならば、

$$f^{\varepsilon' \varepsilon} = c_1 f^{\varepsilon' \sigma} + c_2 f^{\varepsilon' \pi} \quad (2.56)$$

が成り立つ。

2.5.3 f_{lin} と f_{iso} の偏光依存性

f_{lin} の偏光依存性 $(\boldsymbol{\varepsilon}'^* \cdot \hat{\mathbf{m}})(\boldsymbol{\varepsilon} \cdot \hat{\mathbf{m}})$ も、 f_{circ} と同様に計算が可能である。単純な計算のため計算過程は省くが、入射と散乱 X 線のそれぞれが σ 偏光と π 偏光の 4 通りの場合に関して、以下の式で表される。

$$\begin{aligned} -(\boldsymbol{\varepsilon}'^* \cdot \hat{\mathbf{m}})(\boldsymbol{\varepsilon} \cdot \hat{\mathbf{m}})(2F_0^1 - F_{-1}^1 - F_1^1) &= \begin{pmatrix} f_{lin}^{\sigma' \sigma} & f_{lin}^{\pi' \sigma} \\ f_{lin}^{\sigma' \pi} & f_{lin}^{\pi' \pi} \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} -m_1^2 & -m_1(m_3 \cos \theta - m_2 \sin \theta) \\ -m_1(m_3 \cos \theta + m_2 \sin \theta) & m_3^2 \cos^2 \theta - m_2^2 \sin^2 \theta \end{pmatrix} (2F_0^1 - F_{-1}^1 - F_1^1) \end{aligned} \quad (2.57)$$

最後に、 f_{iso} の偏光依存性を計算すると、以下のように表される。

$$\begin{aligned} -(\boldsymbol{\varepsilon}'^* \cdot \boldsymbol{\varepsilon})(F_{-1}^1 + F_1^1) &= \begin{pmatrix} f_{iso}^{\sigma' \sigma} & f_{iso}^{\pi' \sigma} \\ f_{iso}^{\sigma' \pi} & f_{iso}^{\pi' \pi} \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -\cos 2\theta \end{pmatrix} (F_{-1}^1 + F_1^1) \end{aligned} \quad (2.58)$$

以上をまとめると、E1 遷移では、原子散乱因子の偏光依存性は以下のように記述される。

$$\begin{aligned} f_{reso}^{E1} &= \begin{pmatrix} f_{reso}^{\sigma' \sigma} & f_{reso}^{\pi' \sigma} \\ f_{reso}^{\sigma' \pi} & f_{reso}^{\pi' \pi} \end{pmatrix} \\ &\propto \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -\cos 2\theta \end{pmatrix} (F_{-1}^1 + F_1^1) \\ &+ \begin{pmatrix} 0 & i(m_2 \cos \theta + m_3 \sin \theta) \\ -i(m_2 \cos \theta - m_3 \sin \theta) & im_1 \sin 2\theta \end{pmatrix} (F_{-1}^1 - F_1^1) \\ &+ \begin{pmatrix} -m_1^2 & -m_1(m_3 \cos \theta - m_2 \sin \theta) \\ -m_1(m_3 \cos \theta + m_2 \sin \theta) & m_3^2 \cos^2 \theta - m_2^2 \sin^2 \theta \end{pmatrix} (2F_0^1 - F_{-1}^1 - F_1^1) \end{aligned} \quad (2.59)$$

2.5.4 散乱強度の偏光依存性

次に、散乱強度の偏光依存性を考えよう。今、入射 X 線と散乱 X 線が偏光 ε 、 ε' の場合の散乱振幅を $F^{\varepsilon'\varepsilon}(\mathbf{q})$ と書けば、式 (2.4) より、

$$F^{\varepsilon'\varepsilon}(\mathbf{q}) = \sum_j f_j^{\varepsilon'\varepsilon} \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j) \quad (2.60)$$

と表せられる。散乱強度は、入射 X 線が σ 偏光と π 偏光のそれぞれの場合において、

$$I^{\sigma(\pi)}(\mathbf{q}) = |F^{\sigma'\sigma(\pi)}|^2 + |F^{\pi'\sigma(\pi)}|^2 \quad (2.61)$$

となる^{*15}。入射 X 線が右円偏光の場合は、原子散乱因子を考えた時と同様に、

$$\begin{aligned} I^R(\mathbf{q}) &= |F^{\sigma'R}|^2 + |F^{\pi'R}|^2 \\ &= \frac{1}{2}|F^{\sigma'\sigma} - iF^{\sigma'\pi}|^2 + \frac{1}{2}|F^{\pi'\sigma} - iF^{\pi'\pi}|^2 \\ &= \frac{1}{2}(|F^{\sigma'\sigma}|^2 + |F^{\pi'\sigma}|^2 + |F^{\sigma'\pi}|^2 + |F^{\pi'\pi}|^2) - \text{Im}[(F^{\sigma'\pi})^* F^{\sigma'\sigma} + (F^{\pi'\pi})^* F^{\pi'\sigma}] \end{aligned} \quad (2.62)$$

と書ける。左円偏光も同様に計算して、

$$I^L(\mathbf{q}) = \frac{1}{2}(|F^{\sigma'\sigma}|^2 + |F^{\pi'\sigma}|^2 + |F^{\sigma'\pi}|^2 + |F^{\pi'\pi}|^2) + \text{Im}[(F^{\sigma'\pi})^* F^{\sigma'\sigma} + (F^{\pi'\pi})^* F^{\pi'\sigma}] \quad (2.63)$$

以上の計算より、散乱強度は

$$\begin{aligned} I(\mathbf{q}) &= \frac{1}{2}(1 + P_3)(|F^{\sigma'\sigma}|^2 + |F^{\pi'\sigma}|^2) \\ &\quad + \frac{1}{2}(1 - P_3)(|F^{\sigma'\pi}|^2 + |F^{\pi'\pi}|^2) \\ &\quad + P_2 \text{Im}[(F^{\sigma'\pi})^* F^{\sigma'\sigma} + (F^{\pi'\pi})^* F^{\pi'\sigma}] \end{aligned} \quad (2.64)$$

と表せられる。ここで、 P_2 、 P_3 はストークスパラメータと呼ばれ、光の偏光状態を表すパラメータである。 $P_2 = -1$ は右円偏光、 $P_2 = +1$ は左円偏光、 $P_3 = 1$ は σ 偏光、 $P_3 = -1$ は π 偏光を表す。式 (2.64) は、その導出に原子散乱因子の詳細に触れていないため、全ての散乱過程に対して成り立つ式である。

2.5.5 Sinusoidal 磁気構造の観測

共鳴 X 線磁気散乱を計算する準備が整ったので、典型的な磁気秩序 [Sin 波的 (Sinusoidal) 磁気構造とヘリカル型磁気構造] に対する偏光依存性を計算し、共鳴 X 線磁気散乱によって磁気秩序の観測が可能であることを見ていこう。

今、図 2.4 に示すような、 a 軸方向に伝搬ベクトル $\boldsymbol{\tau}$ で形成される Sinusoidal 磁気構造を考える^{*16}。結晶の a 軸方向を \mathbf{e}_3 に平行に置き、 \mathbf{e}_2 方向に磁気モーメントが向いていると仮定しよう。それぞれの原子サイト \mathbf{r}_j での磁気モーメント \mathbf{m}_j が、座標系 s において、以下の式で表されるとする。

$$\mathbf{m}_j = m_0 \begin{pmatrix} 0 \\ \cos(\boldsymbol{\tau} \cdot \mathbf{r}_j) \\ 0 \end{pmatrix}_s \quad (2.65)$$

*15 σ 偏光と π 偏光は互いに直交しているため、 $F^{\sigma'\sigma(\pi)}$ と $F^{\pi'\sigma(\pi)}$ の干渉強度は 0 である。

*16 伝搬ベクトルは、波数ベクトルと同じ次元を持ち、図 2.4 に示す磁気構造に対しては、 $\boldsymbol{\tau} = \frac{2\pi}{a}(1/8, 0, 0)$ である。

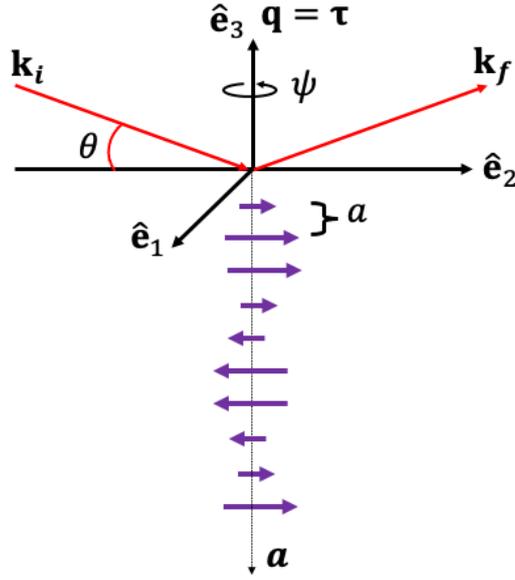


図 2.4 サイン波の形状をした Sinusoidal 磁気構造に対する回折実験。磁気モーメントの方向を \mathbf{e}_2 としている。結晶構造に対して、 a 軸方向に 8 倍周期の Sinusoidal 秩序が形成されると仮定している。

まずは、散乱過程のうち、 f_{circ} の項を考えよう。それぞれの偏光に対する散乱振幅は、式 (2.51) を用いれば以下のように計算できる。

$$F_{circ}^{\sigma'\sigma} = F_{circ}^{\pi\pi} = 0 \quad (2.66)$$

$$F_{circ}^{\pi'\sigma} = im_0 \cos \theta \sum_j \cos(\boldsymbol{\tau} \cdot \mathbf{r}_j) \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j) \Delta F_{circ} \quad (2.67)$$

$$F_{circ}^{\sigma'\pi} = -im_0 \cos \theta \sum_j \cos(\boldsymbol{\tau} \cdot \mathbf{r}_j) \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j) \Delta F_{circ} \quad (2.68)$$

ここで、 $\Delta F_{circ} := F_{-1}^1 - F_1^1$ である。^{*17} 散乱強度は、それぞれの偏光に関して、

$$I_{circ}^{\sigma'\sigma} = I_{circ}^{\pi'\pi} = 0 \quad (2.69)$$

$$I_{circ}^{\pi'\sigma} = I_{circ}^{\sigma'\pi} = m_0^2 \cos^2 \theta |\Delta F_{circ}|^2 \left| \sum_j \cos(\boldsymbol{\tau} \cdot \mathbf{r}_j) \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j) \right|^2 \quad (2.70)$$

$$\simeq \frac{N^2}{4} m_0^2 \cos^2 \theta |\Delta F_{circ}|^2 \delta[\mathbf{q} - (\mathbf{G} \pm \boldsymbol{\tau})] \quad (2.71)$$

と書ける。ここで、 $\delta(\mathbf{q})$ はディラックのデルタ関数であり、 \mathbf{G} は結晶格子で決まる逆格子ベクトル、 N

^{*17} $f_{circ} = -i(\boldsymbol{\epsilon}^* \times \boldsymbol{\epsilon}) \cdot \hat{\mathbf{m}}(F_{-1}^1 - F_1^1)$ の中で、 $\hat{\mathbf{m}}$ は磁気モーメントの方向を表す単位ベクトルであり、磁気モーメントの大きさを反映しているのは $\Delta F_{circ} := F_{-1}^1 - F_1^1$ の部分である。従って、厳密には、 ΔF_{circ} も \mathbf{r}_j に依存して変化する。ここでは、簡単のため、 ΔF_{circ} を一定として、 $\hat{\mathbf{m}}$ を磁気モーメントの大きさも含めたベクトルとして見做している。これは、大胆な近似式であることは注意した方がよい。

は原子数である。式 (2.70) の j に関する和の計算は、

$$\begin{aligned} \left| \sum_j \cos(\boldsymbol{\tau} \cdot \mathbf{r}_j) \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j) \right|^2 &= \left| \frac{1}{2} \sum_j [\exp(i\boldsymbol{\tau} \cdot \mathbf{r}_j) + \exp(-i\boldsymbol{\tau} \cdot \mathbf{r}_j)] \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j) \right|^2 \\ &= \frac{1}{4} \left| \sum_j [\exp(-i(\mathbf{q} - \boldsymbol{\tau}) \cdot \mathbf{r}_j) + \exp(-i(\mathbf{q} + \boldsymbol{\tau}) \cdot \mathbf{r}_j)] \right|^2 \\ &\simeq \frac{N^2}{4} (\delta((\mathbf{q} - \boldsymbol{\tau}) - \mathbf{G}) + \delta((\mathbf{q} + \boldsymbol{\tau}) - \mathbf{G})) \end{aligned} \quad (2.72)$$

と書ける*18。

さて、図 2.4 に示す実験配置には、散乱ベクトル方向を軸に試料を回転するアジマス角度の自由度がある (図中の ψ)。散乱強度は磁気モーメントの異方性を反映して、明瞭なアジマス角依存性を示す。磁気モーメントが \mathbf{e}_2 軸方向を向いている時を $\psi = 0$ として、アジマス角が ψ での磁気モーメントは以下の式で表される。

$$\mathbf{m}_j = \begin{pmatrix} \cos \psi & -\sin \psi & 0 \\ \sin \psi & \cos \psi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 0 \\ m_0 \cos(\boldsymbol{\tau} \cdot \mathbf{r}_j) \\ 0 \end{pmatrix}_s = m_0 \begin{pmatrix} -\sin \psi \cos(\boldsymbol{\tau} \cdot \mathbf{r}_j) \\ \cos \psi \cos(\boldsymbol{\tau} \cdot \mathbf{r}_j) \\ 0 \end{pmatrix}_s \quad (2.73)$$

従って、それぞれの偏光に対する散乱振幅は以下のように計算できる。

$$F_{circ}^{\sigma'\sigma} = 0 \quad (2.74)$$

$$F_{circ}^{\pi'\sigma} = -im_0 \cos \psi \cos \theta \sum_j \cos(\boldsymbol{\tau} \cdot \mathbf{r}_j) \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j) \Delta F_{circ} \quad (2.75)$$

$$F_{circ}^{\pi'\pi} = im_0 \cos \psi \cos \theta \sum_j \cos(\boldsymbol{\tau} \cdot \mathbf{r}_j) \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j) \Delta F_{circ} \quad (2.76)$$

$$F_{circ}^{\pi'\pi} = im_0 \sin \psi \sin 2\theta \sum_j \cos(\boldsymbol{\tau} \cdot \mathbf{r}_j) \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j) \Delta F_{circ} \quad (2.77)$$

これらを用いて、それぞれの偏光に対する散乱強度のアジマス角度依存性が計算できる。その様子を図 2.5 に示す。磁気モーメントの異方性を反映して、異方的なアジマス角度依存性が現れることが分かるだろう。従って、散乱強度のアジマス角依存性を測定することで、磁気モーメントの方向が推定可能になる。

次に、磁気モーメントの 2 次の項である f_{lin} の項について考えよう。図 2.4 に示すように、今考えている磁気構造は m_2 成分のみを持つ。従って、式 (2.57) より、散乱振幅は π' - π の散乱過程のみ値をもち、以下のように表される。

$$F_{lin}^{\sigma'\sigma} = F_{lin}^{\pi'\sigma} = F_{lin}^{\sigma'\pi} = 0 \quad (2.78)$$

$$F_{lin}^{\pi'\pi} = -m_0^2 \sin^2 \theta \sum_j \cos^2(\boldsymbol{\tau} \cdot \mathbf{r}_j) \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j) \Delta F_{lin} \quad (2.79)$$

*18 最後の等式は以下のように導ける。まず、周期的な単位胞 (実格子ベクトル \mathbf{a}) を仮定すれば、 $\mathbf{r}_j = \mathbf{r}_{j'} + m\mathbf{a}$ (m は単位胞の番号) と書ける。ここで、 j' は単位胞内の原子の番号である。すると、 $\sum_j \exp[-i(\mathbf{q} - \boldsymbol{\tau}) \cdot \mathbf{r}_j] = \sum_m [\exp(-i(\mathbf{q} - \boldsymbol{\tau}) \cdot m\mathbf{a})] \sum_{j'} \exp[-i(\mathbf{q} - \boldsymbol{\tau}) \cdot \mathbf{r}_{j'}]$ となる。図 2.4 の結晶格子では、 $\mathbf{r}_{j'} = (0, 0, 0)$ として良い。従って、 $\sum_j \exp[-i(\mathbf{q} - \boldsymbol{\tau}) \cdot \mathbf{r}_j] = \sum_m [\exp(-i(\mathbf{q} - \boldsymbol{\tau}) \cdot m\mathbf{a})]$ である。 $|\sum_m [\exp(-i(\mathbf{q} - \boldsymbol{\tau}) \cdot m\mathbf{a})]|^2$ はラウエ関数であり、単位胞の数を十分大きく取れば、 $N^2 \delta((\mathbf{q} - \boldsymbol{\tau}) - \mathbf{G})$ とみなすことができる。

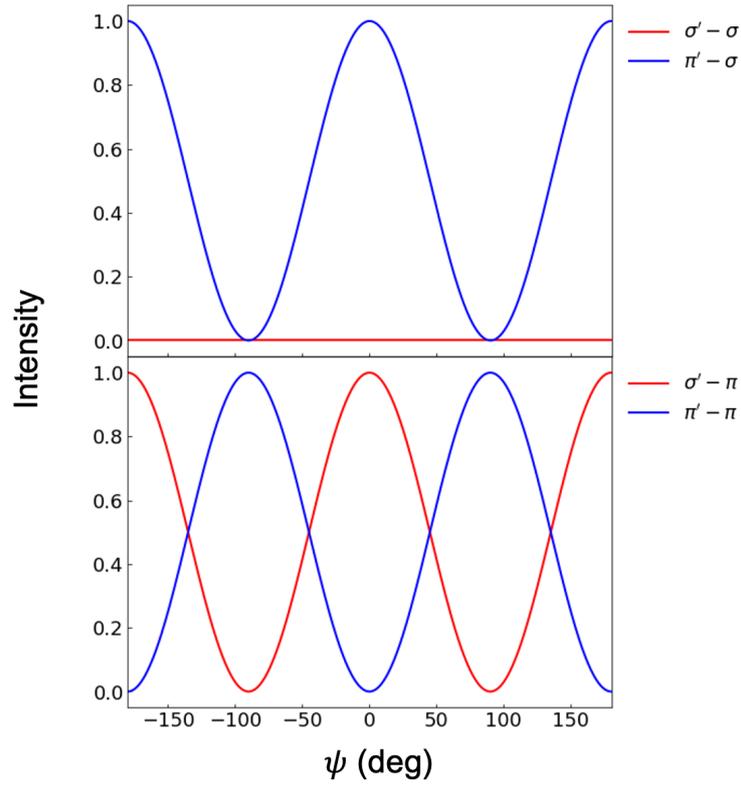


図 2.5 各偏光に対する Sinusoidal 磁気構造における散乱強度のアジマス角度依存性。磁気モーメントが \mathbf{e}_2 方向を向いているときを、 $\psi = 0$ として定義した。

ここで、 $\Delta F_{lin} := 2F_0^1 - F_{-1}^1 - F_1^1$ である。従って、散乱強度は、入射と散乱 X 線がどちらも π 偏光の場合のみ値を持ち、

$$I_{lin}^{\pi\pi} = \frac{N^2}{16} m_0^4 \sin^4 \theta |\Delta F_{lin}|^2 [\delta(\mathbf{q} - (\mathbf{G} \pm 2\boldsymbol{\tau})) + 2\delta(\mathbf{q} - \mathbf{G})] \quad (2.80)$$

となる。式 (2.80) は、散乱強度が $\mathbf{q} = \mathbf{G}$ と $\mathbf{q} = \mathbf{G} \pm 2\boldsymbol{\tau}$ で観測されることを示しており、これは f_{circ} の 0 次と 2 次の位置である。

2.5.6 磁気ヘリカルの観測

次に、図 2.6 に示すような磁気ヘリカル構造について考えよう。Sinusoidal 構造の時と同様に、伝搬ベクトルを $\boldsymbol{\tau}$ 、ヘリカルの伝搬方向を a 軸方向とし、 a 軸方向を散乱ベクトルの方向に向ける。各原子の磁気モーメントを、以下の式で表そう。

$$\mathbf{m}_j = m_0 \begin{pmatrix} \chi \sin(\boldsymbol{\tau} \cdot \mathbf{r}_j) \\ \cos(\boldsymbol{\tau} \cdot \mathbf{r}_j) \\ 0 \end{pmatrix}_s \quad (2.81)$$

ここで、 $\chi := \pm 1$ は、ヘリカル構造のヘリシティ (伝搬方向に対するスピンの回転の向き) を表す。

すぐに示すように、入射 X 線が円偏光の場合は、 f_{circ} を通して磁気ヘリカル構造のヘリシティを区別

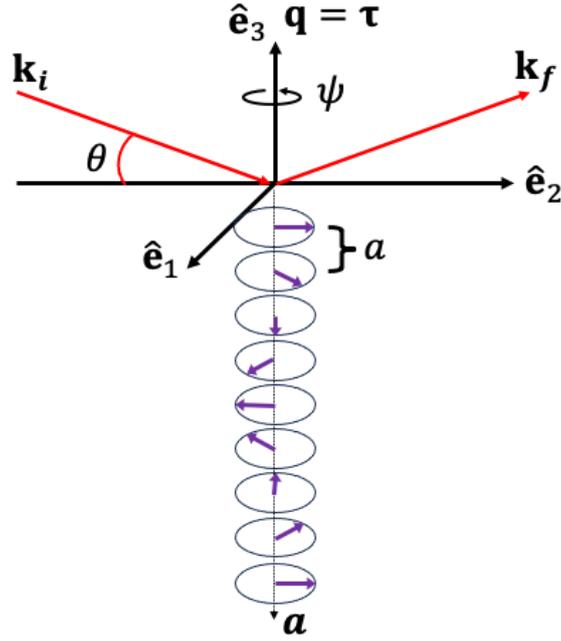


図 2.6 ヘリカル磁気構造に対する回折実験。結晶構造に対して、 a 軸方向に 8 倍周期のヘリカル秩序が形成されると仮定している。

することが可能になる。 f_{circ} に対して、散乱振幅を計算すれば、

$$F_{circ}^{\sigma'\sigma} = 0 \quad (2.82)$$

$$F_{circ}^{\pi'\sigma} = -im_0 \cos \theta \sum_j \cos(\boldsymbol{\tau} \cdot \mathbf{r}_j) \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j) \Delta F_{circ} \quad (2.83)$$

$$F_{circ}^{\sigma'\pi} = im_0 \cos \theta \sum_j \cos(\boldsymbol{\tau} \cdot \mathbf{r}_j) \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j) \Delta F_{circ} \quad (2.84)$$

$$F_{circ}^{\pi'\pi} = -i\chi m_0 \sin 2\theta \sum_j \sin(\boldsymbol{\tau} \cdot \mathbf{r}_j) \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j) \Delta F_{circ} \quad (2.85)$$

と書ける。従って、散乱強度は

$$I_{circ}^{\sigma'\sigma} = 0 \quad (2.86)$$

$$I_{circ}^{\pi'\sigma} = \frac{N^2}{4} m_0^2 \cos^2 \theta |\Delta F_{circ}|^2 \delta(\mathbf{q} - (\mathbf{G} \pm \boldsymbol{\tau})) \quad (2.87)$$

$$I_{circ}^{\sigma'\pi} = \frac{N^2}{4} m_0^2 \cos^2 \theta |\Delta F_{circ}|^2 \delta(\mathbf{q} - (\mathbf{G} \pm \boldsymbol{\tau})) \quad (2.88)$$

$$I_{circ}^{\pi'\pi} = \frac{N^2}{4} m_0^2 \sin^2 2\theta |\Delta F_{circ}|^2 \delta(\mathbf{q} - (\mathbf{G} \pm \boldsymbol{\tau})) \quad (2.89)$$

である。これより、入射 X 線が直線偏光の場合、散乱強度は磁気構造のヘリシティ χ には依存しないことが分かる。

では、入射 X 線が左右円偏光の場合はどうであろうか。式 (2.83) と式 (2.85) から、 $F_{\pi'\sigma}$ と $F_{\pi'\pi}$ には $\cos(\boldsymbol{\tau} \cdot \mathbf{r}_j)$ と $\sin(\boldsymbol{\tau} \cdot \mathbf{r}_j)$ の項がそれぞれ含まれており、位相が 90 度ずれていることが読み取れる。従って、式 (2.64) の第 3 項が有限の値となる。実際に散乱強度を計算をすると、ストークスパラメータ P_2 を

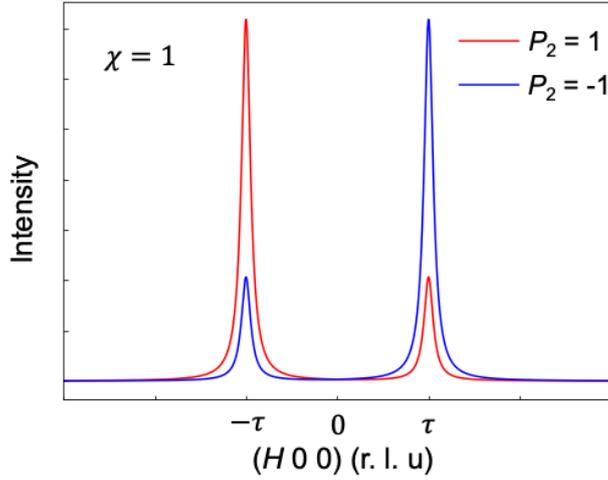


図 2.7 $\chi = 1$ のヘリカル磁気構造に対する散乱強度の円偏光依存性。 $P_2 = 1$ が右円偏光、 $P_2 = -1$ が左円偏光を表す。

用いて、

$$I_{circ}^{L(R)} = \frac{N^2}{4} m_0^2 (\cos^2 \theta + \frac{1}{2} \sin^2 2\theta \mp P_2 \chi \cos \theta \sin 2\theta) |\Delta F_1|^2 \delta(\mathbf{q} - (\mathbf{G} \pm \boldsymbol{\tau})) \quad (2.90)$$

と表される。散乱強度は磁気構造のヘリシティ χ や円偏光のヘリシティ P_2 、逆空間上の点 $\mathbf{G} \pm \boldsymbol{\tau}$ に依存して変化する。図 2.7 に、 $\chi = 1$ に対して、逆空間上の散乱強度の様子を示した。左右円偏光のそれぞれの散乱強度や、 $\mathbf{q} = \mathbf{G} \pm \boldsymbol{\tau}$ における散乱強度を取得し差分を取ることで、磁気構造のヘリシティが観測可能になる。

f_{lin} 項においては、それぞれの偏光の散乱振幅を計算すれば、

$$F_{lin}^{\sigma'\sigma} = -m_0^2 \sum_j \sin^2(\boldsymbol{\tau} \cdot \mathbf{r}_j) \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j) \Delta F_{lin} \quad (2.91)$$

$$F_{lin}^{\pi'\sigma} = \chi m_0^2 \sin \theta \sum_j \sin(\boldsymbol{\tau} \cdot \mathbf{r}_j) \cos(\boldsymbol{\tau} \cdot \mathbf{r}_j) \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j) \Delta F_{lin} \quad (2.92)$$

$$F_{lin}^{\sigma'\pi} = -\chi m_0^2 \sin \theta \sum_j \sin(\boldsymbol{\tau} \cdot \mathbf{r}_j) \cos(\boldsymbol{\tau} \cdot \mathbf{r}_j) \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j) \Delta F_{lin} \quad (2.93)$$

$$F_{lin}^{\pi'\pi} = -m_0^2 \sin^2 \theta \sum_j \cos^2(\boldsymbol{\tau} \cdot \mathbf{r}_j) \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j) \Delta F_{lin} \quad (2.94)$$

となり、散乱強度は、

$$I_{lin}^{\sigma'\sigma} = \frac{N^2}{16} m_0^4 |\Delta F_{lin}|^2 [\delta(\mathbf{q} - (\mathbf{G} \pm 2\boldsymbol{\tau})) - 2\delta(\mathbf{q} - \mathbf{G})] \quad (2.95)$$

$$I_{lin}^{\pi'\sigma} = I_{lin}^{\sigma'\pi} = \frac{N^2}{16} m_0^4 \sin^2 \theta |\Delta F_{lin}|^2 \delta(\mathbf{q} - (\mathbf{G} \pm 2\boldsymbol{\tau})) \quad (2.96)$$

$$I_{lin}^{\sigma'\pi} = \frac{N^2}{16} m_0^4 \sin^4 \theta |\Delta F_{lin}|^2 [\delta(\mathbf{q} - (\mathbf{G} \pm 2\boldsymbol{\tau})) + 2\delta(\mathbf{q} - \mathbf{G})] \quad (2.97)$$

$$(2.98)$$

である。この場合も、散乱強度は $\mathbf{q} = \mathbf{G}, \mathbf{G} \pm 2\boldsymbol{\tau}$ で観測されることが分かる。式 (2.92) や (2.93) を見ると、その中に磁気ヘリカル構造のヘリシティ χ が現れている。このことは、例えば、電荷散乱等と干渉させることで、 f_{lin} を通しても磁気ヘリカル構造のヘリシティ成分が観測され得ることを示している。

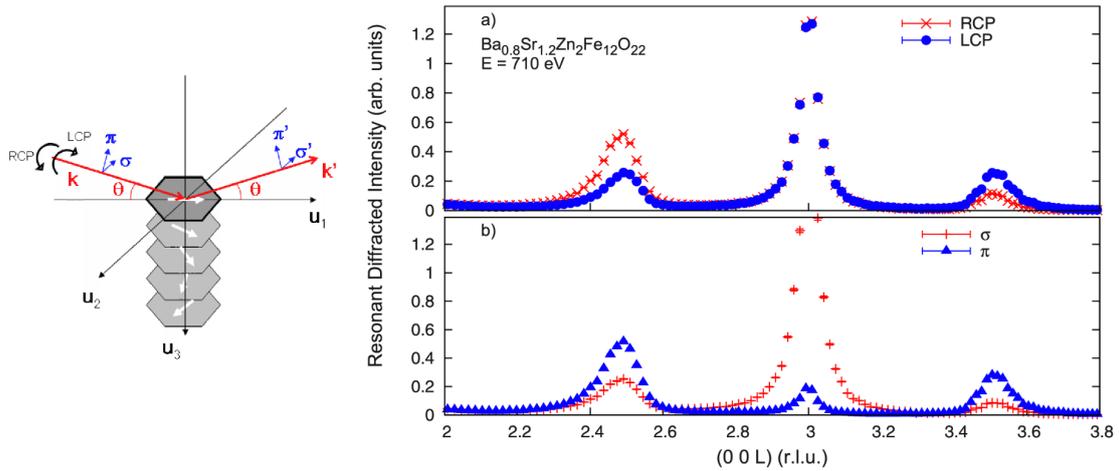


図 2.8 軟 X 線を利用した、ヘリカル磁性体 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ のヘリシティ観測 [10]。Fe L_3 端 ($E = 710 \text{ eV}$) における共鳴 X 線散乱実験である。左図: Fe のヘリカルスピン構造に対する実験配置を示している。右図: (a) 左右円偏光 X 線と (b) 直線偏光 X 線を用いた際の、 $(00L)$ 方向の強度プロファイル。 (003) に見えるのが基本反射、そこから磁気波数 ($\tau = (0, 0, 0.5)$) 分だけずれた位置にあるピークが磁気反射である。Reprinted figure with permission from [A. M. Mulders et al., *Physical Review B*, **81**, 092405, 2010.] Copyright 2010 by the American Physical Society.

2.5.7 ヘリシティの観測例

最後に、実際に円偏光軟 X 線を利用した磁気秩序のヘリシティ観測の例を示そう。図 2.8 に示すのは、ヘリカル磁性体 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ の磁気構造を、軟 X 線を用いた Fe L_3 端における共鳴 X 線散乱で観測した例である [10]。この物質は、磁気波数 $\tau = (0, 0, \tau)$ で特徴づけられるヘリカルな磁気構造を有する。(図 2.8 の挿入図を参照。この実験の温度では、 $\tau = 0.5$ である。) この物質に、図 2.6 と同様の実験配置で、共鳴 X 線散乱を行った実験である。図 2.8(a)(b) に示すのは、(a) 左右円偏光 X 線と (b) 直線偏光 X 線を用いた際の $(00L)$ 方向の強度プロファイルであり、 $\mathbf{q} = (003)$ にあるピークが基本反射、そこから磁気波数分だけずれた位置 $\mathbf{q} = (003 \pm \tau)$ にあるピークが磁気散乱である。図 2.8(a) を見ると、磁気反射位置 $(003 + \tau)$ では、左円偏光の方が右円偏光に比べて強度が強くなっているが、 $(003 - \tau)$ ではこの関係が逆転している。これは、ヘリカル磁気構造のヘリシティを反映した強度差であり、式 (2.90) がよく対応していることが分かる。一方で、 (003) の基本反射強度は左右円偏光で変わらないことも確認できる。これは、これまでの計算が示唆する通りトムソン散乱や f_{iso} 項では、左右円偏光での強度差は生じないためである。 f_{im} が有意な値を持っており、電荷散乱と磁気散乱が干渉する場合には左右円偏光で強度差が生じるが、今回の場合にはそれがほとんど強度に寄与していないことが窺える。図 2.8(b) では、入射 X 線の偏光が直線偏光の場合を示している。この時には、磁気反射位置 $(003 \pm \tau)$ のそれぞれの偏光に対する強度差は逆転しない。 π 偏光の方が散乱強度が強い理由は、式 (2.86) ~ (2.89) に示すように、入射 X 線が π 偏光の場合には、磁気散乱強度には $\sigma' - \pi$ と $\pi' - \pi$ の散乱強度が寄与するが、 σ 偏光の場合には、 $\pi' - \sigma$ の散乱過程のみ寄与するためであると考えられる。基本反射を見てみると、 σ 偏光の場合が圧倒的に強い。これは式 (2.58) に示すように、 f_{iso} 項は π 偏光の場合に $\cos 2\theta$ に比例するためであると考えられる。

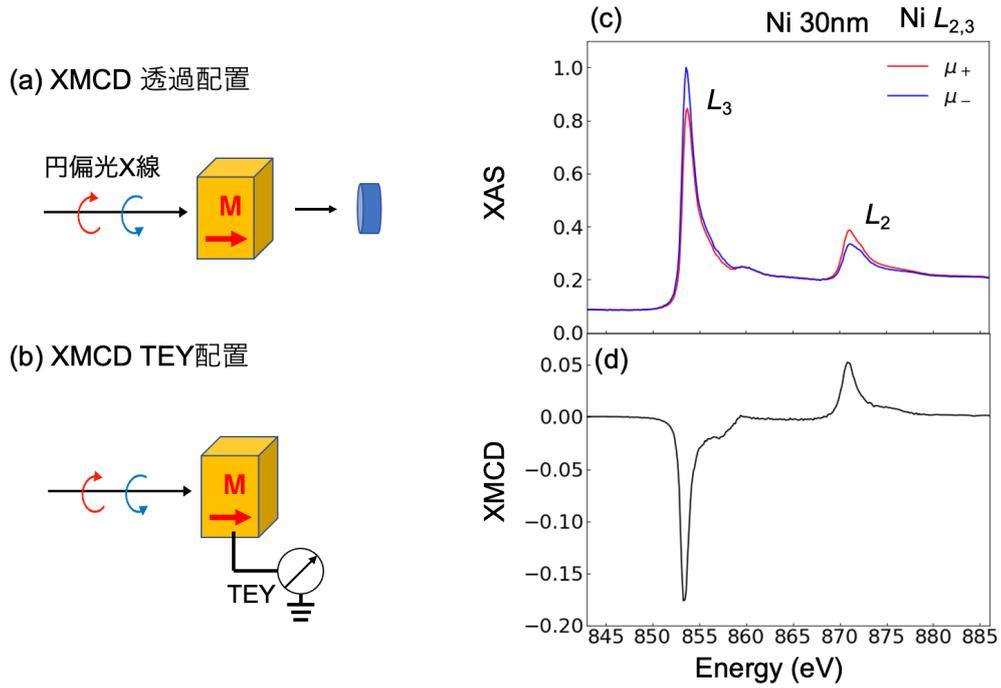


図 2.9 XMCD 測定の概要。(a) 透過配置と (b)TEY 配置での XMCD 測定。(c)(d) TEY 配置で取得した Ni 30 nm 薄膜に対する円偏光 X 線の (c)XAS スペクトルと (d)XMCD スペクトル。

2.6 XMCD

共鳴 X 線散乱と同様に、磁性体研究に多く使われるのが、X 線磁気円偏光二色性 (XMCD : X-ray magnetic cular dicroism) である。XMCD では、円偏光の X 線を磁性体に照射し、その吸収率を計測する。X 線吸収端にて、左右円偏光の X 線の吸収スペクトルの差分をとったものが、XMCD スペクトルと呼ばれる。この XMCD スペクトルが、対象とする元素の磁性状態を反映したものになり、対象となる磁性体は主に強磁性体である。吸収率の計測には、透過 X 線を測定する方法 [図 2.9(a)] 以外に、X 線吸収により電子が試料外に放出することで、試料に流れる電流を計測する全電子収量 (Total electron yield : TEY) 法 [図 2.9(b)] や X 線吸収により発せられる蛍光を測定する蛍光収量 (Fluorescence yield : FY) 法等がある。

XMCD における X 線の吸収過程には、共鳴 X 線散乱の E1 遷移と同じ電子遷移過程を含む。物質の X 線吸収係数を μ としよう。 μ は、光学理論において、原子散乱因子 f の前方散乱 ($\mathbf{k}' = \mathbf{k}$) 成分かつ、偏光が変化しない ($\epsilon' = \epsilon$) 成分の虚部に対応し、以下のように表される。

$$\mu \propto \text{Im}f(\mathbf{k}' = \mathbf{k}, \epsilon' = \epsilon) \quad (2.99)$$

共鳴 X 線散乱において円偏光 X 線を入射する場合、この原子散乱因子は式 (2.17) の f_{reso}^{E1} の中の、 f_{iso} と f_{circ} に対応する。すなわち、

$$\mu \propto \text{Im}(f_{iso} + f_{circ}) = -\text{Im} \left[(\epsilon^* \cdot \epsilon)(F_{-1}^1 + F_1^1) + i(\epsilon^* \times \epsilon) \cdot \hat{\mathbf{m}}(F_{-1}^1 - F_1^1) \right] \quad (2.100)$$

である。ちなみに、 σ 偏光と π 偏光の X 線を入射し、吸収係数の差を取得する場合は X 線線二色性と呼ばれ、 $f_{iso} + f_{lin}$ の虚部に対応する。

この時の偏光依存性を考えよう。まず、式 (2.100) 中の f_{iso} に対応する部分は、 $\varepsilon^* \cdot \varepsilon = 1$ である。 f_{circ} 部分は、式 (2.50) において $\theta = 0$ とすればよく、図 2.3 で示す座標系 s を用いれば、

$$\varepsilon'^* \times \varepsilon = \begin{pmatrix} 0 \\ (c_2 c_1^* - c_1 c_2^*) \\ 0 \end{pmatrix}_s = i \hat{\mathbf{k}} P_2 \quad (2.101)$$

と書ける。ここで、 $\hat{\mathbf{k}}$ は入射 X 線の進行方向の単位ベクトルであり、 $P_2 = \pm 1$ は、X 線の左右円偏光（ヘリシティ）を表すストークスパラメータである。式 (2.101) を見て分かるように、X 線が直線偏光の場合には f_{circ} 項は消失する。これより、式 (2.100) は、

$$\mu \propto -\text{Im}[(F_{-1}^1 + F_1^1)] - \hat{\mathbf{k}} \cdot \hat{\mathbf{m}} P_2 \text{Im}[(F_{-1}^1 - F_1^1)] \quad (2.102)$$

と表せられる。右円偏光と左円偏光の吸収係数をそれぞれ μ_+ と μ_- とすれば、XMCD は、左右円偏光の吸収係数の差 $\Delta\mu = \mu_+ - \mu_-$ に対応し、

$$\Delta\mu \propto -2\hat{\mathbf{k}} \cdot \hat{\mathbf{m}} \text{Im}[(F_{-1}^1 - F_1^1)] \quad (2.103)$$

と書ける。従って、XMCD では、X 線入射方向の磁気モーメント成分が観測される。通常は、反強磁性秩序の場合には XMCD 信号が打ち消しあい強度は消えるため、強磁性秩序のみ信号に引がかかる。また、左右円偏光の吸収係数の和 $\mu_0 = (\mu_+ + \mu_-)$ は、X 線吸収スペクトル (X-ray absorption spectrum: XAS) に対応し、

$$\mu_0 \propto -2\text{Im}[(F_{-1}^1 + F_1^1)] \quad (2.104)$$

である。XMCD の具体的な強度は、共鳴 X 線散乱の場合と同様に、 $(F_{-1}^1 - F_1^1)$ を計算する必要がある。原子モデルを採用すれば、節 2.4.2 で示したように、Clebsch-Gordan 係数を用いて計算できる。

図 2.9(c)(d) に、Ni 薄膜に対する XMCD 測定の実例を示そう。図 2.9(c) には、Ni $L_{2,3}$ 端周辺での円偏光 X 線の XAS スペクトルを示している。 $L_{2,3}$ 端付近で左右円偏光で吸収率に差があることが読み取れるだろう。これらの差分である XMCD スペクトルを、図 2.9(d) に示す。符号の異なる明瞭なピークが $L_{2,3}$ 端で観測されている^{*19}。

XMCD では、Sum rule と呼ばれる便利な公式がある [11–13]^{*20}。これは、XMCD と XAS スペクトルから、電子の軌道モーメントとスピンモーメントの期待値 ($\langle L_z \rangle$ と $\langle S_z \rangle$) を導出するものである。3d 電子の $L_{2,3}$ 吸収端の場合に以下の式が導出される。

$$\langle L_z \rangle = \frac{4}{3} n_h \frac{\int_{L_3} \Delta\mu(E) dE + \int_{L_2} \Delta\mu(E) dE}{\int_{L_3+L_2} \mu_0(E) dE} \quad (2.105)$$

$$\langle S_z \rangle + \frac{7}{2} \langle T_z \rangle = n_h \frac{6 \int_{L_3} \Delta\mu(E) dE - 4 \int_{L_2} \Delta\mu(E) dE}{\int_{L_3+L_2} \mu_0(E) dE} \quad (2.106)$$

ここで、 $\int_{L_{2(3)}} \dots dE$ は、 $L_{2(3)}$ 吸収端におけるスペクトルの積分値、 n_h は 3d 軌道ホール数を表す。 $\langle T_z \rangle$ は、双極子演算子 $\mathbf{S} - 3\mathbf{r}(\mathbf{r} \cdot \mathbf{S})/r^2$ の期待値であり、スピンの空間分布の異方性を表している。もし n_h の値を正確に知ることができたならば、少なくとも軌道モーメントは定量的に評価することが可能である。通常は、 n_h を求めるのに理論計算に頼ることが多い。また、スピンモーメントを求める際には、 $\langle T_z \rangle$ 項

*19 符号が異なることを理解するためには、節 2.4.2 と同様の計算を L_3 端 ($2p_{j=\frac{3}{2}}$ と 3d 軌道間の遷移) に対しても行えば良い。

*20 共鳴 X 線散乱には、筆者の知る限り、Sum rule は存在しないようである。

を評価する必要がある。 $\langle T_z \rangle$ 項は、多くの強磁性体ではスピン磁気モーメントに比べて小さく、無視されることが多い。また、 $\langle T_z \rangle = 0$ になるような、入射 X 線の角度 54.7° (Magic angle) が知られている [14]。一方で、最近では、 $\langle T_z \rangle$ 項を介することで反強磁性秩序の観測も可能であることが示されている。ある種の反強磁性秩序においては、その対称性により $\langle S_z \rangle = 0$ にであるにも関わらず、 $\langle T_z \rangle$ 項はマクロに有限の値として残る。これを利用した、拡張多極子秩序等の観測が行われている [15, 16]。最後に、この XMCD の Sum rule は 1 電子の波動関数に基づいているが、その適用限界も議論されていることに言及しておきたい [17, 18]。

3 共鳴 X 線散乱や XMCD を利用したイメージング、時分割測定の場合

ここまで、共鳴 X 線散乱や XMCD の基礎的な事柄を中心に記述した。これらの手法は、実空間イメージングや時分割測定等の X 線測定技術と組み合わせることで、多種多様な実験が可能になる。本章では、特に、ナノメートルからマイクロメートル程度のメゾスコピック領域における秩序状態の可視化が可能な実空間イメージングや、ダイナミクスを直接観測する時分割 X 線測定に関して、基礎的内容から共鳴 X 線散乱を組み合わせた応用例までを記述する。

3.1 X 線実空間イメージング

X 線イメージング手法には、大きく分けて 2 種類存在する。X 線のコヒーレンスを利用したコヒーレント X 線回折イメージングと、X 線を集光し試料を走査する走査型 X 線顕微鏡である。ここでは、それぞれのイメージング手法について、その原理と応用例を記述したい。また、主に磁気秩序観測に的を絞って記述するが、電荷秩序や多極子秩序状態の観測に対しても、散乱強度に寄与するならば、原理的に適用可能である。

3.1.1 コヒーレント X 線回折イメージング

X 線のコヒーレンスを用いたコヒーレント X 線回折イメージング (CDI : Coherent X-ray diffraction imaging) を記述する。この手法は、後述する走査型 X 線顕微鏡に比べて、高空間分解能 (< 10 nm) が望める手法である。

波である X 線の重要な性質として、コヒーレンスという概念がある。コヒーレンスは、X 線の位相が空間的・時間的にどのくらい相関があるかを表すものである。例えば、空間コヒーレンスが良い光は、ビームサイズ全体に渡って位相が揃った光である。1 つの光子を考えるならば、これは光がどのくらいの平行ビームであるかを表している。これは、ビームが発散的であればあるほど、光の位相は急峻に変化し、相関が失われていくためである。どのくらいの距離に渡って相関があるかを表す量を、空間コヒーレンス長と呼ぶ。また、時間コヒーレンスが良い光は、時間的に相関がある光を指す。これは光が、どのくらい単色であるのかに対応している。例えば、単色性の悪い光は、様々な周波数の光の重ね合わせで表されるが、このような光は時間的にほとんど相関を持たない*21。

大学等で使用できる X 線は、空間的にも時間的にもほとんどインコヒーレントであり、その空間コ

*21 量子力学で学ぶ通り、光子が 1 つだけでも“干渉”は起こる。筆者の理解では、実験室や放射光施設で利用できる X 線を使った散乱実験の場合、ほとんど光子 1 個の干渉の足し合わせを見ている。これは、実験室や放射光施設で使える X 線は、光子間での時間的コヒーレンスが良く、2 つの光子間で干渉を起こす頻度が非常に少ないためである。一方で、SACLA 等で利用できる X 線レーザーを用いれば、2 つの光子の相関を利用した実験も可能である。

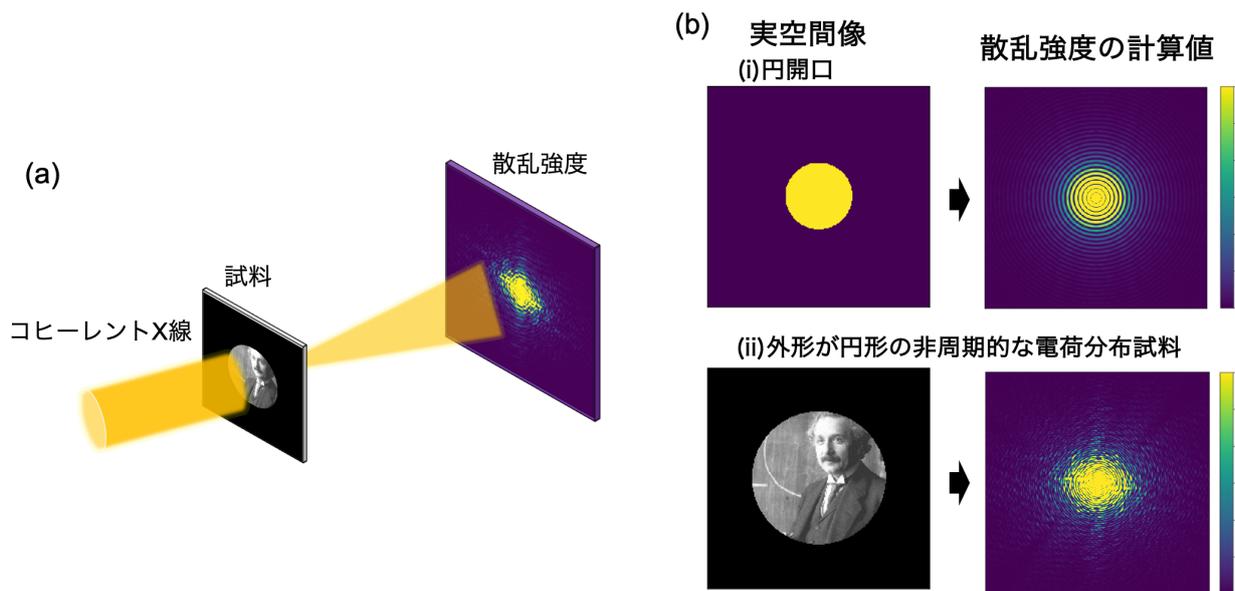


図 3.1 (a) CDI の典型的な実験配置。試料にコヒーレントな X 線を照射し、後方の散乱強度を 2 次元検出機で取得する。(b) 逆空間で観測される散乱強度の例。(i) 円開口と (ii) 試料外形が円形で内部に電荷分布をもつ試料に対する、実空間像と、散乱強度の計算値。円開口からは、同心円状の散乱強度が観測される。(ii) の試料からの散乱強度は、円開口からの散乱 X 線と試料内部の電荷分布からの散乱 X 線の干渉強度になる。

ヒールス長はビームサイズに比べて遥かに小さい^{*22}。それでも X 線回折が起こる理由は、X 線の空間的なコヒーレンスが原子間隔よりも十分に長いためである^{*23}。一方で、放射光施設で利用できる X 線の空間的なコヒーレンス長は、 $\mu\text{m} \sim \text{mm}$ 程度と比較的長い。また、X 線自由電子レーザー施設で利用できる X 線レーザーは、空間的・時間的なコヒーレンスが非常に高い。このようなコヒーレント光を積極的に用いようとする試みが盛んに行われている。その中で、CDI は、X 線の空間的なコヒーレンスに着目した手法である。

CDI は、通常、ナノメートルからマイクロメートル程度の非周期な構造を、実空間で可視化する手法を指す。よく用いられる CDI の実験配置を、図 3.1(a) に示してある。観測したい試料に対して、十分にコヒーレントな X 線を入射し、その小角領域 (Γ 点近傍) の回折像を 2 次元検出機で取得する^{*24}。Thomson 散乱の場合、散乱強度は X 線回折と同様に以下のように書ける。

$$I(\mathbf{q}) \propto |F(\mathbf{q})|^2 \quad (3.1)$$

$$F(\mathbf{q}) = \int \rho(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad (3.2)$$

さて、実際に CDI でどのような回折像が観測されるのかを見ていこう。CDI が対象とする試料の電荷分布 $\rho(\mathbf{r})$ は、通常の X 線回折とは異なり、周期的でなくても良いし、ある有限の大きさを持っていてもよい。そのような非周期な電荷分布からの散乱は、ある特定の \mathbf{q} で表されるのではなく、幾つもの \mathbf{q} の足し合わせで表現される。これらの散乱は全て、電荷から生じる Thomson 散乱と見做すことができる。例として、円開口からの散乱を見てみよう。図 3.1(b-i) には、式 (3.1) と (3.2) を利用して計算された円開口

*22 実験室系の X 線の空間コヒーレンス長は、経験的に数 100 nm 程度と知られている。

*23 電球等から放出される光を、市販の回折格子に当てると回折模様が出てくるのも、これと同じ理由である。

*24 Γ 点近傍ではなく、通常の Bragg 回折点周辺の散乱強度を取得する方法も存在し、Bragg-CDI と呼ばれる。

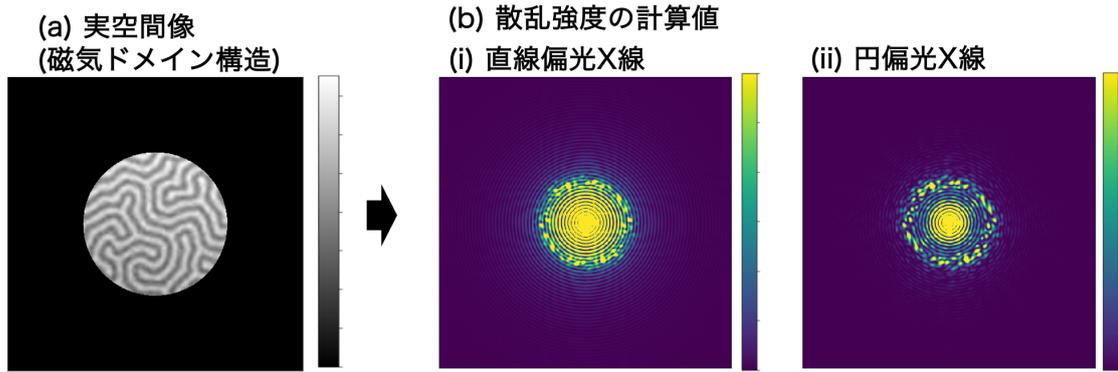


図 3.2 電荷散乱と磁気散乱の干渉の例。(a) 実空間像。円形試料の内部に、強磁性磁気ドメイン (磁区) 構造 $[m_i(\mathbf{r})]$ と一様な電荷分布 $[\rho(\mathbf{r})]$ がある場合を示している。(b) 逆空間上で観測される散乱強度。(i) 直線偏光の場合と (ii) 円偏光 X 線の場合を示している。直線偏光の場合には試料外形と磁気ドメイン構造からの散乱強度の和となるが、円偏光の場合にはそれらの強度の干渉強度が加わる。

から生じる散乱強度が示されている。同心円状の散乱強度が、主に中心付近に観測されていることが分かるだろう^{*25}。また、この円開口の中に非周期的な電荷分布が存在する場合の例を示しているのが、図 3.1(b-ii) である。この試料からの散乱強度は、円開口から生じる同心円上の散乱 X 線と、試料内部の電荷分布から生じる散乱 X 線の干渉強度となり、複雑なパターンを描く。

このような、小角領域の散乱強度を取得し、実空間像を再構成するのが CDI と呼ばれる手法である。一方で、式 (3.1) を見れば分かる通り、散乱強度は実空間像である電荷分布 $\rho(\mathbf{r})$ のフーリエ変換の絶対値の二乗であり、単純な関係ではない。言い換えれば、散乱強度の平方根を逆フーリエ変換しても、実空間像は戻せない。この問題を克服するため、CDI では通常、後述する位相回復アルゴリズムより実空間像が求められる。

共鳴 X 線散乱を利用した場合には、強度の弱い f_{in} 項を無視すれば、散乱強度に寄与する原子散乱因子は、Thomson 散乱項 f_T と共鳴 X 線散乱項 $f_{iso} + f_{circ}$ である。電荷散乱項を $f_{ch} = f_T + f_{iso}$ 、磁気散乱項を f_{circ} とすれば、散乱振幅は

$$F(\mathbf{q}) = \sum_j (f_{ch,j} + f_{circ,j}) \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j) = F_{ch}(\mathbf{q}) + F_{mag}(\mathbf{q}) \quad (3.3)$$

$$F_{ch}(\mathbf{q}) := \sum_j f_{ch,j} \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j) \quad (3.4)$$

$$F_{mag}(\mathbf{q}) := \sum_j f_{circ,j} \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j) \quad (3.5)$$

と書ける。従って、散乱強度 I_{CDI} は、

$$I_{CDI} = |F_{ch}(\mathbf{q})|^2 + |F_{mag}(\mathbf{q})|^2 + F_{ch}(\mathbf{q})^* F_{mag}(\mathbf{q}) + F_{mag}(\mathbf{q})^* F_{ch}(\mathbf{q}) \quad (3.6)$$

である。Thomson 散乱のみの場合と比べて、電荷散乱と磁気散乱の干渉項が存在する分、状況は複雑である。

電荷散乱と磁気散乱の干渉は、入射 X 線の偏光に依存することが知られている [19]。図 3.2 に、磁気ドメイン構造を持つ円形試料からの散乱強度の計算値を示している^{*26}。直線偏光を用いる場合には、小

^{*25} このような回折は、実際に市販のピンホールに可視光レーザーを照射すると観測できる。

^{*26} 強磁性体中では、通常、図 3.2(a) のような迷路上のドメインが発生する。

角領域では、式 (3.6) 中の電荷散乱と磁気散乱の干渉項はほとんど散乱強度に寄与しない。これは次のように示せる。 F_{ch} の偏光依存性は、式 (2.58) より入射と散乱 X 線の偏光が変わらず、

$$F_{\text{ch}} = \begin{pmatrix} F_{\text{ch}}^{\sigma'\sigma} & 0 \\ 0 & F_{\text{ch}}^{\pi'\pi} \end{pmatrix} \quad (3.7)$$

である^{*27}。 F_{mag} に対しては、式 (2.51) において $\theta \approx 0$ とすれば、ほとんど X 線進行方向の磁気モーメント成分 m_{\parallel} が寄与することが分かる。また、その偏光依存性は

$$F_{\text{mag}} \simeq \begin{pmatrix} 0 & F_{\text{mag}}^{\pi'\sigma} \\ F_{\text{mag}}^{\sigma'\pi} & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & im_{\parallel} \\ -im_{\parallel} & 0 \end{pmatrix} (F_{-1}^1 - F_1^1) \quad (3.8)$$

となる。従って、電荷散乱と磁気散乱の X 線の偏光は直交関係にあり、干渉は起こらず、散乱強度は電荷散乱と磁気ドメイン構造からくるそれぞれの散乱強度の和となる [図 3.2(b-i)]。よって、磁気転移点前後で実験を行う等により、電荷散乱強度 $|F_{\text{ch}}(\mathbf{q})|^2$ を独立で取得可能であるならば、式 (3.6) との差分を取ることによって磁気散乱強度 $|F_{\text{mag}}(\mathbf{q})|^2$ のみを取得できる。このようにして得られた散乱強度 $I_{\text{CDI}}^{\text{sub}}$ は、

$$I_{\text{CDI}}^{\text{sub}} \propto |F_{\text{mag}}(\mathbf{q})|^2 \quad (3.9)$$

$$F_{\text{mag}}(\mathbf{q}) \propto \int m_{\parallel}(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) \quad (3.10)$$

と表すことができ、CDI で求められる実空間像は $m_{\parallel}(\mathbf{r})$ になる。

円偏光を用いる場合には、電荷散乱と磁気散乱の干渉強度が存在する [図 3.2(b-ii)]。従って、求められる実空間像は、 $m_{\parallel}(\mathbf{r})$ の他に、異常分散まで含めた電荷散乱項の寄与が入る。この電荷散乱項の実空間像に対応するものを $\rho'(\mathbf{r})$ と書けば、求められる実空間像は $\rho'(\mathbf{r}) + m_{\parallel}(\mathbf{r})$ である。ここから $m_{\parallel}(\mathbf{r})$ を求めるためには、左右円偏光の依存性を利用すれば良い。すなわち、 $m_{\parallel}(\mathbf{r})$ は左右円偏光に対して符号が変わるのに対して、 $\rho'(\mathbf{r})$ は不変であるため、左右円偏光に対する散乱強度から実空間像を取得し、それらを差し引けば $m_{\parallel}(\mathbf{r})$ が取得できる。

以上の方法を用いれば、小角領域の CDI により、磁性体の実空間像 $m_{\parallel}(\mathbf{r})$ が求められる。実際に、CDI を利用した磁気秩序観測の例を図 3.3 に示そう。図 3.3 には、磁性体 FeGe 中に誘起される磁気ヘリカル格子と磁気スキルミオン格子^{*28}に対する CDI の様子を示している [20]。実験では、FeGe 試料に設置されたくま型のピンホールを設置し、試料外形をこちらで決めている [図 3.3(a)(b)]。これは、後に記述するオーバーサンプリング条件を満たすためである。図 3.3(c) に示すように、この試料に円偏光 X 線を照射し、その散乱強度を二次元検出器で取得する。実際に得られた散乱強度が、図 3.3(d)(e) に示されるものである。それぞれの磁気構造に対応して、ヘリカル磁気秩序状態では対称な位置にある 2 点の強い散乱強度が、スキルミオン格子では 6 回対称の散乱強度がそれぞれ観測されている (図中の赤丸で囲った箇所)。一方で、磁気散乱強度以外に、中心から放射線状に伸びる散乱強度が観測されていることが分かるだろう。これは、くま型ピンホールに由来する電荷散乱である。少々分かりづらいが、この実験では円偏光 X 線を用いていることから、逆空間上では電荷散乱と磁気散乱の干渉強度が存在しているはずである。この散乱強度から、後述する位相回復アルゴリズムを用いて、スキルミオン格子の実空間像を取得したのが、図 3.3(f) である。スキルミオン格子の面直方向の磁気モーメントの実空間像 $m_{\parallel}(\mathbf{r})$ が得られている。

以上の手法により、ナノメートルスケールで磁気構造の実空間像が可視化される様子が分かるだろう。更に、試料を走査しながら散乱強度を取得し高視野・高空間分解能なイメージングが達成可能なタイコグ

^{*27} Thomson 散乱の偏光依存性は、 f_{iso} と同じ ($\epsilon' \cdot \epsilon$) である。

^{*28} 磁気ヘリカル格子は、スピンのヘリカル状に巻いている磁気秩序、磁気スキルミオンはナノメートルスケールの磁気渦構造である。

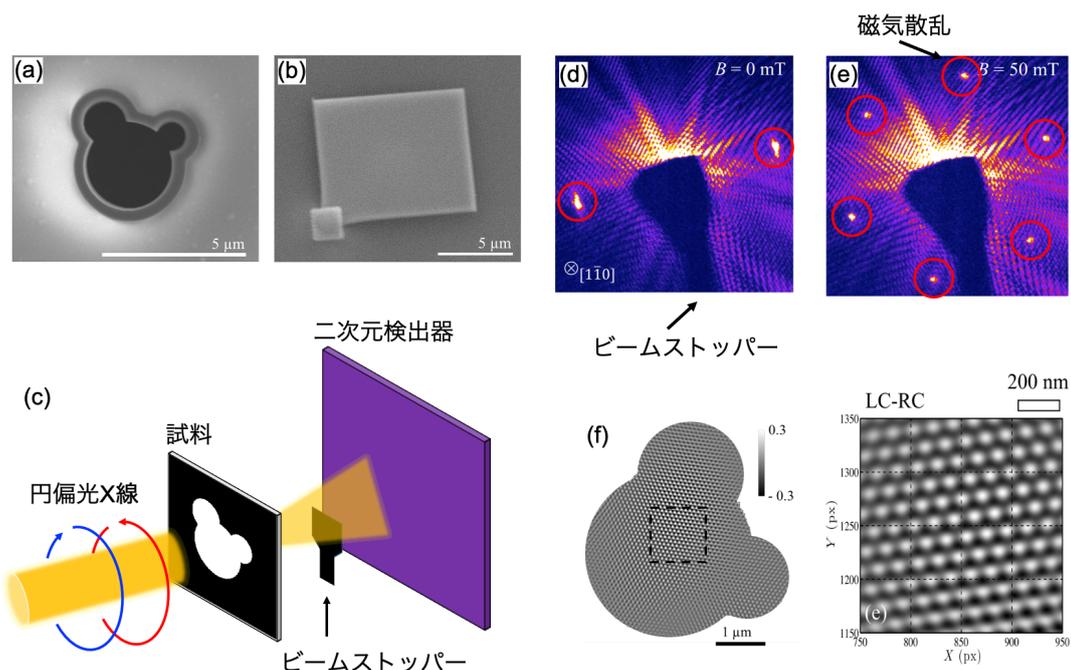


図 3.3 磁気ヘリカル格子と磁気スキルミオン格子に対する CDI 測定 [20]。(a) 試料に設置されたくま型のピンホール。(b) 実験で使用された FeGe 試料。(c) 実験配置の概要図。FeGe 試料にくま型ピンホールを設置し、それに円偏光 X 線を照射する。ダイレクトビームは、ビームストッパーでマスクされている。(d) ヘリカル磁気秩序と (e) 磁気スキルミオン格子に対する散乱強度。赤丸で囲った部分が磁気散乱に対応する。中心から放射状に伸びる散乱強度が、くま型ピンホールからのエッジ散乱。(f) 位相回復により得られたスキルミオン格子の実空間像。左右円偏光 X 線に対して得られた実空間像の差分が示してある。図等は、文献 [V. Ukleev, et al., *Quantum Beam Science*, 2, (2018).] から引用。これらの図は、図番号等が論文のものから若干修正されている。(ライセンス情報は、上記リンクに記載されている)。

ラフィー測定や、試料を回転しながら散乱強度を取得し 3 次元的な構造を可視化するトモグラフィーやラミノグラフィー測定が確立されている。次の節からは、得られた散乱強度からどのように実空間像を求めるかを記述しよう。

3.1.2 オーバーサンプリング

X 線回折強度から実空間像を取得する方法を見ていこう。まず考えなければいけないのは、位相問題である。実験で観測される X 線回折強度は、実空間像のフーリエ変換そのものではなく、その絶対値の 2 乗である。従って、散乱振幅には振幅と位相が独立に含まれるが、実験では位相部分の情報が失われ、振幅のみが観測される。このため、元の実空間像を取得するためには情報量が半分不足してしまう。これを位相問題と呼ぶ^{*29}。

このことを更に深く考えよう。実際の実験では、逆空間上の散乱振幅の絶対値 ($|F|$) を検出器で離散的に取得するため、得られる実空間像も離散的となる。また、 $|F|$ をどのくらいの分解能で取得するかで逆空間上の分解能が決まり、逆空間上で原点からどれくらい離れたところまで $|F|$ を観測するかで逆空間で

^{*29} 今、散乱振幅と実空間像の成分を並べたベクトル \mathbf{y} , \mathbf{x} の関係を、簡単に $\mathbf{y} = \mathbf{Ax}$ (\mathbf{A} は \mathbf{x} と \mathbf{y} を繋ぐ行列) と書けば、散乱振幅から実空間像を取得することは、この式の逆問題を解くことと等価になる。位相問題は、 \mathbf{y} の成分量が \mathbf{x} の成分量より少なく、 $\mathbf{y} = \mathbf{Ax}$ が劣決定問題となってしまふことを指す。

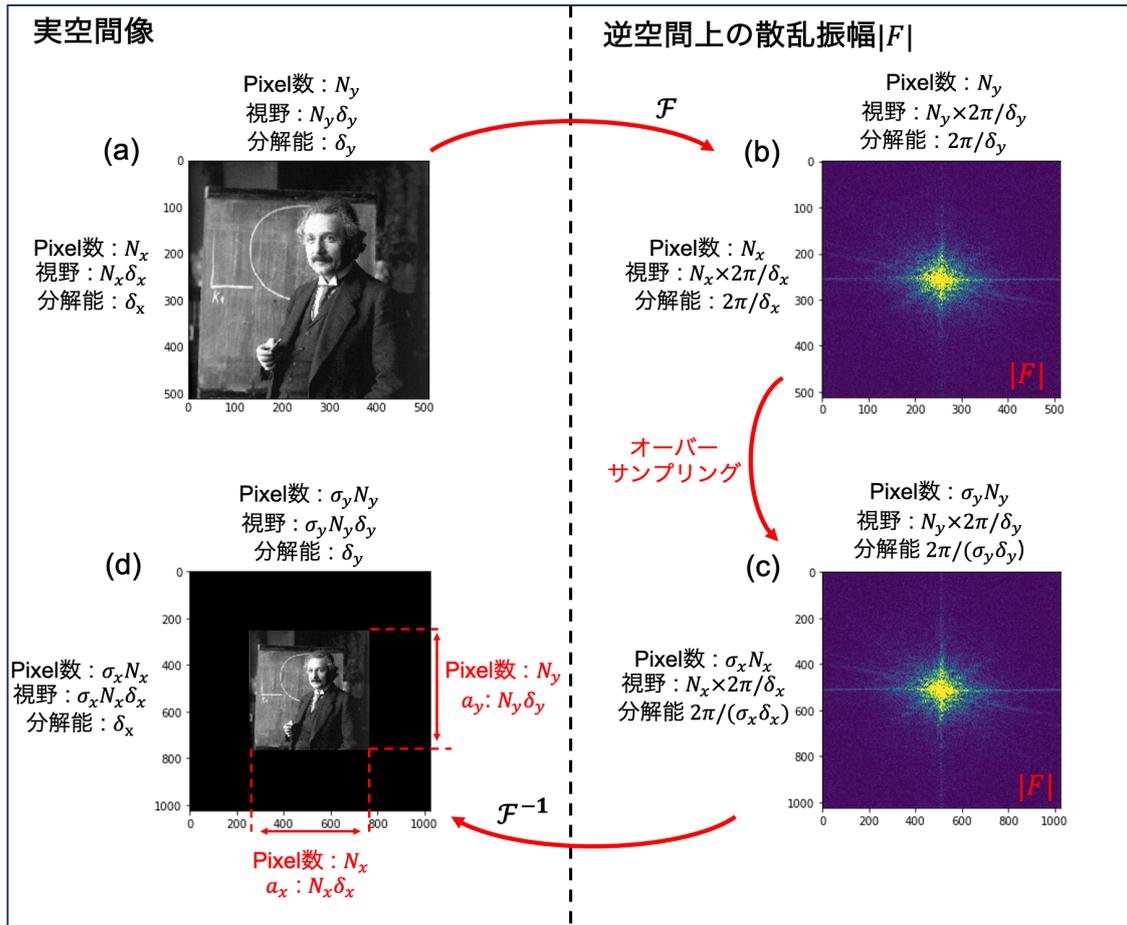


図 3.4 実空間画像と逆空間画像の関係。(a) ピクセル数が N_x 、 N_y の実空間像。(図に示してあるのは、 $N_x = N_y = 512$ の場合。)1 ピクセルの長さ (分解能) は δ_x 、 δ_y と定義している。(b) (a) の実空間像に対応する逆空間上の散乱振幅の絶対値 ($|F|$)。(実空間画像をフーリエ変換し、絶対値を取ったものである。)この時の分解能 (逆空間における 1 ピクセルの“長さ”の値) は、 $2\pi/\delta_x$ 、 $2\pi/\delta_y$ となる。(c) オーバーサンプリングをし、ピクセル数が σ_x 、 σ_y 倍となった散乱振幅画像。(図に示しているのは、ピクセル数を元の散乱振幅画像の 2 倍にした場合。)この時、逆空間の視野は変わらないが、分解能は $2\pi/(\sigma_x\delta_x)$ 、 $2\pi/(\sigma_y\delta_y)$ になる。(d) オーバーサンプリングをした (位相まで含めた) 散乱振幅画像を、逆フーリエ変換した実空間画像。オーバーサンプリングの影響で、ピクセル数が $\sigma_x N_x$ 、 $\sigma_y N_y$ となり、実空間の視野が $\sigma_x N_x \delta_x$ 、 $\sigma_y N_y \delta_y$ となる。一方で、実空間の分解能は逆空間の視野が変わらないため、 δ_x 、 δ_y のままである。

の観測視野が決まってしまう^{*30}。これに応じて求めることのできる実空間の視野や分解能も変更を受け。今、求める実空間像を $N_x \times N_y$ のピクセル数からなる 2 次元の物体としよう (例を図 3.4(a) に示す)。実空間の分解能 (1 ピクセル毎の長さ) をそれぞれの軸に対して、 δ_x 、 δ_y と決めてしまうと、実空間の視野は $N_x \delta_x$ 、 $N_y \delta_y$ となる。この物体を離散フーリエ変換したものが、逆空間の散乱振幅になる。図 3.4(b) に、図 3.4(a) の実空間画像の散乱振幅の絶対値 ($|F|$) の分布を示す。逆空間の散乱振幅画像のピクセル数は、実空間と同じ $N_x \times N_y$ であるが、逆空間における 1 ピクセルの“長さ”の値 (これを逆空間の分解能と呼ぶ) は $2\pi/\delta_x$ 、 $2\pi/\delta_y$ となる^{*31}。従って、逆空間画像の視野は $N_x 2\pi/\delta_x$ 、 $N_y 2\pi/\delta_y$ となる。

*30 逆空間上の視野は、逆空間をどこまで観測するかを表している。通常の X 線回折で言えば、散乱角度 2θ を大きくして、どこまで原点から遠い逆空間を取得するかに対応する。

*31 これは、 δ_x を格子定数と読み替えれば、X 線回折等で実格子と逆格子を定義した時と、式は全く一緒になる。

ここで、実空間の1ピクセル毎の情報量を α とすれば、実空間の情報量は $\alpha N_x N_y$ と書ける。実空間像の原子散乱因子が実数(f_0)で表される場合は $\alpha = 1$ 、複素数($f_0 + if_1$)の場合は $\alpha = 2$ である。一方で、逆空間上では、散乱振幅は複素数であるため、その情報量は $2N_x N_y$ である。従って、原子散乱因子が複素数($\alpha = 2$)の場合には、実空間と逆空間の情報量は一致する。原子散乱因子が実数($\alpha = 1$)の場合には、一見、情報量が保存されていないように見えるが、この場合、フリーデル則^{*32}より $|F(\mathbf{q})| = |F(-\mathbf{q})|$ が成り立つ。従って、逆空間の情報量は半分の $N_x N_y$ となり、やはり実空間と逆空間の情報量は一致する。以上より、逆空間の情報量は実空間と同じ $\alpha N_x N_y$ と書ける。

上述したように、回折強度を取得する際には、散乱振幅の位相情報が失われる。従って、実験で観測できる情報量は $\alpha N_x N_y / 2$ となり、実空間の情報量の半分になってしまう。これを解決する方法が、オーバーサンプリング法である。これは逆空間において、視野は変えずピクセル数を増やす(分解能を上げる)ことで、より細かく回折強度を取得(オーバーサンプリング)することである。今、図3.4(c)に示すように逆空間上のピクセル数を σ_x, σ_y 倍したとしよう。この時、逆空間の視野は変わらないが、ピクセル数は $\sigma_x N_x, \sigma_y N_y$ になる。従って、逆空間で得られる情報量は $\alpha \sigma_x \sigma_y N_x N_y / 2$ となる。この情報量が実空間の情報量 $\alpha N_x N_y$ よりも大きくなるためには、

$$\sigma_x \sigma_y \geq 2 \quad (3.11)$$

が求められる。式(3.11)は、オーバーサンプリング条件と呼ばれ、実空間像を取得するための条件である。ちなみに、実空間上では、逆空間の視野(観測する逆空間の上限)が変わらないため、分解能は変わらず δ_x, δ_y のままである。一方で、逆空間の分解能が変更されたため、実空間の視野が変更を受けて、 $\sigma_x N_x \delta_x, \sigma_y N_y \delta_y$ となる^{*33}。これは図3.4(d)に示すように、実空間の物体の周りに「情報量が0」の領域が追加されたことに他ならない。

実際の実験では、オーバーサンプリング条件はどう考えればよいだろうか。測定試料毎に検出器の分解能を変更するのはほとんど不可能である。そこで、オーバーサンプリング条件が満たされるように、測定試料側にX線が照射される領域をピンホール等で制限し、それ以外はX線が照射せず情報量が0であると決めてしまう方法がとられる^{*34}。そこで、オーバーサンプリング条件を満たす測定試料サイズを求めよう。

今、改めて、検出機が正方形であり、一辺のピクセルサイズを Δ_d 、ピクセル数を N_d とする。 Δ_d は、実際の検出器のピクセルサイズであり、長さの単位を持っている^{*35}。ピクセル数 N_d は、図3.4(c)から $N_d = \sigma_{x(y)} N_{x(y)}$ に対応する。試料を一辺の長さが a_x, a_y の長方形とすると、これらの長さは、図3.4(d)に示してあるように、

$$a_{x(y)} = N_{x(y)} \delta_{x(y)} = \frac{N_d}{\sigma_{x(y)}} \delta_{x(y)} \quad (3.12)$$

と書ける。試料の分解能 $\delta_{x(y)}$ は、Fresnel-Kirchhoffの回折理論と離散的フーリエ変換の式から(詳細は付録Bに記述)、X線の波長(λ)とカメラ長(z : 試料と検出器の距離)に依存して、

$$\delta_{x(y)} = \frac{\lambda z}{N_d \Delta_d} \quad (3.13)$$

^{*32} 原子散乱因子 f が実数の場合、式(2.3)より、 $|F(\mathbf{q})| = |F(-\mathbf{q})|$ が成り立つ。これをフリーデル則と呼ぶ。

^{*33} フーリエ変換により、実空間の分解能は逆空間の視野に、実空間の視野は逆空間の分解能に結び付けられる。

^{*34} 孤立試料の場合にはピンホール等は必要ないが、その場合でもオーバーサンプリング条件を満たすように試料サイズが決まってしまう。

^{*35} 例えば、Teledyne Princeton製のCCD PMI2048の場合、 $\Delta_d = 13.5 \mu\text{m}$ 、 $N_d = 2048$ である。

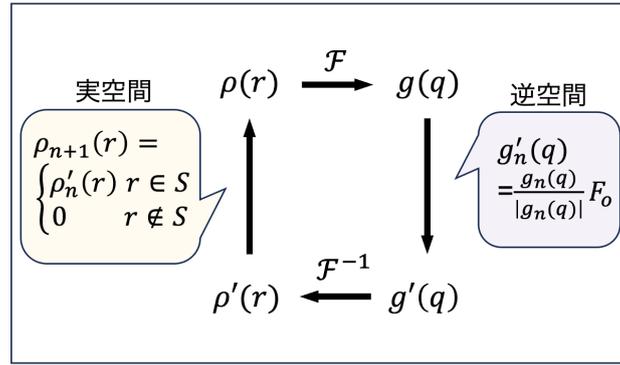


図 3.5 反復的位相回復アルゴリズムのダイアグラム。実空間拘束条件は ER 法を示している。

と表せられる。従って、式 (3.11) より、オーバーサンプリング条件を満たす測定試料のサイズは、

$$a_{x(y)} = \frac{\lambda z}{\sigma_x(y)\Delta_d} \leq \frac{\sqrt{2}\lambda z}{\Delta_d} \quad (3.14)$$

となる。実験では、式 (3.14) を満たすように測定試料サイズを決めれば良い。

3.1.3 反復的位相回復アルゴリズム

さて、測定試料のサイズがオーバーサンプリング条件を満たしたとしても、散乱振幅の位相情報は失われたままであり、実空間像を取得するためには失われた位相を回復する必要がある。CDI ではそのための手法がいくつか開発されている。その 1 つが反復的位相回復アルゴリズムである。これは、実空間と逆空間に拘束条件をかけながら、反復的にフーリエ変換と逆フーリエ変換を行い、実空間像の解を収束させる方法である [図 3.5]。以下には、位相回復アルゴリズムの 1 つである、エラーリダクション・アルゴリズム (ER) 法を紹介する [21]。

• ER アルゴリズム

1. まず初期値として、 $\rho_0(\mathbf{r})$ を用意する。
2. n 番目の実空間像を $\rho_n(\mathbf{r})$ とし、 $\rho_n(\mathbf{r})$ のフーリエ変換 $g_n(\mathbf{q})$ を求める。: $g_n(\mathbf{q}) = \mathcal{F}[\rho_n(\mathbf{r})]$
3. 逆空間拘束条件として、 $g_n(\mathbf{q})$ の振幅部分を実験で得られた強度の平方根 $|F_{\text{obs}}(\mathbf{q})| = \sqrt{I(\mathbf{q})}$ で置き換えた $g'_n(\mathbf{q})$ を求める。: $g'_n(\mathbf{q}) = \frac{g_n(\mathbf{q})}{|g_n(\mathbf{q})|} F_{\text{obs}}(\mathbf{q})$
4. $g'_n(\mathbf{q})$ を逆フーリエ変換し、 $\rho'_n(\mathbf{r})$ を求める。: $\rho'_n(\mathbf{r}) = \mathcal{F}^{-1}[g'_n(\mathbf{q})]$
5. 実空間拘束条件として、次の式を用いて、 $\rho_n(\mathbf{r})$ を $\rho_{n+1}(\mathbf{r})$ に更新する。

$$\rho_{n+1}(\mathbf{r}) = \begin{cases} \rho'_n(\mathbf{r}) & \mathbf{r} \in S \\ 0 & \mathbf{r} \notin S \end{cases} \quad (3.15)$$

ここで、 S はサポート領域と呼ばれ、X 線の照射領域を表す。すなわち、サポート領域内はそのまま $\rho'_n(\mathbf{r})$ を用いて、サポート領域外は X 線が当たっていないため、値を 0 とする。

6. 2 に戻り、同様の操作を繰り返す。

以上の操作を解が収束するまで反復的に繰り返すことで、位相情報を回復することが可能である。解の収束の判定は、以下の式で表されるフーリエエラー $E^{\mathcal{F}^2}$ を計算し、最小となるところを探す。

$$E_n^{\mathcal{F}^2} = \frac{1}{2} N^{-2} \sum_{\mathbf{q}} [|g_n(\mathbf{q})| - |F_{\text{obs}}(\mathbf{q})|]^2 \quad (3.16)$$

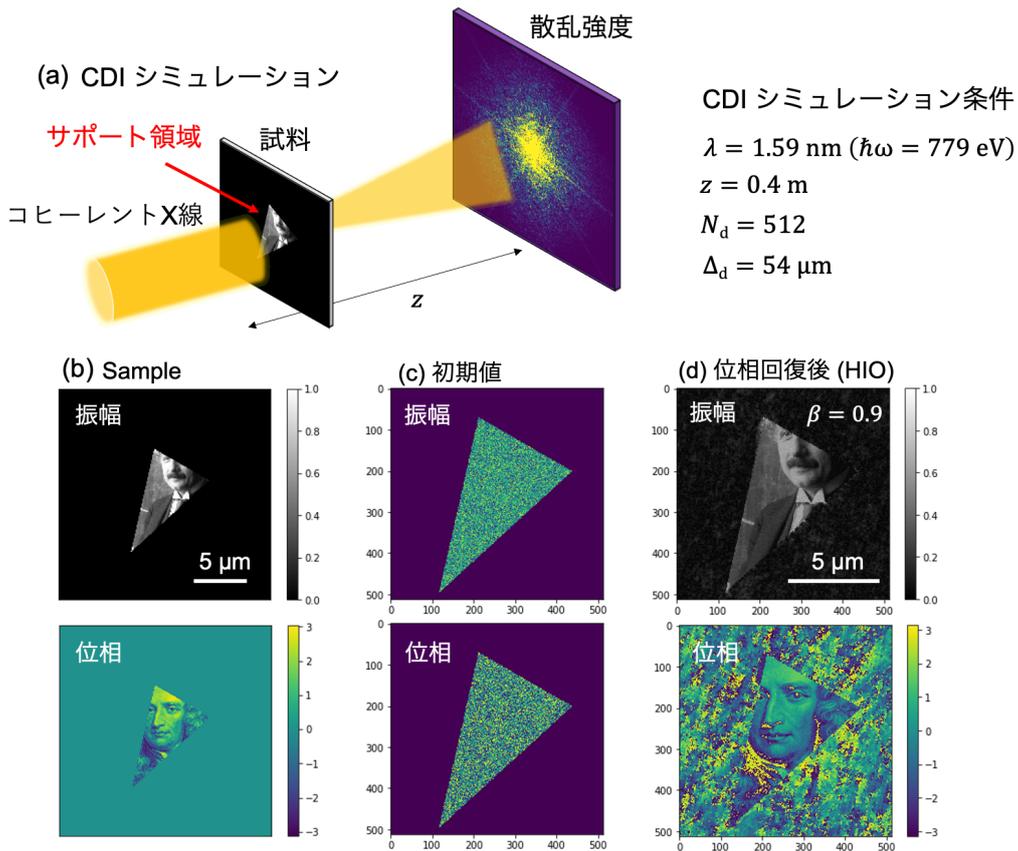


図 3.6 CDI 実験のシミュレーション計算。(a) シミュレーションに用いた CDI の配置。シミュレーションにおいて仮定した条件は図中に記載している。散乱強度は、実空間像のフーリエ変換から求めた。(b) 試料の振幅と位相分布。振幅は $0 \sim 1$ の範囲、位相は $-\pi \sim \pi$ の範囲で値をとる実数とした。(c) HIO アルゴリズムに用いた試料の振幅と位相分布の初期値。(d) HIO アルゴリズムを用いた位相回復後の試料の振幅と位相分布。ここでは、 $\beta = 0.9$ 、試行回数 10000 回で解析を行った。

また、ER 法は、最小二乗法での最急降下法に対応していることが知られている [22]。すなわち、 $E^{\mathcal{F}^2}$ は常に減少する。従って、真の解に辿り着く前に、 $E^{\mathcal{F}^2}$ が偽の解の極小値に落ち込んでしまうこともあり得る。そこで ER の改良版として、Hybrid-input-output(HIO) 法も開発された [22]。HIO では、実空間拘束条件として、以下の式を用いる。

$$\rho_{n+1}(\mathbf{r}) = \begin{cases} \rho'_n(\mathbf{r}) & \mathbf{r} \in S \\ \rho_n(\mathbf{r}) - \beta\rho'_n(\mathbf{r}) & \mathbf{r} \notin S \end{cases} \quad (3.17)$$

ここで、 β はフィードバック定数であり、 $0.5 \sim 1$ の値が通常用いられる。すなわち、HIO 法では、サポート領域の外においても値を 0 とせず、少し値を持たせることで、最急降下による解の落ち込みを防いでいる。

3.1.4 シミュレーション計算による位相回復

位相回復アルゴリズムを用いたイメージング手法の解析を、シミュレーション計算で示そう。これにより、CDI の解析で何をやるか、雰囲気をつかんでもらいたい。今、図 3.6(b) に示す振幅と位相を独立に持つ試料を考える。この試料にコヒーレントな平面波である X 線を照射し、小角領域の回折強度を 2 次元検出器で測定する [図 3.6(a)]。今、CDI の条件として、X 線の波長は $\lambda = 1.59 \text{ nm}$ 、カメラ長 $z = 0.4 \text{ m}$ 、検出器のピクセル数 $N_d = 512$ 、ピクセルサイズは $\Delta_d = 54 \mu\text{m}$ とした。この実験条件から、式 (3.14)

走査型顕微鏡

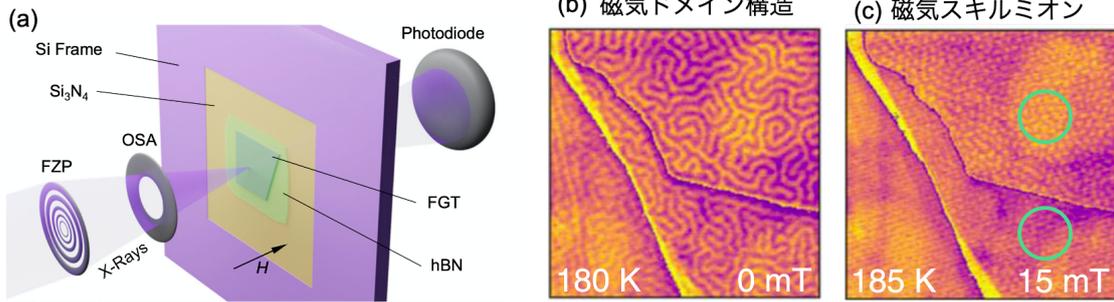


図 3.7 走査型顕微鏡による磁気ドメインや磁気スキルミオン格子の観測 [23]。試料は van der Waals 磁性体である Fe_3GeTe_2 である。(a) 走査型顕微鏡の実験配置。X 線は、集光素子である Fresnel zone plate (FZP) で集光され、その 1 次光のみ Order sorting aperture (OSA) で切り出す。試料は、X 線が透過できるように剥片化し、SiN メンブレン上に設置されている。磁場は試料面直方向に印加されている。(b) 磁気ドメイン構造の実空間像。迷路状に見える模様が、磁気モーメントが面直上向きと下向きに向いているドメインを表している。(c) 磁気スキルミオンの実空間像。白い粒々に見える模様が、1 つのスキルミオン構造を表している。これらの図は、文献 [M. T. Birch, et al., Nature Communications, 13, 3035 (2022).] から引用 (ライセンス情報は、上記リンクに記載されている)。図番号等、若干の修正を加えている。

を用いれば、オーバーサンプリング条件を満たす測定試料のサイズは、1 辺 $16.7 \mu\text{m}$ の正方形以下であれば良いことが分かる。そこで、1 辺が $6 \mu\text{m}$ と $10 \mu\text{m}$ の 2 等辺三角形のサポート領域を試料につける [図 3.6(b)]^{*36}。これは、実験的には測定試料にピンホール等を貼り付ける等で対応する。この試料に対する小角領域の回折強度は、フーリエ変換を計算することで、図 3.6(a) に示すようなパターンになる。まだらな散乱強度や、サポート領域の三角形に対応する若干鋭い線状の回折が見えるだろう。

さて、この回折強度から HIO アルゴリズムを使って、位相回復を行う。まず、振幅と位相の初期値として、 $N_d \times N_d$ のランダムな値を用意する [図 3.6(c)]。式 (3.13) を用いれば、実空間画像の 1 ピクセルの長さは、 $\delta_{x(y)} = 23 \text{ nm}$ となる。この画像を初期値として、フィードバック定数 $\beta = 0.9$ 、試行回数 10000 回で HIO アルゴリズムを回した結果を図 3.6(d) に示す。サポート領域内においては、振幅と位相どちらも元の画像とほぼ等しい結果が得られていることが分かるだろう。CDI では、このようにして散乱 X 線の位相回復を行い、実空間像を再構成する。

3.1.5 走査型 X 線顕微鏡

CDI の他に、集光 X 線を用いたイメージング実験も、主流な手法の 1 つである。原理は難しくないため、ここでは実験の概要と応用例を簡単に紹介しよう。

集光 X 線を用いた代表的なイメージング手法は、走査型 X 線顕微鏡 (SXM : Scanning X-ray microscope) である。この測定では、X 線を集光素子を用いて集光し、その焦点位置に試料を設置する。この状態で、透過強度を測定しながら測定試料を走査すると、試料上で透過強度のマッピングが得られる。XMCD 信号を測定すれば、これは磁気構造の実空間イメージングになる。また、透過強度の他に、TEY 配置により XMCD 信号を取得しながら試料を走査する顕微鏡も開発されている (TEY 配置については、節 2.6 を参照。) 図 3.7 に、SXM を用いた二次元磁性体の磁気ドメインや磁気スキルミオンが観測された例を示す [23]。図 3.7(a) には、この手法の典型的な測定配置が示されている。X 線を集光させるためには、レン

*36 サポート領域の形はなるべく低対称である方が、解析の収束が良くなることが知られている。

ズの役割をする Fresnel zone plate (FZP) や X 線ミラーが使われる。FZP では、いくつかの回折光から、特定の集光される光だけを切り出す必要があるため、Order sorting aperture (OSA) を、FZP の下流に設置する必要がある。試料は、X 線が透過できるよう剥片化し、SiN メンブレン上に設置されている。実際にこの手法で観測された磁気ドメイン構造と磁気スキルミオン構造を、図 3.7(b)(c) にそれぞれ示す。迷路上の構造である磁気ドメイン構造や、粒々状の磁気スキルミオンが、実空間で観測されていることが分かるだろう。走査型 X 線顕微鏡における空間分解能は、試料位置での集光サイズで決まり、一般的な FZP を用いると、50 nm - 100 nm 程度になる。従って、CDI と比べると空間分解能はやや劣るが、観測信号がそのまま実空間像になり、複雑な解析を必要としないため、非常に簡便に測定ができるメリットがある。

3.2 時分割測定

最後に、放射光のパルス X 線を利用した時分割計測と共鳴 X 線散乱への応用について記述する。放射光施設では、光速近く加速された電子の塊 (電子バンチ) がシンクロトロンを周回している。この電子バンチが曲げられる際に、その接線方向にパルス X 線が照射される。そのパルス幅は、電子バンチの大きさで決まり、多くの放射光施設では数 10 ピコ秒 (ps) ~100 ps 程度である^{*37}。

このパルス X 線は、時分割測定に応用できる。時分割測定では、試料に X 線以外のレーザーや電流パルス等の外場を印加 (ポンプ) し、その応答を X 線で捉える (プローブ)、ポンプ&プローブ測定が一般的である。この時分割測定を、XMCD や共鳴 X 線散乱と組み合わせることで、磁気秩序や多極子秩序等の外場応答現象を実時間で観測することができるだろう。ここでは、放射光のマルチバンチモードを利用したマイクロ波励起のマグノン観測実験を紹介したい。

3.2.1 マルチバンチモードを利用した時分割測定によるマイクロ波励起のマグノン観測

多数の電子バンチがシンクロトロンを周回し、周期的に X 線が放出されるモードをマルチバンチモードと呼ぶ [図 3.8(a)]。放射光施設では、X 線入射の周波数は 500 MHz 程度である。この X 線入射の周期に、同じく周期的に変化する外場を入力すると、ストロボスコピック的な時分割測定が可能になる。これにより、GHz 帯のマイクロ波に励起されたマグノン観測が可能になる。

電磁波を磁性体に照射すると、電磁波の交流磁場とスピニングが結合して、マグノンが励起される。強磁性体中のマグノンのエネルギーは GHz 帯に位置し、マイクロ波領域の電磁波でマグノン励起が起こる。このマグノン励起の様子は、通常マイクロ波の減衰量として測定され、このような測定は強磁性共鳴 (Ferromagnetic Resonance : FMR) と呼ばれる。

一方で、このマイクロ波励起されたマグノンは、時分割の XMCD 測定を利用しても観測される。この測定は XFMR (X-ray Ferromagnetic Resonance) 測定と呼ばれ、ここ 10 年程の間に幾つかの放射光施設で確立されてきた。XFMR 測定には、FMR 測定や、マグノン等の磁気励起観測を得意とする中性子非弾性散乱等に比べて、幾つかのメリットがある。以下に代表的なものを挙げてみた。

1. 前述した実空間イメージング手法に、容易に組み合わせることが可能である。このことは、薄膜やデバイス試料における有限の波数を持つマグノンの実空間イメージングに繋がる。
2. 放射光で利用できる X 線は高フラックス・高輝度であるため、通常の電気測定ではノイズに埋もれてしまうような微弱な信号も観測可能になる。また、微小試料に対するマグノン観測にも適用可能である。

^{*37} 放射光以外では、X 線自由電子レーザー (XFEL) を用いれば、パルス幅が数 10 フェムト秒の X 線が使用可能である。また、近年では高次高調波を用いたアト秒分光が可能で軟 X 線レーザーの開発も行われている。

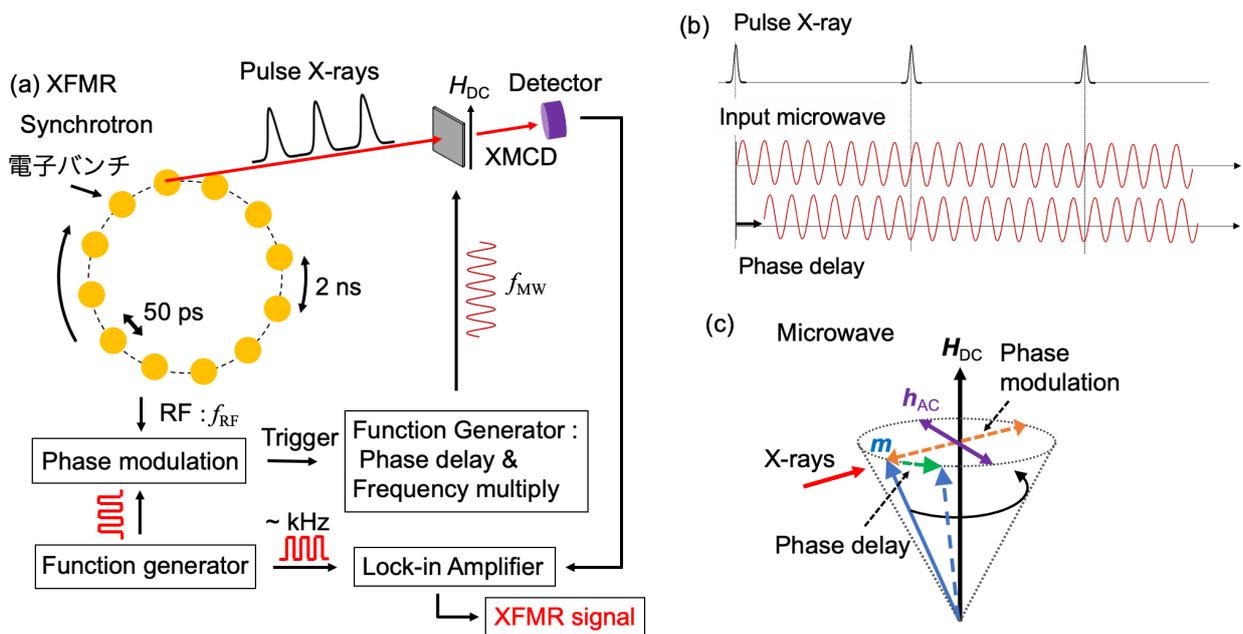


図 3.8 (a) XFMR 実験のセットアップ。放射光施設では、電子バンチがシンクロトロン内で周回している。複数のバンチが等間隔に並んでいるモードを、マルチバンチモードと呼ぶ。1つの電子バンチから、1パルスの X 線が試料に入射される。X 線入射の周波数は $f_{RF} \sim 500$ MHz であり、これに同期した RF 信号を利用する。この RF 信号を位相変調して Function Generator (FG) にトリガーとして入力する。FG から、周波数 f_{MW} のマイクロ波を位相遅延を行いながら試料に入力する。位相変調は、別の FG から出力する $\sim kHz$ 帯の信号を用いる。この信号と検出した XMCD 信号を Lock-in Amplifier に入力する。(b) パルス X 線の入射とマイクロ波の位相の関係。マイクロ波の位相を遅延することは、X 線入射のタイミングにおけるマイクロ波の位相を変えることに対応する。(c) マイクロ波の位相遅延、位相変調とスピン歳差運動の関係。 h_{AC} は、マイクロ波の AC 磁場、 H_{DC} は外部磁場、 m は磁気モーメントを表す。

3. XMCD や共鳴 X 線散乱と組み合わせることで、様々な物理量を観測できる可能性を秘めている。例えば、節 2.6 で見たようにマグノンのスピン成分と軌道成分に分けることが原理的に可能であるし、多極子秩序等の外場に対する高速応答も引っかけられるかもしれない。

もちろん、デメリットも存在する。例えば、通常 FMR ではマイクロ波は電気的に導入するため、励起できるマグノンの波数はマイクロ波電極の大きさで決まってしまう、短波長のマグノンを叩くことは困難である。また時間分解能は、X 線のパルス幅や X 線入射のジッターで決められてしまい、観測可能な周波数領域は現状、10 GHz 程度に留まっている。それでも、上に挙げたメリットを考えれば、今後のスピトロニクスや物性物理に対する、有効な測定手法になり得る。

XFMR によるマグノン観測の典型的な実験配置を、図 3.8(a) に示す。まず必要になるのが、X 線入射のタイミングと完全に同期した放射光高周波 (RF : Radio Frequency) 基準信号^{*38}である。この RF 基準信号をマイクロ波を出力するファンクションジェネレータ (FG : Function Generator) にトリガーとして入力する。FG から出力されるマイクロ波を電気的に試料に印加することで、マイクロ波と X 線入射が完全に同期したことになる。測定では、マイクロ波の位相を RF 基準信号に対して徐々に遅延させると、X 線入射とマイクロ波のタイミングがずれるため、それぞれのマイクロ波の位相におけるスピン運動を観測でき

*38 これは蓄積リング中の高周波加速空洞を制御する信号である。

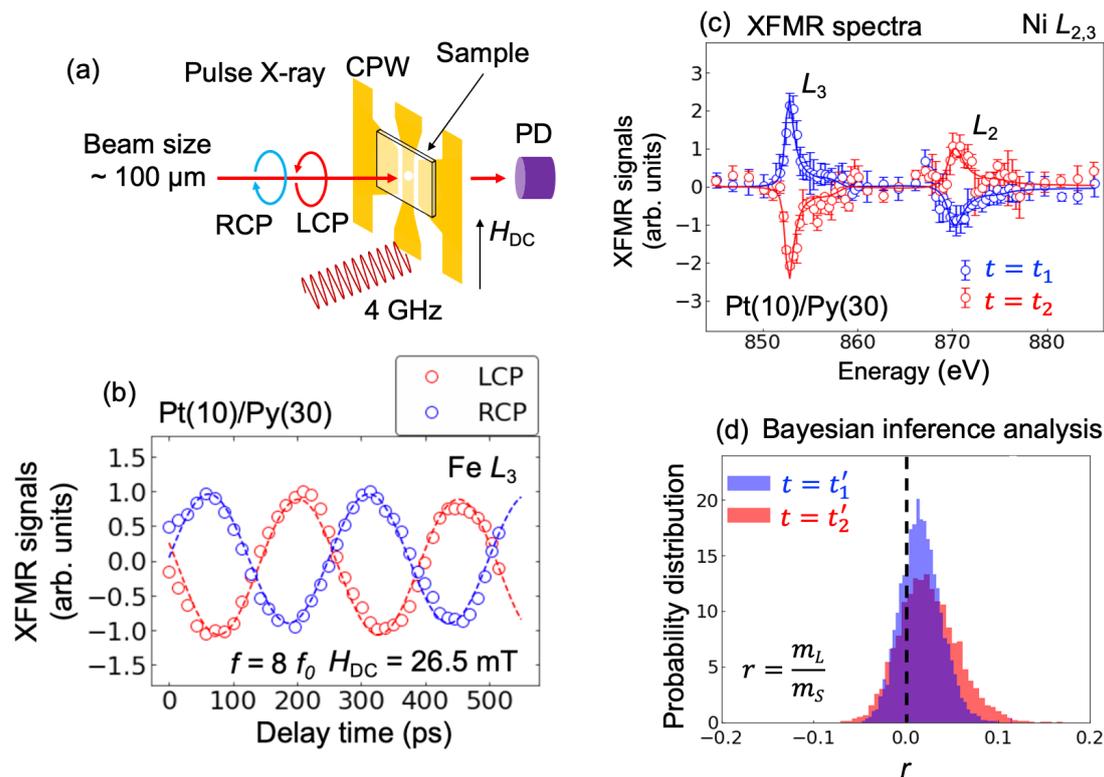


図 3.9 (a) XFMR 測定 [24] の試料周りの概要図。Coplanar waveguide (CPW) にてマイクロ波を電氣的に試料に入力する。マイクロ波の AC 磁場は、X 線と外部磁場 H_{DC} の両方に対して、垂直方向に印加される。(b) Pt(10)/Py(Fe-Ni)(30) 薄膜における XFMR 信号の観測。LCP と RCP は、左円偏光と右円偏光を表す。(c) XFMR 信号の Ni $L_{2,3}$ 周辺でのエネルギースペクトル。遅延時刻を、図 (b) に示した t_1 と t_2 に固定している。(d) ベイズ推定を用いた、それぞれの時刻でのスピンの軌道モーメントの比に対する事後確率分布。これらの図は、文献 [Y. Ishii, et al., *Scientific Reports*, 14, 15504 (2024).] から引用 (ライセンス情報は、上記リンクに記載されている)。図番号等、若干の修正を加えている。

る [図 3.8(b)]。マイクロ波の周波数 f が X 線入射の周波数 f_{RF} のちょうど整数倍であるならば、検出器は位相遅延したそれぞれの時刻に対して、ただ積算すれば良い。整数倍でない場合は、検出器側で、X 線をパルス毎に切り分ける操作が必要である。

マイクロ波を試料に印加しながら、透過強度 [もしくは TEY 強度 (TEY については、節 2.6 を参照)] を測定し、XMCD 信号を観測する。この XMCD 信号は、スピン歳差運動の X 線方向の射影成分である [図 3.8(c)]。そのため通常の XMCD 信号に比べて、さらに 2 桁から 3 桁程、弱い信号になる。そこで S/N 比を向上させるため、マイクロ波の位相を数 Hz ~ 数 kHz で変調させることが多い。これにより、もしマイクロ波に応答している信号があれば、その信号も同様に変調するはずである。検出器で測定された信号と、マイクロ波の位相変調に用いる信号を Lock in Amplifier (LIA) ^{*39} に入力すれば、マイクロ波に応答している信号を精度良く測定可能になる。更に、この位相変調をマイクロ波の位相が π だけ変化するように選べば、これはスピンに印加される磁場の反転に相当し、最も大きく XMCD 信号が変化することから、より測定精度が上がる。その様子を、図 3.8(c) に示した。ここでは、Lock in amplifier が出力する信号を、XFMR 信号と呼ぶことにする。

^{*39} LIA を用いたロックイン測定では、入力信号と参照信号を LIA に入力すると、入力信号において参照信号の周波数帯域の成分のみを抽出し、他のすべての周波数成分を除去する。これにより、非常に高精度な測定が可能になる。

以上のセットアップのもと、我々が最近行った、Pt/Fe-Ni (Permalloy : Py) 薄膜中に誘起されるマグノンの観測について紹介したい [24]。マイクロ波は、[図 3.9(a)] に示す Coplanar waveguide (CPW) を用いて電氣的に試料に入力する。図 3.9(b) には、マイクロ波の遅延時間に対する Fe L_3 端での XFMR 信号の変化を示している。印加したマイクロ波の周波数は $f = 4$ GHz であるが、マイクロ波の周波数に対応して 250 ps の周期を持つ振動信号が観測され、更に左右円偏光で位相が π だけずれていることが分かる。このことは、マイクロ波に応答するスピンの歳差運動を実時間で捉えていることを示している。

さらに、XFMR 信号のエネルギースペクトルを取得することで、マグノンを担う電子の電子状態に迫ることが可能である。Ni $L_{2,3}$ 端周辺の XFMR スペクトルを図 3.9(c) に示す。測定は、遅延時間を固定して X 線のエネルギーを変化させて取得した。通常の XMCD 信号と同様に、Ni $L_{2,3}$ 端のそれぞれで逆符号のピークが観測されていることが分かる。XMCD 測定では、このエネルギースペクトルから、式 (2.105) と (2.106) に記述される XMCD Sum rule を用いてスピンと軌道モーメント成分に分けることが可能である。図 3.9(d) にベイズ推定により取得したスピン m_S と軌道モーメント m_L の比 $r = m_L/m_S$ の事後確率分布を示す^{*40}。それぞれの時刻において r を誤差つきで定量的に評価できていることが分かる。残念ながら、Py では軌道角運動量の消失のため、大きな m_L のダイナミクスは観測されなかったが、この手法は、磁化ダイナミクス中の軌道モーメントを評価するユニークな手法になり得る。さらに、上述した X 線イメージング手法と組み合わせることで時分割実空間イメージングが可能になり、有限の波数をもつマグノンの可視化が可能になる。特に、集光 X 線を使った走査型顕微鏡と相性が良く、これと組み合わせた時分割イメージングが近年では実現している [25]。

最後に、海外のグループによって行われた XFMR 手法と共鳴 X 線散乱を組み合わせたマグノン振動モードの観測例を紹介しよう。図 3.10 には、ヘキサフェライト Ba₂Mg₂Fe₁₂O₂₂ に対して行われた XFMR-共鳴 X 線散乱実験^{*41}を示す [26]。この物質は、図 3.10(B) に示されるように、数 GHz 帯付近に 2 つのマグノン振動モードがあることが FMR の測定から分かっており、低エネルギー側を modeA、高エネルギー側を modeB と名前が付けられている。これらの振動モードは、Ba₂Mg₂Fe₁₂O₂₂ 中の transverse conical 磁気構造 [図 3.10(D)] の何らかのマグノン振動モードに対応すると思われる。そこで、マイクロ波を入力しながら共鳴 X 線散乱実験を行うことで、これらの振動モードの特定が可能になる [図 3.10(A)]。実験では、XFMR 手法と同様にマイクロ波の位相を遅延しながら共鳴 X 線散乱を観測している。図 3.10(C) は、基本反射位置 (0, 0, 3) と 2 つの磁気反射位置 (0, 0, 3 + $q_{1,2}$) での散乱強度の遅延時間依存性を示している。縦軸は、入射 X 線の直線偏光の傾き η を示しており、 $\eta = 0^\circ$ が σ 偏光、 $\eta = 90^\circ$ が π 偏光を表す。高周波数側の modeB では、磁気反射位置において、 $\eta = 0^\circ$ と $\eta = 90^\circ$ で強度が消失するサイン波的な強度変化を示す。一方で modeA では、 $\eta = 130^\circ$ 付近に節を持ち、何かオフセットが足されたような偏光依存性を示している。これらの明瞭な偏光依存性は、それぞれのモードにおいて、ある遅延時間での磁気構造を反映しているはずであり、式 (2.51) で説明が可能である^{*42}。図 3.10(D) には、ヘキサフェライト中の transverse conical の偏光依存性の計算結果が示されている。これにより、modeB は、ヘキサフェライトの 2 つのコーンの歳差運動の位相がずれるモード (out-of-phase) に対応し、modeA は同位相の振動モードで実験結果を説明できることが結論づけられている。以上のことは、XFMR と共鳴 X 線散乱を組み合わせることで、mode-sensitive なマグノンの実時間観測が可能であることを示している。

*40 本研究で用いたベイズ推定解析に関しては、文献 [24] を参照してほしい。

*41 論文の中では、DFRM(X-ray detected diffractive ferromagnetic resonance) と呼ばれている。

*42 基本反射 (0, 0, 3) でも、複雑な偏光依存性が見られているが、これは f_{in} 項を通した散乱と思われる。

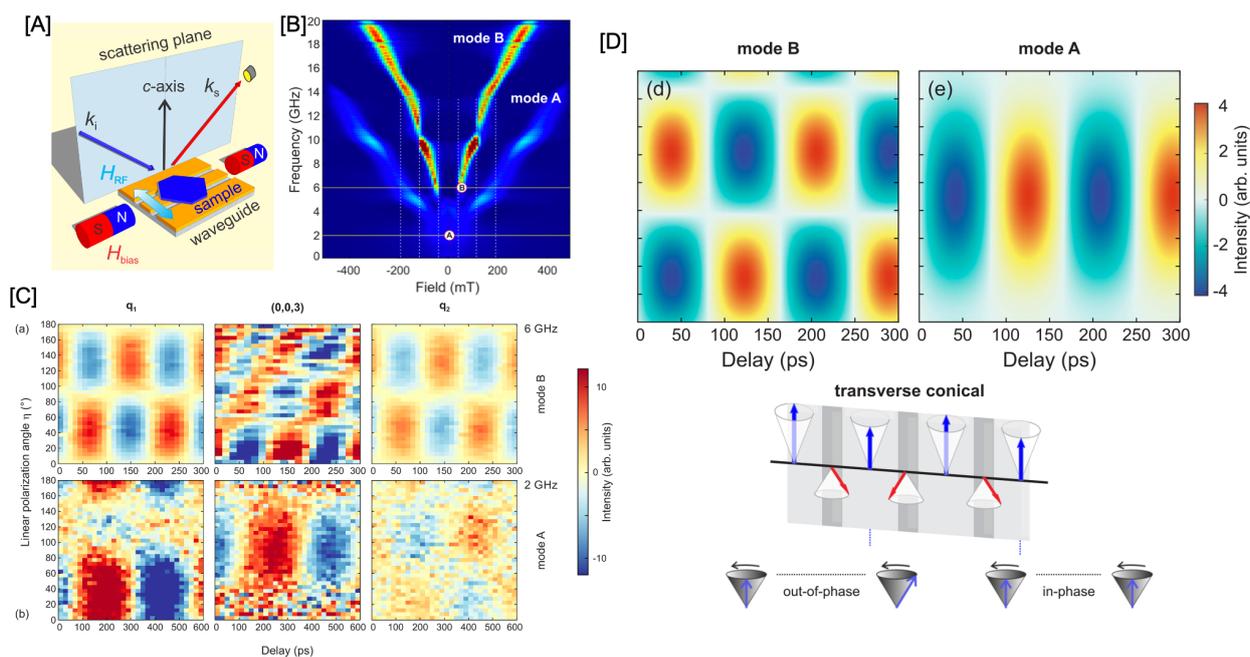


図 3.10 [A] DFMR 実験の実験セットアップ [26]。[B] FMR で観測された $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ の 2 つのマグノンモード (mode A と mode B)。[C] DFMR 測定によって観測された mode B (上段) と mode A (下段) の散乱強度の偏光依存性。[D] Transverse conical 磁気構造の out-of-phase モードと in-phase モードの偏光依存性の計算。これらの図は、文献 [D. M. Burn, et al., *Nano Letters*, 20, 345 (2020).] から引用 (ライセンス情報は、上記リンクに記載されている)。図番号等、若干の修正を加えている。

4 おわりに

本解説では、共鳴 X 線散乱の原理から、その応用としての磁気秩序観測、X 線イメージング、さらには時分割測定に至るまでの基礎的事項を中心に記述した。共鳴 X 線散乱は、その複雑さから定量的な評価は簡単な場合を除いて難しい。しかし、偏光依存性測定等の適切な測定を行えば、円偏光を用いた磁気秩序のヘリシティ観測や時分割計測を用いたマグノンモード観測のように、見たい物理量をズバッと観測できる強みもある。また、ここでは詳細を割愛したが、E2 遷移や E1E2 遷移を利用することで、散乱に寄与するより高次の多極子秩序も観測可能である。共鳴 X 線散乱を利用した「適切な測定」というのは観測したい物理量によりもちろん異なるが、ここが研究者としての腕の見せ所だろうか。本解説書の一部でも、読者の皆様の今後の研究において一助になれば幸いである。

5 謝辞

本解説記事を書くに当たり、様々なご議論を頂きました若林裕助 教授 (東北大学)、齋藤真器名 准教授 (東北大学)、中尾裕則 准教授 (高エネルギー加速器研究機構) には、深く感謝致します。また、松村武 教授 (広島大学) の解説記事 [3] は、筆者が共鳴 X 線散乱を学ぶ際に大変参考にさせて頂きました。更に、本記事の執筆機会を頂き、校正や編集をして頂きました編集委員の皆様にも、感謝申し上げます。

付録 A 式 (2.31) の簡単な場合の証明

本文中の式 (2.31) を再度記述する。

$$\boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{R} \propto \sum_q R_q \mathbf{Y}_{1,q}^{(e)*}(\hat{\mathbf{k}}) \cdot \boldsymbol{\varepsilon} \quad (\text{A.1})$$

ここで $\mathbf{Y}_{1,q}^{(e)}$ は、具体的に、

$$\mathbf{Y}_{1,0}^{(e)} = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta \mathbf{e}_\theta, \quad \mathbf{Y}_{1,\pm 1}^{(e)} = \sqrt{\frac{3}{16\pi}} \exp(\pm i\phi) [\mp \cos \theta \mathbf{e}_\theta - i \mathbf{e}_\phi] \quad (\text{A.2})$$

と書ける。 $\hat{\mathbf{k}}$ は、X線の波数ベクトル \mathbf{k} の単位ベクトル、 θ や ϕ は、 $\hat{\mathbf{k}}$ の方向を指定する極角と方位角である。

式 (A.2) を用いれば、式 (A.1) の右辺は、

$$\begin{aligned} & \sum_q R_q \mathbf{Y}_{1,q}^{(e)*}(\hat{\mathbf{k}}) \cdot \boldsymbol{\varepsilon} \quad (\text{A.3}) \\ &= \left[-\sqrt{\frac{3}{8\pi}} R_0 \sin \theta \mathbf{e}_\theta + \sqrt{\frac{3}{16\pi}} R_1 \exp(-i\phi) (-\cos \theta \mathbf{e}_\theta + i \mathbf{e}_\phi) + \sqrt{\frac{3}{16\pi}} R_{-1} \exp(i\phi) (\cos \theta \mathbf{e}_\theta + i \mathbf{e}_\phi) \right] \cdot \boldsymbol{\varepsilon} \quad (\text{A.4}) \end{aligned}$$

となる。また、3次元極座標の単位ベクトル \mathbf{e}_θ と \mathbf{e}_ϕ は、直交座標系の単位ベクトル \mathbf{e}_x 、 \mathbf{e}_y 、 \mathbf{e}_z を用いて以下のように表される。

$$\mathbf{e}_\theta = \cos \theta \cos \phi \mathbf{e}_x + \cos \theta \sin \phi \mathbf{e}_y - \sin \theta \mathbf{e}_z \quad (\text{A.5})$$

$$\mathbf{e}_\phi = -\sin \phi \mathbf{e}_x + \cos \phi \mathbf{e}_y \quad (\text{A.6})$$

今、簡単のため、X線の波数ベクトルの方向を x 軸方向にとろう。この場合、極座標系の座標は $\theta = \pi/2$ 、 $\phi = 0$ である。これを、式 (A.4) に代入し、更に式 (A.5) と (A.6) を用いれば、

$$\sum_q R_q \mathbf{Y}_{1,q}^{(e)*}(\hat{\mathbf{k}}) \cdot \boldsymbol{\varepsilon} = \left[\sqrt{\frac{3}{8\pi}} R_0 \mathbf{e}_z + i \sqrt{\frac{3}{16\pi}} (R_1 + R_{-1}) \mathbf{e}_y \right] \cdot \boldsymbol{\varepsilon} \quad (\text{A.7})$$

と書ける。

式 (2.23) を見れば、 R_α ($\alpha = x, y, z$) は R_q ($q = 0, \pm 1$) を用いて以下のように書き表せることが分かる。

$$R_z = R_0 \quad (\text{A.8})$$

$$R_x = \frac{1}{\sqrt{2}} (R_{-1} - R_1) \quad (\text{A.9})$$

$$R_y = \frac{i}{\sqrt{2}} (R_{-1} + R_1) \quad (\text{A.10})$$

従って、式 (A.12) は、更に以下のように書ける。

$$\sum_q R_q \mathbf{Y}_{1,q}^{(e)*}(\hat{\mathbf{k}}) \cdot \boldsymbol{\varepsilon} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} [R_z \mathbf{e}_z + R_y \mathbf{e}_y] \cdot \boldsymbol{\varepsilon} \quad (\text{A.11})$$

さて、偏光ベクトル $\boldsymbol{\varepsilon}$ は、 $\hat{\mathbf{k}}$ の方向である x 軸とは垂直の yz 面内に値を持つことが許される。従って、

$$\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \mathbf{R} \cdot \boldsymbol{\varepsilon} = \sum_q R_q \mathbf{Y}_{1,q}^{(e)*}(\hat{\mathbf{k}}) \cdot \boldsymbol{\varepsilon} \quad (\text{A.12})$$

となり、式 (A.1) が成り立つ。

付録 B 試料画像と逆空間像の空間分解能の関係

逆空間での散乱振幅は、Fresnel-Kirchhoff の回折理論より、以下の式で表される。

$$U(x_2, y_2, z) = A_0(x_2, y_2, z) \iint_{\text{Sample}} u(x_1, y_1, 0) \exp\left[\frac{2\pi i}{\lambda z}(x_1 x_2 + y_1 y_2)\right] dx_1 dy_1 \quad (\text{B.1})$$

$$A_0(x_2, y_2, z) = \frac{i \exp(i\frac{2\pi z}{\lambda})}{\lambda z} \exp\left[-i\frac{2\pi}{\lambda}(x_2^2 + y_2^2)/2z\right] \quad (\text{B.2})$$

ここで、 $U(x_2, y_2, z)$ は検出器に映る逆空間画像、 $u(x_1, y_1, 0)$ は試料の実空間画像である。 z は試料と検出器の距離、 λ は X 線の波長を表す。実空間画像と逆空間画像を離散的なものに見做し、 $\Delta x_1, \Delta y_1$ と $\Delta x_2, \Delta y_2$ をそれぞれの画像の分解能と定義すれば、

$$U(k\Delta x_2, l\Delta y_2, z) = A_0 \sum_{n,m} u(m\Delta x_1, n\Delta y_1, 0) \exp\left[\frac{2\pi i}{\lambda z}(m\Delta x_1 k\Delta x_2 + n\Delta y_1 l\Delta y_2)\right] \quad (\text{B.3})$$

である。実空間と逆空間がどちらも、 $(M \times N)$ の同じ画素数を持つならば、

$$U(k, l, z) = A_0 \sum_{n,m} u(m, n, 0) \exp\left[\frac{2\pi i}{\lambda z}(m\Delta x_1 k\Delta x_2 + n\Delta y_1 l\Delta y_2)\right] \quad (\text{B.4})$$

としても同じである。

一方で、実空間像 $u(m, n)$ の離散的フーリエ変換は、

$$U(k, l) = \sum_{n,m} u(m, n) \exp[2\pi i(mk/M + nl/N)] \quad (\text{B.5})$$

と書ける。式 (B.4) と (B.5) を比較すれば、試料画像と逆空間像の空間分解能の関係が以下の通りに書ける事がわかる。

$$\Delta x_1 = \frac{\lambda z}{M\Delta x_2} \quad (\text{B.6})$$

$$\Delta y_1 = \frac{\lambda z}{N\Delta y_2} \quad (\text{B.7})$$

参考文献

- [1] D. Gibbs, D. R. Harshman, E. D. Isaacs, D. B. McWhan, D. Mills and C. Vettier: "Polarization and resonance properties of magnetic x-ray scattering in holmium", Physical Review Letters, **61**, p. 1241 (1988).
- [2] T. Brückel: "Lecture notes on "Scattering Techniques II: Magnetic X-Ray Scattering" (2005).

- [3] 松村武先生 (広島大) のホームページ。共鳴 X 線散乱のほぼ網羅的な解説書が載せられている。
<https://home.hiroshima-u.ac.jp/tmatsu/Matsumura/Research.html>.
- [4] 道村真司：“共鳴 X 線回折実験と多重極子秩序状態の観測”，第 6 巻, 物性研究・電子版 (2016).
- [5] S. W. Lovesey and S. P. Collins: “X-ray Scattering and Absorption by Magnetic Materials,”, Vol. 1, Oxford Series on Synchrotron Radiation (1996).
- [6] S. Ishihara, H. Nakao, T. Matumura, T. hisa Arima, H. Wadati and K. I. and: “Resonant X-ray Scattering in Correlated Systems edited by Youichi Murakami, Sumio Ishihara”, Vol. 269, Springer Tracts in Modern Physics (2017).
- [7] J. P. Hannon, G. T. Trammell, M. Blume and D. Gibbs: “X-ray resonance exchange scattering”, Physical Review Letters, **61**, p. 1245 (1988).
- [8] J. P. Hannon and G. T. Trammell: “Coherent γ -ray optics”, Hyperfine Interactions, **123**, p. 127 (1999).
- [9] V. B. Berestetskii, E. M. Lifshitz and L. Pitaevskii: “Relativistic Quantum Theory”, Addison-Wesley, Reading, MA, 1971.
- [10] A. M. Mulders, S. M. Lawrence, A. J. Princep, U. Staub, Y. Bodenthin, M. García-Fernández, M. Garganourakis, J. Hester, R. Macquart and C. D. Ling: “Circularly polarized soft x-ray diffraction study of helical magnetism in hexaferrite”, Physical Review B, **81**, p. 092405 (2010).
- [11] B. T. Thole, P. Carra, F. Sette and G. van der Laan: “X-ray circular dichroism as a probe of orbital magnetization”, Physical Review Letters, **68**, p. 1943 (1992).
- [12] P. Carra, B. T. Thole, M. Altarelli and X. Wang: “X-ray circular dichroism and local magnetic fields”, Physical Review Letters, **70**, p. 694 (1993).
- [13] C. T. Chen, Y. U. Idzerda, H. J. Lin, N. V. Smith, G. Meigs, E. Chaban, G. H. Ho, E. Pellegrin and F. Sette: “Experimental confirmation of the x-ray magnetic circular dichroism sum rules for iron and cobalt”, Physical Review Letters, **75**, p. 152 (1995).
- [14] J. Stöhr and H. König: “Determination of spin- and orbital-moment anisotropies in transition metals by angle-dependent x-ray magnetic circular dichroism”, Physical Review Letters, **75**, p. 3748 (1995).
- [15] Y. Yamasaki, H. Nakao and T.-h. Arima: “Augmented magnetic octupole in kagomé 120-degree antiferromagnets detectable via x-ray magnetic circular dichroism”, Journal of the Physical Society of Japan, **89**, p. 083703 (2020).
- [16] M. Kimata, N. Sasabe, K. Kurita, Y. Yamasaki, C. Tabata, Y. Yokoyama, Y. Kotani, M. Ikhlas, T. Tomita, K. Amemiya, H. Nojiri, S. Nakatsuji, T. Koretsune, H. Nakao, T.-h. Arima and T. Nakamura: “X-ray study of ferroic octupole order producing anomalous hall effect”, Nature Communications, **12**, p. 5582 (2021).
- [17] A. Scherz, H. Wende, C. Sorg, K. Baberschke, J. Minr, D. Benea and H. Ebert: “Limitations of integral xmcD sum-rules for the early 3d elements”, Physica Scripta, **2005**, p. 586 (2005).
- [18] E. Goering *: “X-ray magnetic circular dichroism sum rule correction for the light transition metals”, Philosophical Magazine, **85**, p. 2895 (2005).
- [19] S. Eisebitt, M. Lörger, W. Eberhardt, J. Lüning, J. Stöhr, C. T. Rettner, O. Hellwig, E. E. Fullerton and G. Denbeaux: “Polarization effects in coherent scattering from magnetic specimen: Implications for x-ray holography, lensless imaging, and correlation spectroscopy”, Physical Review B, **68**, p. 104419 (2003).
- [20] V. Ukleev, Y. Yamasaki, D. Morikawa, N. Kanazawa, Y. Okamura, H. Nakao, Y. Tokura and T.-h. Arima: “Coherent resonant soft x-ray scattering study of magnetic textures in FeGe”, Quantum Beam Science, **2**, (2018).

- [21] J. R. Fienup: “Reconstruction of an object from the modulus of its fourier transform”, *Optics Letters*, **3**, p. 27 (1978).
- [22] J. R. Fienup: “Phase retrieval algorithms: a comparison”, *Applied Optics*, **21**, p. 2758 (1982).
- [23] M. T. Birch, L. Powalla, S. Wintz, O. Hovorka, K. Litzius, J. C. Loudon, L. A. Turnbull, V. Nehruji, K. Son, C. Bubeck, T. G. Rauch, M. Weigand, E. Goering, M. Burghard and G. Schütz: “History-dependent domain and skyrmion formation in 2D van der waals magnet Fe_3GeTe_2 ”, *Nature Communications*, **13**, p. 3035 (2022).
- [24] Y. Ishii, Y. Yamasaki, Y. Kozuka, J. Lustikova, Y. Nii, Y. Onose, Y. Yokoyama, M. Mizumaki, J.-i. Adachi, H. Nakao, T.-h. Arima and Y. Wakabayashi: “Microscopic evaluation of spin and orbital moment in ferromagnetic resonance”, *Scientific Reports*, **14**, p. 15504 (2024).
- [25] N. Träger, P. Gruszecki, F. Lisiecki, F. Groß, J. Förster, M. Weigand, H. Głowiński, P. Kuświk, J. Dubowik, G. Schütz, M. Krawczyk and J. Gräfe: “Real-space observation of magnon interaction with driven space-time crystals”, *Physical Review Letters*, **126**, p. 057201 (2021).
- [26] D. M. Burn, S. Zhang, K. Zhai, Y. Chai, Y. Sun, G. van der Laan and T. Hesjedal: “Mode-resolved detection of magnetization dynamics using x-ray diffractive ferromagnetic resonance”, *Nano Letters*, **20**, p. 345 (2020).

最新の研究から学ぶ中性子磁気散乱とスピン波

総合科学研究機構 (CROSS) 飯田一樹

1 はじめに

1.1 中性子散乱に関するいくつかの言葉の定義

一般に中性子ビームを用いた実験には、「回折」、「散乱」、「小角散乱」、「反射率」、「イメージング」などがある。磁性・超伝導の研究でよく用いられるのは「回折」と「散乱」であり、両者はほぼ同じ原理であるため、まとめて「中性子散乱」と呼ばれることが多い。本講義では主に非弾性中性子散乱について解説するが、中性子回折の内容も一部含んでいる。

中性子散乱といってもいくつかの種類があり、主に次のような分類がある。すなわち、「弾性散乱、非弾性散乱、準弾性散乱」、「核散乱、磁気散乱」、「干渉性散乱、非干渉性散乱」などにそれぞれ分類される。これらの分類は独立しているため組み合わせることが出来る。例えば「干渉性磁気非弾性散乱」、「非干渉性核準弾性散乱」などである。アシンメトリ量子に最も関係するのは、「干渉性磁気非弾性散乱」と思われる。そこで本講義では(非弾性)中性子(磁気)散乱の基本となる式を説明し、応用例として干渉性磁気非弾性中性子散乱、つまりスピン波に関する論文をいくつか紹介する。

中性子散乱に関する momentum transfer は $\mathbf{Q} = (H, K, L)$ と、大文字の \mathbf{Q} ベクトルで表されることが多い。このとき、結晶の逆格子点を \mathbf{G} とするとき、 \mathbf{G} に関する Brillouin zone 内の momentum transfer は $\mathbf{q} = (h, k, l)$ と、小文字の \mathbf{q} ベクトルで表される ($\mathbf{Q} = \mathbf{G} + \mathbf{q}$)。本講義でもこの定義を使用する。

1.2 本講義の概要

本講義では第2章で干渉性磁気非弾性散乱(スピン波による散乱)の基礎について解説する。次に、第3章から第5章でスピン波に関する論文をテーマ毎に紹介し、中性子散乱実験によって得られる情報が、実際の研究ではどのような手順により引き出されているのかについて解説する。

今回は「中性子の学校」ではないので、アシンメトリ量子に関係しそうなスピン波について集中して解説する。中性子散乱に関する全般については教科書を参照されたい [1-4]。また時間の関係で中性子散乱装置に関してはほとんど紹介できないので、興味のある方は専門の教科書を参照されたい [5-7]。

2 中性子磁気散乱の基礎

実際の中性子散乱実験では物質に散乱された中性子の数を計測し、中性子散乱強度として取り扱われる。中性子散乱強度は、理論的には微分散乱断面積に対応しており、「弾性散乱、非弾性散乱、準弾性散乱」、「核散乱、磁気散乱」、「干渉性散乱、非干渉性散乱」にかかわらず、それぞれの微分散乱断面積に関する計算手法が(ほぼ)確立されている。本章では特に干渉性磁気非弾性散乱、つまりスピン波に関する微分散乱断面積について解説し、スピン波の実験結果を理解するための準備を行う。

2.1 非弾性中性子散乱測定 of 進歩

中性子散乱研究において、研究用原子炉から供給される定常的な中性子ビームを用いる手法が最初に発達した。非弾性中性子散乱も定常炉に設置されたいわゆる三軸分光器を用いて中性子散乱強度を測定していた。三軸分光器では1つの Brillouin zone 内 ($\mathbf{Q} = \mathbf{G} + \mathbf{q}$) に絞った測定がメインであり、 $\mathbf{Q} - \hbar\omega$ 空間における散乱強度を、Brillouin zone をまたいで網羅するような測定は苦手であった。実際の三軸分光器を用いた非弾性中性子散乱実験では \mathbf{Q} を固定して、 $\hbar\omega$ を変化させることで、エネルギースペクトル $I(\hbar\omega)$ を得て、分解能を考慮した fitting を行うことで、フォノンやマグノンの分散関係 $\hbar\omega(\mathbf{q})$ を決定していた。その後に加速器中性子源の開発が進み、2010年頃に、英国の ISIS や米国の SNS、そして J-PARC が本格的に稼働し、いわゆるチョッパー分光器が非弾性中性子散乱測定 of 機会が充実してきた。チョッパー分光器は幅広い $\mathbf{Q} - \hbar\omega$ 空間における中性子散乱強度を一度に測定することを得意とする。そのため、複数の Brillouin zone をまたいだ幅広い $\mathbf{Q} - \hbar\omega$ 空間で中性子散乱強度 $I(\mathbf{Q}, \hbar\omega)$ が観測出来るようになってきた。その結果、フォノンやマグノンの分散関係だけでなく、 $\mathbf{Q} - \hbar\omega$ 空間において broad な励起を示す量子スピン液体や非従来型超伝導における測定を効率的に行えるようになり、予想外な振る舞いを示す励起も逃さず観測できるようになった。最近の非弾性中性子散乱 of 論文はこのような $I(\mathbf{Q}, \hbar\omega)$ のカラーマップが載せられることが多いので、これらを理解するためには散乱強度 (散乱断面積) の理解が特に重要となってくる。

例として、Gd におけるスピン波を、三軸分光器とチョッパー分光器、それぞれで測定した研究例を紹介する。図 1(a) に 1970 年に三軸分光器で決定された Gd のスピン波 of 分散関係を示す [8]。上で述べたように、 \mathbf{Q} を固定してエネルギースペクトルを測定し、スピン波 of 分散関係 $\hbar\omega(\mathbf{q})$ が決定されている。一方、図 1(b) に 2022 年にチョッパー分光器で測定された Gd のスピン波 of $I(\mathbf{Q}, \hbar\omega)$ カラーマップを示す [9]。エネルギースペクトルを fitting するまでもなく、分散関係が見て取れる (実験的な分散関係を決定するためには、fitting を行う)。さらに L を変えた異なる Brillouin zone では散乱強度が異なることも分かる。このようにチョッパー分光器を用いれば、大量 of $I(\mathbf{Q}, \hbar\omega)$ のデータが得られ、より豊富な情報が得られるようになった。またソフトウェア of 進歩により [10]、図 1(c) に示したようにスピン波 of 中性子散乱強度も容易に計算できるようになった。このため、現在では $\mathbf{Q} - \hbar\omega$ 空間における中性子散乱強度を実験的に得ることは非常に重要となっている。ただし依然として、ある特定の $(\mathbf{Q}, \hbar\omega)$ における時間当たりの入射中性子フラックスはチョッパー分光器より三軸分光器 of 方が高い。そのため三軸分光器は

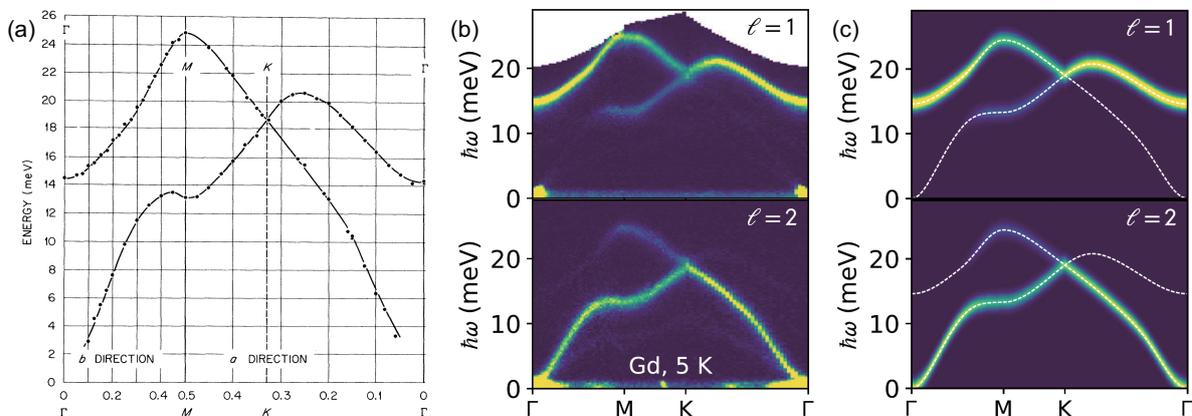


図 1 (a) 三軸分光器で決定した Gd のスピン波 of 分散関係 [8]。 (b) チョッパー分光器で測定した Gd のスピン波 [9]。 (c) SpinW ソフトウェア [10] を使用して計算した Gd のスピン波 [9]。

$(\mathbf{Q}, \hbar\omega)$ を固定して、中性子散乱強度の温度変化や磁場変化を測定することを得意としており、三軸分光器はまだ現役である。

2.2 中性子微分散乱断面積の一般的な形式

通常、中性子微分散乱断面積 σ は立体角 Ω と散乱中性子エネルギー E_f による微分形式

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f} = \frac{1}{\Phi_0} \frac{\text{Number of neutrons scattered per second into a solid angle } d\Omega \text{ with final energy between } E_f \text{ and } E_f + dE_f}{d\Omega dE_f} = \frac{\Phi}{\Phi_0} \quad (1)$$

で定義される [図 2(a)]。ただし Φ_0 は 1 秒あたりの入射中性子数である。また Φ はある立体角に、あるエネルギーで散乱された 1 秒あたりの中性子数である。Eq. (1) の右辺を見ると、散乱断面積は確率で与えられることが分かる。したがって、中性子微分散乱断面積は Fermi の黄金律を用いて次のように書き換えることが出来る。

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f} = \frac{k_f}{k_i} \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^2 \left| \langle \mathbf{k}_f, s_f | \hat{V} | \mathbf{k}_i, s_i \rangle \right|^2 \delta(\hbar\omega + E_{s,i} - E_{s,f}) \quad (2)$$

ただし、 \hat{V} は系と中性子の間に働くポテンシャル (相互作用)、 m は中性子の質量、 \mathbf{k}_f (\mathbf{k}_i) は散乱後の中性子波数ベクトル (入射中性子の波数ベクトル)、 s_f (s_i) は散乱後の系の状態 (散乱前の系の状態)、 $E_{s,f}$ ($E_{s,i}$) は散乱後の系のエネルギー (散乱前の系のエネルギー)、 E_f (E_i) は散乱後の中性子のエネルギー (散乱前の中性子のエネルギー)、 $\hbar\omega$ は energy transfer ($\hbar\omega = E_{s,f} - E_{s,i} = E_i - E_f = k_i^2/2m - k_f^2/2m$) である。図 2(b) に示したように momentum transfer \mathbf{Q} は $\mathbf{Q} = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f$ で定義される、 \mathbf{k}_i と \mathbf{k}_f で決まる量である。よって Eq. (2) より、中性子微分散乱断面積 (中性子散乱強度) は \mathbf{Q} と $\hbar\omega$ の 4 次元空間の量で決まる事が分かる。 \mathbf{Q} と $\hbar\omega$ は \mathbf{k}_i 、 \mathbf{k}_f から計算できるため、実験的には \mathbf{k}_i 、 \mathbf{k}_f (と 2θ) を決定すればよい。通常 $k_i = k_f$ を弾性散乱、 $k_i \neq k_f$ を非弾性散乱と呼ぶが、基本的に中性子微分散乱断面積は同じ式 (2) より与えられる。また、 $\hbar\omega > 0$ は energy loss 過程と呼ばれ、中性子が系にエネルギーを与える過程である。反対に $\hbar\omega < 0$ は energy gain 過程と呼ばれ、系が中性子にエネルギーを与える過程である。一般的に非弾性中性子散乱実験のデータは energy loss ($\hbar\omega > 0$) だけを表示することが多い。

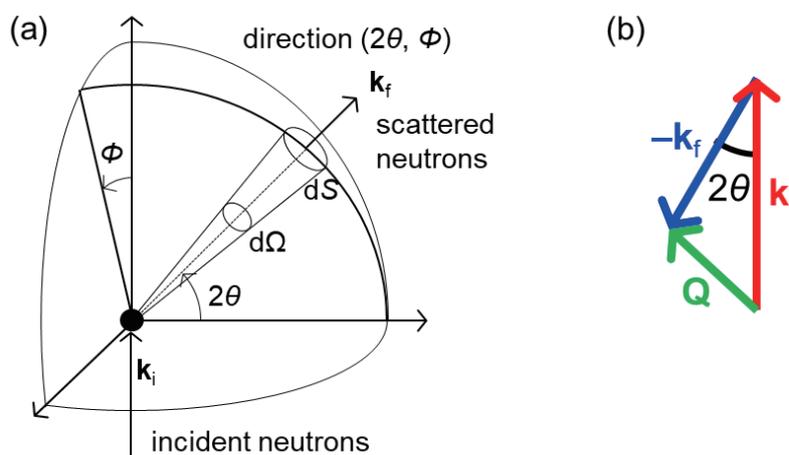


図 2 (a) 中性子散乱の模式図。(b) \mathbf{k}_i 、 \mathbf{k}_f 、 \mathbf{Q} 、 2θ の関係の模式図。

上述のように Eq. (2) の右辺は \mathbf{Q} と $\hbar\omega$ に関係した量なので

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f} = \frac{k_f}{k_i} S(\mathbf{Q}, \hbar\omega) \quad (3)$$

と書き換えられる。この $S(\mathbf{Q}, \hbar\omega)$ は dynamical structure factor (動的構造因子)、または scattering function (散乱関数) と呼ばれる。磁気散乱の場合、揺動散逸定理を用いると、 $S(\mathbf{Q}, \hbar\omega)$ はさらに

$$S(\mathbf{Q}, \hbar\omega) = \frac{1}{1 - e^{-\hbar\omega/k_B T}} \frac{1}{\pi (g\mu_B)^2} \chi''(\mathbf{Q}, \hbar\omega) \quad (4)$$

と書き換えることできる。ただし、 μ_B は Bohr magneton である。この $\chi''(\mathbf{Q}, \hbar\omega)$ は imaginary part of general susceptibility であり、他の物性測定で観測される値と比較することが出来る物理量である。

2.3 中性子の散乱ポテンシャルとスピン系の微分散乱断面積

Eq. (2) の中性子散乱ポテンシャル \hat{V} として 2 種類のポテンシャルがある。1 つ目が核ポテンシャル

$$\hat{V}_N(\mathbf{r}) = \frac{2\pi\hbar^2}{m} \sum_j b_j \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \quad (5)$$

である。ただし、 b_j は各原子の散乱長である。2 つ目が磁気ポテンシャル

$$\hat{V}_M(\mathbf{r}) = \vec{\mu}_n \cdot (\mathbf{B}_S + \mathbf{B}_L) \quad (6)$$

である。ただし、

$$\vec{\mu}_n = -\gamma\mu_N\vec{\sigma} \quad (7)$$

$$\mathbf{B}_S + \mathbf{B}_L = \frac{\mu_0}{4\pi} \left[\nabla \times \left(\frac{\boldsymbol{\mu}_e \times \mathbf{R}}{R^3} \right) - \frac{2\mu_B}{\hbar} \frac{\mathbf{v}_e \times \mathbf{R}}{R^3} \right] \quad (8)$$

である。 $\vec{\mu}_n$ は中性子の磁気モーメント、 $\mathbf{B}_S + \mathbf{B}_L$ は位置 \mathbf{R} において中性子が感じる磁場の大きさである。ただし、 γ は gyromagnetic ratio と呼ばれる $\gamma = 1.913$ の値を持つ係数、 μ_N は核 Bohr magneton、 $\vec{\sigma}$ は Pauli 行列、 μ_0 は真空の透磁率、 $\boldsymbol{\mu}_e$ は電子の磁気双極子モーメント、 \mathbf{v}_e は電子の速度ベクトルである。Eq. (6) の磁気ポテンシャルは、中性子の持つ磁気モーメント $\vec{\mu}_n$ と、系の電子の持つスピンによる磁場と軌道による磁場の、それぞれの相互作用の和によって決まる。したがって、中性子は核、スピン、軌道、及びそれらの混成ポテンシャルによって散乱される。以下では特にスピン系による微分散乱断面積に絞って解説する。

Eq. (2) に Eq. (6) の磁気ポテンシャルを代入し、スピン成分のみを書き下すと、

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f} \right)_{\text{spin}} = \frac{k_f}{k_i} (\gamma r_0)^2 F^2(Q) \times \sum_{i,f} \sum_{a,b} \sum_{\alpha,\beta}^{x,y,z} p_i (\delta_{\alpha,\beta} - Q^\alpha Q^\beta / Q^2) \langle i | S_a^\alpha | f \rangle \langle f | S_b^\beta | i \rangle e^{i\mathbf{Q} \cdot (\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_b)} \delta(\hbar\omega + E_f - E_i) \quad (9)$$

となる。 $F(Q)$ は magnetic form factor、 r_0 は電子の古典的半径 ($r_0 = 2.818 \times 10^{-15}$ m)、 p_i は系が initial state にいる確率、 S_a^α は a サイトのスピン演算子の α 成分、 \mathbf{r}_a は a サイトの位置ベクトルである。Eq. (9) は、係数およびエネルギー保存則を除くと、magnetic form factor、polarization factor、Fourier 変換したスピン演算子の遷移確率の積の 3 つの成分からなる。magnetic form factor に関しては次節で述べる。

polarization factor は散乱ベクトル \mathbf{Q} 、つまり実験の geometry で決まる量である。Fourier 変換したスピン演算子の遷移確率の積は中性子散乱断面積の主要な要素である。この項があるために、非弾性中性子散乱では、スピン波 (やフォノン) の分散関係だけでなく、散乱強度も含めて実験結果と計算結果を fitting できるので、スピンハミルトニアンを精度よく決定することが出来る。

次々節で説明するように、スピン波の微分散断面積は Eq. (9) から出発して導く事が出来る。また、Eq. (9) はスピン波等の素励起 (集団励起) だけでなく、孤立系の励起、例えば結晶場励起も計算することが出来る。つまり、Eq. (9) は coherent 磁気散乱にも incoherent 磁気散乱にも対応している、中性子磁気散乱の出発点となる式である。

2.4 magnetic form factor

Eq. (2) から Eq. (9) へ変換する際、スピン演算子を Fourier 変換している。その結果、Eq. (9) には、 $\langle i|F(Q)S_a^{\alpha}e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_a}|f\rangle$ という項が現れている。磁気モーメントが、図 3(a) のように格子点のみに点電荷のように存在しているならば、電子の位置ベクトルの Fourier 変換はデルタ関数となり、中性子磁気散乱断面積に magnetic form factor $F(Q)$ は存在しない。しかしながら実際の電子スピンは図 3(b) のように電子雲として広がっている。そこで図 3(c) のように、位置ベクトル \mathbf{r} を分割して、 \mathbf{R} を原子核の位置、原子核の位置からの相対位置を \mathbf{r}_d とし、 $\mathbf{r} = \mathbf{R} + \mathbf{r}_d$ する。さらに不対電子の \mathbf{r}_d でのスピン密度を $s_d(\mathbf{r}_d)$ とする。実空間のスピン演算子を $S(\mathbf{r})$ 、原子核位置 \mathbf{R} にある全スピン演算子を $S(\mathbf{R})$ とする。この時、ス

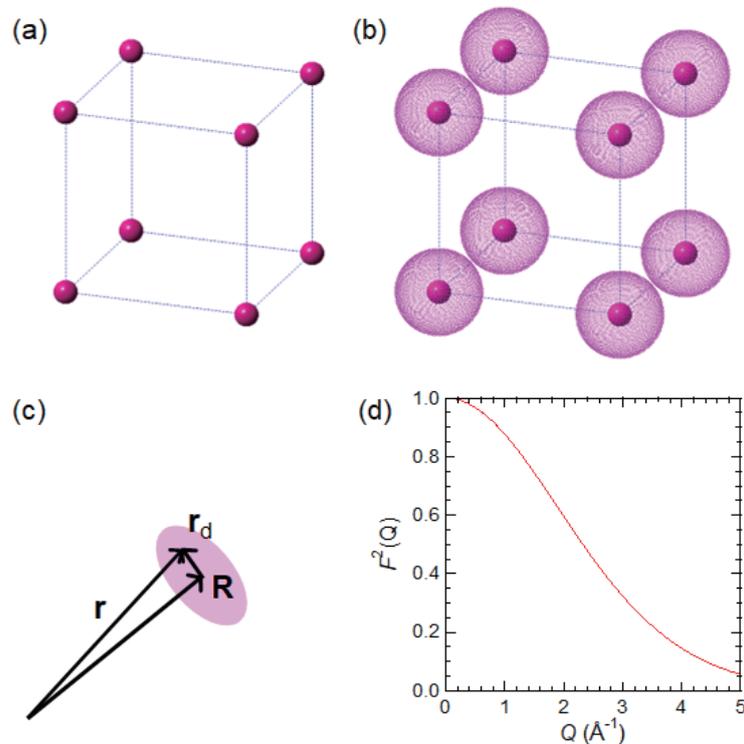


図3 (a) Simple cubic の格子点。(b) Simple cubic の格子点周りの電子雲の模式図。(c) \mathbf{r} 、 \mathbf{R} 、 \mathbf{r}_d の相対関係 ($\mathbf{r} = \mathbf{R} + \mathbf{r}_d$) の模式図。(d) Cr^{3+} の magnetic form factor の 2 乗 $F^2(Q)$ [11]。ただし、Landé の g 因子を 2 として計算している。(e) Simple cubic で $\mathbf{k} = (0.5, 0.5, 0.5)$ の磁気伝搬ベクトルを持つ、反強磁性磁気構造。 $\vec{\delta}_i$ はある磁性イオンからとなりの磁性イオンへの変位ベクトルである。

ピン演算子 $S(\mathbf{r})$ を Fourier 変換すると、

$$\int S(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} = \int s_d(\mathbf{r}_d) e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_d} d\mathbf{r}_d \int S(\mathbf{R}) e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}} d\mathbf{R} = F(Q) \int S(\mathbf{R}) e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}} d\mathbf{R} \quad (10)$$

となり、magnetic form factor $F(Q) = \int s_d(\mathbf{r}_d) e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_d} d\mathbf{r}_d$ が現れる。つまり、magnetic form factor は不対電子の実空間スピン密度を Fourier 変換したものであり、磁性イオンの価数によって決まる量である。この magnetic form factor $F(Q)$ は、 d 電子の場合、 $g = 2$ とすると、

$$F(Q) = A \exp\left[-a\left(\frac{Q}{4\pi}\right)^2\right] + B \exp\left[-b\left(\frac{Q}{4\pi}\right)^2\right] + C \exp\left[-c\left(\frac{Q}{4\pi}\right)^2\right] + D \quad (11)$$

で近似され、磁性イオンの価数ごとに係数 A 、 a 、 B 、 b 、 C 、 c 、 D の値が、International Tables に報告されている (f 電子も同様に報告されている) [11]。例として、 Cr^{3+} の magnetic form factor の 2 乗である $F^2(Q)$ を図 3(d) に示す。図より明らかなように、magnetic form factor (の 2 乗) は Q が大きくなると減衰する。一方、一般的に非弾性核散乱 (例えば phonon) は Q が大きい方が強くなる。大雑把に言えば、low Q (もしくは低角) では磁気散乱強度が、high Q (高角) では核散乱強度がそれぞれ支配的である。このため、両者が同時に観測される非弾性中性子散乱実験において、シグナルが low Q で強いのか high Q で強いのかは、両者を区別する上で重要な情報となる。

この magnetic form factor は局在スピン系では、coherent 磁気散乱、incoherent 磁気散乱にかかわらず、中性子磁気散乱強度に常に効いてくる。一方で、遍歴電子系の場合は magnetic form factor は Eq. (11) のような単純な式で表すことができず、物質毎に異なっている (方向依存性、つまり異方性を持つこともある)。このため、遍歴電子系では magnetic form factor 自体が研究対象となる事もある。実際、比較的最近でも遍歴強磁性体 MnSi の magnetic form factor に関する報告がなされている [12]。

2.5 反強磁性スピン波の中性子微分散乱断面積

磁性体において、最もシンプルなスピンハミルトニアンは最近接交換相互作用 J_1 のみからなる

$$\mathcal{H} = J_1 \sum_{i,j} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (12)$$

で与えられる ($J_1 < 0$ が強磁性、 $J_1 > 0$ が反強磁性)。ここでは図 4(a) のような simple cubic の結晶構造をもつ反強磁性体 ($J_1 > 0$) を考える。平均場近似によりこのスピンハミルトニアンの磁気基底状態が求

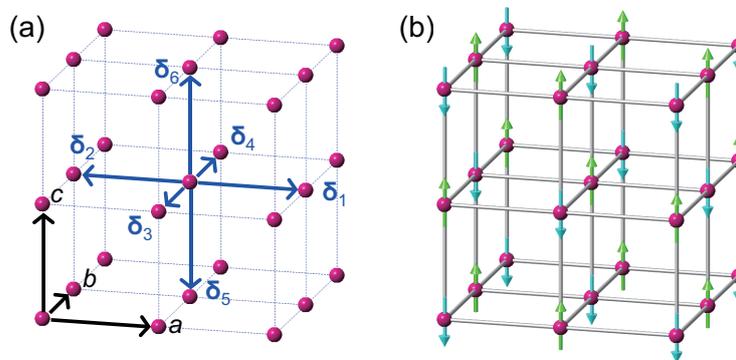


図 4 (a) Simple cubic の結晶構造。点線が unit cell を表す。 δ_i ($i = 1 \sim 6$) はある磁性イオンからとなりの磁性イオンへの変位ベクトルである。(b) Simple cubic で $\mathbf{k} = (0.5, 0.5, 0.5)$ の磁気伝搬ベクトルを持つ、反強磁性磁気構造。(a) の結晶構造に比べて unit cell の大きさが各軸ともに 2 倍になっている。

まり、 $\mathbf{k} = (0.5, 0.5, 0.5)$ の磁気伝搬ベクトルを持つ長距離磁気秩序である [磁気構造は図 4(b) に示した通りであり、磁気 unit cell は、図 4(a) に示した結晶構造の unit cell と比べて各軸ともに 2 倍になっている。結晶構造の unit cell と磁気構造の unit cell は大きさが異なるため、磁気反射は核 Bragg とは異なる位置に現れる。核 Bragg 位置と磁気反射位置のズレを磁気伝搬ベクトル \mathbf{k} と呼ぶ。核反射位置を \mathbf{G} とすると、 $\mathbf{Q}_{\text{mag}} = \mathbf{G} \pm \mathbf{k}$ の関係式が成り立ち、原理的には \mathbf{G} から磁気伝搬ベクトル分ズレた全ての位置 (サテライト位置) に磁気反射は現れ、その強度は磁気構造因子で決まる。また磁気伝搬ベクトルはスピンのモーメントの方向とは関係がなく、スピンの向きが c 軸を向いている必然性はない。]。一方、素励起であるスピン波の分散関係は、多くの場合 Holstein–Primakoff 変換を用いて計算される。反強磁性体の A サイト、 B サイトの 2 つの sublattice の Holstein–Primakoff 変換は一般的に

$$\begin{cases} S_a^x = \frac{\sqrt{2S}}{2}(a + a^\dagger) \\ S_a^y = \frac{\sqrt{2S}}{2i}(a - a^\dagger) \\ S_a^z = S - a^\dagger a \end{cases} \quad \begin{cases} S_b^x = \frac{\sqrt{2S}}{2}(b + b^\dagger) \\ S_b^y = -\frac{\sqrt{2S}}{2i}(b - b^\dagger) \\ S_b^z = -S + b^\dagger b \end{cases} \quad (13)$$

で与えられ、これらを Eq. (12) に代入して、Fourier 変換すると、

$$\mathcal{H} = S J_1 \sum_{\mathbf{q}} \left[a_{\mathbf{q}}^\dagger a_{\mathbf{q}} + b_{\mathbf{q}}^\dagger b_{\mathbf{q}} + \gamma^*(\mathbf{q}) a_{\mathbf{q}} b_{-\mathbf{q}} + \gamma(\mathbf{q}) a_{\mathbf{q}}^\dagger b_{-\mathbf{q}}^\dagger \right] \quad (14)$$

となる。ただし、 $\gamma(\mathbf{q}) = \gamma^*(\mathbf{q}) r = \sum_{i=1}^6 e^{i\mathbf{q} \cdot \vec{\delta}_i}$ であり、 $\vec{\delta}_i$ はある磁性イオンからとなりの磁性イオンへの変位ベクトルである [図 4(a)]。しかしながら Eq. (14) では、演算子 $a_{\mathbf{q}}$ や $b_{\mathbf{q}}$ がスピン波の固有状態になっていない ($a_{\mathbf{q}} b_{-\mathbf{q}}$ や $a_{\mathbf{q}}^\dagger b_{-\mathbf{q}}^\dagger$ のような項がある)。そこで、いわゆる Bogoliubov 変換とその逆変換

$$\begin{cases} A_{\mathbf{q}} = u_{\mathbf{q}} a_{\mathbf{q}} + v_{\mathbf{q}} b_{\mathbf{q}}^\dagger \\ B_{\mathbf{q}} = v_{\mathbf{q}} a_{\mathbf{q}}^\dagger + u_{\mathbf{q}} b_{\mathbf{q}} \end{cases} \quad \begin{cases} a_{\mathbf{q}} = u_{\mathbf{q}} A_{\mathbf{q}} - v_{\mathbf{q}} B_{\mathbf{q}}^\dagger \\ b_{\mathbf{q}} = -v_{\mathbf{q}} A_{\mathbf{q}}^\dagger + u_{\mathbf{q}} B_{\mathbf{q}} \end{cases} \quad (15)$$

を用いる。ただし、 $u_{\mathbf{q}}^2 - v_{\mathbf{q}}^2 = 1$ の関係式は満たすようにする。この条件の元で、スピンハミルトニアンを対角化できるような新たな演算子 $A_{\mathbf{q}}$ や $B_{\mathbf{q}}$ を与える、変換係数 $u_{\mathbf{q}}$ と $v_{\mathbf{q}}$ を求める。この $A_{\mathbf{q}}$ や $B_{\mathbf{q}}$ を用いることで、Eq. (14) は対角化され、

$$\mathcal{H} = \sum_{\mathbf{q}} \left(\hbar\omega_{\mathbf{q},1} A_{\mathbf{q}}^\dagger A_{\mathbf{q}} + \hbar\omega_{\mathbf{q},2} B_{\mathbf{q}}^\dagger B_{\mathbf{q}} \right) \quad (16)$$

となる。ただし、実際には Eq. (12) のスピンハミルトニアンを持つ simple cubic 反強磁性体の場合、スピン波は縮退しており、 $\hbar\omega_{\mathbf{q},1} = \hbar\omega_{\mathbf{q},2} = \hbar\omega_{\mathbf{q}}$ となる。ここまではスピン波の分散関係を求めただけであり、一般的な固体物理学の範囲内である。以下ではスピン波による中性子散乱断面積を求める。

スピン波の散乱断面積を求めるには Eq. (9) に必要な情報を代入すればよい。Magnetic form factor $F(\mathbf{Q})$ は磁性イオンで決まる量であり、位置ベクトル \mathbf{r} は結晶構造で決まる量である。また、エネルギー保存則は Eq. (16) のスピン波の分散関係 $\hbar\omega_{\mathbf{q}}$ で決まる。系の状態 i や f 、及びスピン演算子は、Eq. (13) の Holstein–Primakoff 変換と Eq. (15) の Bogoliubov 変換の逆変換を用いて代入すればよい。詳しい導出は文献 [2] に記載されているので、結果だけ示すと、反強磁性体におけるスピン波の中性子散乱断面積は

$$\begin{aligned} \left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f} \right)_{\text{spin wave}}^\pm &= \frac{k_f}{k_i} \left(\frac{\gamma r_0}{2} \right)^2 \frac{(2\pi)^3}{v_0} \exp\{-2W(\mathbf{Q})\} F^2(\mathbf{Q}) \left[1 + (\hat{Q}^z)^2 \right] \\ &\times \sum_a^{1,2} \sum_{\mathbf{G}} \sum_{\mathbf{q}} \left(n_{\mathbf{q}} + \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \right) \left\{ u_{\mathbf{q}}^2 + v_{\mathbf{q}}^2 - 2u_{\mathbf{q}}v_{\mathbf{q}} \cos(\vec{\delta} \cdot \mathbf{q}) \right\} \delta(\hbar\omega \mp \hbar\omega_{\mathbf{q},a}) \delta(\mathbf{Q} - \mathbf{G} \mp \mathbf{q}) \quad (17) \end{aligned}$$

となる。ただし、 v_0 は unit cell の体積、 $\exp\{-2W(\mathbf{Q})\}$ は Debye-Waller factor、 \hat{Q}^z は規格化された \mathbf{Q} の z 成分 (z はスピン秩序の方向)、 $n_{\mathbf{q}} = 1/(e^{\hbar\omega/k_B T} - 1)$ は Bose population factor、 $u_{\mathbf{q}}$ と $v_{\mathbf{q}}$ は Eq. (15) に示し

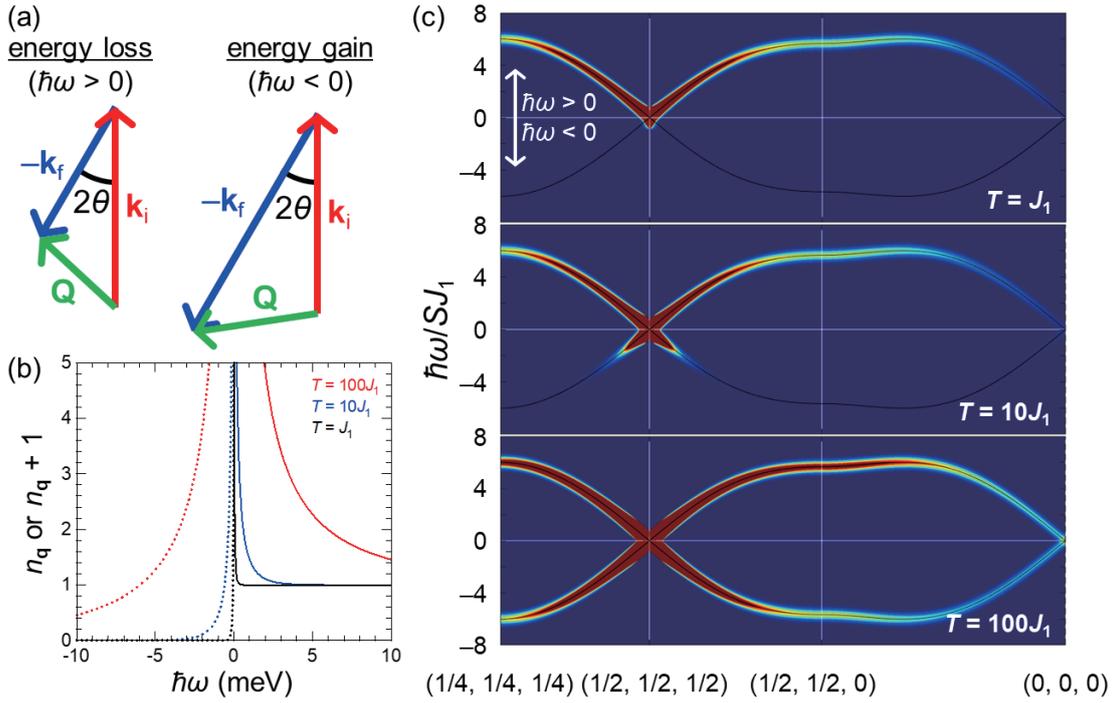


図5 (a) スピン波の生成・消滅の散乱過程。(b) いくつかの温度での $n_{\mathbf{q}}$ と $n_{\mathbf{q}} + 1$ 。 $\hbar\omega < 0$ の点線が $n_{\mathbf{q}}$ で、 $\hbar\omega > 0$ の実線が $n_{\mathbf{q}} + 1$ である。(c) 反強磁性スピン波の中性子散乱強度の温度依存性。黒の実線は反強磁性スピン波の分散関係。

た Bogoliubov 変換の係数である。さらに \pm はそれぞれスピン波の生成・消滅過程に対応している。定数項と Debye-Waller factor を除いた、Eq. (17) のスピン波の生成、及び消滅に係る散乱断面積を分割すると

$$\begin{aligned}
 \text{生成: } & F^2(Q) \left[1 + (\hat{Q}^z)^2 \right] \sum_a^{1,2} \sum_{\mathbf{G}} \sum_{\mathbf{q}} (n_{\mathbf{q}} + 1) \{ u_{\mathbf{q}}^2 + v_{\mathbf{q}}^2 - 2u_{\mathbf{q}}v_{\mathbf{q}} \cos(\vec{\delta} \cdot \mathbf{q}) \} \delta(\hbar\omega - \hbar\omega_{\mathbf{q},a}) \delta(\mathbf{Q} - \mathbf{G} - \mathbf{q}) \\
 \text{消滅: } & F^2(Q) \left[1 + (\hat{Q}^z)^2 \right] \sum_a^{1,2} \sum_{\mathbf{G}} \sum_{\mathbf{q}} (n_{\mathbf{q}}) \{ u_{\mathbf{q}}^2 + v_{\mathbf{q}}^2 - 2u_{\mathbf{q}}v_{\mathbf{q}} \cos(\vec{\delta} \cdot \mathbf{q}) \} \delta(\hbar\omega + \hbar\omega_{\mathbf{q},a}) \delta(\mathbf{Q} - \mathbf{G} + \mathbf{q}) \quad (18)
 \end{aligned}$$

となる。

$\hbar\omega > 0$ (energy loss) は中性子から系にエネルギーを与えられ、スピン波である boson が生成される散乱過程であり、 $\hbar\omega < 0$ (energy gain) は系から中性子にエネルギーが渡されて、スピン波である boson が消滅される散乱過程であった [図 5(a)]。Eq. (18) より明らかなように、スピン波の生成・消滅の散乱断面積の違いは、係数である $n_{\mathbf{q}} + 1$ と $n_{\mathbf{q}}$ のみである。そこで $n_{\mathbf{q}} + 1$ と $n_{\mathbf{q}}$ を、いくつかの温度でプロットした結果を図 5(b) に示してある。系の温度が上昇するほど、中性子から系にエネルギーを与えられスピン波が生成されやすくなるが ($\hbar\omega > 0$)、同時にスピン波が消滅して散乱中性子にエネルギーを与えるような過程も活発になる ($\hbar\omega < 0$)。温度が上昇すると、 $n_{\mathbf{q}} + 1$ と $n_{\mathbf{q}}$ は $\hbar\omega = 0$ を中心に左右対称に近づくが、「+1」の違いがあるために完全には対称にはならない。さらに、いくつかの温度での反強磁性スピン波の中性子散乱強度を、energy gain 側 ($\hbar\omega < 0$) も含めて図 5(c) にプロットした。温度が上昇するにつれて $\hbar\omega < 0$ 側の強度が増す様子が分かる。さらに、高温になると $\hbar\omega > 0$ 側の強度も上昇する。つまり磁気モーメントサイズが温度により大きく変化しない場合、高温の方がスピン波のシグナルは強くなる。このため磁気転移温度が高い系では、最低温度ではなく、統計のよいデータを得るためにあえて (磁気転移温度以下の) 高温で実験することもある。ただし実際の実験では、温度を上げるとスピン波の強度だけでな

くバックグラウンドも上昇するので、それらのバランスが重要となってくる。また、Eq. (18) より、スピン波の生成に関するエネルギー保存則及び運動量保存則はそれぞれ $\hbar\omega = \hbar\omega_{\mathbf{q}}$ と $\mathbf{Q} = \mathbf{G} + \mathbf{q}$ であり、スピン波の消滅に対するエネルギー保存則及び運動量保存則はそれぞれ $\hbar\omega = -\hbar\omega_{\mathbf{q}}$ と $\mathbf{Q} = \mathbf{G} - \mathbf{q}$ となる。空間反転対称性がある物質では、逆格子点 \mathbf{G} を基準として、 \mathbf{q} に対する分散関係は対称なため、 $\hbar\omega_{\mathbf{q}}$ と $\hbar\omega_{-\mathbf{q}}$ は等しくなる。このため、図 5(c) のように、生成・消滅に対応するスピン波の分散関係は $\hbar\omega = 0$ を中心に対称となる (両者の散乱強度は異なる)。一方、空間反転対称性のない系では、逆格子点 \mathbf{G} を基準として、 \mathbf{q} に対して分散関係は対称でなくなり、 $\hbar\omega_{\mathbf{q}} \neq \hbar\omega_{-\mathbf{q}}$ となる。このため、生成・消滅過程に対応するスピン波の分散関係は $\hbar\omega = 0$ を中心に対称とはならない。このような空間反転対称性がない場合のスピン波の例として、第 5 章で取り扱う MnSi や α -Cu₂V₂O₇ 等がある。

2.6 本章のまとめ

中性子は物質の核、スピン、軌道により散乱され、系の波動関数を用いて、coherent・incoherent にかかわらず、非弾性中性子散乱強度を計算することが出来る。本章では特にスピンによる散乱について扱った。磁気散乱断面積は magnetic form factor、polarization factor、スピンハミルトニアン の波動関数により決まる動的構造因子が主要素であった。さらに磁気散乱断面積の例として、スピン波に関する散乱断面積を取り扱った。これらは本講義に関係する部分だけを取り扱ったので、体系的に学びたい場合は専門書を参考にされたい [1-4]。

中性子散乱の測定技術の進歩により、幅広い $\mathbf{Q} - \hbar\omega$ 空間で非弾性中性子散乱強度が観測出来るようになったことを Gd のスピン波を例として紹介した。以下の章ではスピン波に関する比較的最近の論文を 3 つ紹介する。これらの研究では、スピン波の分散関係だけでなく、中性子散乱強度が重要な役割をしていることを実感できるはずである。

3 Honeycomb 格子強磁性体におけるトポロジカルマグノン

本章では honeycomb 格子強磁性体 CrBr₃ において、非弾性中性子散乱実験により Dirac cone、topological magnon を観測した論文、「S. E. Nikitin *et al.*, Phys. Rev. Lett. **129**, 127201 (2022)」について解説する [13]。

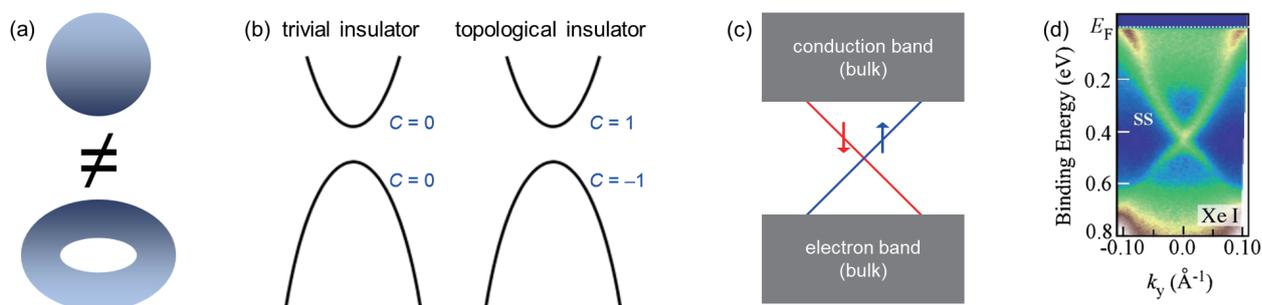


図 6 (a) 球体とドーナツ。(b) 普通の絶縁体とトポロジカル絶縁体。(c) トポロジカル絶縁体の edge state。(d) トポロジカル絶縁体 TlBiSe₂ における ARPES 結果 [14]。

3.1 トポロジカル絶縁体と graphene における Dirac cone

よく知られているようにトポロジーの分類において、球と円柱は同じだが、球はドーナツとは異なる [図 6(a)]。これは数学的に表すと、曲率 (接線ベクトル) の積分が穴の数 (トポロジカル数) に対応しており、球とドーナツはトポロジカル的に異なる。電子バンドでもトポロジカル数が定義でき、電子バンドの Berry 曲率 (波動関数の位相の外積) の積分がチャーン数 C と呼ばれるトポロジカル数に対応している。チャーン数 C は整数であり、バンド毎に定義されるトポロジカル数である。多くの絶縁体において、電子バンドのチャーン数 C は 0 である。この時、電子バンドは偶パリティであり、いわゆる普通の絶縁体である。一方、ある特殊な絶縁体では電子バンドのチャーン数 C は 1 となる。この時、電子バンドは奇パリティであり、トポロジカル絶縁体となる [図 6(b)]。このようなトポロジカル絶縁体の条件として、「時間反転対称性」、「強いスピン軌道相互作用による位相のパリティの破れ」、「チャーン数がノンゼロ」の 3 つが挙げられる。トポロジカル絶縁体は真空 (普通の絶縁体) とは異なるトポロジーに属するため、真空とは接続出来ず、トポロジカル絶縁体の edge (surface) は必ず絶縁体以外の性質、すなわち金属となる。トポロジカル絶縁体では時間反転対称性が保たれているので、edge state のバンド (surface band) は必ず対称の形状になり、ある点において交差する [図 6(c)]。この edge state のバンドが交差する点を $\mathbf{k} = 0$ とすると、 $\mathbf{k} = 0$ 近傍のバンド分散は線形で近似でき、その 2 階微分がゼロなので有効質量ゼロとなる。そのため $\mathbf{k} = 0$ 近傍の電子バンドの有効ハミルトニアンは相対論的な Dirac 方程式と同じ形式となり、バンドが交差する様子は Dirac cone と呼ばれる。この Dirac cone はトポロジカル絶縁体の性質によってプロテクトされており、電子バンドのハミルトニアンによらない。実際、このような edge state のバンドの交差はトポロジカル絶縁体 TlBiSe_2 において ARPES の手法を用いて観測されている [図 6(d)] [14]。

トポロジカル絶縁体ではないが、graphene [図 7(a)] のバンド構造は Fermi 面近傍で線形となり [図 7(b)]、 K 点付近のバンド構造が Dirac cone を示す [図 7(c)]。この graphene の電子バンドの Dirac cone は時間反転対称性が破られない限り系のハミルトニアンによらず不変である。graphene の Dirac cone は結晶構造の対称性によってプロテクトされたトポロジカルな電子バンドである。さらにこの電子バンドに関してチャーン数 C を計算することが出来る。

さて、電子バンドはそもそも fermion であり、fermion でチャーン数が定義できるなら boson でもチャーン数が定義できるはずである。そこで、「graphene と同じ対称性を持つ honeycomb 格子強磁性体なら、 K 点においてトポロジカルマグノン (boson) が観測されるはずである」という予想がたてられた。その結果、honeycomb 格子強磁性体において非弾性中性子散乱を用いたトポロジカルマグノンの観測競争が繰り広げられた。次節では honeycomb 格子強磁性体のスピン波が K 点において Dirac cone を示しうる事を紹介する。

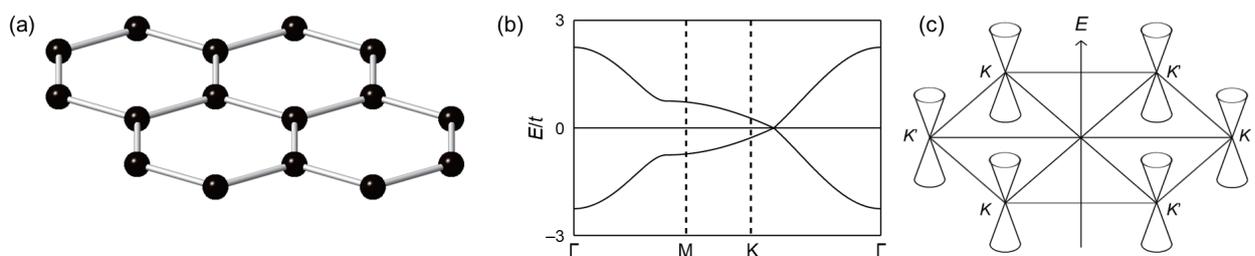


図 7 (a) 2D graphene の結晶構造。(b) Tight-binding model で計算した graphene のバンド構造。(c) Graphene の K 点における Dirac cone。

3.2 honeycomb 格子強磁性体におけるトポロジカルマグノンとモデル物質 CrX_3

Honeycomb 格子強磁性体において、最近接交換相互作用 J_1 のみのスピンハミルトニアンを考える。この系のスピン波を計算すると [図 8(a)]、tight-bind model で計算したバンド構造の分散関係 [図 7(b)] と同じ形状を示す。これは graphene と honeycomb 格子強磁性体では、分散関係に係る結晶の対称性が同じためである。Honeycomb 格子強磁性体のスピン波は 2 つの branch を持ち、 K 点で交わっている [図 8(a)]。次に、第二近接交換相互作用 J_2 を追加した $J_1 - J_2$ honeycomb 格子強磁性体モデルについて考える。 J_1 を固定して、 J_2 の値や符号を変えても、常に K 点で 2 つのスピン波 branch が交差する [図 8(b)]。スピンハミルトニアンに第三近接交換相互作用 J_3 や単イオン異方性等を導入しても、系の対称性が変わらないため同様に K 点においてスピン波が交差する。この K 点でのスピン波の交差は honeycomb 格子強磁性体のスピンハミルトニアンによらず、時間反転対称性が保たれている限り不変である。つまり Dirac cone である。この Dirac cone は結晶構造由来の symmetry-protected な性質を持ち、トポロジカルマグノンとも呼ばれる。一方、honeycomb 格子の空間反転対称性を破る第二近接の Dzyaloshinskii-Moriya (DM) 相互作用が存在すると (第一近接間には DM 相互作用は存在しない)、 K 点においてスピンギャップが開き [図 8(c)]、Dirac cone ではなくなる。これは DM 相互作用が honeycomb 格子強磁性体の対称性を破るので、symmetry-protected でなくなるためである。この時のスピン波の分散関係は、バンドギャップが開いた絶縁体と似たような形状を示すので、トポロジカルマグノン絶縁体と呼ばれる。

このような honeycomb 格子強磁性体のモデル物質として、 CrX_3 ($X = \text{Cl}, \text{I}, \text{Br}$) がある [図 9(a)]。 CrX_3 は honeycomb 格子を有し、 CrX_3 の空間群は全て $R\bar{3}$ である。 CrX_3 は全ての物質で面内の最近接交換相互作用 J_1 が強磁性である。ただし、面間の相互作用や異方性の違いから磁気構造は異なる。 CrCl_3 は A-type 反強磁性 (面内強磁性) でモーメントは a 軸を向いている。一方、 CrI_3 と CrBr_3 はどちらも強磁性でモーメントは c 軸を向いている。非弾性中性子散乱実験により CrCl_3 は Dirac magnon を示し [図 9(b)] [15]、 CrI_3 はトポロジカルマグノン絶縁体を示す事が [図 9(c)] [16]、それぞれ分かっている。一方、 CrBr_3 は Dirac magnon を示すのか、トポロジカルマグノン絶縁体を示すのかは未解決問題であり、どちらであるのかを決定することが、この章で解説している Ref. [13] の目的である。

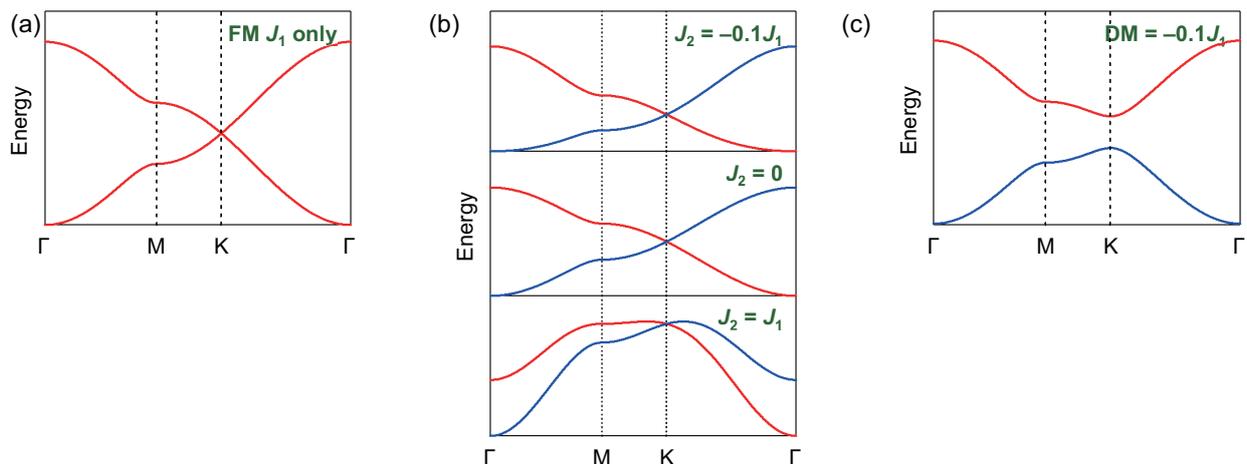


図 8 Honeycomb 格子強磁性体におけるスピン波の分散関係。(a) J_1 のみのモデル。(b) $J_1 - J_2$ モデルで、 J_2 の大きさと符号を変化させた結果 (上段: $J_2 = -0.1J_1$ 、中段: $J_2 = 0$ 、下段: $J_2 = J_1$)。 (c) J_1 と DM 相互作用からなるモデル ($\text{DM} = -0.1J_1$)。

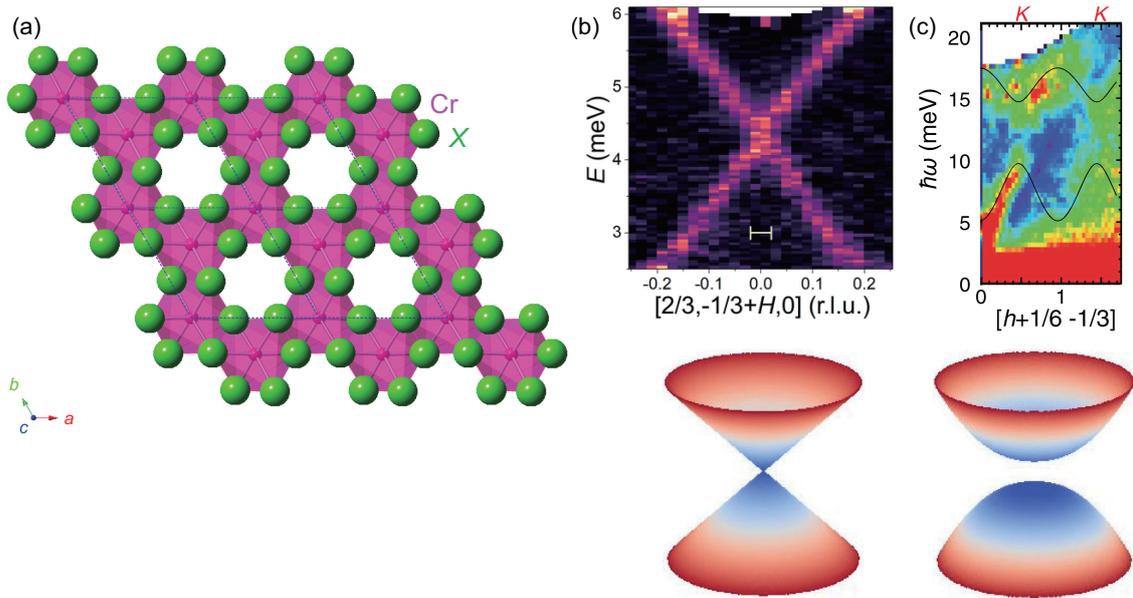


図9 (a) CrX_3 ($X = \text{Cl, I, Br}$) の結晶構造。(b) CrCl_3 で観測された Dirac cone [15]。(c) CrI_3 におけるトポロジカルマグノン絶縁体的な振る舞い [16]。

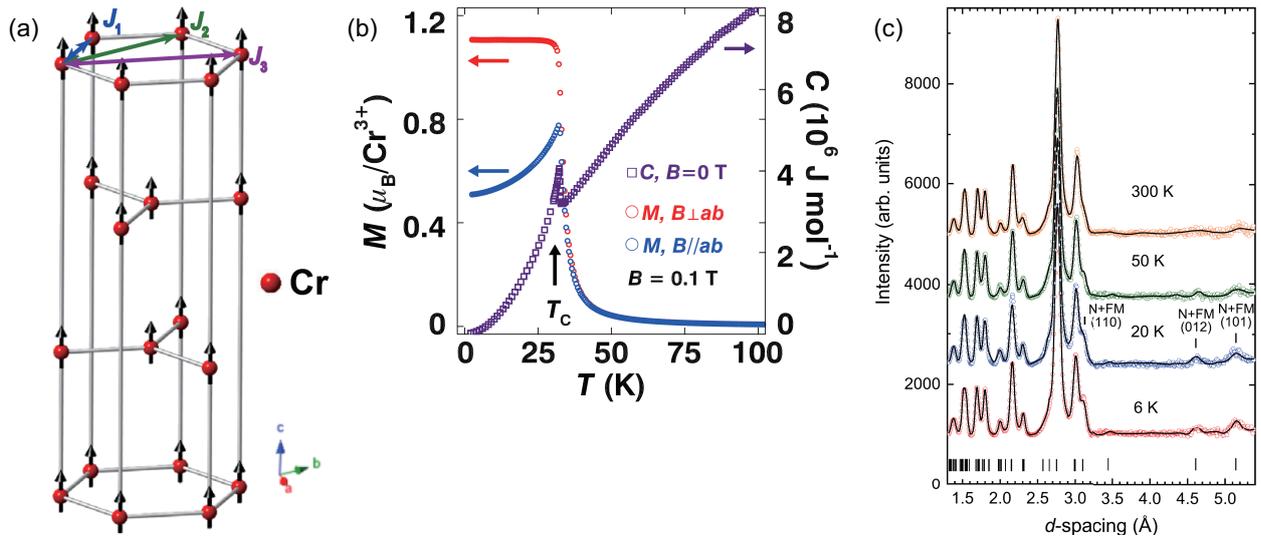


図10 (a) CrBr_3 の結晶構造と磁気構造 [17]。(b) CrBr_3 の磁化と比熱の温度変化 [17]。(c) CrBr_3 の中性子回折結果 [18]。 $T_C = 32$ K 以下で、核 Bragg と同じ Q に磁気反射も発達している。

3.3 CrBr_3 の物性と非弾性中性子散乱実験結果

前述の通り、 CrBr_3 の空間群は $R\bar{3}$ で、 Cr^{3+} ($S = 3/2$) は $6c$ サイトの $(0, 0, 0.3323)$ を占有している [図 10(a)] [17]。 CrBr_3 は $T_C = 32$ K で強磁性秩序を示し [図 10(b)] [17]、単結晶磁化の結果から、 T_C 以下では c 軸が磁気容易軸であることが分かる [図 10(b)] [17]。また磁気伝搬ベクトルは $\mathbf{k} = (0, 0, 0)$ である [図 10(c)] [18]。最低温度での磁気モーメントサイズは $2.74\mu_B$ であり、 Cr^{3+} が確かに $S = 3/2$ であることが分かる [18]。

CrBr_3 の非弾性中性子散乱結果を紹介する前に、2次元 honeycomb 格子強磁性体のスピン波について

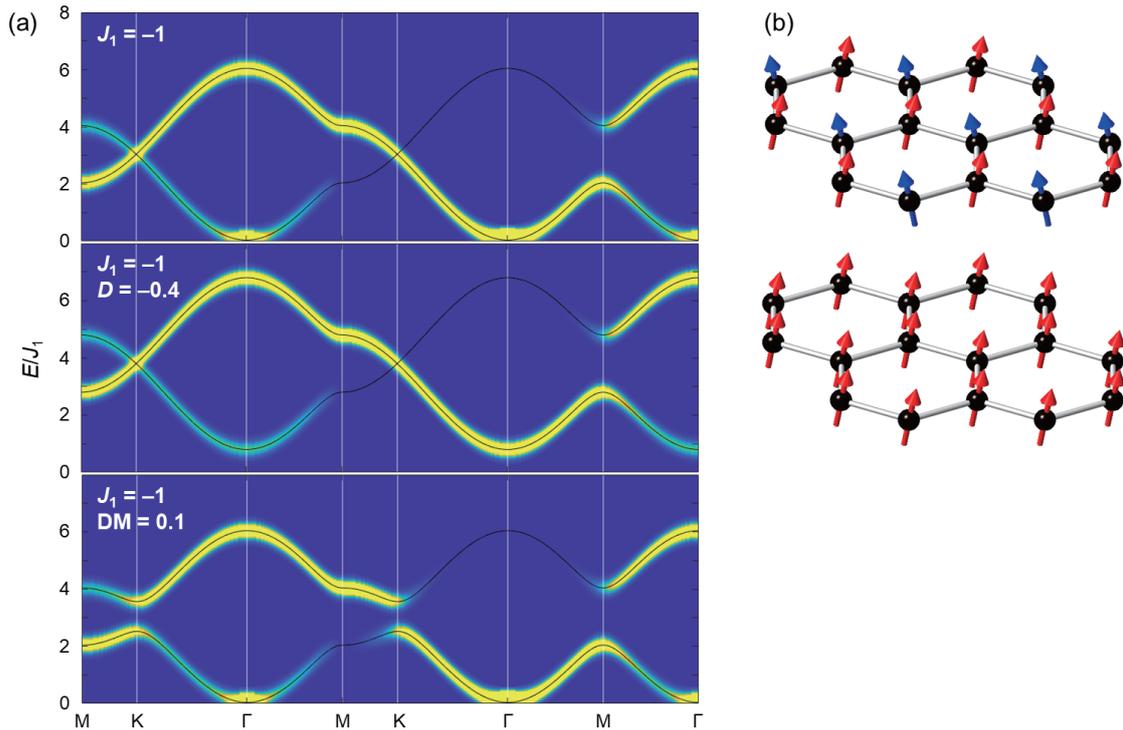


図 11 (a) Honeycomb 格子強磁性体のスピン波の中性子散乱強度 (カラー) と分散関係 (黒線)。上段: $J_1 = -1$ 、中段: $J_1 = -1$ 、 $D = -0.4$ 、下段: $J_1 = -1$ 、 $DM = 0.1$ 。(b) Honeycomb 格子強磁性体のスピン波の Γ 点における 2 つのモードの実空間表示 [19]。上が高エネルギー mode、下が低エネルギー mode に対応。

再度復習する。2次元 honeycomb 格子強磁性体は unit cell に 2 つの磁性イオンを有し、結晶構造と同じ周期である $\mathbf{k} = (0, 0, 0)$ の磁気伝搬ベクトルを持つ。このとき honeycomb 格子強磁性体のスピン波は 2 つの branch を持ち、スピンハミルトニアンによって、分散関係の形状が異なる。図 11(a) 上段にスピンハミルトニアンとして J_1 だけを考慮したスピン波の計算結果を示す。スピン波の 2 つの branch の Γ 点における実空間での描像を図 11(b) に示してある [19]。 Γ 点での 2 つのスピン波モードは、2 つの sublattice のスピンの揺らぎが同位相の mode と逆位相の mode に対応しており、逆位相の mode が高エネルギーモードに対応している (unit cell に 2 つの sublattice があるため、強磁性体でも Γ 点において逆位相を取りうる)。一般に線形スピン波近似の範囲内では、スピン波の branch の数は magnetic unit cell 内の磁性イオンの数に対応している。多くの場合スピン波の branch は縮退しており、磁性イオンより少ない数の branch しか現れない。一方、スピン波の 2 つの branch が縮退していない honeycomb 格子強磁性体は特異的である (J_1 only の honeycomb 格子反強磁性体も unit cell に磁性イオンが 2 つあるが、スピン波は縮退しており、1 つの branch のみ現れる)。スピンハミルトニアンに単イオン異方性を導入すると、 Γ 点での低エネルギーモードにスピンギャップを与える [図 11(a) 中段]。一方、DM 相互作用を導入すると K 点でのスピン波 branch の交差にギャップを与える [図 11(a) 下段]。したがって、honeycomb 格子強磁性体のスピンハミルトニアンを決定する際に、スピン波の分散関係の全体描像だけでなく、 Γ 点でのスピンギャップの有無と K 点でのスピン波の交差の様子が重要となる。

図 12 と図 13 に、 $T = 1.7$ K での CrBr_3 の非弾性中性子散乱測定結果を示す [13]。まず、図 13(b) に示した $\mathbf{Q} = (1/2, 1, L)$ のスピン波の分散関係 (横軸 \mathbf{Q} 、縦軸 $\hbar\omega$) について見てみる。 $\hbar\omega = 5$ meV と 10 meV にフラットな branch が 2 つ存在する。 L 方向のスピン波の分散関係がフラットであることは面間の相互作用が無視できるほど小さいことを示唆している。したがって、 CrBr_3 の honeycomb 格子面内

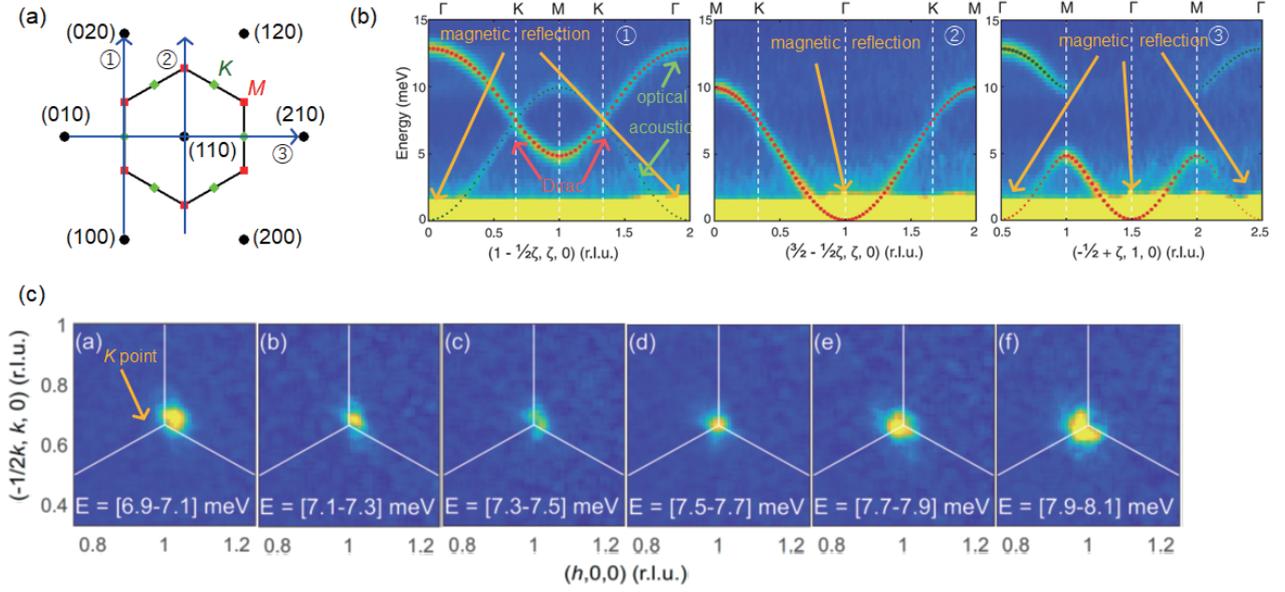


図 12 (a) CrBr₃ の逆格子空間の模式図。丸数字は (b) で示した分散関係の \mathbf{Q} の方向に対応。(b) CrBr₃ の $T = 1.7$ K でのスピン波の分散関係 [13]。(c) CrBr₃ の $T = 1.7$ K での K 点近傍の constant-energy map [13]。対応する $\hbar\omega$ は図中に表記されている。

のスピン波の branch は (面間の相互作用を無視できるので) 2 つになる (散乱強度はとところどころゼロとなっており、1 つしか branch が見えない \mathbf{Q} も存在する)。図 12(b)、図 13(a) に示した面内の分散関係を見ると、 K 点の $\hbar\omega = 7.5$ meV でスピン波はゼロギャップで交差している。図 12(b) の真ん中に示したように、ある branch の散乱強度が小さくて交差は見えない $\mathbf{Q} = K$ も存在するので、どの \mathbf{Q} を測定するのも重要となる。図 12(c) と図 13(c) に示した constant-energy map (縦軸も横軸も \mathbf{Q}) を見ると、 K 点近傍で常にスピン波が強度を持つ (ギャップはない) 事が分かる。これは CrBr₃ では、 K 点でのスピン波 branch の交差にギャップを与える DM 相互作用が、無視できるほど小さいことを示唆している。以上の実験結果により、CrBr₃ のスピン波が $\mathbf{Q} = K$ 、 $\hbar\omega = 7.5(1)$ meV で Dirac cone を示すトポロジカルマグノンであることが分かった。

Ref. [13] では、CrBr₃ のスピン波の実験的な分散関係を決定するために、139 個の異なる \mathbf{Q} におけるエネルギーベクトルを fitting している。そして CrBr₃ のスピンハミルトニアンとして 3 つの交換相互作用と単イオンの異方性からなる

$$\mathcal{H} = J_1 \sum_{i,j} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j + J_2 \sum_{i,j} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j + J_3 \sum_{i,j} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j + D \sum_i (S_i^z)^2 \quad (19)$$

を考慮した。ただし、 K 点でのスピン波 branch の交差はギャップのない Dirac cone なので、DM 相互作用は無視してある。さらに L 方向の分散関係は flat な励起なので [図 13(b)]、面間の相互作用も無視してある。 J_1 、 J_2 、 J_3 は分散関係の全体的な形状より、 D は Γ 点でのスピンギャップよりそれぞれ決定され、 $J_1 = -1.485(15)$ meV、 $J_2 = -0.0077(13)$ meV、 $J_3 = 0.068(12)$ meV、 $D = -0.028(7)$ meV と求めた。ただし、この時の非弾性中性子散乱実験のセットアップでのエネルギー分解能は、CrBr₃ の Γ 点でのスピンギャップを観測するには充分ではなかったため、ferromagnetic resonance より報告されているスピンギャップの値が使用された [20]。得られたスピンハミルトニアンは分散関係及び constant-energy map だけでなく、Dirac cone も再現できている [図 12(b)、図 13(a)、図 13(c)]。この計算結果も CrBr₃ のスピン波が K 点で Dirac cone を示すことを支持している。

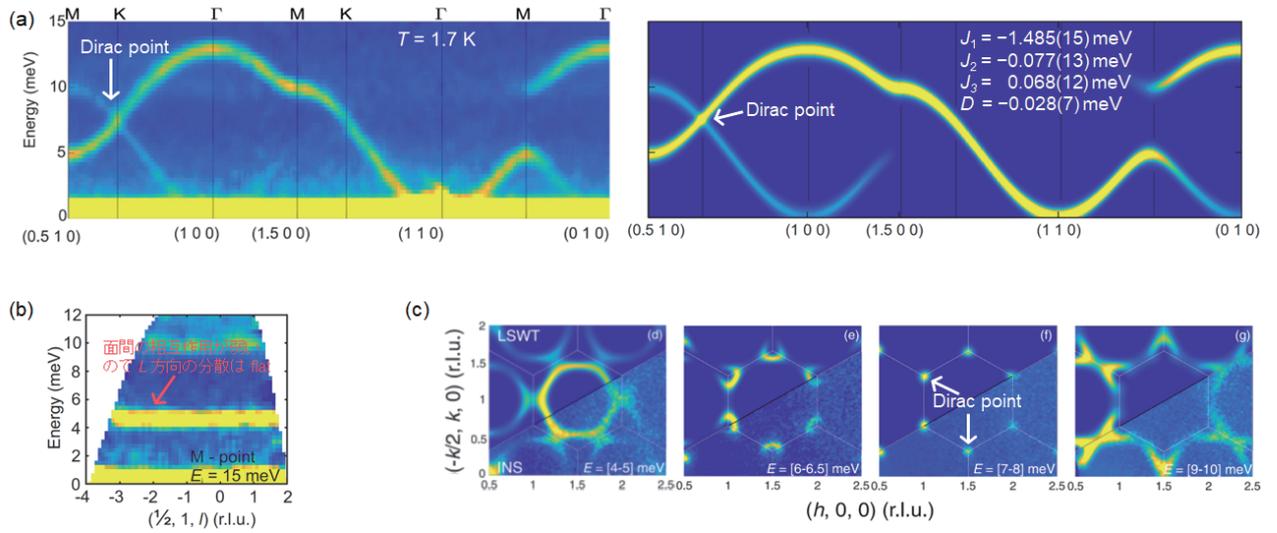


図 13 (a) CrBr₃ のスピン波の分散関係の $T = 1.7$ K での実験結果 (左) と計算結果 (右) [13]。 (b) CrBr₃ の $T = 1.7$ K でのスピン波の $\mathbf{Q} = (1/2, 1, L)$ 方向の分散関係 [13]。面内では M 点に対応している。 (c) CrBr₃ の constant-energy map の実験結果と計算結果 [13]。対応する $\hbar\omega$ は図中に表記されている。

3.4 honeycomb 格子強磁性体のスピン波の Chern 数

この節では honeycomb 格子強磁性体のスピン波 branch の Chern 数について、Ref. [17] を元に解説する。スピンハミルトニアンとして

$$\mathcal{H} = J_1 \sum_{\text{NN}} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j + \sum_{\text{NNN}} \mathbf{d} \cdot (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j) \quad (20)$$

を考える。ただし、 J_1 は最近接交換相互作用、 \mathbf{d} は第二近接 DM 相互作用であり、 $\mathbf{d} = (d^x, d^y, d^z)$ とする。図 14(a) に示した結晶構造を考える。赤丸を A サイト、青丸を B サイトとする。ここで A サイト、 B サイトそれぞれについて一般的な Holstein–Primakoff 変換、 $S_a^x = \sqrt{2S}/2(a + a^\dagger)$ 、 $S_a^y = \sqrt{2S}/2i(a - a^\dagger)$ 、 $S_a^z = S - a^\dagger a$ 、 $S_b^x = \sqrt{2S}/2(b + b^\dagger)$ 、 $S_b^y = \sqrt{2S}/2i(b - b^\dagger)$ 、 $S_b^z = S - b^\dagger b$ を用い、Eq. (20) に代入する。

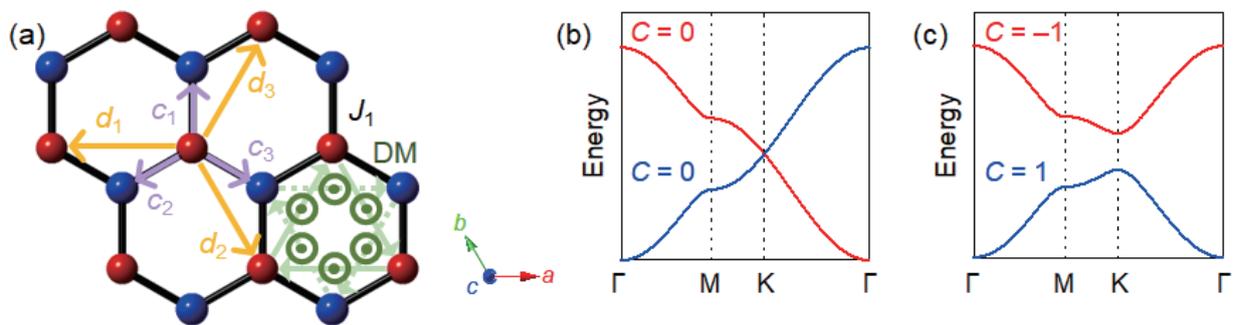


図 14 (a) 2次元 honeycomb 格子強磁性体モデル。最近接交換相互作用 J_1 、第二近接 DM 相互作用 \mathbf{d} 。 (b) $d^z = 0$ の時のスピン波の分散関係とそれぞれの branch の Chern 数。 (c) $d^z = 0.02J_1$ の時のスピン波の分散関係とそれぞれの branch の Chern 数。

さらに Fourier 変換すると

$$\mathcal{H} = J_1 S \sum_{\mathbf{q}} \left[-3a_{\mathbf{q}}^\dagger a_{\mathbf{q}} - 3b_{\mathbf{q}}^\dagger b_{\mathbf{q}} + \gamma_{1,\mathbf{q}} a_{\mathbf{q}}^\dagger b_{\mathbf{q}} + \gamma_{1,\mathbf{q}}^* a_{\mathbf{q}} b_{\mathbf{q}}^\dagger \right] + 2iS d^z \sum_{\mathbf{q}} \left[-\gamma_{2,\mathbf{q}} a_{\mathbf{q}}^\dagger a_{\mathbf{q}} - \gamma_{2,\mathbf{q}}^* b_{\mathbf{q}}^\dagger b_{\mathbf{q}} \right] \quad (21)$$

と変形できる。ただし、

$$\gamma_{1,\mathbf{q}} = \sum_{i=1}^3 \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{c}_i) = \sum_{i=1}^3 [\cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{c}_i) + i \sin(\mathbf{q} \cdot \mathbf{c}_i)] \quad (22)$$

$$\gamma_{2,\mathbf{q}} = \sum_{i=1}^3 \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{d}_i) = \sum_{i=1}^3 [\cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{d}_i) + i \sin(\mathbf{q} \cdot \mathbf{d}_i)] \quad (23)$$

である。 \mathbf{c}_i と \mathbf{d}_i は変位ベクトルであり、 $\mathbf{c}_1 = (1/3, 2/3, 0)$ 、 $\mathbf{c}_2 = (-2/3, -1/3, 0)$ 、 $\mathbf{c}_3 = (1/3, -1/3, 0)$ 、 $\mathbf{d}_1 = (-1, 0, 0)$ 、 $\mathbf{d}_2 = (0, -1, 0)$ 、 $\mathbf{d}_3 = (1, 1, 0)$ である [図 14(a)]。Pauli 行列

$$\tau^0 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \tau^x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \tau^y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \tau^z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (24)$$

を用いると、Eq. (21) はさらに変形出来て

$$\mathcal{H} = \sum_{\mathbf{q}} \begin{pmatrix} a_{\mathbf{q}}^\dagger & b_{\mathbf{q}}^\dagger \end{pmatrix} \left(h_{\mathbf{q}}^0 \tau^0 + h_{\mathbf{q}}^x \tau^x + h_{\mathbf{q}}^y \tau^y + h_{\mathbf{q}}^z \tau^z \right) \begin{pmatrix} a_{\mathbf{q}} & b_{\mathbf{q}} \end{pmatrix}^T \quad (25)$$

となる。ただし、

$$\begin{aligned} h_{\mathbf{q}}^0 &= -3S J_1 \\ h_{\mathbf{q}}^x &= S J_1 \sum_{i=1}^3 \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{c}_i) \\ h_{\mathbf{q}}^y &= S J_1 \sum_{i=1}^3 \sin(\mathbf{q} \cdot \mathbf{c}_i) \\ h_{\mathbf{q}}^z &= 2S d^z \sum_{i=1}^3 \sin(\mathbf{q} \cdot \mathbf{d}_i) \end{aligned} \quad (26)$$

であり、 $\mathbf{h}_{\mathbf{q}} = (h_{\mathbf{q}}^x, h_{\mathbf{q}}^y, h_{\mathbf{q}}^z)$ 、 $\hat{\mathbf{h}}_{\mathbf{q}} = \mathbf{h}_{\mathbf{q}}/|\mathbf{h}_{\mathbf{q}}|$ とする。この $\hat{\mathbf{h}}_{\mathbf{q}}$ を用いると、honeycomb 格子強磁性体のスピン波 branch の Berry 曲率が

$$\Omega_{\mathbf{q},\pm} = \mp \frac{\hat{\mathbf{h}}_{\mathbf{q}}}{2} \cdot \left(\frac{\partial \hat{\mathbf{h}}_{\mathbf{q}}}{\partial q_x} \times \frac{\partial \hat{\mathbf{h}}_{\mathbf{q}}}{\partial q_y} \right) \quad (27)$$

のように計算でき、Berry 曲率を Brillouin zone で積分することで、Chern 数が

$$C_{\pm} = \frac{1}{2\pi} \int_{\text{BZ}} \Omega_{\mathbf{q},\pm} d\mathbf{q} \quad (28)$$

と求まる。

Eq. (26) より、交換相互作用は $h_{\mathbf{q}}^x$ と $h_{\mathbf{q}}^y$ 成分、DM 相互作用は $h_{\mathbf{q}}^z$ 成分のみに現れる。したがって、DM 相互作用が 0 のとき、 $\hat{\mathbf{h}}_{\mathbf{q}}$ は x と y 成分のみを持ち、 z 成分は 0 となる。このため、Eq. (27) の括弧内の外積は z 成分のみ値を持つが、内積を取るときに $\hat{\mathbf{h}}_{\mathbf{q}}$ の z 成分が 0 なので、Berry 曲率が 0 となり、Chern 数も 0 となる [図 14(b)]。一方、図 11(a) に示したように、DM 相互作用が 0 のときには K 点においてスピ

ン波 branch が交差し、Dirac cone を示す。反対に DM 相互作用が有限の値を持つとき、Chern 数は ± 1 となる [図 14(c)]。一方、図 11(a) に示したように、DM 相互作用が有限の値のときには K 点でスピン波 branch は anticrossing を示し、トポロジカルマグノン絶縁体となる。以上のように、Chern 数の観点からも、honeycomb 格子強磁性体では K 点でのスピン波 branch 間の交差の様子が重要となってくる。

3.5 本章のまとめ

Honeycomb 強磁性体 CrBr_3 において、 $\mathbf{Q} = K$ 、 $\hbar\omega = 7.5(1)$ meV で Dirac cone を観測した (ただし、系の空間反転対称性を破る第二近接 DM 相互作用を導入すると、トポロジカルマグノン絶縁体になる)。Graphene との類似性から honeycomb 強磁性体でトポロジカルマグノンの研究が盛んに行われてきたが、実はトポロジカルマグノンが非弾性中性子散乱によって初めて観測されたのは Cu_3TeO_6 である [21]。最近ではカゴメ格子におけるトポロジカルマグノンの研究が盛んに行われている [22]。スピン波と同じ boson であるフォノンについても Chern 数が定義出来て、 CoSi や MnSi 等においてトポロジカルフォノンが非弾性中性子散乱により観測されている [23]。

4 chiral な結晶構造を持つ系におけるマグノン

本章では空間反転対称性が破れた系 $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ において、chirality と helicity が組み合わさったスピン波を観測した論文、「M. Loire *et al.*, Phys. Rev. Lett. **106**, 207201 (2011)」について解説する [24]。この論文では非偏極及び偏極非弾性中性子散乱の手法を組み合わせた報告がされている。

4.1 $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ の結晶構造とバルク磁性

$\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ の空間群は空間反転対称のない $P321$ (trigonal) であり、chiral な結晶構造を持つ [25]。結晶構造が chiral なので、 $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ は single domain の magnetic chirality が存在しうる系である。図 15 に $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ の結晶構造を示す。Fe は $3f$ サイト (0.2496, 0, 0.5) を占有し ab 面内で非等方的三角格子を形成する [図 15(a)]。一方、Ba は $3e$ サイト (0.56598, 0, 0) を占有し ab 面内でカゴメ格子を形成する。後述するように磁性イオンは Fe^{3+} ($3d^5$) である。 ab 面内には、 Fe^{3+} イオン間に J_1 (Fe-O-Fe) と J_2 (Fe-O-O-Fe) の 2 種類の交換相互作用が存在し、 J_1 が支配的な交換相互作用である。図 15(a) に

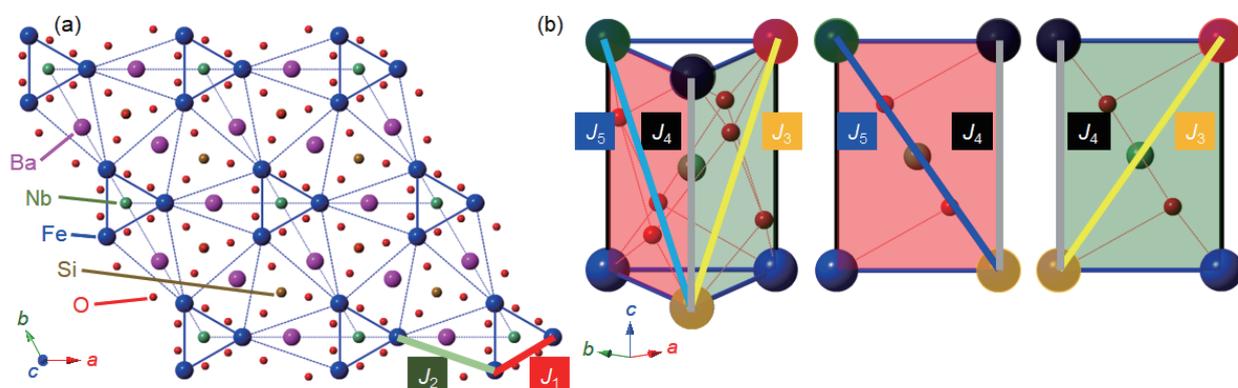


図 15 $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ の結晶構造 [25]。(a) ab 面内。 J_1 と J_2 の交換相互作用が存在。(b) c 軸方向の三角 tube。 J_3 、 J_4 、 J_5 の交換相互作用が存在。

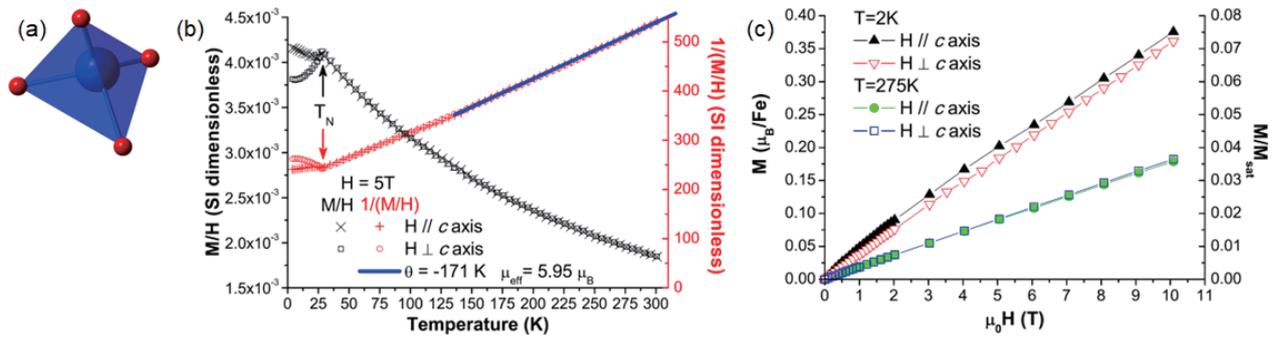


図 16 (a) $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ における Fe^{3+} の四面体配位 [25]。 (b) $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ における 5 T での単結晶磁化率と逆磁化率 [26]。 (c) $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ における 2 K と 275 K での単結晶磁化曲線 [26]。

示したように、 J_1 が三角 unit 内相互作用で、 J_2 が三角 unit 間相互作用である。そして $J_1 = J_2$ の時には通常の等方的三角格子となる。また、 Fe^{3+} イオンの J_1 で形成される三角 unit は c 軸方向に三角 tube を形成する [図 15(b)]。隣り合う層間に働く、変位ベクトルが c 成分のみを持つ交換相互作用は J_4 である。一方、 J_3 と J_5 は、変位ベクトルが c 成分のみだけでなく、 ab 成分を持つ。 J_3 と J_5 の距離は同じだが、chiral な結晶構造のために異なる相互作用の大きさを持つ。図 15(b) に示したように、 J_5 の exchange path である Fe-O-O-Fe は 180 度に近いので、Goodenough-Kanamori rules により J_5 の方が J_3 より反強磁性相互作用が強いことが期待される (実際、後述のように非弾性中性子散乱により確認されている)。 $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ では、三角 unit の隣り合う層間の磁気構造が helical になっているが、この非等価な、 c 軸方向にねじれた J_5 と J_3 が起源となっている。

図 16(a) に示した通り、 $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ では Fe は 3 価で四面体配位をとる。その結果、 $3d^5$ の Fe^{3+} は、 $S = 5/2$ の high spin 状態となる ($L = 0$)。磁化率の Curie-Weiss fitting ではモーメントサイズは $5.95\mu_B$ となり、 $g = 2$ 及び $S = 5/2$ と一致する [図 16(b)] [26]。また、Curie-Weiss 温度は $\theta_{\text{CW}} = -171$ K であり、 $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ における支配的な相互作用は反強磁性である。比熱の結果から $T_N = 26$ K で二次転移を示し、反強磁性長距離磁気秩序状態になる [27]。また、frustration parameter は $|\theta_{\text{CW}}/T_N| \sim 6.6$ であり、幾何学的フラストレーションの存在が示唆される。これは ab 面内で非等方的三角格子が形成されている結果と考えられる。単結晶磁化率の結果より、 T_N より上の温度では磁気異方性がないことが分かる [26]。これは軌道の quench を示唆しており、 Fe^{3+} イオンが $S = 5/2$ の high spin 状態である事と consistent である。また面内の磁化率は T_N 以下で減少することから、面内は反強磁性であることが分かる。さらに T_N 以下でわずかな磁気異方性が確認された。図 16(c) に $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ 単結晶の磁化曲線を示す [26]。2 K の c 軸の磁化曲線が上向きの curvature を示し、 c 軸方向へのスピンの canting が示唆される。

4.2 $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ の磁気構造の候補

図 17(a) に $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ の $\mathbf{Q} = (1, -1, 1 - \tau)$ と $(0, 0, \tau)$ 、 $\tau = 1/7$ における規格化された中性子回折強度の温度依存性を示す [28]。 $\mathbf{Q} = (1, -1, 1)$ は核 Bragg 位置であり、 $\mathbf{Q} = (1, -1, 1 - \tau)$ は核 Bragg のサテライト磁気反射である。さらに $(0, 0, \tau)$ は $(0, 0, 0)$ のサテライト磁気反射と考える。したがって $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ の磁気伝搬ベクトルは $\mathbf{k} \sim (0, 0, 1/7)$ となる。前節で述べたように、 ab 面内では非等方的三角格子が形成されている [図 15(a)]。 ab 面内の 2 次元磁気伝搬ベクトルは $\mathbf{k} = (0, 0)$ であり、格子の周期と一致する。ただし、通常の等方的な三角格子は面内の unit cell に磁性イオンは 1 つであるが、 $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ には 3 つの Fe^{3+} が存在する。一方、支配的な相互作用は反強磁性であることが磁

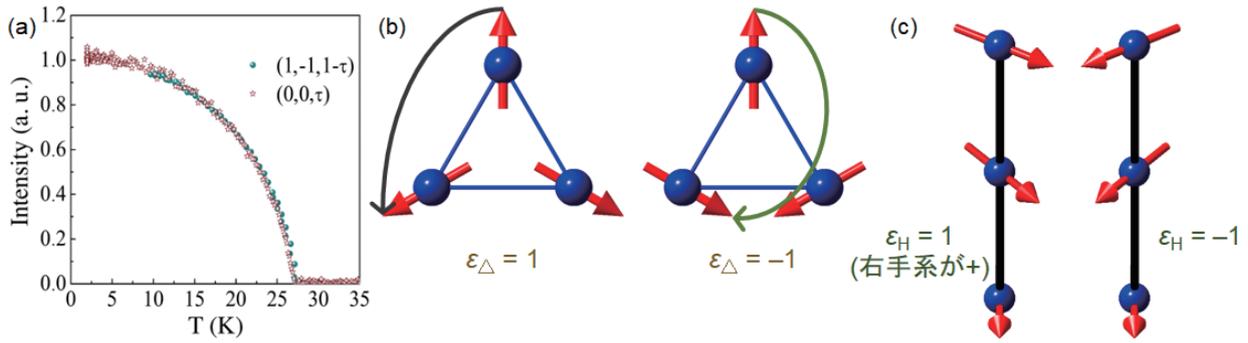


図 17 (a) $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ の $\mathbf{Q} = (1, -1, 1-\tau)$ と $(0, 0, \tau)$ における中性子回折強度の温度依存性 [28]。 (b) 三角 unit に存在する 2 つの (vector spin) chirality 自由度 ($\epsilon_\Delta = \pm 1$) [25]。 (c) c 軸方向の stacking に関する 2 つの helicity 自由度 ($\epsilon_H = \pm 1$) [25]。

化率より分かっている。したがって、 ab 面内は 120 度構造を取ることが予想される。ただし、図 17(b) に示したように、三角 unit における (vector spin) chirality の取り方は 2 種類存在する ($\epsilon_\Delta = \pm 1$)。一方、磁気伝搬ベクトルは $\mathbf{k} \sim (0, 0, 1/7)$ であるので c 軸方向には、三角 unit の 120 度構造が、約 7 倍周期の incommensurate に stacking している。ただし、図 17(c) に示したように、 c 軸方向の stacking には右巻きか左巻きかの自由度である helicity が 2 種類存在する ($\epsilon_H = \pm 1$)。 $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ では 101 反射と $10\bar{1}$ 反射は異なる structure factor を持つため、単結晶回折実験を行うことで、 c 軸の方向を一意に決定することが出来る。このため、原理的には $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ において 2 つの helicity を区別できる事が期待される。この 2 つの自由度を併せた ($\epsilon_H, \epsilon_\Delta$) が 4 種類存在 [(1, 1), (-1, -1), (1, -1), (-1, 1)] し、 $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ の磁気構造の候補となっている [25]。

これら 4 つの磁気構造の候補を図 18(a) に図示する [25]。これら 4 つの磁気構造の候補は 2 つに分類することが出来る。図 18(a) の ($\epsilon_H, \epsilon_\Delta$) = (1, 1) と (-1, -1) が右手系で、(1, -1) と (-1, 1) が左手系である。この分類は図 18(a) に示した、緑色の実線もしくは黄色の実線を見ればわかりやすい。これらの実線は隣り合う層で反強磁性的な相関が強いサイトを結んでいる (互いのスピン間の角度が 180 度に近い)。下から上へ、緑色の実線は右ネジ (右手系)、黄色の実線は左ネジ (左手系) になっていることが分かる。 $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ において、面間の相互作用で支配的な J_5 は図 18(a) の黄色に対応している。つまり、

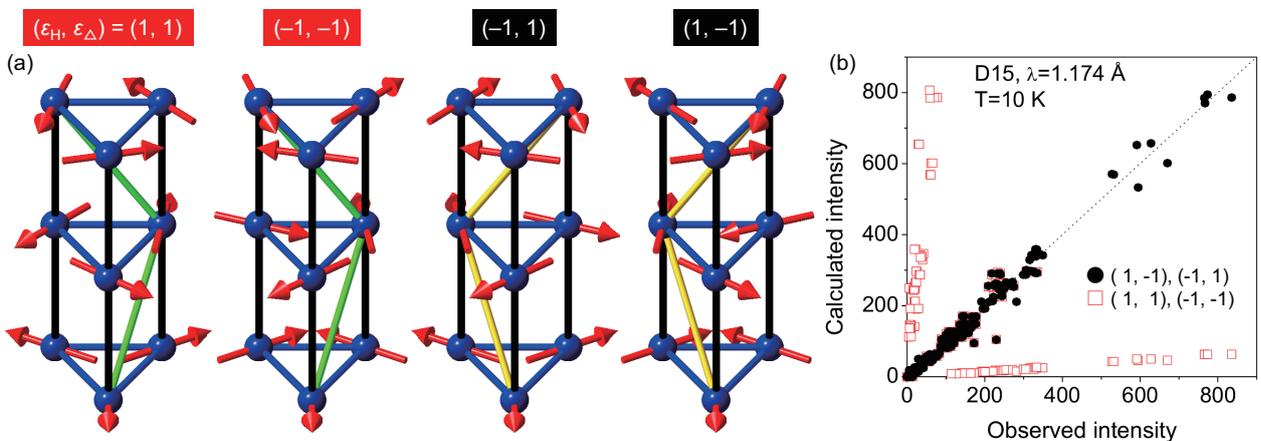


図 18 (a) $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ における 4 つの ($\epsilon_H, \epsilon_\Delta$) に対応した磁気構造の候補。 ($\epsilon_H, \epsilon_\Delta$) = (1, 1) と (-1, -1) が右手系で、(1, -1) と (-1, 1) が左手系である。 (b) $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ における非偏極単結晶中性子回折結果。いずれも Ref. [25] より。

$\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ は左手系であり、 $(1, -1)$ と $(-1, 1)$ の磁気構造が実現していると予想される。

粉末中性子回折実験を行うと、図 18(a) に示した 4 つの磁気構造は全て、実験結果をよく再現する [26]。このため、粉末中性子回折実験からは $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ の 4 つの磁気構造の候補を区別することが出来ない [26]。そこで、 $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ の単結晶中性子回折実験が行われた [25]。図 18(b) に示したように、4 つの磁気構造の内、 $(1, -1)$ 、 $(-1, 1)$ が実験結果とよく一致した。これら 2 つの磁気構造は左手系であり、結晶構造から予想される磁気構造と consistent である。しかしながら、単結晶中性子回折実験を用いてもこの 2 つの磁気構造を区別できなかった [25]。そこで、さらに偏極中性子を用いた単結晶中性子回折実験も行われたが [25]、2 つの磁気構造を区別できず (本来は偏極中性子回折の手法を用いれば 2 つの磁気構造は区別出来るはずだが、出来なかった理由は Ref. [25] には明記されていないので、原因は不明である)、磁気構造が single domain であることが判明したにとどまっていた。そこで、この章で紹介している Ref. [24] では、非偏極及び偏極非弾性中性子散乱の手法を用いて $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ の磁気構造を決定することが目標となっている。

4.3 $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ の非弾性中性子散乱実験結果

図 19(a) に $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ の 1.6 K での $(0, K, L)$ 面の constant-energy マップを示す。ここでは $\mathbf{G} = (0, -1, -1)$ の核 Bragg 近傍のスピンのシグナルについて着目する。磁気伝搬ベクトルは $\mathbf{k} \sim (0, 0, 1/7)$ なので、スピン波はそのサテライトピークに対応する $(0, -1, -1 \pm \tau)$ から発達すると予想される [図 17(a)]。しかしながら constant-energy マップを見ると、 $\mathbf{Q} = (0, -1, -1 + \tau)$ の方が、 $\mathbf{Q} = (0, -1, -1 - \tau)$ よりもはるかに散乱強度が強く、散乱強度が非対称的であることが分かる。これは $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ が single domain の chiral な磁気構造を持つため、 $\mathbf{Q} = \mathbf{G} + \mathbf{q}$ と $\mathbf{Q} = \mathbf{G} - \mathbf{q}$ ではスピン波の動的構造因子が異なるためである。実際、結晶構造の構造因子も $0\bar{1}1$ 反射と $0\bar{1}\bar{1}$ 反射では異なっており、これらの結果は

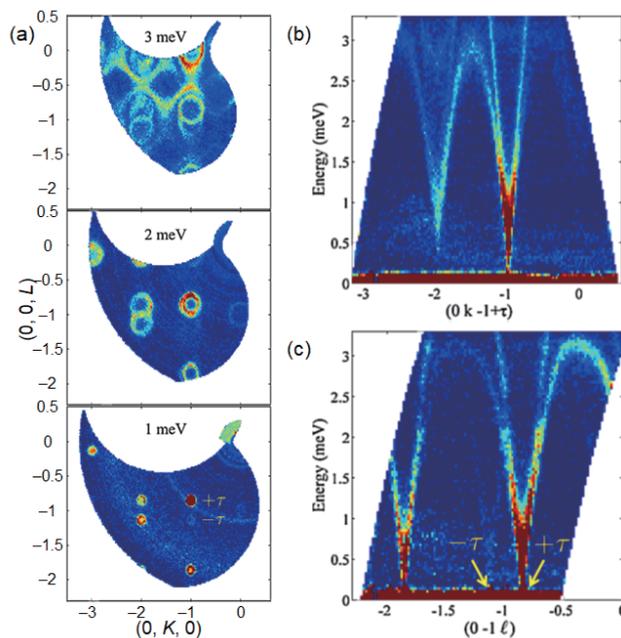


図 19 (a) $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ の 1.6 K での $(0, K, L)$ 面の constant-energy マップ。(b) $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ の 1.6 K で $(0, K, -1 + \tau)$ 方向のスピンの分散関係。(c) $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ の 1.6 K で $(0, -1, L)$ 方向のスピンの分散関係。全て Ref. [24] より。

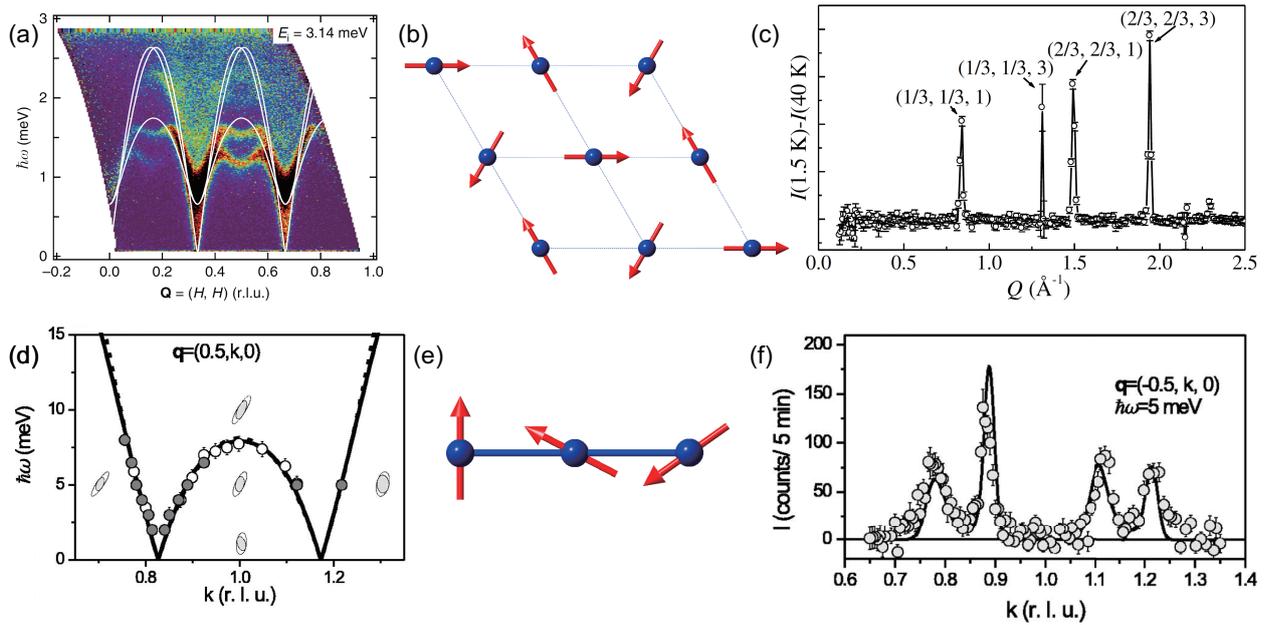


図 20 (a) 等方的三角格子反強磁性体 $\text{Ba}_3\text{CoSb}_2\text{O}_9$ における (H, H) 方向のスピンの分散関係 [29]。 (b) $\text{Ba}_3\text{CoSb}_2\text{O}_9$ の磁気構造。 (c) $\text{Ba}_3\text{CoSb}_2\text{O}_9$ の粉末中性子回折パターン [30]。ただし、1.5 K のデータから 40 K のデータを引いてある。 (d) ヘリカル磁気構造を持つ擬 1 次元スピ鎖 LiCu_2O_2 における $(0.5, K, 0)$ 方向のスピンの分散関係 [31]。 (e) LiCu_2O_2 の磁気構造。1 次元鎖の方向は結晶の b 軸に対応している。 (f) LiCu_2O_2 の 1.5 K での $\hbar\omega = 5$ meV における、 $\mathbf{Q} = (0.5, K, 0)$ 方向の中性子散乱強度の \mathbf{Q} 依存性 $[I(\mathbf{Q})]$ [31]。

$\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ が空間反転対称性を持たないことに起因している。 $\hbar\omega = 1$ meV では等方的な円の形状だったスピンの散乱強度が、 $\hbar\omega$ が大きくなるにつれて円環の形状に変化している様子が分かる。これはスピンの波が K 方向にも L 方向にも分散を持っていることに対応している。つまり、非等方的三角格子の ab 面内だけでなく、三角 tube の c 軸方向にも磁気相関が発達していることを示唆している。

図 19(b) と図 19(c) に $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ の 1.6 K での $\mathbf{Q} = (0, K, -1 + \tau)$ 方向と $(0, -1, L)$ 方向のスピンの分散関係をそれぞれ示す。まずは ab 面内のスピン相関を反映した、 K 方向のスピンの分散関係から見てみる [図 19(b)]。ここでは $(0, 0, +\tau)$ の L 方向のズレを無視する。 $\mathbf{Q} = (0, K, -1)$ において、 $K = 0, -1, -2, -3$ は全て核 Bragg 位置である。図 19(b) を見ると、 $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ の K 方向のスピンの分散関係は、これらの核 Bragg 位置から発達しており、結晶構造の周期と一致していることが分かる。図 20(a) に等方的三角格子反強磁性体 $\text{Ba}_3\text{CoSb}_2\text{O}_9$ における 0.3 K での (H, H) 方向のスピンの分散関係を示す [29]。2 次元の $\mathbf{Q} = (H, H)$ において、 n を整数としたとき、 $H = n/3$ の周期でスピンの分散関係が観測されている。さらに図 20(b) に $\text{Ba}_3\text{CoSb}_2\text{O}_9$ の磁気構造、図 20(c) に $\text{Ba}_3\text{CoSb}_2\text{O}_9$ の粉末中性子回折パターンをそれぞれ示す [30]。 $\text{Ba}_3\text{CoSb}_2\text{O}_9$ の面内の磁気伝搬ベクトルは $\mathbf{k} = (1/3, 1/3)$ であり、対応する磁気構造はいわゆる 120 度構造である。ただし、 $\text{Ba}_3\text{CoSb}_2\text{O}_9$ の magnetic unit cell は $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ の magnetic unit cell より a 軸と b 軸共に 3 倍大きい (逆格子空間では $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ の a^* の方が 3 倍大きい)。また、図 15(a) と図 20(b) を見比べると、 $\text{Ba}_3\text{CoSb}_2\text{O}_9$ の (H, H) 方向は $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ の $(0, K)$ 方向 [もしくは $(H, 0)$ 方向] に対応していることが分かる。つまり、 $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ の $\mathbf{Q} = (0, K)$ 方向のスピンの波は、120 度構造の磁気構造を持つ典型的な三角格子反強磁性体 $\text{Ba}_3\text{CoSb}_2\text{O}_9$ の $\mathbf{Q} = (H, H)$ 方向のスピンの波に対応している。両者を見比べると双方が類似していることが分かる。この比較から、 $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ の ab 面内のスピン相関が 120 度構造の反強磁性スピン相関を反映していることが示唆される。

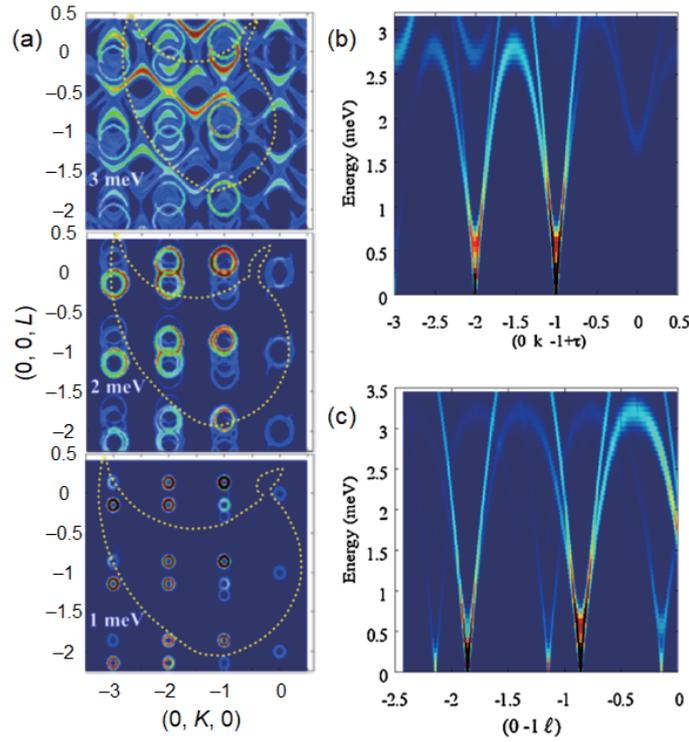


図 21 $(\epsilon_H, \epsilon_\Delta) = (1, -1)$ の磁気構造と本文中のスピンのハミルトニアンを用いて計算した $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ のスピン波の中性子散乱強度。(a) Constant-energy マップ。(b) $(0, K, -1 + \tau)$ 方向の分散関係。(c) $(0, -1, L)$ 方向の分散関係。全て Ref. [24] より。

次に $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ における面間の三角 tube 方向に対応する、 L 方向のスピン波について見てみる [図 19(c)]。図 19(a) で見たように、 $\mathbf{Q} = (0, -1, -1 + \tau)$ から発達するスピン波 branch の散乱強度は強いが、 $\mathbf{Q} = (0, -1, -1 - \tau)$ から発達するスピン波 branch の散乱強度は弱い。ここで類似物質である helimagnetic 磁気構造を持つ擬 1 次元スピン鎖 LiCu_2O_2 における $(0.5, K, 0)$ 方向のスピン波の分散関係を図 20(d) に示す [31]。さらに、図 20(e) に LiCu_2O_2 の helimagnetic 磁気構造を示す。 LiCu_2O_2 は $\mathbf{k} = (0.5, \zeta, 0)$ ($\zeta = 0.174$) の磁気伝搬ベクトルを持ち、 b 軸方向にらせん磁気構造を示す [32]。 LiCu_2O_2 の空間群は $Pnma$ であり、空間反転対称性を持つ。 LiCu_2O_2 では、 $\mathbf{Q} = (0.5, 1 \pm \zeta, 0)$ に磁気反射が観測されており、これらの磁気反射からスピン波の分散関係が発達している。図 20(d) には LiCu_2O_2 のスピン波の分散関係しか示されていないので、図 20(f) に 1.5 K での $\hbar\omega = 5$ meV における、 $\mathbf{Q} = (0.5, K, 0)$ 方向の中性子散乱強度の \mathbf{Q} 依存性 $[I(\mathbf{Q})]$ を示す [31]。図 20(d) のスピン波の分散関係から分かるように、図 20(f) では 5 meV において 4 つのスピン波のピークが観測されている。 LiCu_2O_2 では、 $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ とは異なり、らせん磁気構造の方向のスピン波の強度は、 $\mathbf{Q} = (0.5, 1 \pm \zeta, 0)$ でほぼ対称であることが分かる。つまり、 $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ において観測された、三角 tube 方向のスピン波の散乱強度の非対称性は $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ が空間反転対称を持たないことを反映しており、 $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ 特有の性質である。

次に $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ の非弾性中性子散乱結果を説明するために

$$\mathcal{H} = \sum_{n=1}^5 J_n \sum_{i,j} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j + \sum_{\text{NN}} \mathbf{d} \cdot (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j) \quad (29)$$

のスピンハミルトニアンを考える。ただし、DM 相互作用は ESR の結果から報告されているスピンギャップを再現するために導入されている [33]。 $|d/J_1| \sim 1\%$ と小さく、magnetic zone center におけるス

ピンギャップ以外のスピン波の分散関係の形状にはほとんど影響しない (三角 unit における chirality の選択にも影響し、DM 項により chirality の符号が決まる)。図 19(b) と図 19(c) に示した $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ におけるスピン波の分散関係をもっともよく再現する交換相互作用パラメータは $J_1 = 0.85(10)$ meV、 $J_2 = 0.24(5)$ meV、 $J_3 = 0.053(30)$ meV、 $J_4 = 0.017$ meV、 $J_5 = 0.24(5)$ meV と求めた。 $(\epsilon_H, \epsilon_\Delta) = (1, -1)$ の磁気構造と、このスピンハミルトニアンを用いて計算したスピン波の散乱強度を図 21 に示す。図 19 に示した $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ の実験結果をよく再現していることが分かる。スピンハミルトニアンは $J_5 > J_3$ であるが、この条件は $(1, -1)$ の磁気構造も $(-1, 1)$ の磁気構造もどちらも安定化させる [図 18(a)]。図 21 は $(\epsilon_H, \epsilon_\Delta) = (1, -1)$ の磁気構造を用いて計算した結果であるが、 $(\epsilon_H, \epsilon_\Delta) = (-1, 1)$ の磁気構造を用いてスピン波の散乱強度を計算すると全く同じ結果が得られる。すなわち非偏極非弾性中性子散乱の手法では、同じ左手系の 2 つの磁気構造の候補は区別できない。この結果は単結晶中性子回折実験で 2 つの磁気構造が区別できなかったことと同じである。

$\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ におけるスピン波の解析について 2 つ補足する。(1) $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ の磁気伝搬ベクトルは $\mathbf{k} \sim (0, 0, 1/7)$ であり、 c 軸方向に helical な incommensurate 磁気構造である。スピン波のパラメータは常に $\mathbf{k} \sim (0, 0, 1/7)$ が磁気基底状態であることを満たす必要があることに注意が必要である。一般的に、commensurate 強磁性や commensurate 反強磁性はスピンハミルトニアンのパラメータ空間において、磁気構造が安定な領域が広い。一方、incommensurate 磁気構造の場合、スピンハミルトニアンのパラメータ空間で、磁気構造が安定な領域は極端に狭く、スピン波解析ではあまり自由にパラメータを振ることが出来ない。その結果、スピンハミルトニアンを決定することの難易度が高く、注意深い解析が必要となってくる。(2) 図 21(a) の constant-energy マップにおいて、 $K = 0$ ではスピン波は $L = n$ (n は整数) から発達している [図 19(a) の実験結果でも確認できる]。これは、 $\mathbf{Q} = (0, 0, L)$ の時、面内のスピン相関が平均化された L 依存性が観測されるためである。平均化された結果、 L 方向の incommensurate 性が失われて、仮想的に c 軸方向に強磁性的であると近似することが出来る。そのため commensurate な位置からスピン波が発達する。一方、 $\mathbf{Q} = (0, -1, L)$ では有限の ab 面内成分が含まれるので、三角 tube の相関が反映されて、 L が incommensurate な位置からスピン波が発達している [例えば、 $\mathbf{Q} = (0, -1, -1 + \tau)$]。

$(\epsilon_H, \epsilon_\Delta) = (1, -1)$ と $(-1, 1)$ の 2 つの磁気構造を区別するために、さらに偏極非弾性中性子散乱実験が行われた (ほとんどの偏極非弾性中性子散乱実験は未だ三軸分光器を用いて行われており、Ref. [24] でも同様である。偏極中性子散乱では、中性子スピンの入射時の方向と散乱後の方向を選別することが必要である。その選択によってスピン相関における揺らぎ方向を分解した測定が可能となり、動的構造因子 $S^{\alpha\beta}$ の成分が分離抽出され、スピン波モードのアサインの精度が高まる。偏極中性子散乱測定において、スピン方向を変えるコイルによる磁場印加の方法が簡便であるが、中性子速度に応じた磁場の方向と強さの調整が必要となるため、単色中性子を用いる原子炉での実験で用いられるのが主流である。一方、加速器のパルス中性子散乱では白色中性子を用いることがアドバンテージであるため、中性子スピンの偏極は容易ではない。しかし、近年、ヘリウム 3 の原子核スピンの偏極状態の違いによる中性子スピン選択の手法や、中性子スピン選択ミラーの開発が進みつつある。)。偏極非弾性中性子散乱を説明するために、Eq. (9) のスピン系の中性子散乱断面積をもう一度見てみる。散乱断面積のうち、定数部分を除いた成分を

$$S^{\alpha\beta}(\mathbf{Q}, \hbar\omega) = \sum_{i,f} \sum_{a,b} \sum_{\alpha,\beta}^{x,y,z} p_i (\delta_{\alpha,\beta} - Q^\alpha Q^\beta / Q^2) \langle i | S_a^\alpha | f \rangle \langle f | S_b^\beta | i \rangle e^{i\mathbf{Q} \cdot (\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_b)} \delta(\hbar\omega + E_f - E_i) \quad (30)$$

とする。 α 及び β は直交する x 、 y 、 z の 3 つの成分を持ち、 $S^{\alpha\beta}(\mathbf{Q}, \hbar\omega)$ は全部で 9 つある。詳細は専門書に書かれているが [1-7]、偏極非弾性中性子散乱の手法を用いると、

$$\begin{aligned} M(\mathbf{Q}, \hbar\omega) &= S^{yy}(\mathbf{Q}, \hbar\omega) + S^{zz}(\mathbf{Q}, \hbar\omega) \\ C(\mathbf{Q}, \hbar\omega) &= S^{yz}(\mathbf{Q}, \hbar\omega) - S^{zy}(\mathbf{Q}, \hbar\omega) \end{aligned} \quad (31)$$

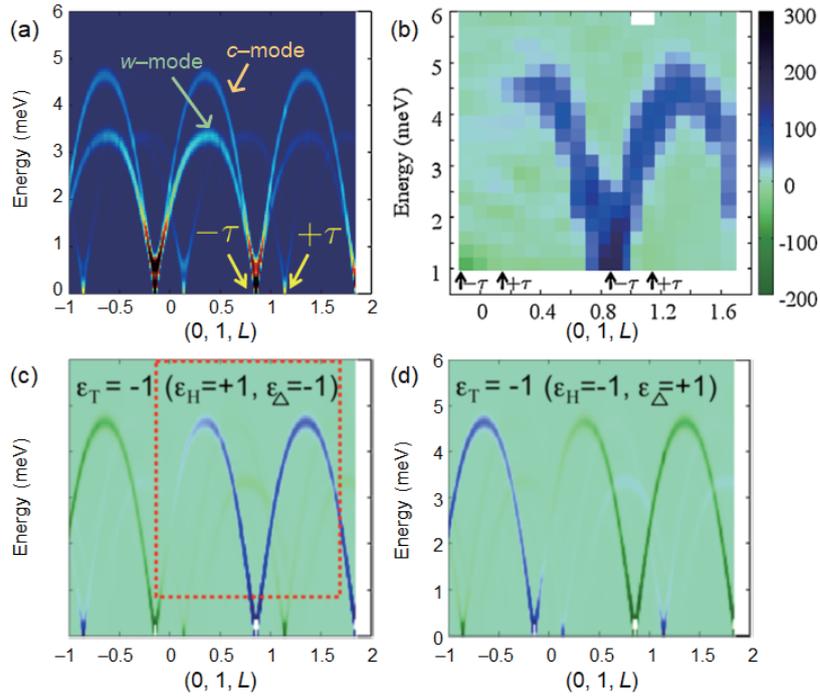


図 22 (a) $(\epsilon_H, \epsilon_\Delta) = (1, -1)$ の磁気構造で計算した $(0, 1, L)$ 方向のスピンの magnetic 成分 $M(\mathbf{Q}, \hbar\omega)$ 。(b) $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ の 1.5 K での $(0, 1, L)$ 方向のスピンの chiral 成分 $C(\mathbf{Q}, \hbar\omega)$ の実験結果。(c) $(\epsilon_H, \epsilon_\Delta) = (1, -1)$ の磁気構造で計算した $(0, 1, L)$ 方向のスピンの chiral 成分 $C(\mathbf{Q}, \hbar\omega)$ 。(d) $(\epsilon_H, \epsilon_\Delta) = (-1, 1)$ の磁気構造で計算した $(0, 1, L)$ 方向のスピンの chiral 成分 $C(\mathbf{Q}, \hbar\omega)$ 。全て Ref. [24] より。

の 2 種類の成分を得ることが出来る。 $M(\mathbf{Q}, \hbar\omega)$ は核散乱成分やバックグラウンド成分を含まない、純粋な磁気散乱シグナルである。一方、 $C(\mathbf{Q}, \hbar\omega)$ は主に noncollinear 磁気構造で観測される chiral な情報を含んだ磁気散乱シグナルであり、負の値も取りうる。ただし、 x は \mathbf{Q} と同じ方向で、 y は散乱面内での x に垂直な方向、 z は x に垂直かつ散乱面に垂直な方向である [この実験での散乱面は $(0, K, L)$ 面]。つまり、 $\mathbf{Q} = (0, 1, L)$ では、 L が大きくなるにつれて、純粋な c 軸方向の相関を見ることが出来る。

偏極非弾性中性子散乱測定により得られた $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ の、1.5 K でのスピンの $(0, 1, L)$ 方向の分散関係に関する $C(\mathbf{Q}, \hbar\omega)$ 成分を図 22(b) に示す。さらに、図 22(a) に同じ方向の $M(\mathbf{Q}, \hbar\omega)$ 成分の計算結果を示す。計算結果を見ると、 $\mathbf{Q} = (0, 1, 1 - \tau)$ からスピンの branch が 2 本発達している [図 19(c) では、 $\mathbf{Q} = (0, -1, -1 + \tau)$ から、強い強度を持つスピン波 branch が観測されていた。 $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ では、 $\mathbf{Q} = (0, 1, 1)$ は $(0, 1, -1)$ や $(0, -1, 1)$ とは等価ではないが、 $(0, -1, -1)$ とは等価な構造因子を持つ。そのため、図 22(a) では、 $\mathbf{Q} = (0, -1, -1 + \tau)$ の K 成分と L 成分の両方にマイナスをかけた $(0, 1, 1 - \tau)$ から強い強度を持つスピン波が発達している。この結果も $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ の chiral な結晶構造に由来している。]。この内、2 本の branch が縮退している低エネルギーの mode を w -mode、高エネルギーの mode を c -mode と呼ぶ。 c -mode はスピンの ab 面内で揺らいでいるモードであり、 w -mode はスピンの面間方向にも揺らいでいる mode である [34]。この 2 つの mode の内、chiral 成分 $C(\mathbf{Q}, \hbar\omega)$ を持つのは c -mode のみであった。これは $C(\mathbf{Q}, \hbar\omega)$ が helicity よりも chirality に敏感であり、面内の揺らぎに対応した c -mode の方がシグナルが大きいためと考えられる。さらに、 c -mode は全てのエネルギーでその chirality を保っていることが分かる (同じ符号で、同じくらいの強度を持つので)。 $(\epsilon_H, \epsilon_\Delta) = (1, -1)$ の磁気構造と $(-1, 1)$ の磁気構造を使って計算した $C(\mathbf{Q}, \hbar\omega)$ を図 22(c) と図 22(d) にそれぞれ示す。分散関係のエネルギーは同じであるが、chirality がお互い反転しているため、 $C(\mathbf{Q}, \hbar\omega)$ の正負が逆になっている。

(1, -1) の磁気構造が図 22(b) の実験結果、特にその符号をよく再現していることが分かる。以上の偏極非弾性中性子散乱測定により $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ の磁気構造を一意に決定することに成功した。

4.4 本章のまとめ

本章では空間反転対称のない $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ のスピン波を非偏極及び偏極非弾性中性子散乱によって研究した論文 [24] について紹介した。空間反転対称の欠如は非偏極非弾性中性子散乱の散乱強度の非対称性に現れていた。また偏極非弾性中性子散乱により、 $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ の磁気構造を一意に決定することに成功した。さらに ab 面内に揺らぐスピン波は全てのエネルギーにおいて、その chiral な性質を保っている事も分かった。このように空間反転対称のない系では、スピン波解析において偏極非弾性中性子散乱測定が非常に有効な手法であることが分かった。

5 空間反転対称性がない反強磁性体における nonreciprocal magnon

本章では空間反転対称性が破れた系である $\alpha\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ において、nonreciprocal magnon を反強磁性体で初めて観測した論文、「G. Gitgeatpong *et al.*, Phys. Rev. Lett. **119**, 047201 (2017)」について解説する [35]。

前章で扱った $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ では chiral な結晶構造に起因して交換相互作用がねじれており、その結果、基底状態が helicity (と chirality) を持ち、incommensurate な \mathbf{Q} に磁気反射が観測されていた。そして incommensurate 磁気反射位置から acoustic マグノンが発達していた。つまり、空間反転対称性の破れた $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ においては、基底状態と励起状態が同じ chiral な磁気状態を共有していた (このことは偏極非弾性中性子散乱測定からも確認された)。一方、本章で取り扱う $\alpha\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ は磁気基底状態は collinear 反強磁性である。しかしながら、スピン波は incommensurate な \mathbf{Q} から発達し、その \mathbf{Q} は commensurate な磁気反射位置の \mathbf{Q} と異なっている。このようなスピン波を nonreciprocal magnon と呼ぶ。Nonreciprocal magnon が観測される系では、基底状態の commensurate な状態と励起状態の incommensurate 状態が fluctuation していると考えられる (もしくは基底状態の incommensurate な状態と励起状態の commensurate 状態が fluctuation している)。このような nonreciprocal magnon が反強磁性体で初めて、 $\alpha\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ において観測された。

5.1 nonreciprocal magnon について

この節では nonreciprocal magnon についての review 論文を紹介する [36]。図 23(a) のような強磁性、もしくは図 23(b) のような反強磁性 1 次元スピン鎖モデルを考える (スピンのサイズは結果に無関係)。スピンハミルトニアンとして交換相互作用、容易軸異方性、DM 相互作用 (DM 相互作用の方向は uniform である必要がある) からなる、

$$\mathcal{H} = \sum_{i,j} [JS_i \cdot S_j + \mathbf{d} \cdot (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j)] + \sum_i D(S_i^z)^2 \quad (32)$$

を考える。ただし、 z 方向を磁気容易軸とし、 $\mathbf{d} = (0, 0, d)$ とする。この時、容易軸的異方性は collinear 磁気構造を、DM 相互作用は helical 磁気構造をそれぞれ安定化させる。本来なら $S = 1/2$ の場合、Eq. (32) のような単イオン異方性項 D は無視できるほど小さく、代わりに異方的な交換相互作用が容易軸的異方性を担う。ただしここでは簡単のため、 $S = 1/2$ の場合についても、容易軸的異方性に対応する項として単イオン異方性項 D を導入してある。

Eq. (32) のスピンハミルトニアンで、強磁性に関して $S = 1/2$, $J = -1$, $d = 0.2$, $D = -0.1$ のパラメータを、反強磁性に関して $S = 1/2$, $J = 1$, $d = 0.2$, $D = -0.03$ のパラメータを使用してスピン波の分散関係を計算した結果が図 23(c) 及び図 23(d) にそれぞれ示してある。スピン波の branch の minimum energy を与える \mathbf{Q} が、magnetic zone center である $\mathbf{Q} = 0$ と一致せず、シフトしている様子が分かる。シフトの方向は、強磁性では DM 相互作用の符号 (より正確には DM 相互作用の方向とスピンの向きの相対関係) で決定される。一方、反強磁性では、 \mathbf{Q} のシフト方向以外は同じ分散を持つ 2 つの branch が存在する。これは強磁性体と異なり、反強磁性体ではスピンの向きが正負の 2 種類存在するため、スピンの向きに対して DM 相互作用の符号が仮想的に反転しているためだと考えられる。

このような nonreciprocal magnon の分散関係は、磁場下非弾性中性子散乱実験により、磁場誘起強磁性体 MnSi において初めて観測された [37]。図 24(a) に示した通り、MnSi の低温、ゼロ磁場での磁気基底状態は $\mathbf{k}_0 = (0.016, 0.016, 0.016)$ の磁気伝搬ベクトルを持つ helical 磁気構造である。MnSi は空間反転対称性を持たないため有限の DM 相互作用が存在し、DM 相互作用と交換相互作用の競合が helical 磁気構造の起源となっている。一方、磁場を [111] 方向に印加すると、比較的低い磁場で磁気伝搬ベクトルが $\mathbf{k} = (0, 0, 0)$ の磁場誘起強磁性相になる。

MnSi の非弾性中性子散乱実験は磁場 $B = 0.5$ T、温度 $T = 27$ K の磁場誘起強磁性相で行われた。MnSi は遍歴磁性体であり、磁場誘起強磁性相では $\mathbf{Q} = 0$ からスピン波が観測されることが期待される (branch は 1 つ)。 $\hbar\omega < 0$ は系が中性子にエネルギーを与える散乱過程 (energy gain) であるが、励起エネルギーに対して温度が低いと $\hbar\omega < 0$ の散乱がほぼ 0 になる [図 5(b)]。この研究では $\hbar\omega < 0$ の非弾性中性子散乱シグナルの観測も重要であり、energy gain 過程での強度が期待される 27 K において

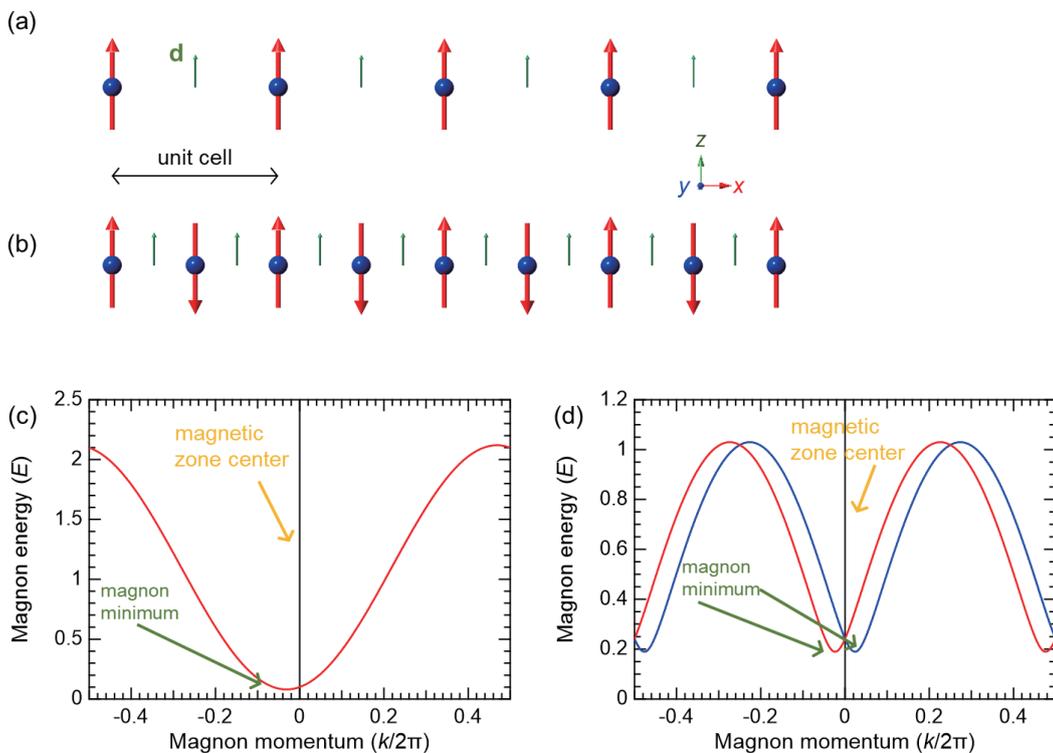


図 23 (a) 強磁性 1 次元スピン鎖。(b) 反強磁性 1 次元スピン鎖。どちらも uniform な DM 相互作用を考慮している。(c) 強磁性 1 次元スピン鎖モデルで $S = 1/2$, $J = -1$, $d = 0.2$, $D = -0.1$ のパラメータを用いて計算したスピン波の分散関係。(d) 反強磁性 1 次元スピン鎖モデルで $S = 1/2$, $J = 1$, $d = 0.2$, $D = -0.03$ を用いて計算したスピン波の分散関係。全て Ref. [36] より。

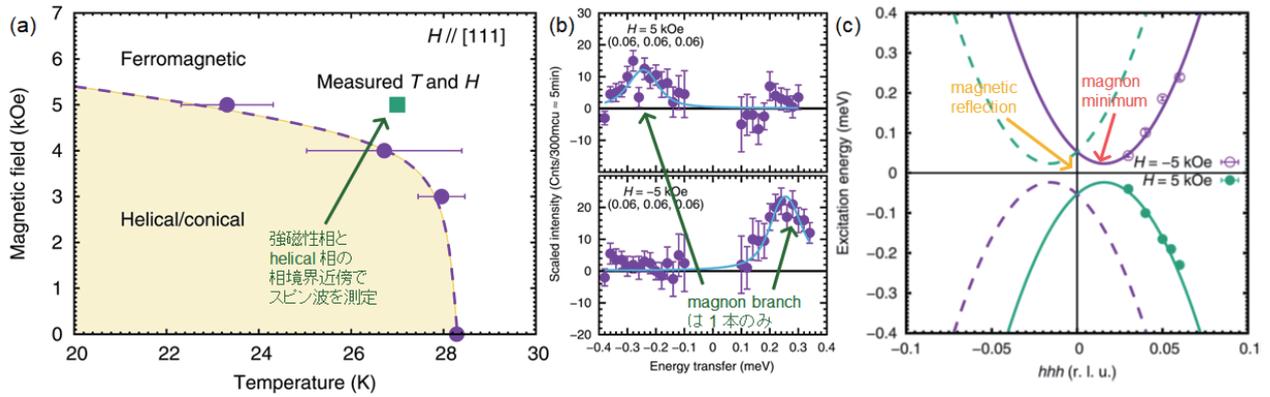


図 24 (a) MnSi において磁場を [111] 方向に印加した際の温度・磁場相図。図中の緑の四角の条件で非弾性中性子散乱測定が行われた。(b) 磁場 $B = \pm 0.5$ T、温度 $T = 27$ K における、MnSi の $\mathbf{Q} = (0.06, 0.06, 0.06)$ でのエネルギースペクトル。(c) 磁場 $B = \pm 0.5$ T、温度 $T = 27$ K における MnSi のスピン波の分散関係。全て Ref. [37] より。

測定が行われた。また 0.5 T という磁場の大きさは 27 K における相境界に近い磁場として選ばれた。図 24(b) に $\mathbf{Q} = (0.06, 0.06, 0.06)$ でのエネルギースペクトルを、磁場が正負の場合それぞれについて示す。スピン波は磁場が正の時は energy gain ($\hbar\omega < 0$) 側にも、磁場が負の時には energy loss ($\hbar\omega > 0$) 側にも、それぞれ観測された。 \mathbf{Q} を変化させてエネルギースペクトルを測定し、実験で決定したスピン波の分散関係をプロットした結果が図 24(c) に示してある。磁場が負の時には magnon minimum が $\mathbf{q}_0 \sim (0.016, 0.016, 0.016)$ にあるスピン波 branch が 1 本だけ観測された [図 24(c) の紫色の実線]。磁場が正の時は magnon の「極大値」が $\mathbf{q}_0 \sim (0.016, 0.016, 0.016)$ にあるスピン波 branch が 1 本だけ観測された [図 24(c) の緑色の実線]。Eq. (18) において、強磁性相なので $\mathbf{G} = 0$ とすると、スピン波の生成に関するエネルギー保存則及び運動量保存則はそれぞれ $\hbar\omega = \hbar\omega_{\mathbf{q}}$ と $\mathbf{Q} = \mathbf{q}$ 、スピン波の消滅に対するエネルギー保存則及び運動量保存則はそれぞれ $\hbar\omega = -\hbar\omega_{\mathbf{q}}$ と $\mathbf{Q} = -\mathbf{q}$ となる。磁場が正の時はスピン波の消滅に対応する branch が見えたので、対応するスピン波の生成に関する branch は、magnon minimum が $\mathbf{q}_0 \sim (-0.016, -0.016, -0.016)$ に存在することになる [図 24(c) の緑色の点線]。つまり、磁場の正負により $\mathbf{Q} = (0, 0, 0)$ を対称とした分散関係がそれぞれ観測された。結果をまとめると、MnSi の磁場誘起強磁性相の磁気伝搬ベクトルは $\mathbf{k} = (0, 0, 0)$ だが、magnon minimum は magnetic zone center である $\mathbf{Q} = (0, 0, 0)$ ではなく、磁場が負の時は $\mathbf{q}_0 = (0.016, 0.016, 0.016)$ に、磁場が正の時は $\mathbf{q}_0 = (-0.016, -0.016, -0.016)$ にそれぞれ観測された。この結果は図 23(c) に示したモデル計算とよく一致する。興味深いことにゼロ磁場の helical 磁気構造の磁気伝搬ベクトルは $\mathbf{k}_0 = (0.016, 0.016, 0.016)$ であり、磁場誘起強磁性相の MnSi のスピン波の minimum である $\mathbf{q}_0 = (0.016, 0.016, 0.016)$ とよく一致している。すなわち磁場誘起強磁性相の動的な揺らぎとして、ゼロ磁場相の磁気伝搬ベクトル \mathbf{k}_0 と同じ磁気相関を持つスピン波が観測されたことになる。

MnSi は容易軸異方性は小さいと考えられるが、外部磁場がその役割を果たしている。磁場誘起強磁性体では外部磁場が容易軸異方性の役割を担うことが出来るため、nonreciprocal magnon が反強磁性体より観測されやすい。このような理由で、反強磁性体では $\alpha\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ において発見されるまで、nonreciprocal magnon が観測されていなかったと考えられる。

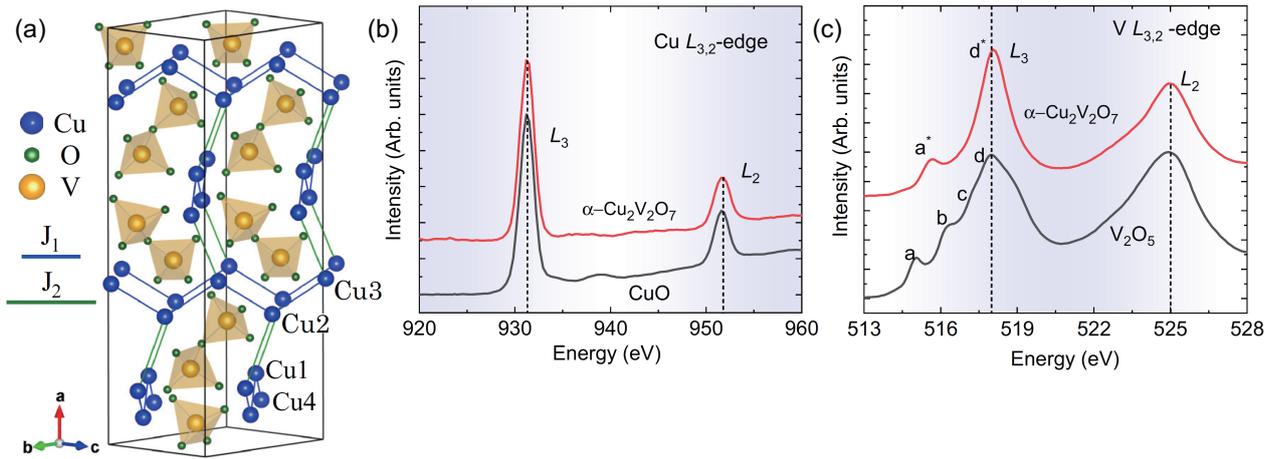


図 25 (a) 空間反転対称性を持たない α - $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ の結晶構造 [38]。 (b, c) α - $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ の X 線 absorption [40]。

5.2 α - $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ の結晶構造とバルク磁性

非弾性中性子散乱実験結果を解説する前に、 α - $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ の構造と磁性について簡単に紹介する。 α - $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ の空間群は空間反転対称性を持たない $Fdd2$ である [38]。Cu は $16e$ サイトを占有し、一般位置である $16e$ サイトの対称操作 $[(x, y, z), (-x, -y, z), (x, -y, z), (-x, y, z)]$ から、空間反転対称性を持たないことが分かる。 α - $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ は空間反転対称性の破れ及び磁気秩序による時間反転対称性の破れが共存しうる系であり、unconventional phenomena、例えば multiferroics を示すことが期待される (実際に観測されている [39])。また、 α - $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ の X 線 absorption の結果を CuO と V_2O_5 の結果と比較することにより、Cu は 2 価で $3d^9$ かつ $S = 1/2$ であり、V は 5 価で $3d^0$ かつ $S = 0$ であることが分かる [40]。つまり、 α - $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ における磁性イオンは $S = 1/2$ の Cu^{2+} のみである。

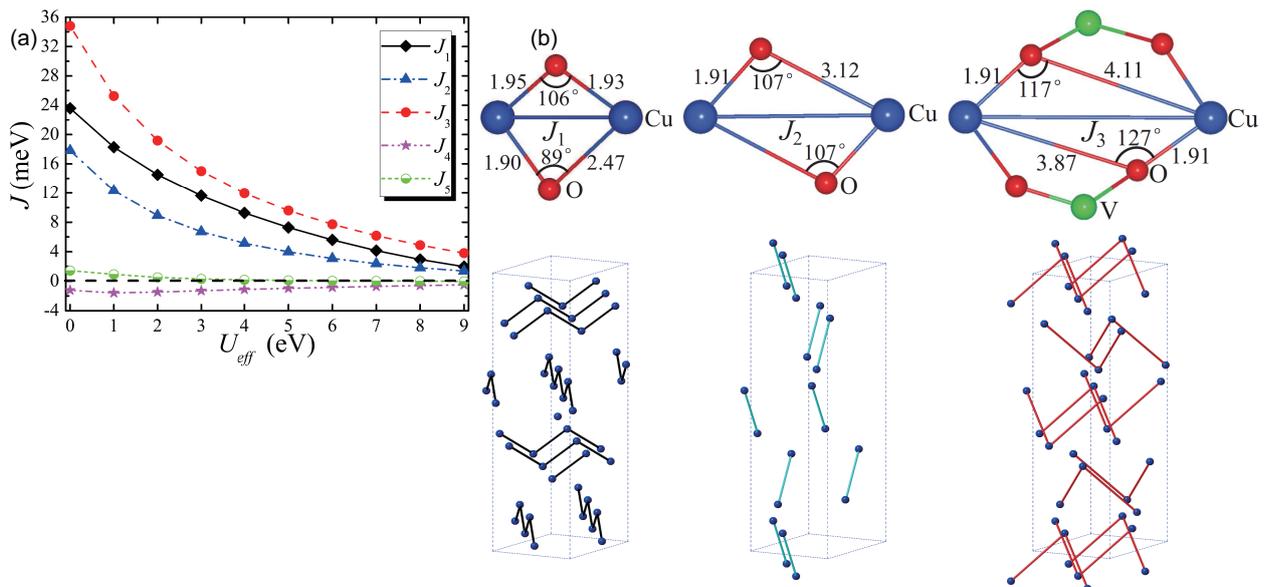


図 26 (a) 第一原理計算で見積もられた α - $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ の $J_1 - J_5$ の値。 (b) α - $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ の J_1, J_2, J_3 の exchange path と結晶におけるボンド。 J_1 と J_3 が zigzag chain を形成している。全て Ref. [41] より。

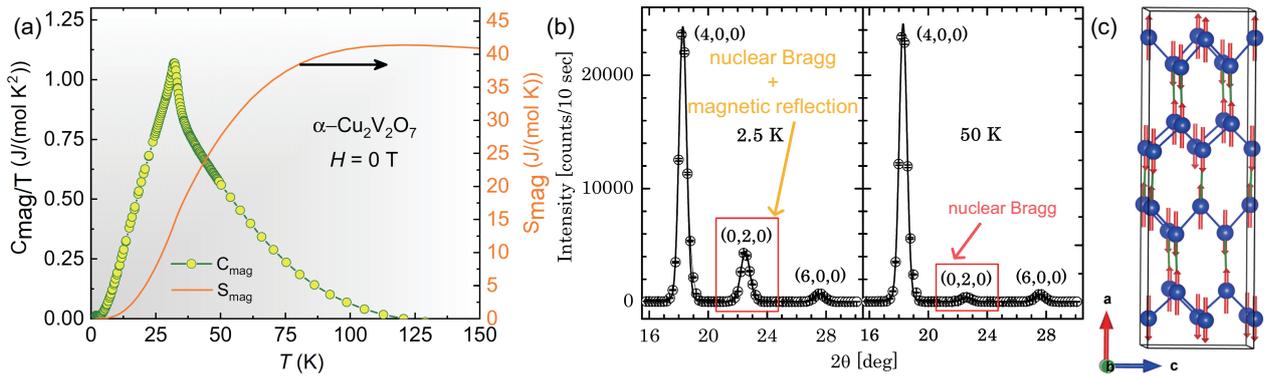


図 27 (a) $\alpha\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ の磁気比熱と磁気エントロピー [40]。 (b) $\alpha\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ の T_N 上下での粉末中性子回折パターン [38]。 (c) 粉末中性子回折により決定された $\alpha\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ の磁気構造 [38]。

$\alpha\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ において、第 1 近接の Cu^{2+} を結ぶと、 $\langle 011 \rangle$ と $\langle 100 \rangle$ 方向、もしくは $\langle 0\bar{1}1 \rangle$ と $\langle 100 \rangle$ 方向の、2 種類の方向に zigzag chain を形成している。さらに unit cell 内に、zigzag chain が a 軸方向に 4 層 stacking している。また第 3 近接の Cu^{2+} ボンドも zigzag chain を形成している。後述するように支配的な相互作用は J_3 であり、 $\alpha\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ は J_1 、もしくは J_3 の zigzag chain が基本となっている。

$\alpha\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ における交換相互作用に関して、第一原理計算により J_1 から J_5 までの大きさが見積もられている [41]。図 26(a) より明らかなように、 $\alpha\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ では J_1 、 J_2 、 J_3 が主な交換相互作用であり、全て反強磁性である。また特に支配的な相互作用は J_3 である。図 26(b) には J_1 、 J_2 、 J_3 の exchange path が示されている。 J_1 、 J_2 、 J_3 ボンドの変位ベクトル (と距離) はそれぞれ、 $\delta_1 = (0.08, 0.25, 0.25)$ ($d_1 = 3.14 \text{ \AA}$)、 $\delta_2 = (0.17, 0.23, 0)$ ($d_2 = 3.98 \text{ \AA}$)、 $\delta_3 = (0.17, 0.27, 0.5)$ ($d_3 = 5.26 \text{ \AA}$) である。また、第 2 近接に関しては 2 種類の path が compensate するので DM 相互作用は存在しないが、第 1 近接と第 3 近接に関しては非対称的な path なので DM 相互作用が存在する [図 26(b)]。第一原理計算により、DM 相互作用は D_{1a} と D_{1b} が主要な成分であることが分かっている (第 3 近接の DM 相互作用は小さい)。さらに、磁気容易軸が a 軸であることも第一原理計算により分かっている。

次に $\alpha\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ のバルク物性、特に磁性に関して紹介する。図 27 (a) に $\alpha\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ の磁気比熱と磁気エントロピーを示す [40]。 $\alpha\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ は $T_N = 33.4 \text{ K}$ でラムダ型の磁気転移を示す。 $C_{\text{mag}}(T)/T$ を 150 K まで積分した磁気エントロピーの値は 41 J/mol/K となり、 $\text{spin-}1/2$ の値である $2R\ln 2 = 11.5 \text{ J/mol/K}$ より遥かに大きい。この結果は $\alpha\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ における magnetolattice coupling の存在を示唆している。また、低温比熱を power law (T^d) で fitting すると、 $d = 1.83$ となり、 $\alpha\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ は 1 次元鎖というよりは 2 次元的であることを示唆している。

図 27 (b) に $\alpha\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ の T_N 上下での粉末中性子回折パターンを示す [38]。低温では $\mathbf{Q} = (0, 2, 0)$ の核 Bragg 位置の強度が増大している。これは磁気伝搬ベクトルが $\mathbf{k} = (0, 0, 0)$ であることを示唆している。 $\alpha\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ では unit cell に 16 個の Cu^{2+} イオンが存在しており、 $\mathbf{k} = (0, 0, 0)$ でも反強磁性構造を取りうる。また、 $\mathbf{Q} = (4, 0, 0)$ と $(6, 0, 0)$ の磁気散乱強度はほぼ 0 なので、スピンのモーメントは主に a 軸を向いていることが示唆される。粉末中性子回折による磁気構造解析の結果、図 27 (c) に示したような、 a 軸方向にスピンのモーメントが向いた collinear 反強磁性磁気構造が得られた [38]。またスピンのモーメントは、群論的には b と c 成分を持ちうるが、 a 軸からの canting 成分が小さいため中性子回折では決定できず、以下で紹介する磁化により決定された。

$\alpha\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ の磁化率を Curie-Weiss fitting すると、Curie-Weiss 温度は $\theta_{\text{CW}} = -73 \text{ K}$ であり、支配的な相互作用は反強磁性であることが分かった [42]。また磁気モーメントは $2.087\mu_B$ となり $S = 1/2$ で予

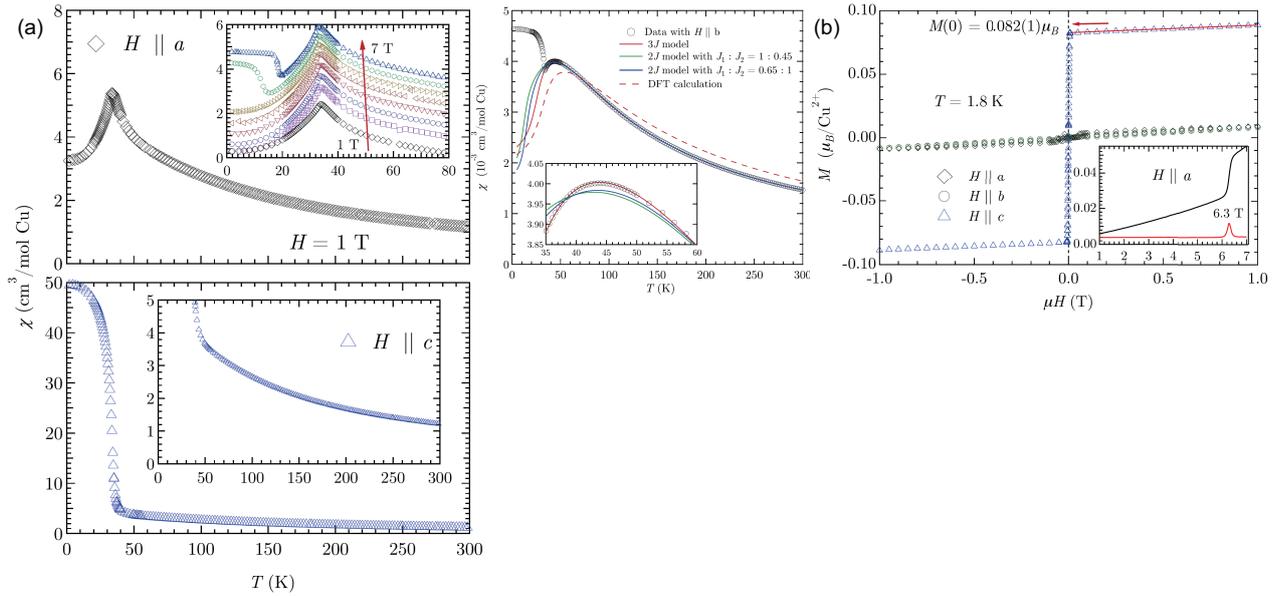


図 28 (a) α - $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ の a 軸、 b 軸、 c 軸それぞれの単結晶磁化率。 (b) α - $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ における 1.7 K での a 軸、 b 軸、 c 軸それぞれの磁化曲線。いずれも Ref. [42] より。

想される $1.73\mu_B$ より大きい。図 28(a) に α - $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ の a 軸、 b 軸、 c 軸それぞれの単結晶磁化率を示す [42]。 $H||a$ では T_N で kink が観測され、モーメントが a 軸を向いた反強磁性を示唆している。一方、 $H||c$ でのみ T_N 以下で weak ferromagnetism が観測され、canting 方向は c 軸であることが分かった。これにより、スピンは ac 面にあるので、 b 成分の DM 相互作用 (D_{1b}) の存在が示唆される。また、 $H||b$ でのみ 50 K 付近に short-range order を示唆する broad peak が観測された。この振る舞いは J_1 、 J_2 、 J_3 、 D_{1b} からなるスピンハミルトニアン (J_1 、 J_2 、 J_3 は全て反強磁性で、 J_3 が支配的) を用いた量子モンテカルロ計算でよく再現できる [42]。さらに T_N 以下の 1.8 K での、 a 軸、 b 軸、 c 軸それぞれの磁化曲線を図 28(b) に示す [42]。磁化率と同様に、 c 軸方向にのみ、weak ferromagnetism が観測された。この c 軸の残留磁化 $M(0) = 0.082\mu_B$ の値より、 c 軸方向の a 軸からの canting 角度は 4.7 度と算出された。ただし、次節で紹介する非弾性中性子散乱実験の結果にはほとんど影響しないため、ゼロ磁場での α - $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ の磁気基底状態は a 軸方向を向いた collinear 反強磁性として取り扱われている [35]。

図 29(a) に、磁気容易軸である a 軸に磁場をかけた、 α - $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ の高磁場磁化曲線を示す [42]。

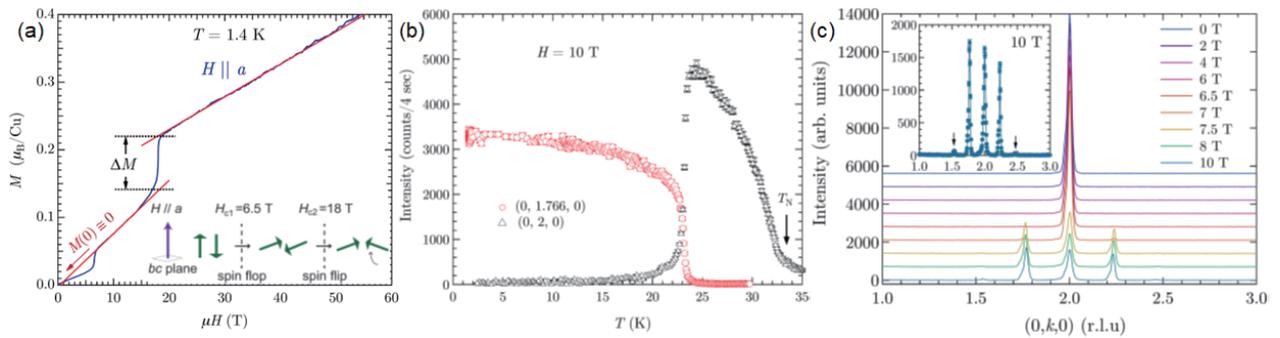


図 29 (a) α - $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ の a 軸に磁場を印加した高磁場磁化曲線。 (b) 10 T での $\mathbf{Q} = (0, 2, 0)$ と $(0, 1.766, 0)$ における中性子散乱強度の温度変化。 (c) 磁場を 0 T から 10 T まで変化させたときの、中性子散乱強度の $(0, K, 0)$ scan。全て Ref. [42] より。

$\mathbf{k} = (0, 0, 0)$ の磁気伝搬ベクトルを持つゼロ磁場での a 軸方向の collinear 反強磁性構造が $H_{c1} = 6.5$ T で spin flop 転移をし、さらに $H_{c2} = 18$ T 以上で磁場方向に spin flip 転移をする [図 29(a) の inset 参照]。通常の spin flop 転移では commensurate な磁気伝搬ベクトルが観測されることが多いが、 $\alpha\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ の spin flop 相 ($H_{c1} < H < H_{c2}$) の磁気伝搬ベクトルは incommensurate な $\mathbf{k} = (0, 0.23, 0)$ であることが確認された [図 29(b)] [42]。また $\alpha\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ の spin flop 相の磁気伝搬ベクトル $\mathbf{k} = (0, 0.23, 0)$ は磁場の大きさによって変化しない [図 29(c)] [42]。

以上の $\alpha\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ の構造及びバルク物性の結果をまとめると以下のとおりである。(1) 空間反転対称性を持たない、擬 1 次元的 zigzag スピン鎖、(2) 磁化率や DFT 計算は反強磁性交換相互作用を示唆、(3) a 軸が磁気容易軸であり、容易軸的異方性が存在、(4) c 軸に canting 成分が観測され、DM 相互作用が存在、(5) ゼロ磁場では磁気伝搬ベクトルが $\mathbf{k} = (0, 0, 0)$ の、主に a 軸を向いた collinear 反強磁性、(6) $H_{c1} = 6.5$ T で磁気伝搬ベクトル $\mathbf{k} = (0, 0.23, 0)$ の incommensurate 相への spin flip 転移。したがって $\alpha\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ は、容易軸異方性による collinear 反強磁性と DM 相互作用による helical modulation の競合が予想される空間反転対称性を持たない擬 1 次元的スピン鎖のモデル物質であると考えられ、nonreciprocal magnon が観測されることが期待される。

5.3 $\alpha\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ の非弾性中性子散乱実験結果

この節では、空間反転対称性を持たない $\alpha\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ では nonreciprocal magnon が観測されることと [35]、類似物質であるが空間反転対称性を持つ $\text{Zn}_{0.06}\text{Cu}_{1.94}\text{V}_2\text{O}_7$ では nonreciprocal magnon が観測されなかったこと [43] について紹介する。

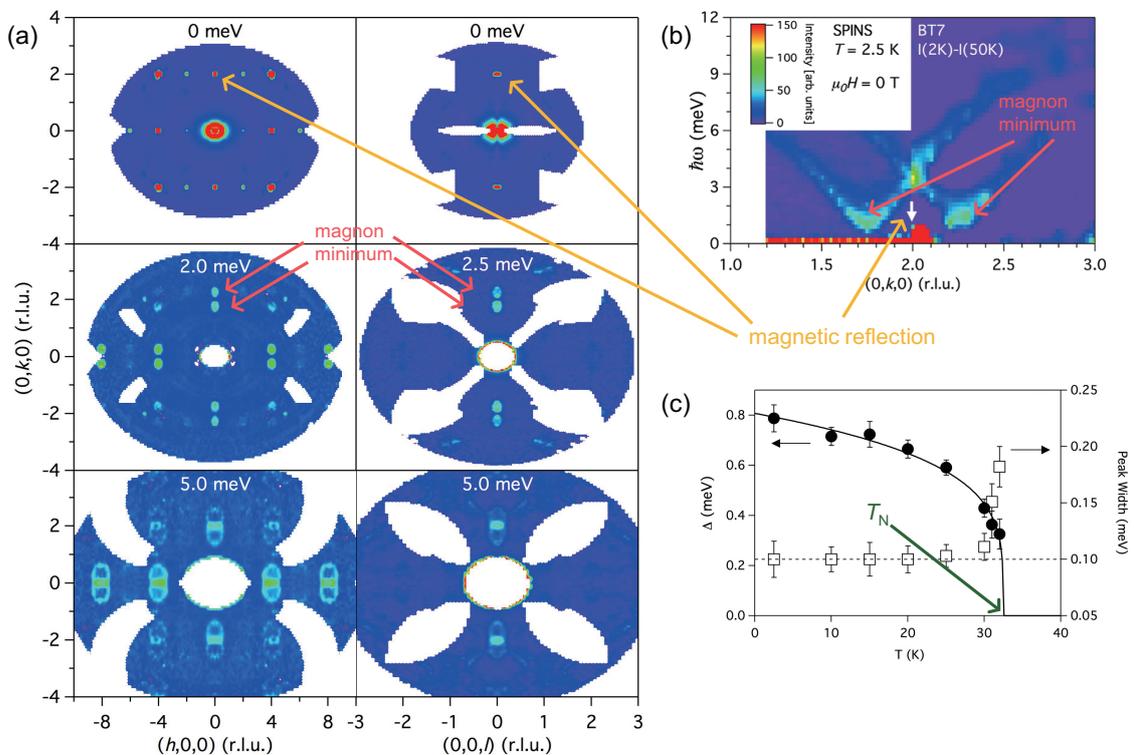


図 30 (a) $\alpha\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ の 1.5 K での、 $(H, K, 0)$ 面と $(0, K, L)$ 面での、いくつかのエネルギーでの constant-energy map。(b) $\alpha\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ の 1.5 K での $(0, K, 0)$ 方向の分散関係。(c) $\mathbf{Q} = (0, 1.75, 0)$ におけるスピンギャップの大きさの温度依存性。全て Ref. [35] より。

図 30(a) に $\alpha\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ の 1.5 K での、 $(H, K, 0)$ 面と $(0, K, L)$ 面での constant-energy map を示す。ゼロ磁場の磁気伝搬ベクトルは $\mathbf{k} = (0, 0, 0)$ なので、elastic 位置 ($\hbar\omega = 0$) では逆格子点 [例えば $\mathbf{Q} = (0, 2, 0)$] に強い磁気 (+ 核) 散乱強度が観測されている。以下では $\mathbf{Q} = (0, 2, 0)$ に着目する。 $\hbar\omega = 2$ meV では、 $\mathbf{Q} = (0, 2, 0)$ を中心に K 方向に分裂した 2 つのスポットが観測された (この 2 つのスポットがスピン波 minimum にほぼ対応している)。一方、 H と L 方向は commensurate 位置、つまり $H = 0$ と $L = 0$ を中心とした分裂していないシグナルが観測されている。 $\hbar\omega = 5$ meV ではスピン波のリングが観測されるが、 K 方向に最も大きな分散を持つことが分かる (スピン波 minimum にほぼ対応している $\hbar\omega = 2$ におけるシグナルからの変化が最も大きい)。図 30(b) に、 $\alpha\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ の 1.5 K での $(0, K, 0)$ 方向の分散関係を示す。 $\mathbf{Q} = (0, 2, 0)$ を中心に対称な 2 本のスピン波 branch が観測された。先に述べた通り、 $\mathbf{G} = (0, 2, 0)$ は核 Bragg 位置であり、ゼロ磁場の磁気伝搬ベクトルは $\mathbf{k} = (0, 0, 0)$ である。つまり $\mathbf{Q} = (0, 2, 0)$ が magnetic zone center である。一方、スピン波 branch の minimum を与える \mathbf{Q} は $(0, 2, 0)$ でなく、incommensurate な $\mathbf{Q} \sim (0, 1.75, 0)$ と $\mathbf{Q} \sim (0, 2.25, 0)$ であった。これは磁気反射を与える \mathbf{Q} とスピン波の minimum を与える \mathbf{Q} が異なることに対応しており、反強磁性体において初めて観測された nonreciprocal magnon であった。図 29(c) に示した通り、磁場誘起 incommensurate 相の磁気伝搬ベクトルは $\mathbf{k} = (0, 0.23, 0)$ であり、ゼロ磁場のスピン波 minimum を与える \mathbf{q}_0 と近い [$\mathbf{q}_0 \sim (0, 0.25, 0)$]。同様の類似は、先に示した MnSi でも観測されていた (磁場誘起強磁性相のスピン波 minimum の \mathbf{q}_0 が、ゼロ磁場 incommensurate の磁気伝搬ベクトル \mathbf{k}_0 と近い)。 $\alpha\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ のスピン波 minimum 位置である $\mathbf{Q} = (0, 1.75, 0)$ でのスピンギャップの大きさの温度依存性を図 30(c) に示す。 $\mathbf{Q} = (0, 1.75, 0)$ でのスピンギャップは T_N 以下で発達していることが分かる。この結果は、collinear 反強磁性磁気秩序と incommensurate なスピン波 minimum の間に密接な関係がある、nonreciprocal magnon であることを示唆している。

以下では $\alpha\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ のスピンハミルトニアンについて議論する。 $\alpha\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ の magnetic unit cell には Cu^{2+} イオンが 16 個存在するので、スピン波の branch の数は最大で 16 だが、有限の散乱強度をもつのは decoupled した 2 本のみであった [図 30(b)]。この 2 本のスピン波 branch の示す分散関係は各 \mathbf{Q} 点におけるエネルギースペクトルの fitting により実験的に決定され、 $\alpha\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ のスピン波の分散関係が図 31 に、 H, K, L 方向それぞれについて示されている。この実験的に決定された分散関係を再現するために、図 27(c) によるスピンのモーメントが a 軸を向いた collinear 反強磁性磁気構造を考える (c 軸への canting は考えない)。さらにスピンハミルトニアンとして、交換相互作用 J_1, J_2, J_3 、異方的交換相互作用 G 、DM 相互作用 \mathbf{D} 、ゼーマン項からなる

$$H = \sum_{i,j} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j + \sum_{i,j} G_{ij} (S_i^x S_j^x - S_i^y S_j^y - S_i^z S_j^z) + \sum_{i,j} \mathbf{D}_{ij} \cdot (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j) - g\mu_B \mathbf{S} \cdot \mathbf{B} \quad (33)$$

を考える。ただし、 x を磁気容易軸とし、 a 軸と一致させている。また、異方的な交換相互作用である G 項、 a 軸が磁気容易軸になっている ($S = 1/2$ なので、単イオン異方性ではなく、このような項を

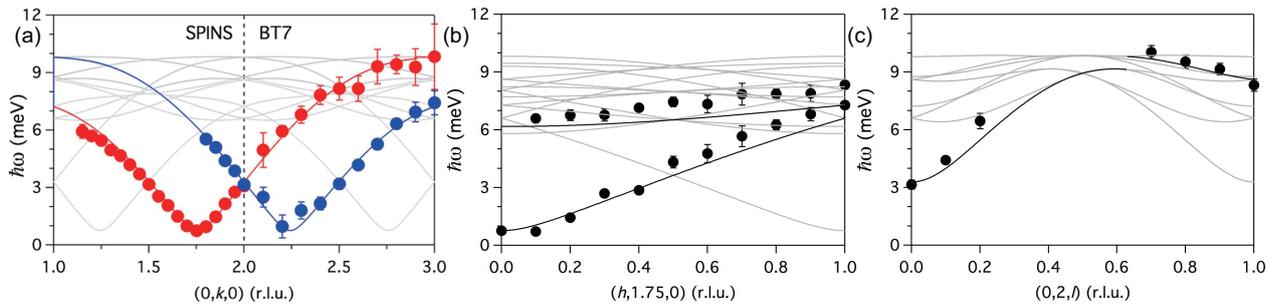


図 31 $\alpha\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ のスピン波の分散関係。丸が実験結果で、実線が線形スピン波による計算結果。(a) $(0, K, 0)$ 方向。(b) $(H, 1.75, 0)$ 方向。(c) $(0, 2, L)$ 方向。全て Ref. [35] より。

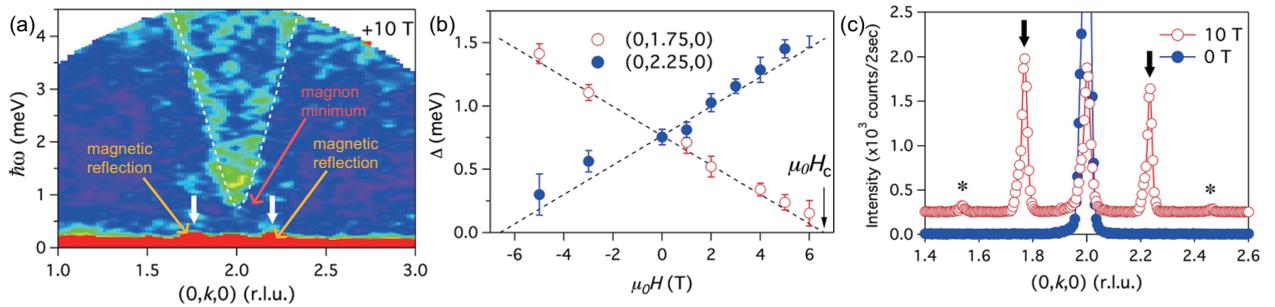


図 32 (a) α - $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ の 10 T、1.5 K での $(0, K, 0)$ 方向のスピンの分散関係。(b) $\mathbf{Q} = (0, 1.75, 0)$ と $(0, 2.25, 0)$ における、1.5 K でのスピングャップの大きさの磁場依存性。(c) 1.5 K、0 T と 10 T における $(0, K, 0)$ 方向の中性子回折パターン。全て Ref. [35] より。

考えている)。さらに、図 28 のバルク磁化で存在が指摘された D_{1b} は、 a 軸を向いた collinear 反強磁性磁気構造では、スピンのエネルギーに影響を与えないため、 D_{1a} のみが考慮されている。つまり、 $\mathbf{D} = (D_{1a}, 0, 0)$ である。Eq. (33) のスピンハミルトニアンにおいて、 G 項が spin gap の大きさ、DM 項が nonreciprocity (逆格子点からのシフトの大きさ) にそれぞれ寄与する。実験の分散関係を fitting することで、 $J_1 = 2.67$ meV、 $J_2 = 2.99$ 、 $J_3 = 5.42$ 、 $G_1 = 0.282$ meV、 $D_{1a} = 2.79$ meV のパラメーターが得られた (ただし、 J_1 、 J_2 、 J_3 の比は第一原理計算の値である 1.00 : 1.12 : 2.03 で固定され [42]、交換相互作用としての fitting パラメーターは 1 つのみであった)。またこのパラメーターは図 31 に示したように、 H 、 K 、 L 方向の全ての分散関係 (と散乱強度) をよく再現できる。つまり、このスピンハミルトニアンで、 α - $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ において観測された nonreciprocal magnon を説明することができる [さらに図 32(a) に示した 10 T でのスピンの実験結果とも一致している]。

α - $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ に関して、磁場下での非弾性中性子散乱実験も行われている。図 32(b) のように、スピン波 branch の 2 つの minimum である、 $\mathbf{Q} = (0, 1.75, 0)$ と $(0, 2.25, 0)$ でのスピングャップは磁場に対して真逆の応答を示す。つまり、正の磁場をかけると $\mathbf{Q} = (0, 1.75, 0)$ のスピングャップは小さくなり、 $B \sim 6.6$ T でスピングャップが閉じる。一方、 $\mathbf{Q} = (0, 2.25, 0)$ のスピングャップは負の磁場をかけると小さくなり、同様に $B \sim -6.6$ T でスピングャップが閉じる。この臨界磁場の大きさは、spin flop 転移を起こす磁場の大きさ 6.5 T とよく一致している。さらに spin flop した incommensurate 磁気相である 10 T における $\mathbf{Q} = (0, K, 0)$ の中性子回折パターンを図 32(c) に示す。10 T では、 $\mathbf{G} = (0, 2, 0)$ の核 Bragg 位置のサテライトピークとして、 $\mathbf{Q} = (0, 1.77, 0)$ と $(0, 2.23, 0)$ に磁気反射が観測された [ゼロ磁場での磁気反射は、 $\mathbf{k} = (0, 0, 0)$ なので、 $\mathbf{Q} = (0, 2, 0)$ に観測されている]。つまり、10 T では $\mathbf{k} = (0, 0.23, 0)$ の磁気伝搬ベクトルに対応した incommensurate な磁気構造となっている。さらに、図 32(a) に 10 T、1.5 K での α - $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ の $(0, K, 0)$ 方向のスピンの分散関係を示す。興味深いことに、スピンの minimum は磁気反射位置ではなく、 $\mathbf{Q} = (0, 2, 0)$ に観測された。つまり、スピン波 minimum は $\mathbf{q}_0 = (0, 0, 0)$ であり、磁気伝搬ベクトル $\mathbf{k} = (0, 0.23, 0)$ と異なっている。この 10 T での非弾性中性子散乱の結果は、 α - $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ の磁場誘起 incommensurate 相でも nonreciprocal magnon が観測されたことを意味している。

以上の α - $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ に関するゼロ磁場・10 T での非弾性中性子散乱実験の結果をまとめると、次のようになる。(1) ゼロ磁場 commensurate 相では磁気反射が $\mathbf{Q} = (0, 2, 0)$ に、スピン波の minimum が $\mathbf{Q} = (0, 1.75, 0)$ と $(0, 2.25, 0)$ にそれぞれ観測された [$\mathbf{k} = (0, 0, 0)$ および $\mathbf{q}_0 \sim (0, 0.25, 0)$]、(2) 磁場誘起 incommensurate 相では磁気反射が $\mathbf{Q} = (0, 1.77, 0)$ と $(0, 2.23, 0)$ に、スピン波の minimum が $\mathbf{Q} = (0, 2, 0)$ にそれぞれ観測された [$\mathbf{k} = (0, 0.23, 0)$ および $\mathbf{q}_0 = (0, 0, 0)$]。したがって α - $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ は、反強磁性 collinear 相でも incommensurate 磁気相でも、常に磁気反射とスピン波 minimum の \mathbf{Q} の位置が異なる特異な系である。

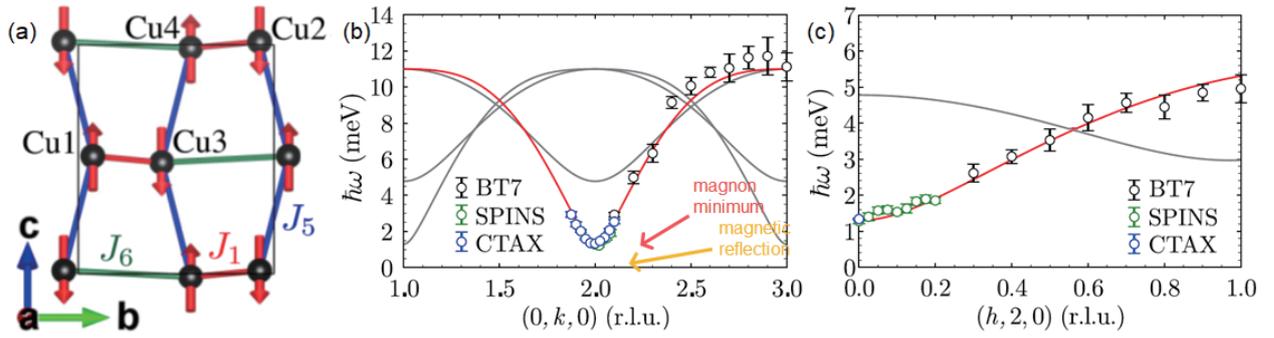


図 33 (a) $\text{Zn}_{0.06}\text{Cu}_{1.94}\text{V}_2\text{O}_7$ の磁気構造。(b) $\text{Zn}_{0.06}\text{Cu}_{1.94}\text{V}_2\text{O}_7$ の $(0, K, 0)$ 方向のスピンの分散関係。(c) $\text{Zn}_{0.06}\text{Cu}_{1.94}\text{V}_2\text{O}_7$ の $(H, 2, 0)$ 方向のスピンの分散関係。全て Ref. [43] より。

この節の最後に $\alpha\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ の類似物質である $\beta\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 型構造の $\text{Zn}_{0.06}\text{Cu}_{1.94}\text{V}_2\text{O}_7$ におけるスピン波について紹介する。 $\alpha\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ は空間反転対称性を持たないが、 $\beta\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 型構造の $\text{Zn}_{0.06}\text{Cu}_{1.94}\text{V}_2\text{O}_7$ は空間反転対称性を持ち、空間群は $C2/c$ である。 $T_N = 26 \text{ K}$ で collinear 反強磁性磁気秩序を示し、磁気伝搬ベクトルは $\mathbf{k} = (0, 0, 0)$ である [図 33(a)]。図 33(b) と図 33(c) に、 $\text{Zn}_{0.06}\text{Cu}_{1.94}\text{V}_2\text{O}_7$ における K 方向と H 方向のスピン波の分散関係をそれぞれ示す。強度を持つスピン波 branch は 1 本のみで、核 Bragg 位置である $\mathbf{Q} = (0, 0, 0)$ からスピン波が発達している。すなわち、磁気反射の \mathbf{Q} の位置とスピン波 minimum の \mathbf{Q} の位置が同じ $\mathbf{Q} = (0, 2, 0)$ に観測された。よって $\alpha\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ で観測された nonreciprocal magnon は、 $\text{Zn}_{0.06}\text{Cu}_{1.94}\text{V}_2\text{O}_7$ では観測されなかった。 $\text{Zn}_{0.06}\text{Cu}_{1.94}\text{V}_2\text{O}_7$ にも容易軸型の磁気異方性は存在する。一方、 $\alpha\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ とは異なり空間反転対称性を持つため DM 相互作用が存在しない。このため、collinear なスピン相関と helical modulation の競合が起こらないため、nonreciprocal magnon が観測されなかったと考えられる。 $\text{Zn}_{0.06}\text{Cu}_{1.94}\text{V}_2\text{O}_7$ のスピン波を理解するために

$$\mathcal{H} = \sum_{i,j} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j + \sum_{i,j} G_{ij} \left[\sin\beta (S_i^z S_j^z - S_i^x S_j^x - S_i^y S_j^y) - \cos\beta (S_i^x S_j^x - S_i^y S_j^y - S_i^z S_j^z) \right] \quad (34)$$

のスピンハミルトニアン、図 33(a) に示した collinear 反強磁性磁気構造が考えられている。スピンハミルトニアンは交換相互作用と異方的相互作用からなる。ただし、 β は monoclinic 系における a 軸と c 軸の角度である。また、 $G_{ij} = GJ_{ij}$ とし、異方的相互作用は交換相互作用に比例するとした。面内の交換相互作用 J_1 、 J_5 、 J_6 と面間の交換相互作用 J_{14} 、及びスピンギャップを与える G 項でスピン波をよく再現することが出来る [図 33(b) と図 33(c)] ($J_1 = 8.5 \text{ meV}$ 、 $J_5 = 5.3 \text{ meV}$ 、 $J_6 = 1.9 \text{ meV}$ 、 $J_{14} = 0.5 \text{ meV}$ 、 $G = 0.0044 \text{ meV}$)。また、このスピンハミルトニアンでは nonreciprocal magnon が現れないことも実験結果とよく一致している。

5.4 本章のまとめ

空間反転対称性のない MnSi の磁場誘起強磁性相でも nonreciprocal magnon は観測されていたが [37]、空間反転対称性のない $\alpha\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ において、反強磁性体で初めて nonreciprocal magnon を観測することに成功した [35]。一方、空間反転対称性があり、DM 相互作用がないと考えられる $\beta\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 型構造を持つ反強磁性体 $\text{Zn}_{0.06}\text{Cu}_{1.94}\text{V}_2\text{O}_7$ では nonreciprocal magnon は観測されなかった [43]。これらの実験結果は nonreciprocal magnon の理論モデルでよく説明できる [36]。つまり、 $\alpha\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ における nonreciprocal magnon は、交換相互作用に容易軸的異方性と DM 相互作用を加えたモデルで再現出来る。容易軸異方性による collinear 反強磁性構造 (もしくは強磁性) と DM 相互作用による helical 磁気構造が競合し、それぞれ静的性質 (磁気構造) と動的性質 (スピン波) に現れていると考えられる。この静的・動

的状态間の競合が nonreciprocal magnon の起源であると考えられる。2つの磁気相関が競合しているため、MnSi と α -Cu₂V₂O₇ では比較的小さい磁場で磁気相転移が起きているとも考えられる。

6 おわりに

この講義では、スピン波による非弾性中性子散乱を理解するための最低限度の教科書的内容を説明し、スピン波に関する非弾性中性子散乱の論文を3つ紹介した。第3章の CrBr₃ では、スピン波 branch の K 点での交差におけるギャップの有無の判定が重要であった。これは有限のエネルギーでの \mathbf{Q} 分解能及びエネルギー分解能が重要となってくる。第4章の Ba₃NbFe₃Si₂O₁₄ では特に低エネルギーでの \mathbf{Q} 分解能が重要であり、さらに偏極非弾性中性子散乱の手法も使用された。第5章の α -Cu₂V₂O₇ では、磁気反射を与える \mathbf{Q} とスピン波の minimum を与える \mathbf{Q} が、同じなのか異なるのかを判別できる \mathbf{Q} 分解能及びエネルギー分解能が重要であった。

実際の研究では、「分解能」、「エネルギースケール (E_i)」、「入射中性子の flux (シグナルの統計)」、「非偏極 or 偏極」、「試料環境 (温度・磁場・圧力)」、「単結晶 or 粉末」、「装置の人気度 (課題の採択率)」などの観点から、「どの施設」の「どの装置」を使用するのかが選択している。実際、この講義で紹介した3つの論文では適切に装置を選択し、興味深い成果が得られている。中性子の専門家であればこのような選択が精度よく出来るはずなので、もし中性子散乱実験に興味がある人は是非相談することをお勧めする。未筆ながら、この講義を聞いてくれた人の中から、中性子散乱の課題申請をする人が出てくることを願います。

参考文献

- [1] G. L. Squires, “Introduction to the theory of thermal neutron scattering” (1978).
- [2] S. W. Lovesey, “The theory of neutron scattering from condensed matter” (1984).
- [3] A. Furrer, J. Mesot, and T. Strässle, “Neutron scattering in condensed matter physics” (2009).
- [4] A. Boothroyd, “Principles of neutron scattering from condensed matter” (2020).
- [5] G. Shirane, S. M. Shapiro, and J. M. Tranquada, “Neutron scattering with a triple-axis spectrometer” (2002).
- [6] B. T. M. Willis and C. J. Carlile, “Experimental neutron scattering” (2008).
- [7] J. Larese, “Pulsed neutron scattering methods: a comprehensive guide” (2024).
- [8] W. C. Koehler *et al.*, Phys. Rev. Lett. **24**, 16-18 (1970).
- [9] A. Scheie *et al.*, Phys. Rev. Lett. **128**, 097201 (2022).
- [10] S. Toth *et al.*, J. Phys. Condens. Matter **27**, 166002 (2015).
- [11] I. S. Anderson *et al.*, “International tables for crystallography C” (2002).
- [12] Z. Jin *et al.*, Sci. Adv. **9**, eadd5239 (2023).
- [13] S. E. Nikitin *et al.*, Phys. Rev. Lett. **129**, 127201 (2022).
- [14] T. Sato *et al.*, Phys. Rev. Lett. **105**, 136802 (2010).
- [15] S.-H. Do *et al.*, Phys. Rev. B **106**, L060408 (2022).
- [16] L. Chen *et al.*, Phys. Rev. X **8**, 041028 (2018).
- [17] Z. Cai *et al.*, Phys. Rev. B **104**, L020402 (2021).
- [18] D. P. Kozlenko *et al.*, npj Quantum Materials **6**, 19 (2021).
- [19] W. Jin *et al.*, Nat. Commun. **9**, 5122 (2018).

- [20] V. A. Alyoshin *et al.*, Phys. Rev. B **56**, 719-725 (1997).
- [21] W. Yao *et al.*, Nat. Phys. **14**, 1011-1015 (2018).
- [22] S.-H. Do *et al.*, Phys. Rev. B **105**, L180403 (2022).
- [23] Z. Jin *et al.*, Phys. Rev. B **106**, 224304 (2022).
- [24] M. Loire *et al.*, Phys. Rev. Lett. **106**, 207201 (2011).
- [25] K. Marty *et al.*, Phys. Rev. Lett. **101**, 247201 (2008).
- [26] K. Marty *et al.*, Phys. Rev. B **81**, 054416 (2010).
- [27] K. Marty *et al.*, J. Mag. Mag. Mat. **321**, 1778 (2009).
- [28] L. Chaix *et al.*, Phys. Rev. B **93**, 214419 (2016).
- [29] S. Itoh *et al.*, Nat. Commun. **8**, 235 (2017).
- [30] H. D. Zhou *et al.*, Phys. Rev. Lett. **109**, 267206 (2012).
- [31] T. Masuda *et al.*, Phys. Rev. B **72**, 014405 (2005).
- [32] T. Masuda *et al.*, Phys. Rev. Lett. **92**, 177201 (2004).
- [33] A Zorko *et al.*, Phys. Rev. Lett. **107**, 257203 (2011).
- [34] J. Jensen, Phys. Rev. B **84**, 104405 (2011).
- [35] G. Gitgeatpong *et al.*, Phys. Rev. Lett. **119**, 047201 (2017).
- [36] T. J Sato *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **88**, 081007 (2019).
- [37] T. J Sato *et al.*, Phys. Rev. B **94**, 144420 (2016).
- [38] G. Gitgeatpong *et al.*, Phys. Rev. B **92**, 024423 (2015).
- [39] J. Sannigrahi *et al.*, Phys. Rev. B **91**, 220407(R) (2015).
- [40] H. S. Kunwar *et al.*, Phys. Rev. B **109**, 054310 (2024).
- [41] J. T. Zhang *et al.*, Phys. Rev. B **96**, 165132 (2017).
- [42] G. Gitgeatpong *et al.*, Phys. Rev. B **95**, 245119 (2017).
- [43] G. Gitgeatpong *et al.*, Phys. Rev. B **106**, 214438 (2022).

超音波による多極子秩序に伴う臨界減速の観測

～ ランダウの相転移の現象論と構造相転移に伴う臨界減速， および電気十六極子-格子回転相互作用 ～

東京理科大学 創域理工学部 先端物理学科 栗原 綾佑

1 序論

1.1 固体中の超音波の概要

音は、我々が生活する際に重要な五感のうち、聴覚で感じることができる物理現象である。ある人にとっては、光を通して顔を認識する以上に、声色こそが自分の家族や友人を識別する際のもっとも重要な判断基準となっているかもしれない。また、円滑なコミュニケーションをとる際にも、声色はかなり重要な情報を与えるだろう。このように、人は日常的に音を感じ取っており、とりわけ音色を特徴づける周波数の分解に長けているといってもいいだろう。本テキストと関連して重要なことは、人は主として鼓膜の機械振動を通して音を認識していることである。

このような音は、多くの人にとっては空気中を約 340 m/s で伝わる空気の振動である。また、(自分を含み中年以上の人にとってはモスキート音と呼ばれる 17 kHz 以上の音は聞こえないかもしれないが) その振動数は 20 Hz から 20 kHz 程度の周波数である。このような周波数帯の音の波長 λ を、音の周波数 f と音速 v の関係式である

$$v = f\lambda \quad (1.1.1)$$

を用いて求めると、およそ 20 cm から 2 m 程度であることがわかる。20 kHz を超えると、人間の可聴域を超えた高音になってしまう。それゆえ、一般的に人間の可聴域を超えた高音は超音波と呼ばれている。

音は媒質の振動であるがゆえ、空気中のみならず液体や固体中を伝搬できる。つまり、固体物理の実験手段として用いられるような各種電磁波とは異なり、金属であろうが絶縁体であろうが内部に侵入し伝搬することができる特徴をもつ。さらに、空気中の音速である 340 m/s と比較して固体中の音速ははるかに高速となり、例えばダイヤモンド中の音速は約 10 km/s を超えるほどとなる。このような音速に由来し、実験で使用するような 10 MHz 以上の周波数の超音波の波長は、1 mm よりも短くなる点も重要である。これら音速や波長は空気中を伝搬する音のものと比べ高周波・短波長である一方、固体物理でよく用いられる x 線や中性子、また光のものと比べると、格段に低周波・長波長といえる。それゆえ、固体物理における超音波は低エネルギー ($E = \hbar\omega$) かつ低波数 ($q = \omega/v$) の振動を用いる実験プローブであり、超音波測定の実験の強みの一つとなっている。ここで、 \hbar は Dirac 定数、 $\omega = 2\pi f$ は角振動数である。

固体中の音波にみられる他の特徴的な性質は、その変位方向である。音波の伝搬方向を \mathbf{q} 、その変位方向を $\boldsymbol{\xi}$ とすると、固体中の超音波は 2 種類に区別できる。1 つは縦波であり、波数と変位は $\mathbf{q} \parallel \boldsymbol{\xi}$ のように互いに平行になっている。もう一つが横波であり、波数と変位が $\mathbf{q} \perp \boldsymbol{\xi}$ のように互いに直交している。これは、縦波しか存在しない空気中を伝搬する音波には見られず、固体中を伝搬する音波の大きな特徴である。このテキストで述べるように、横波は固体の多極子物理および超音波による多極子応答の観測を考える際に最も重要といっても過言ではない。その理由は、横波超音波によって固体中に誘起される結晶格

子の変形が、結晶を記述する群の既約表現の基底関数となっていることにある。

1.2 本テキストの構成と秋の学校での講義との対応について

このテキストでは、構造相転移や超伝導に伴う多極子秩序を例とし、上記のような強みをもつ超音波によって、どのように多極子の応答を観測できるのか、またその応答をもたらす量子状態はどのように記述できるのかを述べていく。第2章では、鉄ヒ素超伝導体における超音波実験を紹介し、どのような多極子効果を議論する必要があるのかを述べる。第3章では、弾性論の基礎について述べ、格子の変形によって歪みのみならず回転が誘起されること、また超音波を用いることで固体の弾性定数が測定できることを述べる。第4章では、格子の歪みや回転を群論的に分類する方法について議論する。これにより、構造相転移による空間群の変化や可能な結晶変位を解析する方法、また Landau の 2 次相転移の現象論を理解するために必要な活性表現について述べる。第5章では、多極子と格子歪み（回転）との結合を記述するハミルトニアンを導出する方法や、多極子をもたらす量子状態について議論する。これにより、多極子の応答が弾性定数に現れることを示す。特に 5.6 節が重要であり、本講義の主なテーマである電気十六極子と回転との結合を議論する。第6章では、本講義の主なテーマである Landau の 2 次相転移の現象論および構造相転移に伴う臨界減速について述べる。第7章では、筆者が鉄ヒ素超伝導体の実験に基づき提案した超伝導に伴う電気十六極子秩序の微視的機構について述べる。第8章では、このテキストのまとめ、およびアシンメトリ量子と関連しているパルス強磁場を用いた筆者の最近の研究についてコメントし、むすびとする。

紙面の都合上、テキストでは超音波計測の手法については省略した。詳しくは、筆者の師匠および兄弟子たちが執筆した素晴らしい文献を参照していただきたい [1-3]。他方、当時と比較して現代では超音波測定の手法も変わりつつあり、パルス強磁場下超音波計測などの高速測定の技術も進歩している [4, 5]。それゆえ、要望があれば後日なんらかの形で文章化することを考えている。

このように内容を一部省略したにもかかわらず、90分という秋の学校の講義時間に対してこのテキストの文章量は不釣り合いなほど長くなってしまった。そこで当日は、「ランダウの相転移の現象論の基礎、構造相転移に伴う臨界減速、および鉄系超伝導体における電気十六極子-格子回転相互作用」の内容に相当する 2, 4.7, 5.6, 6, 7, 8 章について抜粋した講義を実施する予定である。その他の内容については Appendix 扱いとし、講義の際は詳細を省く可能性があるため、事前に目を通して頂きたい。

2 鉄ヒ素超伝導体における超音波測定

2.1 鉄系超伝導体の概要

この章では鉄ヒ素超伝導体 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{CO}_x)_2\text{As}_2$ の超音波実験について紹介し、なぜ構造相転移や超伝導転移での多極子効果を考える必要があるのかを述べる。紙面の都合上、なるべく多極子に関係した研究のみの記載を心がけ、鉄系超伝導体で繰り返し広げられた超伝導秩序変数の対称性の論争や、電子ネマティック状態など [6, 7] 最近の研究などには立ち入らないようにする。

鉄系超伝導体は、2006年に東工大の細野グループによって発見された LaFeAsO を始め [8]、以降に続々と発見された Fe を含む超伝導体 [9-12] の総称である。その大きな特徴の1つは、磁性の象徴ともいべき Fe 元素を含むことにあり、新奇な超伝導発現機構が盛んに議論された。特に、反強磁性秩序および構造相転移の量子臨界点近傍で発現する超伝導の観点から、その超伝導発現機構が反強磁性揺らぎに由来するのか、また軌道（電気四極子）揺らぎに由来するのかという議論が白熱した。鉄系超伝導体の

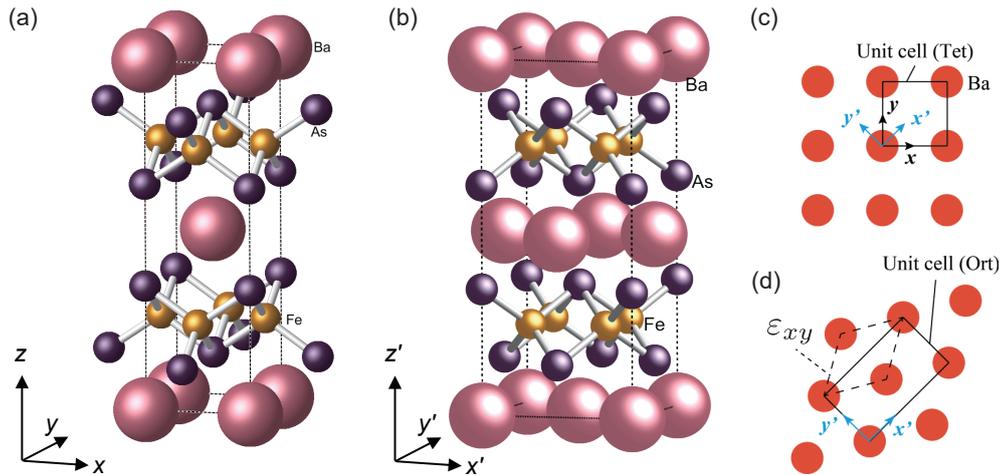


図1 (a) $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ の正方晶相 (D_{4h}^{17}) の結晶構造と, (b) 直方晶相 (D_{2h}^{23}) の結晶構造 [18]. x, y, z (x', y', z') は正方晶 (直方晶) の結晶軸である. 結晶の c 軸方向から見た (c) 正方晶相のユニットセル (実線), および (d) 直方晶相のユニットセル (実線). 図中の破線は構造相転移に由来する正方晶ユニットセルの歪み ε_{xy} を表す.

諸物性については, 当時のレビュー論文などを参照してもらいたい [13–15]. 研究が白熱していた 2008 年, JST 戦略的創造研究推進事業「新規材料による高温超伝導基盤技術 (TRiP)」がスタートし, 日本国内での研究がさらに加速することとなる. その最中の 2010 年, 筆者は新潟大学理学部物理学科の 4 年生として後藤・根本研究室へと配属され, JST-TRiP の支援課題に採択されていた名古屋大学の佐藤正俊教授から試料提供を受け, 鉄ヒ素超伝導体 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ の超音波測定を実施することとなった. 翌 2011 年に富山大学で開催された秋の物理学会が筆者が参加した初めての日本物理学会であったが, 初日から最終日まで鉄系超伝導体のセッションが開催されていたほど研究がさかんであった. 2024 年の感覚からすれば, 異常ともいえる状態であったことは想像に難くないであろう.

鉄ヒ素超伝導体 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ は, 母物質である BaFe_2As_2 の Fe^{2+} を Co^{2+} に置換したキャリアドープ型の超伝導体である [9, 16]. 図 1 に, BaFe_2As_2 の結晶構造を示す. BaFe_2As_2 は, いわゆる 122 と同じ結晶構造・空間群 D_{4h}^{17} ($I4/mmm$, No. 139) に属する金属である. 系の伝導や磁性を担うのは Fe の $3d$ 電子であり, 正方格子に由来したシリンダー状のフェルミ面を形成する [17]. Fe には 4 つの As 原子が四面体配位し, Fe サイトの点群対称性は D_{2d} となっている. 温度を下げると 140 K 程度で構造相転移と反強磁性の同時転移が生じ, 図 1(b) に示すように, 空間群 D_{2h}^{23} ($Fmmm$, No. 69) の直方晶へと結晶対称性が低下する [18]. このとき, 結晶の x 軸と y 軸の間の角度が 90° から 0.5° 程度変化する歪み ε_{xy} が生じ, 図 1(c) および図 1(d) に示すようにユニットセルが取り直される. 後に議論するように, この構造相転移の活性表現は B_{2g} である. Co の置換量を多くしていくと構造相転移・反強磁性転移温度が低下しつつ $x \sim 0.03$ 程度で超伝導が発現し, 量子臨界点である $x \sim 0.06$ 近傍で最大の超伝導転移温度 $T_{\text{SC}} \sim 23$ K を示す [19]. LnFeAsO ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$) 系の実験ではあるものの, このような構造相転移の量子臨界点近傍では FeAs_4 四面体が正四面体に近くなることが報告された [20]. これに関して岩手大学の吉澤正人先生が, 「超伝導に対する結晶構造の重要性, さらにいえば Fe の $3d$ 電子の軌道縮退の重要性が示唆され, 超音波測定の出番だと感じた」のように述べていたことを記憶している.

2.2 鉄ヒ素超伝導体における弾性定数 C_{66} のソフト化

構造相転移では、結晶変形に対応するフォノンの振動がゼロに向かう。つまりフォノンのソフト化が生じ、これに伴い物質の固さを表す熱力学量の弾性定数もゼロに向かうソフトモード挙動を示す。このような構造相転移における弾性定数のソフトモード挙動自体は様々な物質でみられ一般的であり [21–25]、鉄ヒ素超伝導体の構造相転移に関してもソフトモード挙動が期待できる。2008年に共鳴超音波法による多結晶 LaFeAsO の測定が行われ、 D_{4h}^7 ($P4/nmm$, No. 129) から D_{2h}^{21} ($Cmme$, No. 67) への構造相転移に伴う弾性定数のソフト化が観測された [26]。音波屋の観点からいえば、鉄ヒ素超伝導体における超音波物理の契機となったのは、2010年10月に論文が出版された Ba-122 系における弾性定数 C_{66} のソフト化の発見であろう [27]。ここで特筆すべきは、 D_{4h}^{17} ($I4/mmm$, No. 139) から D_{2h}^{23} ($Fm\bar{m}m$, No. 69) への構造相転移で期待できる C_{66} のソフトモード挙動だけではなく、構造相転移が消失し超伝導のみが発現する Co 置換量においても C_{66} が巨大ソフト化を示し、かつそのソフト化が室温から超伝導転移点まで続いていたことにある。つまり、弾性定数のソフト化を引き起こす電子系の自由度の揺らぎが超伝導転移点で凍結し始めることを示唆していた（同時期に岩手大の吉澤先生らのグループでも類似の結果を得ていたようである）。当時学部4年生であった筆者は、超音波を用いて超伝導のみが発現する $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_2\text{As}_2$ の弾性定数を網羅的に調べた。その結果、正方晶で測定可能な弾性定数のうち、 C_{66} のみが室温から超伝導転移点に向かって顕著にソフト化することを見出した [28]。2010年11月20日、 C_{66} の測定中にふらっと現れた後藤輝孝先生が*1、ソフト化の事実を知るや否や歓声を上げ始めたことは鮮明に覚えている。その後、様々な Co 置換量をもつ試料の C_{66} のソフト化が調べられ、構造的量子臨界点の視点からの超伝導の理解が促進された [29]。さらには、 C_{66} のソフト化に対応する様々な物理量の応答や [30,31]、そのミクロな起源としていわば遍歴電子の軌道秩序ともいべき yz, zx バンドの分裂が明らかになった [32]。

改めて、 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ における横波弾性定数 C_{66} の温度変化を議論しよう。図 2(a) - 2(c) に、筆者が測定した $x = 0, 0.014, 0.036$ の C_{66} を示す [33,34]。図 3(a) に示すように、これら3つは構造相転移を示す試料であり、そのソフトモードである C_{66} が室温から構造相転移温度 T_s に向かって巨大ソフト化を示す。ソフト化が巨大すぎる影響で特に構造相転移点近傍の測定は困難であり、図 2(b) で示した $x = 0.014$ の試料では弾性定数の測定が不可能であった。 $x = 0.036$ については超伝導をも示す試料であ

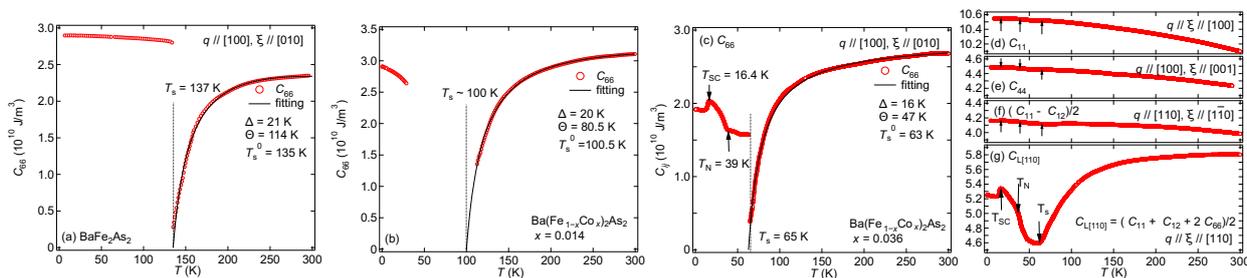


図2 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ の弾性定数の温度変化。(a) $x = 0$, (b) 0.014, (c) 0.036 の横波弾性定数 C_{66} 。図中黒の実線は、(2.2.1)式による解析結果を示す。 $x = 0.036$ の (d) 縦波弾性定数 C_{11} , (e) 横波弾性定数 C_{44} , (f) 横波弾性定数 $(C_{11} - C_{12})/2$, および (g) 縦波弾性定数 $C_{L[110]} = (C_{11} + C_{12} + 2C_{66})/2$ 。図中の q は超音波の進行方向を、 ξ は変位方向を示す。これらの図に使用したデータは、文献 [33,34] に使用されているものと同一である。

*1 後藤輝孝：新潟大学自然科学研究科，教授（当時）。日本学術振興会科学研究費助成事業，超音波による f 電子の研究，超音波計測による音響ドハース効果の研究，電荷揺らぎに由来する強相関量子相の研究（特別推進研究），表面超音波によるシリコンウェーハ表面の原子空孔の研究などを獲得してきた，強相関電子系における超音波物理の巨頭である。筆者の師匠である。

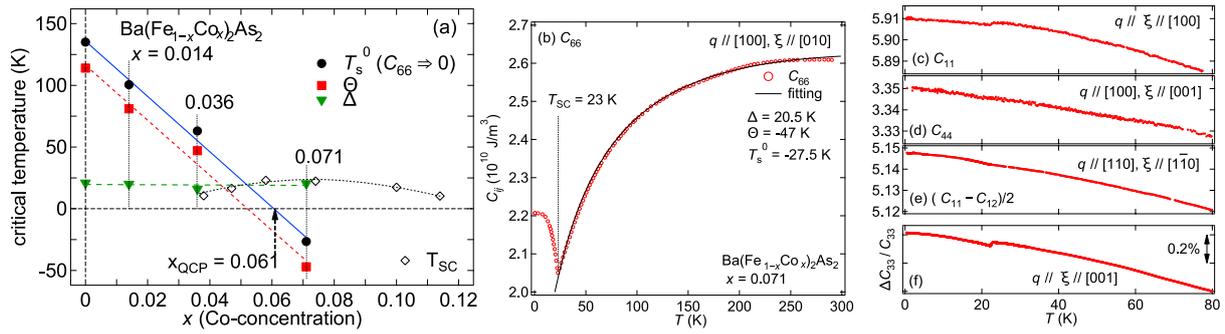


図3 (a) $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ ($x = 0.071$) の x - T 相図. $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ の弾性定数の温度変化. (b) 横波弾性定数 C_{66} , (c) 縦波弾性定数 C_{11} , (d) 横波弾性定数 C_{44} , および (e) 横波弾性定数 $(C_{11} - C_{12})/2$. (f) 縦波弾性定数 C_{33} の相対変化. 図中の q は超音波の進行方向を, ξ は変位方向を示す. また, (a) の黒色の実線は, (2.2.1) 式による解析結果を示す. これらの図に使用したデータは, 文献 [33, 34] に使用されているものと同一である.

り, その転移点である $T_{\text{SC}} = 16.6 \text{ K}$ において弾性異常を確認した. 図 2(d) - 2(f) に示したように, 正方晶で測定可能な他の縦波弾性定数 C_{11} と, 横波弾性定数 C_{44} および $(C_{11} - C_{12})/2$ は低温に向かってハード化を示した. 図 2(g) に示した縦波弾性定数 $C_{L[110]} = (C_{11} + C_{12} + 2C_{66})/2$ もソフト化を示しているが, これは C_{66} のソフト化に由来する. このようにソフトモード挙動は横波弾性定数 C_{66} にだけ見られることがわかり, D_{4h}^{17} ($I4/mmm$, No. 139) から D_{2h}^{23} ($Fmmm$, No. 69) への構造相転移で予想される弾性挙動と一致する. 他方, 図 3(b) に示すように, $T_{\text{SC}} = 23 \text{ K}$ で超伝導を示す $x = 0.071$ の試料では構造相転移が生じないにもかかわらず, 横波弾性定数 C_{66} が室温から T_{SC} に向かってソフト化を示し, T_{SC} 以下では一転してハード化を示す. また, 図 3(c)-(f) に示すように, C_{66} 以外の弾性定数に顕著なソフト化がみられない. 以上のことから, C_{66} のソフト化の起源となる電子系の自由度の揺らぎが超伝導に寄与することが示唆された. 量子臨界性の観点からいえば, その揺らぎは構造相転移の秩序変数に由来するはずである. それゆえ, 秩序変数およびそれをもたらす量子状態の記述が喫緊の課題となり, 電気四極子効果を考えるきっかけとなった.

まず弾性定数 C_{66} のソフト化を理解するため, C_{66} に応答を示す電気四極子 O_{xy} に着目し, 構造相転移のソフトモード解析で用いられる以下の式に着目した [35, 36].

$$C_{66} = C_{66}^0 \left(1 - \frac{\Delta}{T - \Theta} \right) = C_{66}^0 \left(\frac{T - T_s^0}{T - \Theta} \right). \quad (2.2.1)$$

ここで, C_{66}^0 は低温に向かってハード化する項の寄与, Δ は Jahn-Teller エネルギー, Θ は Weiss 温度である. また, $T_s^0 = \Delta + \Theta$ と定義した. 詳細は第 5 章で説明するが, Δ や Θ は O_{xy} の静的性質を反映する. 重要なことは, 理想的な 2 次相転移の構造相転移温度では弾性定数がゼロとなるため, T_s^0 がその転移温度を与えることにある. 図 2(a) - 2(c) および図 3(b) に, この式を用いた C_{66} のソフト化の解析結果を示す. $x = 0, 0.014, 0.036$ においては $T_s^0 > 0$ が得られ, 構造相転移が発現する事実と一致する結果となった. 他方, $x = 0.071$ においては $T_s^0 < 0$ となり, やはり構造相転移がなく超伝導のみが現れる事実を支持する結果となった. 繰り返しになるが, 弾性定数 C_{66} には点群 D_{4h} の既約表現 B_{2g} に属する電気四極子 O_{xy} の応答が現れる. よって, 構造相転移および C_{66} のソフト化の起源が O_{xy} にあり, 特に $x = 0.071$ ではその揺らぎが超伝導に寄与している可能性を指摘した.

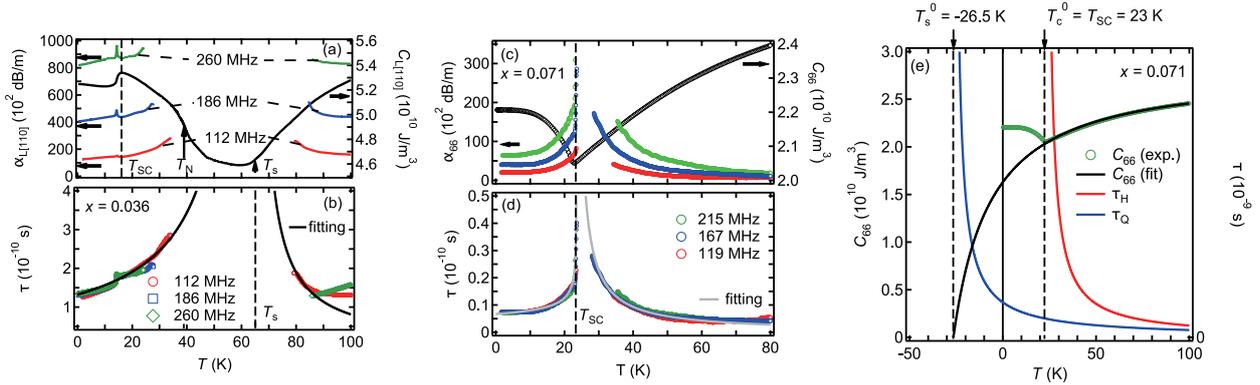


図4 Ba(Fe_{1-x}Co_x)₂As₂の弾性定数，超音波吸収係数および緩和時間の温度変化。(a) $x = 0.036$ の構造相転移点近傍における縦波弾性定数 $C_{L[110]}$ と対応する超音波吸収係数 $\alpha_{L[110]}$ ，および (b) $C_{L[110]}$ と $\alpha_{L[110]}$ から計算した緩和時間 τ 。黒色の実線は緩和時間の解析結果である。(c) $x = 0.071$ の超伝導転移点近傍における横波弾性定数 C_{66} と対応する超音波吸収係数 α_{66} ，および (d) C_{66} と α_{66} から計算した緩和時間 τ 。灰色の実線は (2.3.2) 式による緩和時間の解析結果である。図中には，超音波吸収係数の測定周波数を示した。(e) $x = 0.071$ の横波弾性定数 C_{66} および緩和時間 τ の解析結果のまとめ。これら図に使用したデータは，文献 [33, 34] に使用されているものに基づく。

2.3 鉄ヒ素超伝導体における超音波吸収の増大と相転移の臨界減速

弾性定数のソフト化の解析から，電気四極子 O_{xy} の静的性質を明らかにした。これに加え，その揺らぎに関する動的性質の知見を得るため，物質中を超音波が通過した際に信号強度が減衰する度合いを表す超音波吸収係数 α の測定を遂行した。超音波測定を磁化測定と比較すると，前節で示した弾性定数は交流磁化測定による動的磁化率の実部に対応するのに対し，超音波吸収係数は動的磁化率の虚部に相当する物理量であり，相転移の秩序変数が揺らぐことによるエネルギー散逸を調べることができる。単位は [dB/m] もしくは [Np/m] が用いられる。

図 4(a) に，構造相転移を示す $x = 0.036$ の超音波吸収係数の温度依存性を示す。構造相転移のソフトモード挙動に由来し， C_{66} に対応する超音波吸収係数の測定は困難であった。そこで， C_{66} を含む縦波弾性定数 $C_{L[110]}$ に対応する超音波吸収係数 $\alpha_{L[110]}$ を測定している。その結果，構造相転移に向かって発散的に増大する $\alpha_{L[110]}$ を観測した。この結果に基づき，四極子揺らぎの時間スケールを表す緩和時間 τ を以下の式を用いて計算した [36, 37]。

$$\alpha(\omega, T) = \frac{C_{\infty}(T) - C_0(T)}{2\rho v_{\infty}(T)^3} \frac{\omega^2 \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}. \quad (2.3.1)$$

ここで， $C_{\infty}(T)$ は高周波極限の弾性定数であり (2.2.1) 式を用いてソフト化を解析したときの係数 C^0 に相当し， $v_{\infty}(T) = [C_{\infty}(T)/\rho]^{0.5}$ はそのときの音速を表す。また， $C_0(T)$ は低周波極限の弾性定数でありソフト化した弾性定数に対応する。図 4(b) に， $x = 0.036$ の緩和時間 τ を示す。その結果，構造相転移点に向かって発散的に増大する結果を得た。詳しくは第 6 章で述べるが， τ は以下の式でよくフィットできる。

$$\tau = \tau_0 \left| \frac{T - T_s^0}{T_s^0} \right|^{-z\nu = -1}. \quad (2.3.2)$$

このように、弾性定数がゼロとなるだけでなく、緩和時間も構造相転移点 T_s^0 に向かって発散的な振る舞いを示すことがわかった。これは秩序変数の相関距離や揺らぎの時間スケールが相転移点に向かって無限に長くなる *critical slowing down* (臨界減速) をとらえたことを意味する。

構造相転移の臨界減速に対し、超伝導のみを示す $x = 0.071$ においても異常な超音波吸収を観測した。図 4(c) に、 C_{66} に対応する超音波吸収係数 α_{66} の温度変化を示す。また図 4(d) に、実験結果から計算した緩和時間 τ の温度依存性を示す。このように、 τ が T_{SC} に向かって発散的に増大する振る舞いを観測した。図 4(e) に示すように、(2.2.1) 式による解析から C_{66} がゼロとなる温度は $T_s^0 = -26.5$ K である。それゆえ、理想的には四極子揺らぎの緩和時間もこの温度に向かって発散的に増大するはずである。しかしながら、実験結果は緩和時間が T_{SC} に向かって発散的に増大するように思える。この起源を明らかにすることが、筆者の博士課程のテーマとなった。

一見すると矛盾している実験結果はどのように解釈すればよいのだろうか。ここで着目したのは、電気四極子 O_{xy} 以外の多極子 H_{Γ_y} が超伝導に伴い秩序化したときの臨界減速に由来し、かつ弾性定数にその応答が現れない可能性である。その場合には α_{66} の $T_{SC} = 23$ K に向かった発散を説明できる。このとき鍵となるのは、横波弾性定数 C_{66} を測定する際に超音波によって結晶中に誘起される格子変形である。 C_{66} の測定では、横波超音波を $q//[100]$ に伝搬させ、結晶を $\xi//[010]$ 方向に変位させた場合の音速を測定する。第 3 章で示すように、このような横波超音波は格子歪み ε_{xy} のみならず、格子の回転 ω_{xy} をも誘起している。そのため、 ε_{xy} と電気四極子 O_{xy} との結合に由来した C_{66} のソフト化だけではなく、 ω_{xy} と H_{Γ_y} 、結論をいえば電気十六極子 H_z^α [38] との結合に由来した α_{66} の増大が可能となる。以上から、 ω_{xy} と H_z^α との結合を記述するハミルトニアン の導出や、超伝導に伴う H_z^α の秩序の記述が最終的な目標となった。

3 弾性理論と固体中の超音波

3.1 歪みと回転テンソル

この章では、超音波によって結晶中に誘起される歪みと回転を特徴づける 2 種類のテンソルについて述べる。この格子歪みと回転は、超音波を用いた量子系に由来する多極子応答の観測を考える際の基礎となる。

結晶の歪みを考えるため弾性体に着目し、図 5 に示すような 2 点の位置ベクトル \mathbf{r} および $\mathbf{r} + \Delta\mathbf{r}$ を取り上げる [39]。ここで、 $\Delta\mathbf{r} = (\Delta x, \Delta y, \Delta z)^T$ とした。このとき、弾性体の変形によって位置 \mathbf{r} および $\mathbf{r} + \Delta\mathbf{r}$

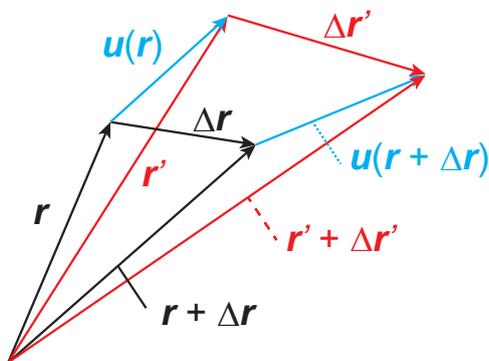


図 5 弾性体の変形に由来する位置の変位の概要図。

が以下のように変化したとしよう.

$$\mathbf{r}' = \mathbf{r} + \mathbf{u}(\mathbf{r}), \quad (3.1.1)$$

$$\mathbf{r}' + \Delta\mathbf{r}' = \mathbf{r} + \Delta\mathbf{r} + \mathbf{u}(\mathbf{r} + \Delta\mathbf{r}). \quad (3.1.2)$$

ここで, $\mathbf{u}(\mathbf{r}) = (u_x(\mathbf{r}), u_y(\mathbf{r}), u_z(\mathbf{r}))^T$ は変位ベクトルと呼ばれる. この2式から, $\Delta\mathbf{r}'$ を以下のように求めることができる.

$$\Delta\mathbf{r}' = \Delta\mathbf{r} + \mathbf{u}(\mathbf{r} + \Delta\mathbf{r}) - \mathbf{u}(\mathbf{r}). \quad (3.1.3)$$

このとき, $\Delta x, \Delta y, \Delta z$ がそれぞれ微小である場合, 右辺の微小量の1次までの Taylor 展開を考えると, $\Delta\mathbf{r}'$ を以下のように記述できる.

$$\begin{aligned} \Delta\mathbf{r}' &= \Delta\mathbf{r} + \begin{pmatrix} \partial_x u_x \Delta x + \partial_y u_x \Delta y + \partial_z u_x \Delta z \\ \partial_x u_y \Delta x + \partial_y u_y \Delta y + \partial_z u_y \Delta z \\ \partial_x u_z \Delta x + \partial_y u_z \Delta y + \partial_z u_z \Delta z \end{pmatrix} \\ &= \left[\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \partial_x u_x & \partial_y u_x & \partial_z u_x \\ \partial_x u_y & \partial_y u_y & \partial_z u_y \\ \partial_x u_z & \partial_y u_z & \partial_z u_z \end{pmatrix} \right] \Delta\mathbf{r}. \end{aligned} \quad (3.1.4)$$

ここで, 偏微分の演算子を $\partial/\partial r_i = \partial_{r_i}$ のように簡略化した記法を用いた. この(3.1.4)式の右辺に現れる行列

$$\varepsilon_{\text{reducible}} = \begin{pmatrix} \partial_x u_x & \partial_y u_x & \partial_z u_x \\ \partial_x u_y & \partial_y u_y & \partial_z u_y \\ \partial_x u_z & \partial_y u_z & \partial_z u_z \end{pmatrix} \quad (3.1.5)$$

は, 弾性体の微小な変形を特徴づける歪みテンソルと呼ばれる. この歪みテンソルは, 対称歪みテンソル

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xz} = \varepsilon_{zx} \\ \varepsilon_{yx} = \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{yy} & \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} & \varepsilon_{zy} = \varepsilon_{yz} & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix}, \quad (3.1.6)$$

と, 反対称の回転テンソル

$$\omega = \begin{pmatrix} 0 & \omega_{xy} & \omega_{xz} = -\omega_{zx} \\ \omega_{yx} = -\omega_{xy} & 0 & \omega_{yz} \\ \omega_{zx} & \omega_{zy} = -\omega_{yz} & 0 \end{pmatrix} \quad (3.1.7)$$

の和に分解できる. ここで, 対称歪みテンソルの成分 ε_{ij} ($i, j = x, y, z$) と, 回転テンソルの成分 ω_{ij} は, それぞれ以下のように定義される.

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial r_j} + \frac{\partial u_j}{\partial r_i} \right), \quad (3.1.8)$$

$$\omega_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial r_j} - \frac{\partial u_j}{\partial r_i} \right). \quad (3.1.9)$$

記述を簡単にするため, $r_x = x, r_y = y, r_z = z$ とおいた. 弾性体の変位の単位は [m] であるため, 歪みおよび回転は無次元量である. (3.1.8) 式および (3.1.9) 式の定義から, 歪み ε_{ij} は i と j の交換に対して対称となっているのに対し, 回転 ω_{ij} は反対称であることが確認できる.

ここで, 回転テンソルについて少し深掘してみよう. ω_{ij} を成分とする回転ベクトル $\boldsymbol{\omega} = (\omega_{yz}, \omega_{zx}, \omega_{xy})^T$ を定義すると, (3.1.9) 式から変位ベクトルと回転ベクトルは以下の関係式を満たす.

$$\boldsymbol{\omega} = \begin{pmatrix} \omega_{yz} \\ \omega_{zx} \\ \omega_{xy} \end{pmatrix} = -\frac{1}{2} \nabla \times \mathbf{u}. \quad (3.1.10)$$

この関係式から、回転ベクトル $\boldsymbol{\omega}$ は変位ベクトル \boldsymbol{u} によって弾性体中に誘起される回転の度合いを記述するといえる (ω_{ij} が回転と呼ばれている理由ともいえる)。さらに言えば、回転ベクトルは変位ベクトルをベクトルポテンシャルとする場になっており、時間反転対称性を破らないものの、磁場と似た物理を展開できることを示唆している。

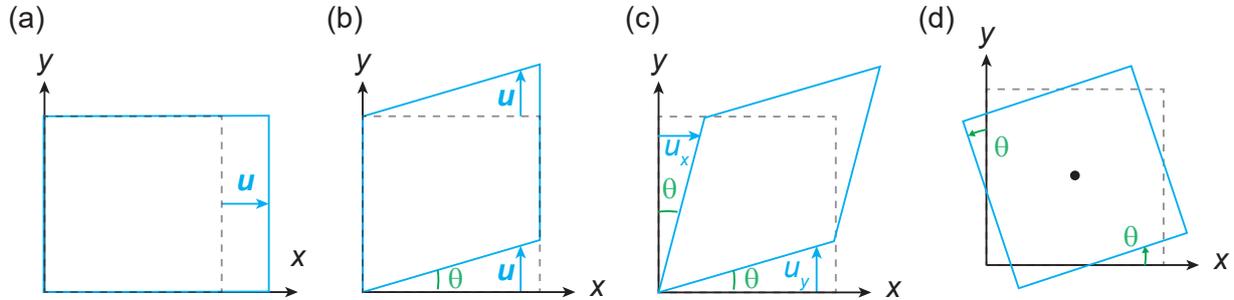


図6 x - y 面内に存在する正方形の変形の概要図. (a) 長方形の場合, (b), (c) ひし形の場合, (d) 回転が生じた場合. 図中の灰色の破線は変形前の正方形を, 青の実線は変形後の形状を表す. また, $\boldsymbol{u} = (u_x, u_y, u_z)^T$ は変形を表す変位ベクトルを, θ は変形によって生じた角度変化を表す.

ここで、歪みテンソルと回転テンソルがどのような物理的意味を持つのかを確かめよう。たとえば、 r_i ($i = x, y, z$) 方向に沿った 1 次元的な変形を考える。このとき、(3.1.4) 式から以下の関係式が得られる。

$$\varepsilon_{ii} = \frac{\Delta r'_i - \Delta r_i}{\Delta r_i}. \quad (3.1.11)$$

このことから、歪み ε_{ii} は 1 次元的な変形に対する長さの相対変化を表すことがわかる。このような歪みを生じたときの弾性体の変形を、図 6(a) に示した。 ε_{ii} は、引張り歪みとも呼ばれる。この歪み ε_{ii} を用いると、弾性体の微小かつ等方的な体積変化が以下のように記述できる。

$$\begin{aligned} \frac{V' - V}{V} &= \frac{\Delta x' \Delta y' \Delta z' - \Delta x \Delta y \Delta z}{\Delta x \Delta y \Delta z} \\ &\simeq \varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}. \end{aligned} \quad (3.1.12)$$

ここで登場した $\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}$ は bulk strain とも呼ばれ、弾性理論のみならず、様々な物理分野に登場する重要な量である。そこで、改めて等方的な微小体積歪みを以下のように定義しよう。

$$\varepsilon_B = \varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}. \quad (3.1.13)$$

次に、 $i \neq j$ に対する歪みを考えよう。このような歪み ε_{ij} は、弾性体の微小な角度変化を表すことを確認する。図 6(b) に、弾性体の正方形からひし形への変形を示す。ただし、変形の前後も正方形の 1 辺が固定されている場合を想定している。このとき、変形を記述する変位ベクトルは $\boldsymbol{u} = (0, u_y = x \tan \theta, 0)^T$ と記述できる。その結果、微小な θ に対して歪み ε_{xy} は $\tan \theta/2 \sim \theta/2$ と近似でき、角度変化を特徴づけることがわかる。これをさらに一般化し、図 6(c) に示すような正方形からひし形への微小な変形を考えよう。この変形が、図 6(b) の変形とは異なることに注意が必要である。図 6(c) の変形では、変位ベクトルが $\boldsymbol{u} = (u_x = y \tan \theta, u_y = x \tan \theta, 0)^T$ と記述できるため、 $\varepsilon_{xy} \sim \theta$ が得られる。このような歪み ε_{ij} ($i \neq j$) は、せん断歪みと呼ばれる。

上記の図 6(b) および 6(c) で取り扱った 2 種類のせん断歪みは、ともに正方形からひし形への変形を記述する。それにもかかわらず、それぞれの ε_{xy} は異なる結果となった。その理由を、弾性体の回転に注目して考えよう。図 6(b) の変形の場合、(3.1.9) 式から ω_{xy} は $\tan \theta/2 \sim \theta/2$ と計算できる。それに対し、図

6(c) の変形の場合には ω_{xy} はゼロとなる．つまり，図 6(c) の変形が純粋に弾性体のせん断歪みのみを与えるのに対し，図 6(b) の変形はせん断歪みのみならず，図 6(d) に示すような弾性体の回転をも与えていると解釈できる．数式的に重要なのは，図 6(b) のような変形では $\partial_y u_x \neq 0$ かつ $\partial_x u_y = 0$ となることにある．後述するように，超音波が歪みのみならず回転をも誘起する理由はここにある．

3.2 応力テンソル

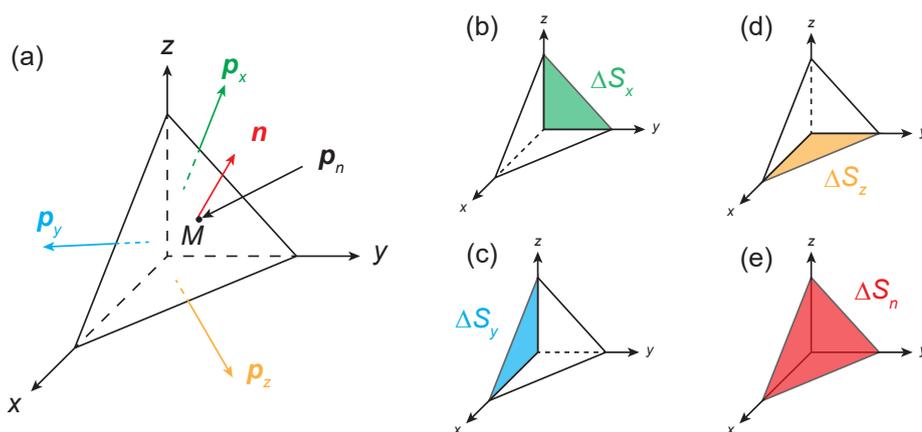


図 7 (a) 四面体に作用する応力の概要図．四面体の (b) y - z 平面内に位置する面 ΔS_x ，(c) z - x 平面内に位置する面 ΔS_y ，(d) x - y 平面内に位置する面 ΔS_z ，および (e) 残りの面 ΔS_n

ばねが変位すると復元力が生じ，その関係は Hooke の法則で記述される．これと同様に，弾性体を変形した場合にはそれに伴って弾性体自身に応力が生じる．このような応力は超音波によって結晶中に歪みを誘起する場合にも生じるため，一般の弾性体に働く応力を議論しておこう．

図 7(a) に示すような，点 M を中心とする四面体型の弾性体を考える [39]．ここで，四面体の 3 辺が x ， y ， z 軸と重なっているとす．また，図 7(b) から図 7(e) に示すように，四面体の側面を ΔS_i ($i = x, y, z$) と名付ける．ここで， ΔS_i は r_i 軸に垂直， $\mathbf{n} = (n_x, n_y, n_z)^T$ は表面 ΔS_n の法線ベクトルである．これら ΔS_i に働く応力ベクトル $\boldsymbol{\sigma}_i = (\sigma_{ix}, \sigma_{iy}, \sigma_{iz})^T$ および ΔS_n に働く応力ベクトル $\boldsymbol{\sigma}_n = (\sigma_{nx}, \sigma_{ny}, \sigma_{nz})^T$ を考えよう．応力ベクトルの成分 σ_{ij} ($i, j, k = x, y, z$) は， i 方向に作用する力による ki 平面 (j 方向に垂直な) への応力を表す．たとえば， y 方向に力を加えた場合に yz 平面に作用する応力が σ_{yx} で表される．

このとき，各面に作用する力は $-\boldsymbol{\sigma}_i \Delta S_i$ ($\boldsymbol{\sigma}_n \Delta S_n$) と記述される．これらの力に加え，弾性体の質量 dm に作用する加速度 \mathbf{a} を用いることで，弾性体の運動方程式を以下のように記述できる．

$$\mathbf{a} dm = \mathbf{f} dm + \boldsymbol{\sigma}_n \Delta S_n - \boldsymbol{\sigma}_x \Delta S_x - \boldsymbol{\sigma}_y \Delta S_y - \boldsymbol{\sigma}_z \Delta S_z. \quad (3.2.1)$$

ここで， \mathbf{f} は単位体積あたりに働く力である．四面体が点 M に収縮するような極限を考えると，運動をせず外力も働いていない平衡状態では，以下の関係が得られる．

$$\boldsymbol{\sigma}_n \Delta S_n = \boldsymbol{\sigma}_x \Delta S_x + \boldsymbol{\sigma}_y \Delta S_y + \boldsymbol{\sigma}_z \Delta S_z. \quad (3.2.2)$$

ここで， ΔS_i は ΔS_n を r_i 軸に射影したのものであるため，次のような関係式が得られる．

$$\Delta S_i = \Delta S_n \cos(\mathbf{n}, \mathbf{e}_i) = \Delta S_n n_i. \quad (3.2.3)$$

(3.2.2) 式と (3.2.3) 式の関係を検討すると、 σ_n を次のように記述できる。

$$\sigma_n = \sigma n. \quad (3.2.4)$$

ここで、(3.2.4) 式の σ は応力テンソルと呼ばれ、次のように定義される。

$$\sigma = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z) = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{yx} & \sigma_{zx} \\ \sigma_{xy} & \sigma_{yy} & \sigma_{zy} \\ \sigma_{xz} & \sigma_{yz} & \sigma_{zz} \end{pmatrix}. \quad (3.2.5)$$

弾性体が平衡状態にある場合、応力テンソルは $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$ を満たす対称テンソルとなる。

3.3 弾性定数のテンソル表記

弾性体の歪みと応力を記述するテンソルが準備できたため、これらが満たす関係を議論しよう。そのためには、Hooke の法則のばね定数に対応するテンソルの導入が必要となる。応力が歪みに比例する範囲での弾性体の変形を議論することとし、以下の関係式を導入する。

$$\sigma = C\varepsilon. \quad (3.3.1)$$

ここで、 C が応力テンソルと歪みテンソルの間の線形関係の特徴付ける弾性 (スティフネス) 定数テンソルとなる。応力の単位は [Pa] であり、また歪みは無次元であることから、弾性定数の単位も [Pa] となる。他方、弾性定数の単位を [Pa] と等価な [J/m³] で表す音波屋が一部存在する。筆者もその一人であり、このテキストでは [J/m³] を採用している。

次に、弾性定数テンソルのランクと成分数について考える。応力テンソルと歪みテンソルはともにランク 2 のテンソルであるため、弾性定数テンソルのランクは 4 となる。したがって、 C の成分は $3^4 = 81$ 個にもなり、そのすべてを考えることは大変である (私たちの PC 画面もしくは紙にランク 4 のテンソルを書くのは至難の業である)。そこで、各テンソルの対称性を利用しよう。応力テンソルと歪みテンソルはともに対称テンソルであることから、9 成分のうち独立した成分は 6 個である。それゆえ、応力テンソルの成分 σ_{ij} は、以下に示すように歪みテンソルの独立した 6 成分の線形結合で記述できるはずである [40]。

$$\sigma_{ij} = \sum_{k,l} C_{ijkl} e_{kl}. \quad (3.3.2)$$

ここで、 $i, j, k, l = x, y, z$ とおいた。 e_{ij} は工学の定義による歪みであり、(3.1.8) 式で示した対称歪みを用いて記述される。 $i = j$ の引っ張り歪みの場合は ε_{ii} と一致し、 $i \neq j$ のせん断歪みに対しては $e_{ij} = 2\varepsilon_{ij}$ の関係を満たす。文献 [40] で使用されているのは e_{ij} であることに注意が必要である。(3.3.2) 式から、弾性定数テンソルの独立した成分は 81 個中 36 個であることがわかる。ここでは例として、 σ_{xx} を書き下してみよう。

$$\sigma_{xx} = C_{xxxx}\varepsilon_{xx} + C_{xyyy}\varepsilon_{yy} + C_{xxzz}\varepsilon_{zz} + C_{xxyz}(2\varepsilon_{yz}) + C_{xxzx}(2\varepsilon_{zx}) + C_{xxyy}(2\varepsilon_{xy}). \quad (3.3.3)$$

弾性定数テンソルの成分が 36 個まで減ったとはいえ、その成分 C_{ijkl} は 4 種類の指標で記述されるため、多くの人にとっては依然として複雑に見えるだろう。そこで通常は、以下のような簡易的な表記が用いられる。

$$\sigma_{xx} = C_{11}\varepsilon_{xx} + C_{12}\varepsilon_{yy} + C_{13}\varepsilon_{zz} + C_{14}(2\varepsilon_{yz}) + C_{15}(2\varepsilon_{zx}) + C_{16}(2\varepsilon_{xy}). \quad (3.3.4)$$

ここで、 $xx = 1, yy = 2, zz = 3, yz = 4, zx = 5, xy = 6$ とおいた。以上の結果を用いると、ランク 2 の応力テンソルとランク 2 の歪みテンソルを関係づける (3.3.1) 式を、ベクトル形式で記述できる。

$$\begin{pmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} \\ \sigma_{xy} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{14} & C_{24} & C_{34} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{15} & C_{25} & C_{35} & C_{45} & C_{55} & C_{56} \\ C_{16} & C_{26} & C_{36} & C_{46} & C_{56} & C_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{zz} \\ 2\varepsilon_{yz} \\ 2\varepsilon_{zx} \\ 2\varepsilon_{xy} \end{pmatrix}. \quad (3.3.5)$$

ここで、弾性定数テンソルが対称テンソルとみなせるとした。以上の議論により、テンソルの成分を 36 個から 21 個にまで減らすことができ、通常の超音波物理で用いられる応力テンソルと歪みテンソルの関係式を得た。

このようなテンソルの対称性に加え、結晶の対称性を考慮すれば弾性テンソルの成分数をさらに減らすことができる。たとえば、立方晶では 3 つの結晶軸が等価であることに由来し、応力は $\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma_{zz}$ および $\sigma_{yz} = \sigma_{zx} = \sigma_{xy}$ を満たす必要がある。加えて、4 つの 3 重回転軸を考慮することで、(3.3.5) 式を以下のように簡単化できる。

$$\begin{pmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} \\ \sigma_{xy} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{zz} \\ 2\varepsilon_{yz} \\ 2\varepsilon_{zx} \\ 2\varepsilon_{xy} \end{pmatrix}. \quad (3.3.6)$$

つまり、81 個存在した弾性定数テンソルの成分のうち、立方晶においてはわずか 3 個のみを考えればよい。立方晶から結晶対称性を少し低下させ、正方晶の場合の弾性定数を考えてみよう。この場合、 z 軸まわりの 4 重回転対称性および x 軸と y 軸まわりの 2 重回転対称性を考慮することで、(3.3.5) 式を以下のように簡単化できる。

$$\begin{pmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} \\ \sigma_{xy} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{zz} \\ 2\varepsilon_{yz} \\ 2\varepsilon_{zx} \\ 2\varepsilon_{xy} \end{pmatrix}. \quad (3.3.7)$$

結晶対称性の低下に伴い、弾性定数テンソルの独立な成分が 3 個から 6 個に増えた。さらに結晶対称性を直方晶まで低下させた場合には、(3.3.5) 式の弾性定数テンソルの独立な成分は 9 個になってしまう。

$$\begin{pmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} \\ \sigma_{xy} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{zz} \\ 2\varepsilon_{yz} \\ 2\varepsilon_{zx} \\ 2\varepsilon_{xy} \end{pmatrix}. \quad (3.3.8)$$

ここで、直方晶では 3 つの 2 重回転軸が存在することを利用した。このような結晶対称性の低下に由来し、独立した弾性定数テンソルの成分数は増える (多くの音波屋が立方晶、最低でも正方晶を測定したがる理由がここにある)。例外的なものは、六方晶である。この晶系では弾性定数テンソルが正方晶のものと同じであるため、一見すると独立な成分は 6 個に見える。しかし、系の対称性を考慮すると $C_{66} = (C_{11} - C_{12})/2$ の関係式が成り立つため、独立な成分が 1 つ減る。低対称の結晶における弾性定数については、文献 [3] や [36] を参照していただきたい。

ここまで議論した Hooke の法則では、(3.3.6) 式や (3.3.7) 式のように基底ベクトルの成分を応力 σ_{ij} および ε_{ij} で記述した。他方、立方晶や正方晶の弾性定数テンソルに着目すると、これを対角化するような基底を選ぶ余地があるように見える。この対角化で得られる基底ベクトルが、次の章で議論する歪みの群論的考察で重要となるため、ここで導入しておこう。まず立方体の弾性定数テンソルの対角化について議論する。せん断歪みに対する弾性定数テンソルの部分はすでにブロック対角化されているので、以下に示す引っ張り歪みに対する行列部分を対角化すればよい。

$$C_{\text{cubic}}^{\text{part}} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} \end{pmatrix}. \quad (3.3.9)$$

この行列を対角化する基底は、 $\varepsilon_{xx}, \varepsilon_{yy}, \varepsilon_{zz}$ の線形結合で記述できる。この基底変換を表すユニタリ行列

$$U_{\text{cubic}} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{3}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{6}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{2}{\sqrt{6}} & 0 \end{pmatrix} \quad (3.3.10)$$

を用いることで、(3.3.9) 式を対角化した行列を以下のように記述できる。

$$C_{\text{cubic}}^{\text{part}'} = \begin{pmatrix} C_{11} + 2C_{12} & 0 & 0 \\ 0 & C_{11} - C_{12} & 0 \\ 0 & 0 & C_{11} - C_{12} \end{pmatrix}. \quad (3.3.11)$$

(3.3.9) 式と (3.3.11) 式に着目すると、ユニタリ変換によるトレースの不変性が保たれていることを述べておく。以上から、(3.3.6) 式を対角化した結果を得る。

$$\begin{pmatrix} \frac{\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}}{3} \\ \frac{2\sigma_{zz} - \sigma_{xx} - \sigma_{yy}}{2\sqrt{3}} \\ \frac{2\sqrt{3}}{2} \frac{\sigma_{xx} - \sigma_{yy}}{2} \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} \\ \sigma_{xy} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_B & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & C_v & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & C_u & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_B \\ \varepsilon_u \\ \varepsilon_v \\ 2\varepsilon_{yz} \\ 2\varepsilon_{zx} \\ 2\varepsilon_{xy} \end{pmatrix}. \quad (3.3.12)$$

ここで、対角化した弾性定数テンソルの成分と基底ベクトルの成分を以下のように定義した。

$$C_B = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3}, \quad (3.3.13)$$

$$C_u = C_v = \frac{C_{11} - C_{12}}{2}, \quad (3.3.14)$$

$$\varepsilon_u = \frac{2\varepsilon_{zz} - \varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy}}{\sqrt{3}}, \quad (3.3.15)$$

$$\varepsilon_v = \varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy}. \quad (3.3.16)$$

(3.3.13) 式の弾性定数 C_B は体積弾性率と呼ばれ、(3.1.13) 式で定義した結晶の等方的な体積変化 ε_B に対する結晶の固さを表す。(3.3.15) 式の歪み ε_u は立方体から正方晶への変形を表し、その変形に対する弾性定数が (3.3.14) 式となる。 ε_u は、立方晶を z 軸方向に引っ張り(縮め)、 x - y 面内には等方的に縮めた(引っ張った)場合の歪みとなる。他方、(3.3.16) 式の歪み ε_v は立方体の底面を正方形から長方形へ変形させる。したがって、 ε_u と ε_v の両方が立方晶から正方晶への結晶の変形を記述し、弾性定数 C_u と C_v が等しくなる。この対角化により (3.3.12) 式の基底となった歪みを図 8 にまとめた。次の章で議論するように、これらの対称化された歪みは立方晶が属する群の既約表現の基底関数になっている。それゆえ、対称歪みと呼ばれることがある。

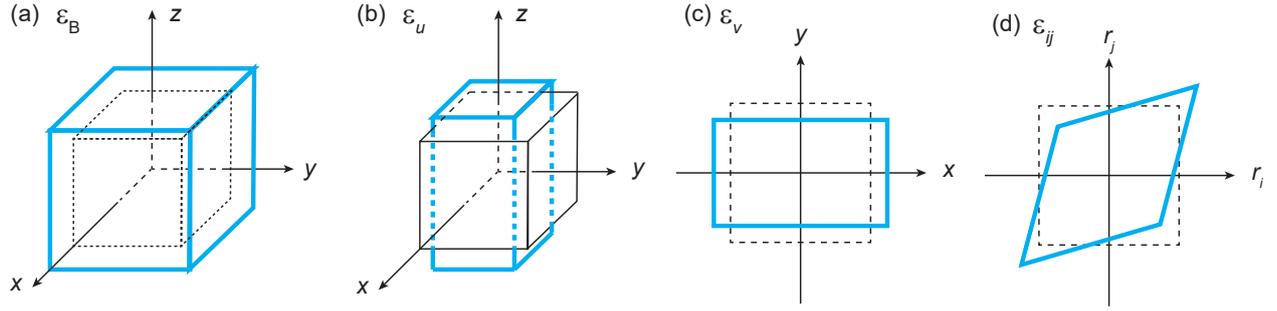


図8 対称歪みによる格子変形の概要図. 細い黒色の線は変形前を, 太い青色の線は変形後の結晶を表す. (a) ε_B , (b) ε_u , (c) ε_v , (d) ε_{ij} ($i \neq j$).

この対称歪みを基底とする場合の正方晶の弾性定数テンソルにも注目しよう. (3.3.7) 式で示した正方晶の弾性定数テンソルについて, ε_{ij} ($i = j$) に対する行列部分

$$C_{\text{tet}}^{\text{part}} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} \end{pmatrix} \quad (3.3.17)$$

を (3.3.10) 式のユニタリ行列 U_{cubic} を用いて変換すると, 以下の行列が得られる.

$$C_{\text{tet}}^{\text{part}'} = U_{\text{cubic}}^{-1} C_{\text{tet}}^{\text{part}} U_{\text{cubic}} = \begin{pmatrix} \frac{2C_{11}+2C_{12}+4C_{13}+C_{33}}{3} & \frac{-2C_{11}-2C_{12}+2C_{13}+2C_{33}}{3} & 0 \\ \frac{-2C_{11}-2C_{12}+2C_{13}+2C_{33}}{3\sqrt{2}} & \frac{C_{11}+C_{12}-4C_{13}+2C_{33}}{3} & 0 \\ 0 & 0 & C_{11}-C_{12} \end{pmatrix}. \quad (3.3.18)$$

ここで, (3.3.17) 式の $C_{\text{tet}}^{\text{part}}$ のトレースと (3.3.18) 式の $C_{\text{tet}}^{\text{part}'}$ のトレースが一致することを述べておく. このユニタリ変換から, 立方晶の固有関数であった歪み ε_v が正方晶においても依然として固有関数であり, かつ対応する弾性定数も (3.3.14) 式の $(C_{11} - C_{12})/2$ のままであることが確認できる. この結果は, 正方晶系においても ε_v で記述される直方晶への結晶変形の余地が残されていると解釈できる. 以上をまとめると, 対称歪みを基底としたときの正方晶の Hooke の法則が以下のように記述できる.

$$\begin{pmatrix} \frac{\sigma_{xx}+\sigma_{yy}+\sigma_{zz}}{\sqrt{3}} \\ 2\sigma_{zz}-\sigma_{xx}-\sigma_{yy} \\ \frac{\sigma_{xx}-\sigma_{yy}}{\sqrt{2}} \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} \\ \sigma_{xy} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{2C_{11}+2C_{12}+4C_{13}+C_{33}}{3} & \frac{-2C_{11}-2C_{12}+2C_{13}+2C_{33}}{3} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \frac{-2C_{11}-2C_{12}+2C_{13}+2C_{33}}{3\sqrt{2}} & \frac{C_{11}+C_{12}-4C_{13}+2C_{33}}{3} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & C_{11}-C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{\varepsilon_B}{\sqrt{3}} \\ \frac{\varepsilon_u}{\sqrt{2}} \\ \frac{\varepsilon_v}{\sqrt{2}} \\ 2\varepsilon_{yz} \\ 2\varepsilon_{zx} \\ 2\varepsilon_{xy} \end{pmatrix}. \quad (3.3.19)$$

(3.3.19) 式の弾性定数テンソルは, 完全には対角化されていない. そのため, (3.3.19) 式を対角化すれば ε_B と ε_u の線形結合で記述される新しい基底関数と固有値が求められる. しかしながら, 後に述べるように, 群論的にはそのような基底は物理的意味を持たず, 行列の変換としてはここまでで十分である.

この節では, 応力テンソルと歪みテンソルを関係づけるテンソルとして弾性定数を導入した. このテンソルの対角化によって得られる対称歪み (固有関数) が, 結晶対称性の低下を記述する際に便利な関数となっていることを改めて強調しておく.

3.4 弾性エネルギー

ばねの問題と同様に、弾性体の変形に伴って系の弾性エネルギーが変化する。そこで、応力テンソル、歪みテンソル、および弾性定数テンソルを用いて結晶変形による弾性エネルギーの変化を記述しよう。

ばねにおける Hooke の法則を考慮すると、単位体積当たりの弾性エネルギー E_{elastic} は応力テンソルと歪みテンソル、および弾性定数テンソルを用いて以下のように記述できる。

$$E_{\text{elastic}} = \frac{1}{2} \boldsymbol{\varepsilon}^T \mathbf{C} \boldsymbol{\varepsilon} = \frac{1}{2} \boldsymbol{\varepsilon}^T \boldsymbol{\sigma}. \quad (3.4.1)$$

ここで表記を簡単化するため、応力ベクトル $\boldsymbol{\sigma} = (\sigma_{xx}, \sigma_{yy}, \sigma_{zz}, \sigma_{yz}, \sigma_{zx}, \sigma_{xy})^T$ および歪みベクトル $\boldsymbol{\varepsilon} = (\varepsilon_{xx}, \varepsilon_{yy}, \varepsilon_{zz}, 2\varepsilon_{yz}, 2\varepsilon_{zx}, 2\varepsilon_{xy})^T = (e_{xx}, e_{yy}, e_{zz}, e_{yz}, e_{zx}, e_{xy})^T$ を導入した。また、(3.4.1) の変形では (3.3.1) 式を用いた。1次元における Hooke の法則である $F_x = kx$ およびそのときの弾性エネルギー $E_H = kx^2/2$ が $dE_H/dx = F_x$ の関係式を満たすことを考慮すると、応力テンソルの成分も $\sigma_{ij} = \partial E_{\text{elastic}} / \partial e_{ij}$ の関係式を満たすと期待できる。例えばこの関係式から、 σ_{xx} が以下のように記述される。

$$\begin{aligned} \sigma_{xx} &= \frac{\partial E_{\text{elastic}}}{\partial e_{xx}} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}^T \mathbf{C} \boldsymbol{\varepsilon} + \frac{1}{2} \boldsymbol{\varepsilon}^T \mathbf{C} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \\ &= \frac{1}{2} (\sigma_{xx} + C_{11}e_{xx} + C_{21}e_{yy} + C_{31}e_{zz} + C_{41}e_{yz} + C_{51}e_{zx} + C_{61}e_{xy}) \\ &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^6 (C_{i1} + C_{1i}) e_i. \end{aligned} \quad (3.4.2)$$

この結果から、応力テンソルと歪みテンソルの間に Hooke の法則を成立させるためには (3.3.5) 式の弾性定数テンソルが対称テンソルとなっており、非対角成分が $C_{ij} = C_{ji}$ を満たす必要があることがわかった。

次に、(3.4.1) 式を用いて立方晶および正方晶における弾性エネルギーと弾性定数の関係を議論しよう。(3.3.6) 式の弾性定数テンソルを用いると、立方晶の弾性エネルギー E_{cubic} が以下のように記述できる。

$$E_{\text{cubic}} = \frac{1}{2} C_{11} (\varepsilon_{xx}^2 + \varepsilon_{yy}^2 + \varepsilon_{zz}^2) + C_{12} (\varepsilon_{yy}\varepsilon_{zz} + \varepsilon_{zz}\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{xx}\varepsilon_{yy}) + 2C_{44} (\varepsilon_{yz}^2 + \varepsilon_{zx}^2 + \varepsilon_{xy}^2). \quad (3.4.3)$$

この表式は立方晶の弾性エネルギーを記述するものの、結晶対称性の議論に用いる場合には不便である。そこで、ユニタリ変換ではエネルギーが不変に保たれることに着目し、 E_{cubic} を (3.3.12) 式および対称歪みを用いて記述する。その結果は以下の通りである。

$$\begin{aligned} E_{\text{cubic}} &= \frac{1}{2} \boldsymbol{\varepsilon}_{\text{sym}}^T \begin{pmatrix} C_B & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & C_u & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & C_v & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix} \boldsymbol{\varepsilon}_{\text{sym}} \\ &= \frac{1}{2} C_B \varepsilon_B^2 + \frac{1}{2} C_u (\varepsilon_u^2 + \varepsilon_v^2) + 2C_{44} (\varepsilon_{yz}^2 + \varepsilon_{zx}^2 + \varepsilon_{xy}^2). \end{aligned} \quad (3.4.4)$$

ここで簡単のため、対称歪みベクトル $\boldsymbol{\varepsilon}_{\text{sym}} = (\varepsilon_B, \varepsilon_u, \varepsilon_v, 2\varepsilon_{yz}, 2\varepsilon_{zx}, 2\varepsilon_{xy})^T$ を導入した。立方晶と同様の議論を正方晶に適用することで、(3.3.19) 式から対称歪みを用いた場合の E_{tet} を以下のように記述できる。

$$E_{\text{tet}} = \frac{1}{2} \frac{2C_{11} + 2C_{12} + 4C_{13} + C_{33}}{9} \varepsilon_B^2 + \frac{1}{2} \frac{C_{11} + C_{12} - 4C_{13} + 2C_{33}}{6} \varepsilon_u^2 + \frac{-C_{11} - C_{12} + C_{13} + C_{33}}{6\sqrt{3}} \varepsilon_B \varepsilon_u + \frac{1}{2} \frac{C_{11} - C_{12}}{2} \varepsilon_v^2 + 2C_{44} (\varepsilon_{yz}^2 + \varepsilon_{zx}^2) + 2C_{66} \varepsilon_{xy}^2. \quad (3.4.5)$$

(3.4.5) 式の右辺第 3 項は、(3.3.19) 式の非対角項に由来するエネルギーとなる。

以上で得られた弾性エネルギーから、改めて弾性定数を計算する方法を議論しよう。再び 1 次元のばねにおける Hooke の法則に着目し、 $\partial^2 E_{\text{H}} / \partial x^2 = k$ の関係式を考慮すると、弾性定数テンソルの成分は $C_{ij} = \partial^2 E_{\text{elastic}} / \partial e_{ij}^2$ のように計算できると考えられる (この関係式を (3.4.3) 式に適用すれば、立方晶の弾性定数が記述できることを確かめられる)。特に、 E_{tet} を歪み ε_B で微分することで、正方晶の体積弾性率 C_B が得られることが重要である。

$$C_B = \frac{\partial^2 E_{\text{tet}}}{\partial \varepsilon_B^2} = \frac{2C_{11} + 2C_{12} + 4C_{13} + C_{33}}{9}. \quad (3.4.6)$$

他の対称歪みに対する弾性定数も同様の方法で記述できる。正方晶歪み ε_u による微分からは、以下のように C_u が記述できる。

$$C_u = \frac{\partial^2 E_{\text{tet}}}{\partial \varepsilon_u^2} = \frac{C_{11} + C_{12} - 4C_{13} + 2C_{33}}{6}. \quad (3.4.7)$$

ε_v からは弾性定数 $C_v = (C_{11} - C_{12})/2$ が得られ、立方晶の C_v と一致することが確かめられる。また、せん断歪み $e_{yz} = 2\varepsilon_{yz}$ および $e_{zx} = 2\varepsilon_{zx}$ に対する弾性定数が C_{44} に、 $e_{xy} = 2\varepsilon_{xy}$ に対する弾性定数が C_{66} になることが、この方法からも確かめられる。ここで注意すべきことは、(3.4.5) 式の弾性エネルギーをせん断歪み ε_{ij} で 2 階微分した結果は

$$\frac{\partial^2 E_{\text{elastic}}}{\partial \varepsilon_{ij}^2} = 2C_{ijij} \quad (3.4.8)$$

となるため、工学歪み e_{ij} で微分した場合と比較して 2 倍の差が生じる点である。この差は、多極子と歪みの結合定数を議論する際に重要となる場合がある [41, 42]。

この節では、弾性エネルギーと弾性定数の関係を記述した。このような方法は、(3.3.5) 式の Hooke の法則によって弾性定数を定義する方法とは別の弾性定数の定義方法を与えるにとどまらず、のちに議論するような弾性定数に現れる多極子応答の統計力学的理解の際に重要となる。

3.5 弾性体の運動方程式と超音波

この節では、変形した弾性体の運動方程式と、弾性体中を伝搬する超音波について記述する。これにより、弾性体を伝わる超音波の音速と固体の弾性定数の関係式を記述でき、超音波実験でどのように弾性定数を決定できるのかを述べる。

初めに、位置 \mathbf{r} 近傍の弾性体を考えよう。ここで、弾性体の局所質量密度を $\rho(\mathbf{r})$ とする。弾性体の変形により変位 $\mathbf{u}(\mathbf{r})$ が生じた場合、 \mathbf{r} まわりの微小体積部分 ΔV に加速度が生じる。もし弾性体に外力が働いておらず、かつ平衡状態を維持している場合には、加速度に起因して微小体積に作用する力が弾性体

の表面 ΔS に作用する応力と等しくなるはずである [43]. それゆえ、微小体積の平衡条件は以下のように記述できると考えられる.

$$\rho(\mathbf{r}) \frac{\partial^2 \mathbf{u}(\mathbf{r})}{\partial t^2} \Delta V = \boldsymbol{\sigma}_n(\mathbf{r}) \Delta S. \quad (3.5.1)$$

(3.5.1) 式を弾性体全体にわたって積分することで、以下のように運動方程式の積分形が得られる.

$$\int_S dS \boldsymbol{\sigma}_n(\mathbf{r}) = \int dV \rho \frac{\partial^2 \mathbf{u}(\mathbf{r})}{\partial t^2}. \quad (3.5.2)$$

ここで (3.2.4) 式で示したように、 \mathbf{r} 付近の弾性体の表面に作用する応力 $\boldsymbol{\sigma}(\mathbf{r})$ は応力テンソル $\boldsymbol{\sigma}$ とその点の法線ベクトル \mathbf{n} によって記述できるため、(3.5.2) 式は以下のように記述できる.

$$\int dV \left[\rho \frac{\partial^2 \mathbf{u}}{\partial t^2} - \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma} \right] = 0. \quad (3.5.3)$$

ただし、Gauss の法則を用いて面積分を体積積分に変更した. この結果から、以下のように弾性体の変形を記述する運動方程式が得られる.

$$\rho \frac{\partial^2 \mathbf{u}}{\partial t^2} = \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma} = \begin{pmatrix} \partial_x \sigma_{xx} + \partial_y \sigma_{xy} + \partial_z \sigma_{xz} \\ \partial_x \sigma_{xy} + \partial_y \sigma_{yy} + \partial_z \sigma_{yz} \\ \partial_x \sigma_{zx} + \partial_y \sigma_{yz} + \partial_z \sigma_{zz} \end{pmatrix}. \quad (3.5.4)$$

(3.5.4) 式で記述される運動方程式は、一般の弾性体の運動を記述する方程式となっている. これに対し、(3.3.5) 式の Hooke の法則を適用することで任意の対称性をもつ結晶の変形を記述する運動方程式が得られる. ここでは例として、正方晶の運動方程式を示そう. (3.3.7) 式で示した正方晶の Hooke の法則および運動方程式 (3.5.4) 式から、以下の結果を得る.

$$\begin{aligned} \rho \frac{\partial^2 u_x}{\partial t^2} &= \frac{\partial}{\partial x} (C_{11} \varepsilon_{xx} + C_{12} \varepsilon_{yy} + C_{13} \varepsilon_{zz}) + \frac{\partial}{\partial y} C_{66} \varepsilon_{xy} + \frac{\partial}{\partial z} C_{44} \varepsilon_{zx} \\ &= \left(C_{11} \frac{\partial^2 u_x}{\partial x^2} + C_{12} \frac{\partial^2 u_y}{\partial x \partial y} + C_{13} \frac{\partial^2 u_z}{\partial z \partial x} \right) + C_{66} \left(\frac{\partial^2 u_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u_y}{\partial x \partial y} \right) + C_{44} \left(\frac{\partial^2 u_z}{\partial z \partial x} + \frac{\partial^2 u_x}{\partial z^2} \right), \end{aligned} \quad (3.5.5)$$

$$\rho \frac{\partial^2 u_y}{\partial t^2} = C_{66} \left(\frac{\partial^2 u_x}{\partial x \partial y} + \frac{\partial^2 u_y}{\partial x^2} \right) + \left(C_{12} \frac{\partial^2 u_x}{\partial x \partial y} + C_{11} \frac{\partial^2 u_y}{\partial y^2} + C_{13} \frac{\partial^2 u_z}{\partial y \partial z} \right) + C_{44} \left(\frac{\partial^2 u_y}{\partial y \partial z} + \frac{\partial^2 u_z}{\partial y^2} \right), \quad (3.5.6)$$

$$\rho \frac{\partial^2 u_z}{\partial t^2} = C_{44} \left(\frac{\partial^2 u_z}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u_x}{\partial z \partial x} \right) + C_{44} \left(\frac{\partial^2 u_y}{\partial y \partial z} + \frac{\partial^2 u_z}{\partial y^2} \right) + \left(C_{13} \frac{\partial^2 u_x}{\partial z \partial x} + C_{13} \frac{\partial^2 u_y}{\partial y \partial z} + C_{33} \frac{\partial^2 u_z}{\partial z^2} \right). \quad (3.5.7)$$

このように、運動方程式は歪みおよび弾性定数を用いて記述されることが示された.

この運動方程式に基づき、結晶中を伝搬する超音波によって誘起される変位と歪み、および超音波が満たすべき分散関係を議論しよう. 超音波によって正方晶中に誘起される変位が $\mathbf{u}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{u}_0 \exp[i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega t)]$ のように平面波で記述される場合を考える [40]. ここで、 \mathbf{q} は超音波の波数ベクトル、 ω は角振動数、 \mathbf{u}_0 は変位ベクトルの係数ベクトルである. 例えば、 x 軸方向に伝搬および変位する縦波超音波の場合には、変位ベクトルが $\mathbf{u}(\mathbf{r}, t) = (u_x^0 \exp[i(q_x x - \omega t)], 0, 0)^T$ と記述できる. これにより結晶中に誘起される歪みと回転は、(3.1.8) 式および (3.1.9) 式から以下のように計算できる.

$$\varepsilon_{xx} = i q_x u_x \neq 0, \quad (3.5.8)$$

$$\omega_{ij} = 0. \quad (3.5.9)$$

よって、 x 軸もしくは y 軸方向に伝搬する縦波超音波では、結晶中に歪み ε_{xx} もしくは ε_{yy} が誘起されることがわかる。その一方で、回転は誘起されずゼロとなる。また、(3.5.5) 式の運動方程式からは以下の関係式が得られる。

$$C_{11} = \rho v_{11}^2. \quad (3.5.10)$$

ここで、(3.5.10) 式を導出する際に以下の線形分散関係が成り立つことを仮定した。

$$v_{11} = \frac{\omega}{q_x}. \quad (3.5.11)$$

第 1.1 章で述べたように、通常の超音波測定で使用する超音波は Γ 点近傍のフォノンを誘起するため線形分散が成り立つとみなしてよい。他の例として、 x 軸方向に伝搬し y 軸方向に変位する横波超音波を考える。このときの変位ベクトルは $\mathbf{u}(\mathbf{r}, t) = (0, u_y^0 \exp[i(q_x x - \omega t)], 0)^T$ と記述でき、歪みと回転はそれぞれ以下のように記述できる。

$$\varepsilon_{xy} = \frac{1}{2} i q_x u_y \neq 0, \quad (3.5.12)$$

$$\omega_{xy} = -\frac{1}{2} i q_x u_y \neq 0. \quad (3.5.13)$$

この結果から、横波超音波によって対称歪み ε_{xy} のみならず回転 ω_{xy} が同時に誘起されることが確かめられた。また、(3.5.5) 式の運動方程式から以下の関係式を得る。

$$C_{66} = \rho v_{66}^2, \quad (3.5.14)$$

$$v_{66} = \frac{\omega}{q_x}. \quad (3.5.15)$$

以上で述べたように、結晶変形を記述する運動方程式を考慮することで、結晶中に伝搬させた超音波によりどのような音速および弾性定数が決定できるのか記述できることがわかった。例として、正方晶の場合を表 1 にまとめた。他の対称性をもつ結晶においても、運動方程式を求めさえすれば上記のような対応関係を記述できる。

表 1 正方晶中を q 方向に伝搬し、かつ ξ 方向に変位する超音波の種類と、そのとき誘起される歪みと回転、および測定できる弾性定数。L と T は、それぞれ縦波と横波を表す。

q	ξ	type	induced strain	induced rotation	elastic constant
[100] ([010])	[100] ([010])	L	$\varepsilon_{xx} (\varepsilon_{yy})$	0	C_{11}
[100] ([010])	[010] ([100])	T	ε_{xy}	$\omega_{xy} (-\omega_{xy})$	C_{66}
[100] ([010])	[001]	T	ε_{zx}	ω_{zx}	C_{44}
[110]	[110]	L	$(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + 2\varepsilon_{xy})/2$	0	$(C_{11} + C_{12} + 2C_{66})/2$
[110]	[$\bar{1}\bar{1}$ 0]	T	$\varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy}$	ω_{xy}	$(C_{11} - C_{12})/2$
[110]	[001]	T	$\varepsilon_{yz} + \varepsilon_{zx}$	ω_{zx}	C_{44}
[001]	[001]	L	ε_{zz}	0	C_{33}
[001]	[100]	T	ε_{zx}	$-\omega_{zx}$	C_{44}
[001]	[110]	T	$\varepsilon_{yz} + \varepsilon_{zx}$	$-\omega_{zx}$	C_{44}

3.6 第3章のまとめ

第3章では、一般的な弾性理論を取り扱った。これにより、歪み、回転と弾性定数、および超音波との関係を述べる事ができた。この章のまとめとして、固体物理における超音波測定の利点についてコメントする。

1つめは、実験条件をうまく選ぶことで、結晶中に誘起する対称歪みや測定する弾性定数を選択できることである。この性質により、次の章で述べるような結晶の構造変化、つまり構造相転移を特徴づける群の既約表現の決定が可能となる。ここから相転移を記述する秩序変数を絞り込むことができ、その起源となるハミルトニアンと可能な量子状態の記述につながることを意味する。2つめは、対称歪みに加えて回転をも誘起することにある。第2章で述べたように、鉄ヒ素超伝導体における電気十六極子の臨界減速を考えるに至った理由はここにある。

ここで述べた超音波による多極子応答の観測を理解するためには、対称歪みや回転の群論的理解が役に立つ。そこで次の章では、特に正方晶の空間群 D_{4h} に着目し、これらの分類について議論する。

4 格子変形の群論的考察

4.1 正方晶系における対称操作とその表現

固体物理における構造相転移や多極子秩序での弾性応答を理解するためには、対称歪みを用いた議論が便利である。そのためには、研究対象とする結晶が属する群の既約表現を考え、歪みや回転がどの表現に属するのかを考える必要がある。この章では、超音波物理で用いられる初歩的な群論の利用方法を説明しつつ、歪みと回転の分類を目指す。この章を一通り理解することで、多極子初心者が今後頻繁に目にするであろう Γ_5 や Θ といった記号の意味するところ、また指標表の使い方といった実用的な群論の使い方を習得する助けになれば幸いである。他方、実用性を第一としたため厳密性に欠いている部分も多々存在する。これについては、他のテキストと合わせた学習を推奨する。

鉄ヒ素超伝導体 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ を念頭に置いているため、この章では空間群として *symmorphic* な群に着目する。平たくいえば、*symmorphic* な空間群は適切な原点を選ぶことで半端な並進を含む対称操作を省くことができる群である [44]。例えば空間群 D_{4h}^{17} ($I4/mmm$, No. 139) は *symmorphic* であり、その対称操作は点群 D_{4h} ($4/mmm$) の対称操作を考えれば十分となる。点群 D_{4h} は、回転や鏡映など16個の対称操作で構成される。これを要素と呼び、 G_i ($i = 1 - 16$) で表す。また、要素の個数を g で表し、 D_{4h} では $g = 16$ となる。表2に、 D_{4h} の G_i をまとめた。これら対称操作により、座標 (x, y, z) が変換される。この変換を表す行列を表現行列とよび、 $D(G_i)$ で表す [44]。例えば、 D_{4h} では $D(G_3 = C_4)$ が以下のように記述される。

$$D(C_4) = \left(\begin{array}{cc|c} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 1 \end{array} \right). \quad (4.1.1)$$

表2に、 D_{4h} の $D(G_i)$ をまとめた [45]。

D_{4h} の表現行列から、座標変換に関する重要な群論的性質を読み取ることができる。正方晶系では z 軸が x 軸および y 軸と非等価になるため、 z から x 、もしくは y への変換・逆変換が禁止される。それゆえ、 z に対する対称操作はその符号を変えるのみとなる。このように、対称操作 G_i に対して符号だけを変える関数を、1次元表現の基底と呼ぶ。 z に対し、 x と y は G_i によって互いに交換される場合がある。それ

表2 D_{4h} の対称操作 G_i とその幾何学的要素, および変換された座標とその表現行列 $D(G_i)$. 幾何学的要素は, 対称操作を特徴づける点や回転軸, もしくは鏡映面を表す. 変換後の座標においては, $\bar{r}_i = -r_i$ と表記する Jone's faithful representation symbol という記法を用いた [46]. 表現行列中の実線は, 既約表現 E_u および A_{2u} を区別するために導入した. スペースの都合上, -1 を $\bar{1}$ と表記した.

要素 G_i	幾何学的 要素	変換後の 座標	表現行列 $D(G_i)$				表現行列
$G_1 = E$		x, y, z	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$G_9 = I$	$0, 0, 0$	$\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$	$\begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix}$
$G_2 = C_2$	[001]	\bar{x}, \bar{y}, z	$\begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$G_{10} = \sigma_h$	[001]	x, y, \bar{z}	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix}$
$G_3 = C_4$	[001]	y, \bar{x}, z	$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$G_{11} = IC_4$	[001]	\bar{y}, x, \bar{z}	$\begin{pmatrix} 0 & \bar{1} & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix}$
$G_4 = C_4^{-1}$	[001]	\bar{y}, x, z	$\begin{pmatrix} 0 & \bar{1} & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$G_{12} = IC_4^{-1}$	[001]	y, \bar{x}, \bar{z}	$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix}$
$G_5 = C_2^y$	[010]	\bar{x}, y, \bar{z}	$\begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix}$	$G_{13} = \sigma_v^y$	[010]	x, \bar{y}, z	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$
$G_6 = C_2^x$	[100]	x, \bar{y}, \bar{z}	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix}$	$G_{14} = \sigma_v^x$	[100]	\bar{x}, y, z	$\begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$
$G_7 = C_2^{\bar{x}}$	[110]	y, x, \bar{z}	$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix}$	$G_{15} = \sigma_d^{\bar{y}}$	[110]	\bar{y}, \bar{x}, z	$\begin{pmatrix} 0 & \bar{1} & 0 \\ \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$
$G_8 = C_2^{\bar{y}}$	[$\bar{1}\bar{1}0$]	$\bar{y}, \bar{x}, \bar{z}$	$\begin{pmatrix} 0 & \bar{1} & 0 \\ \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix}$	$G_{16} = \sigma_d^{\bar{x}}$	[$\bar{1}\bar{1}0$]	y, x, z	$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$

ゆえ, このような関数は1つの組として扱うべきであり, 2次元表現の基底と呼ばれる. のちに示すように, D_{4h} では複数の1次元表現, また2次元表現が存在する. そこで, 表現を識別をしやすくするため名前を付けると便利である. 通常, 基底関数 z が属する D_{4h} の表現は A_{2u} と呼ばれる. A は $D(C_4^{\pm 1}) = 1$ を, 添え字の2は $D(C_2^{x,y}) = -1$ を, またもう一つの添え字 u は ungerade の頭文字であり $D(I) = -1$ を意味する. また, $\{x, y\}$ の組が属する表現は E_u と呼ばれる.

このような表現を用いて, 表現行列を簡単化することを考えよう. 表現行列 $D(G_i)$ の E_u 部分を $D^{(E_u)}(G_i)$ と, A_{2u} 部分を $D^{(A_{2u})}(G_i)$ と表記することにしよう. 例えば, $D^{(E_u)}(G_3 = C_4)$ と $D^{(A_{2u})}(C_4)$ はそ

それぞれ以下のような行列を表すことになる。

$$D^{(E_u)}(C_4) = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}, \quad (4.1.2)$$

$$D^{(A_{2u})}(C_4) = \begin{pmatrix} 1 \end{pmatrix}. \quad (4.1.3)$$

このような各表現の表現行列を表す記法を用いることで、もとの表現行列 $D(G_i)$ を以下のように記述できる。

$$D(G_i) = \begin{pmatrix} D^{(E_u)}(G_i) & 0 \\ 0 & D^{(A_{2u})}(G_i) \end{pmatrix}. \quad (4.1.4)$$

このような行列の表記方法は行列の直和と呼ばれ、以下のような記法が用いられる。

$$D(G_i) = D^{(E_u)}(G_i) \oplus D^{(A_{2u})}(G_i) \quad (4.1.5)$$

(よく目にする記号 \oplus が登場した). これら表現行列 $D^{(E_u)}(G_i)$ と $D^{(A_{2u})}(G_i)$ は, D_{4h} の他の表現行列を用いてこれ以上簡単化することはできない. それゆえ, これらの表現を点群 D_{4h} の既約表現 Γ_γ と呼ぶ. 表現行列を既約表現の直和で表す方法は, 超音波物理にとどまらず, 固体物理の各所で登場する重要な群論的表現方法となっている.

4.2 格子歪みに対する対称操作とその表現

座標 (x, y, z) から一歩進み, (3.1.8) 式で定義した歪み ε_{ij} に対する対称操作を議論しよう. そのためには, 変位および微分演算子に関する対称操作を議論する必要がある. 変位ベクトル \mathbf{u} は弾性体の変形に由来する位置の変化として定義したため, その成分 u_i ($i = x, y, z$) に対する対称操作の表現行列は x, y, z の表現行列と等しくなる. また, 座標に関する微分演算子 ∂_{r_i} の表現行列も x, y, z の表現行列と一致する. これに加え, 歪みが微分演算子と変位の積の形になっていることを考慮すると, 歪みに対する対称操作は座標の組み合わせによって構成できる 2 次関数 $x^2, y^2, z^2, yz, zx, xy$ の対称操作を考えることと同値となる.

これら 2 次関数に対する D_{4h} の対称操作を考えよう. 基底ベクトルは $(x^2, y^2, z^2, yz, zx, xy)^T$ とする. 例えば, $G_4 = C_4$ で表される z 軸まわりの $+\pi/2$ 回転対称操作の場合には, その表現行列 $D(G_4)$ が以下のように記述される.

$$D(C_4) = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (4.2.1)$$

この結果から, 関数 z^2 と xy はそれぞれ 1 次元表現の基底関数となることが示唆される. また, 関数 x^2 と y^2 が互いに変換されるため, $\{x^2, y^2\}$ が 2 次元表現の基底関数となるように思える. しかしながら, x^2 と y^2 の線形結合である $x^2 + y^2$ と $x^2 - y^2$ を考えると, これらの関数は 1 次元表現の基底関数となることが確かめられる. 以上から, x^2, y^2, z^2 の線形結合を考えることで 1 次元表現に属する 3 つの基底関数を作ることができ, $x^2 + y^2 + z^2, 2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2$ が該当する関数となる. したがって, これら基底関数と同じ構造をもつ対称歪み $\varepsilon_B = \varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}$, $\varepsilon_u = (2\varepsilon_{zz} - \varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy})/\sqrt{3}$, $\varepsilon_v = \varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy}$, そして ε_{xy} がそれぞれ 1 次元表現の基底関数となることがわかった. これら 1 次元表現の基底関数に対する

表3 座標の2次関数に対する D_{4h} の対称操作 G_i の表現行列 $D^{(\Gamma_\gamma)}(G_i)$ とその既約表現 Γ_γ . ここで表記を簡単にするため, $D(G_i)$ が 1×1 行列であることを考慮し括弧を除外した. またスペースの都合上, -1 を $\bar{1}$ と, 基底関数を $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$ および $u = 2z^2 - x^2 - y^2 = 3z^2 - r^2$ と表記した.

basis	E	C_2	C_4	C_4^{-1}	C_2^y	C_2^x	$C_2^{\bar{x}}$	$C_2^{\bar{y}}$	I	σ_h	IC_4	IC_4^{-1}	σ_v^y	σ_v^x	$\sigma_d^{\bar{y}}$	$\sigma_d^{\bar{x}}$	Γ_γ
z^2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	A_{1g}
$x^2 + y^2$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	A_{1g}
r^2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	A_{1g}
u^2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	A_{1g}
$x^2 - y^2$	1	1	$\bar{1}$	$\bar{1}$	1	1	$\bar{1}$	$\bar{1}$	1	1	$\bar{1}$	$\bar{1}$	1	1	$\bar{1}$	$\bar{1}$	B_{1g}
xy	1	1	$\bar{1}$	$\bar{1}$	$\bar{1}$	$\bar{1}$	1	1	1	1	$\bar{1}$	$\bar{1}$	$\bar{1}$	$\bar{1}$	1	1	B_{2g}

表4 既約表現 E_g の基底関数 $\{yz, zx\}$ に対する D_{4h} の対称操作 G_i の表現行列 $D^{(E_g)}(G_i)$. スペースの都合上, -1 を $\bar{1}$ と表記した.

E	C_2	C_4	C_4^{-1}	C_2^y	C_2^x	$C_2^{\bar{x}}$	$C_2^{\bar{y}}$
$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \bar{1} & 0 \\ 0 & \bar{1} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & \bar{1} \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ \bar{1} & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \bar{1} & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \bar{1} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & \bar{1} \\ \bar{1} & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$
I	σ_h	IC_4	IC_4^{-1}	σ_v^y	σ_v^x	$\sigma_d^{\bar{y}}$	$\sigma_d^{\bar{x}}$
$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \bar{1} & 0 \\ 0 & \bar{1} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & \bar{1} \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ \bar{1} & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \bar{1} & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \bar{1} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & \bar{1} \\ \bar{1} & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$

対称操作 G_i の表現行列 $D(G_i)$ を表3にまとめた. 他方, 2次関数の組 $\{yz, zx\}$ は2次元表現の基底関数となる. これに対する対称操作の表現行列を表4にまとめた. ここで, 基底ベクトルは $(yz, zx)^T$ とした. 以上の結果から, 対称歪み ε_{yz} と ε_{zx} もまた2次元表現の基底関数となっていることが結論付けられる.

ここまでの議論によって対称歪みの分類が完了したため, その表現に名前を付けると便利である. 表3の表現行列を考慮すると, $z^2, x^2 + y^2, x^2 + y^2 + z^2, 2z^2 - x^2 - y^2$ とこれらに対応する対称歪みはすべて同じ1次元表現の基底関数であるといえ, 属する表現を A_{1g} と表記する. ここで, 下付き文字の1は $D(C_2^{x,y}) = 1$ を, 他の下付き文字のgは gerade の頭文字であり $D(I) = 1$ を意味する. A_{1g} 表現の特徴的な性質は, 対称操作 G_i に対する不変性にある. つまり, すべての要素 G_i に対して $D^{(A_{1g})}(G_i) = 1$ となっている. 基底関数 $x^2 - y^2$ の表現行列は $D^{(A_{1g})}(G_i)$ や $D^{(A_{2u})}(G_i)$ とは異なるため, 新たに B_{1g} と表記する. また, 基底関数 xy が属する表現も, 同様の事情から B_{2g} と表記する. 2次の基底関数が属する表現は, E_g と表記する. 後にコメントするように, これらの表現はすべて既約表現となっていることが確かめられる. 以上から, 対称歪みを D_{4h} 群の下で分類でき, どの既約表現に属しているのかを議論できた.

対称歪みの分類について, 群論的な考察のみならずその物理的意味を考えよう. ここまでの分類から, D_{4h} 群の下では等方的な体積変形を記述する歪み ε_B および正方晶への変形を記述する歪み ε_u が, ともに A_{1g} 表現に属することが確かめられた. この結果は, 正方晶を ε_B および ε_u のように変形させたときの結晶構造によって理解できる. つまり, どのような結晶を選んでも ε_B はその結晶の対称性を低下させることはないし, 正方晶に対する ε_u の変形も結晶対称性を低下させることはない. それゆえ, ε_B もしくは ε_u が結晶に与えられたり, 自発的に結晶が歪んだ場合でも, 正方晶の空間群や点群の対称性は保存されることになる. 他方, ε_v は $x-y$ 面内の結晶面を正方形から長方形へ変形させる歪みであることから, 正方晶の対称性を低下させる. それゆえ, ε_v の既約表現は ε_B および ε_u とは異なってしかるべきといえる. このように, 自分が扱う結晶の空間群を調べ, 対称歪みがどの既約表現に属するのかを調べるだけで, 可

能な結晶対称性の低下はある程度予想できることになる。格子変形を群論的に分類する利点の1つがここにある。

歪みの群論的な分類についてより理解を深めるため、 D_{4h} の対称操作に対する表現行列に再び着目しよう。対称歪みの既約表現と表現行列を考慮すると、 $\varepsilon_{\text{sym}} = (\varepsilon_B, \varepsilon_u, \varepsilon_v, \varepsilon_{yz}, \varepsilon_{zx}, \varepsilon_{xy})^T$ を基底ベクトルとしたときの対称操作に対する表現行列 $D(G_i)$ は、以下のように直和の表記方法で記述できる。

$$D(G_i) = \begin{pmatrix} D^{(A_{1g})}(G_i) & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & D^{(A_{1g})}(G_i) & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & D^{(B_{1g})}(G_i) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & D^{(E_g)}(G_i) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & D^{(B_{2g})}(G_i) \end{pmatrix} \\ = 2D^{(A_{1g})}(G_i) \oplus D^{(B_{1g})}(G_i) \oplus D^{(B_{2g})}(G_i) \oplus D^{(E_g)}(G_i). \quad (4.2.2)$$

このことから、対称歪みが属する表現がすべて D_{4h} の既約表現になっていることが確かめられる。また、Hookeの法則に従う範囲の一般の歪みが、対称歪みの線形結合で分解できることをも意味している。例えば、(3.3.19)式で示した正方形における弾性定数テンソルを対角化する必要がなかった理由は、 D_{4h} において ε_B と ε_u が既約表現 A_{1g} に属する基底関数となっていたことにある。

のちの格子回転の分類のため、表現行列の方法を用いると基底関数 $\{yz, zx\}$ が D_{4h} の対称操作によってどのように変換されるのかを簡単に記述することも述べておく。例えば要素 $G_7 = C_2^x$ に着目し、表4の $D^{(E_g)}(G_7)$ を表3の $D^{(A_{2u})}(G_7)$ および $D^{(E_u)}(G_7)$ と比較することで、以下に示すような直積を用いた関係式が成り立つことが確認できる。

$$D^{(E_g)} = \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} D_{11}^{(E_u)} \times D_{11}^{(A_{2u})} & D_{12}^{(E_u)} \times D_{11}^{(A_{2u})} \\ D_{21}^{(E_u)} \times D_{11}^{(A_{2u})} & D_{22}^{(E_u)} \times D_{11}^{(A_{2u})} \end{pmatrix}. \quad (4.2.3)$$

ここで表記の簡単化のため、 (G_7) を省略した。この関係式がすべての G_i で成り立つことを考慮し^{*2}、 G_i に対する表現行列を直積記号 \otimes によって記述しよう。

$$D^{(E_g)}(G_i) = D^{(E_u)}(G_i) \otimes D^{(A_{2u})}(G_i). \quad (4.2.4)$$

つまり、既約表現 E_g に属する2次の基底関数 $\{yz, zx\}$ が1次元の A_u に属する z と2次元の E_u に属する $\{x, y\}$ の積によって作られている以上、 E_g の表現行列も A_u と E_u の表現行列の直積で作られることを意味する。(4.2.3)式の表記は一見すると複雑な印象を受けるため、以下のような簡単化した表記を用いることにしよう。

$$E_g = E_u \otimes A_{2u}. \quad (4.2.5)$$

これにより、多極子物理の群論や4f電子系のテキストなど各所でよく見る表記となった。 E_g 表現の基底関数に加え、同様の議論を1次元表現の既約表現 A_{1g} の基底関数 z^2 についても適用してみよう。結果は以下の通りとなる。

$$A_{1g} = A_{2u} \otimes A_{2u}. \quad (4.2.6)$$

このようにして、複数の既約表現の基底関数の積から新しい関数 f を作った場合、 f が属する表現を議論する方法が分かった。

^{*2} 演習問題
実際に確認せよ

4.3 対称操作に対する弾性エネルギーの不変性について

対称歪みに対する D_{4h} の対称操作とその表現行列が分かったので、弾性エネルギーに対する対称操作についても考えよう。(3.4.5) 式の弾性エネルギーは、対称歪みの 2 次式となっていることが分かる。それゆえ、1 次元表現の対称歪みに対する表現行列の行列要素が 1 もしくは -1 であることを考慮すると、弾性エネルギーのうち 1 次元表現の歪みで記述される部分が D_{4h} の対称操作に対して不変であることがただちにわかる。2 次元表現 E_g に属する ε_{yz} と ε_{zx} は D_{4h} の対称操作の種類によっては互いに変換されてしまうものの、これらによって記述される弾性エネルギー $2C_{44}(\varepsilon_{yz}^2 + \varepsilon_{zx}^2)$ は依然として不変となる。以上から、(3.4.5) 式の弾性エネルギーは D_{4h} の対称操作に対して不変であり、 A_{1g} 表現の基底関数になっていることが確かめられた。

さらに議論を深化させ、弾性エネルギーの不変性が D_{4h} ではない他の空間群でも成立するのかを考えよう。例えば点群対称性が D_{4h} よりも低対称となっている正方晶の空間群の場合、許される対称操作は D_{4h} の操作に含まれているため、弾性エネルギーは不変である。このような空間群ではスクリュウ操作やグライド操作をも考える必要があるが、結晶の変形が一様である場合には並進に対して歪み ε_{ij} が不変となるため、やはり弾性エネルギーは不変となる。したがって弾性エネルギーに対する空間群の対称操作を考える際には、その結晶の最も高い点群対称性を考えれば十分といえる。

この節で議論した空間群の対称操作に対するエネルギーの不変性は、弾性のみならず、一般のエネルギーについても成り立つべき事項である。この事実をうまく利用するのが Landau の相転移の現象論であり、本稿で扱う構造相転移のみならず、多極子秩序の理解でも重要な理論の 1 つとなっている。

4.4 格子回転の分類とその表現

超音波は結晶に歪み ε_{ij} だけではなく回転 ω_{ij} をも誘起するので、 D_{4h} での回転の分類も議論しよう。(3.1.10) 式で述べたように、 ω_{ij} は $\nabla \times \mathbf{u}$ の成分に比例した形で記述される。それゆえ、対称歪みと同様に微分演算子と座標の積を考慮し、それらと同値な座標の 2 次関数を記述することで、表現の基底関数を作れるように思える。しかしながら、回転は反対称テンソルの成分であるため、同値な基底関数 $r_i r_j - r_j r_i$ はゼロとなる。このような理由から、微分演算子 ∂_{r_i} と変位 u_i の積をそのまま取り扱い、対称操作に対する表現行列を記述する必要がある。これは一見すると大変に思えるかもしれないが、 ∂_{r_i} と u_i の D_{4h} の対称操作に対する表現行列は $\{x, y\}$ および z と同値であるため、これらを利用する。表 5 に、 $\omega = (\omega_{yz}, \omega_{zx}, \omega_{xy})^T$ を基底ベクトルとした場合の表現行列をまとめた。

この表現行列を用いて、回転 ω_{ij} を分類しよう。 ω_{xy} に着目すると、1 次元表現の基底関数となっていることが確かめられる。さらに、 ω_{xy} の対称操作に対する表現行列が、他の 1 次元の既約表現の表現行列とは異なっていることが分かる。それゆえ、 ω_{xy} が属する表現を A_{2g} と名付けることにする。他方、 $\{\omega_{yz}, \omega_{zx}\}$ に対する対称操作の表現行列は $\{yz, zx\}$ と同値であり、その表現は既約表現 E_g となる。

4.5 既約分解による格子歪みと回転の分類

4.2 節および 4.4 節では、 D_{4h} における対称操作 G_i に対する対称歪みと回転の表現行列を導出することでこれらを分類した。この分類が、以下に述べる既約分解の方法でより簡単に実行できることを見ていこう。この既約分解は、多極子物理の群論的考察において必須の強力な手法となっている。

(3.1.5) 式で述べたように、対称化・反対称化していない歪みテンソル $\varepsilon_{\text{reducible}}$ の 9 個の成分は $(\partial_x, \partial_y, \partial_z)$

表 5 D_{4h} の対称操作に対する回転 $\omega_{yz} = (\partial_z u_y - \partial_y u_z)/2$, $\omega_{zx} = (\partial_x u_z - \partial_z u_x)/2$, $\omega_{xy} = (\partial_y u_x - \partial_x u_y)/2$ の表現行列 $D(G_i)$. スペースの都合上, -1 を $\bar{1}$ と表記した.

E	C_2	C_4	C_4^{-1}	C_2^y	C_2^x
$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & \bar{1} & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix}$
$C_2^{\bar{x}}$	$C_2^{\bar{y}}$	I	σ_h	IC_4	IC_4^{-1}
$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & \bar{1} & 0 \\ \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & \bar{1} & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$
σ_v^y	σ_v^x	σ_d^y	$\sigma_d^{\bar{x}}$		
$\begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & \bar{1} & 0 \\ \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix}$		

と (u_x, u_y, u_z) の積の形で記述できる. これは, 以下に示すような直積の表記方法で記述される.

$$\varepsilon_{\text{reducible}} = \begin{pmatrix} \partial_x \\ \partial_y \\ \partial_z \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} u_x \\ u_y \\ u_z \end{pmatrix}. \quad (4.5.1)$$

それゆえ, これら歪みテンソルの成分の表現行列は, $(\partial_x, \partial_y, \partial_z)$ の表現行列と (u_x, u_y, u_z) の表現行列の直積になっていると予想できる. (4.1.5) 式で示した x, y, z の表現行列を用いると, 歪みテンソル $\varepsilon_{\text{reducible}}$ の成分からなる 1 次元ベクトルを基底とした場合の表現行列は, 以下のように記述される.

$$\begin{aligned} D_{\text{reducible}} &= (D^{(E_u)} \oplus D^{(A_{2u})}) \otimes (D^{(E_u)} \oplus D^{(A_{2u})}) \\ &= (D^{(E_u)} \otimes D^{(E_u)}) \oplus (D^{(E_u)} \otimes D^{(A_{2u})}) \oplus (D^{(A_{2u})} \otimes D^{(E_u)}) \oplus (D^{(A_{2u})} \otimes D^{(A_{2u})}) \\ &= \begin{pmatrix} D^{(E_u)} \otimes D^{(E_u)} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & D^{(E_u)} \otimes D^{(A_{2u})} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & D^{(A_{2u})} \otimes D^{(E_u)} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & D^{(A_{2u})} \otimes D^{(A_{2u})} \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (4.5.2)$$

(4.2.5) 式と (4.2.6) 式を考慮すると, (4.5.2) 式中の $E_u \otimes A_{2u}$ と $A_{2u} \otimes E_u$ が既約表現 E_g の対称歪み $\{\varepsilon_{yz}, \varepsilon_{zx}\}$ と回転 $\{\omega_{yz}, \omega_{zx}\}$ を記述する表現行列になっていることがわかる. また, $E_u \otimes E_u$ からは, $\{\partial_x, \partial_y\}$ と $\{u_x, u_y\}$ の積の組み合わせで作られる歪みおよび回転が作られると予想される. それゆえ, この直積からは対称歪み $\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy}, \varepsilon_v, \varepsilon_{xy}$ と回転 ω_{xy} が作られると考えられる. つまり, 直積 $E_u \otimes E_u$ を既約表現の直和で記述した結果は, $A_{1g} \oplus A_{2g} \oplus B_{1g} \oplus B_{2g}$ になると考えられる. 以上から, 歪みテンソルの 9 個の成分に対する表現行列が以下のような表現行列の直和で記述されるといえるだろう.

$$D_{\text{reducible}} = \begin{pmatrix} A_{1g} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & A_{1g} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & B_{1g} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & B_{2g} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & E_g & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & A_{2g} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & E_g \end{pmatrix}. \quad (4.5.3)$$

ここで簡単化のため、 D を省略した。この表現行列は一見すると 7×7 行列であるが、 E_g の表現行列が 2×2 行列であることを考慮すると、 9×9 行列になっていることがわかる。つまり、表現行列 $D_{\text{reducible}}$ の次元は、これを構成する既約表現の次元の総和である $1+1+1+1+2+1+2$ に等しい。

このように、微分演算子と変位の直積から歪みと回転を分類できることがわかった。他方、この方法では対称歪みと回転の表現行列と既約表現がすでに分かっていることが前提となっている。つまり、(4.2.5) 式が成り立つことを確認するためには、微分演算子と変位、および対称歪みの表現行列を計算しておく必要があった。このような方法は一般にはとてもヘヴィである。表現の直積を、既約表現の直和によって記述するより一般的な方法はないのだろうか。

この簡単な方法を調べるため、再び表現行列に着目しよう。例えば、(4.2.3) 式の直積から以下の関係式の成立が確かめられる。

$$\begin{aligned} \text{Tr} \left[D^{(E_u)} \otimes D^{(A_{2u})} \right] &= \left(D_{11}^{(E_u)} + D_{22}^{(E_u)} \right) \times D_{11}^{(A_{2u})} \\ &= \text{Tr} \left[D^{(E_u)} \right] \text{Tr} \left[D^{(A_{2u})} \right] \\ &= \text{Tr} \left[D^{(E_g)} \right]. \end{aligned} \quad (4.5.4)$$

ここで、 $\text{Tr}[A]$ は行列 A のトレースを表す。このような関係式は、一般的に成り立つ。例として、 $D(G_i) = D^{(E_u)}(G_i) \otimes D^{(E_u)}(G_i)$ と定義される表現行列 $D(G_i)$ を表 6 にまとめた。これより、表現行列 $D(G_i)$ のトレースが $\text{Tr} \left[D^{(E_u)} \right] \text{Tr} \left[D^{(E_u)} \right]$ と一致することが確かめられる。以上のことから、ある基底関数

表 6 点群 D_{4h} の表現行列 $D^{(E_u)}(G_i) \otimes D^{(E_u)}(G_i)$ から作られる表現行列 $D(G_i)$ 。基底ベクトルは (x^2, xy, yx, y^2) 。これら基底関数に対応する関数は $\partial_x u_x, \partial_x u_y, \partial_y u_x$, および $\partial_y u_y$ となる。スペースの都合上、 -1 を $\bar{1}$ と表記した。

E	C_2	C_4	C_4^{-1}
$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$
C_2^y	C_2^x	$C_2^{\bar{x}}$	C_2^y
$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$
I	σ_h	IC_4	IC_4^{-1}
$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$
σ_v^y	σ_v^x	σ_d^y	$\sigma_d^{\bar{x}}$
$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$

の対称操作 G_i に対する表現行列 $D(G_i)$ がどのような既約表現の表現行列の直和となっているのかを調べるためには、そのトレースを調べればよいことが示唆される。対称操作 G_i の表現行列 $D(G_i)$ のトレースを指標と呼ぶこととし、改めて以下のように定義しよう。

$$\chi^{(\Gamma)}(G_i) = \text{Tr}[D^{(\Gamma)}(G_i)]. \quad (4.5.5)$$

この指標を用いた議論から、 $E_u \otimes B_{2u} = E_g$ のような、直積の既約表現を調べる方法がわかった。

上記のような関係式を調べる際には、群の指標表を用いると便利である。表 7 に、 D_{4h} の対称操作 G_i に対する既約表現 Γ_γ の指標と基底関数をまとめた [44]。この指標表では、例えば 2 つの対称操作 C_4 と C_4^{-1} を、 $2C_4$ として 1 列にまとめている。同様に、 C_2^y と C_2^z を $2C_2'$ に、 C_2^x と C_2^y を $2C_2''$ に、 IC_4 と IC_4^{-1} を $2IC_4$ に、 σ_d^y と σ_d^x を $2\sigma_d$ にまとめた。この理由を群論的にいえば、それぞれの 2 つの対称操作が共役な要素となっていることに由来する。共役とは、要素 G_i が G_j のユニタリ変換となっていることを意味する。この指標表に基づくと、(4.2.4) 式および (4.2.5) 式で示した表現行列の関係式の成立が、以下のような指標でも成り立つことを確認できる。

$$\chi^{(E_u)}(G_i) \times \chi^{(A_{2u})}(G_i) = \chi^{(E_g)}(G_i). \quad (4.5.6)$$

このように指標表を用いることで、既約表現 Γ_γ および $\Gamma_{\gamma'}$ の基底関数の積から作った新しい基底関数の表現を簡単に求めることができた。

この指標表を用いた群論的議論についてさらに掘り下げ、特徴的な 3 つの性質を理解しよう。まず 1 つめは、既約表現 Γ_γ の恒等操作 E の指標 $\chi^{(\Gamma_\gamma)}(E)$ は、その既約表現の次元 $d^{(\Gamma_\gamma)}$ に一致する。つまり以下の関係が成り立つ。

$$\chi^{(\Gamma_\gamma)}(E) = d^{(\Gamma_\gamma)}. \quad (4.5.7)$$

これは、基底関数が恒等操作に対して不変性であることに由来する。2 つめは、任意の既約表現 Γ_γ の指

表 7 点群 D_{4h} の対称操作 G_i に対する既約表現 Γ_γ の指標 [44]。基底関数の $l_{r_i} = -i(r_j \partial_{r_k} - r_k \partial_{r_j})$ は角運動量演算子である。スペースの都合上、 -1 (-2) を $\bar{1}$ ($\bar{2}$) と表記した。

Γ_γ	E	C_2	$2C_4$	$2C_2'$	$2C_2''$	I	σ_h	$2IC_4$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	basis	strain	rotation
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2 + z^2$ $2z^2 - x^2 - y^2$	ϵ_B ϵ_u	
A_{2g}	1	1	1	$\bar{1}$	$\bar{1}$	1	1	1	$\bar{1}$	$\bar{1}$	$xy(x^2 - y^2)$ l_z		ω_{xy}
B_{1g}	1	1	$\bar{1}$	1	$\bar{1}$	1	1	$\bar{1}$	1	$\bar{1}$	$x^2 - y^2$	ϵ_v	
B_{2g}	1	1	$\bar{1}$	$\bar{1}$	1	1	1	$\bar{1}$	$\bar{1}$	1	xy	ϵ_{xy}	
E_g	2	$\bar{2}$	0	0	0	2	$\bar{2}$	0	0	0	$\{yz, zx\}$ $\{l_x, l_y\}$	$\{\epsilon_{yz}, \epsilon_{zx}\}$	$\{\omega_{yz}, \omega_{zx}\}$
A_{1u}	1	1	1	1	1	$\bar{1}$	$\bar{1}$	$\bar{1}$	$\bar{1}$	$\bar{1}$	$xyz(x^2 - y^2)$		
A_{2u}	1	1	1	$\bar{1}$	$\bar{1}$	$\bar{1}$	$\bar{1}$	$\bar{1}$	1	1	z		
B_{1u}	1	1	$\bar{1}$	1	$\bar{1}$	$\bar{1}$	$\bar{1}$	1	$\bar{1}$	1	xyz		
B_{2u}	1	1	$\bar{1}$	$\bar{1}$	1	$\bar{1}$	$\bar{1}$	1	1	$\bar{1}$	$z(x^2 - y^2)$		
E_u	2	$\bar{2}$	0	0	0	$\bar{2}$	2	0	0	0	$\{x, y\}$		

標 $\chi^{(\Gamma_\gamma)}(G_i)$ と、群の要素の個数 g の間に以下の関係式が成り立つことである。

$$g = \sum_i^g [\chi^{(\Gamma_\gamma)}(G_i)]^2. \quad (4.5.8)$$

3 つめは、指標の直交性である。既約表現 Γ_γ の指標 $\chi^{(\Gamma_\gamma)}(G_i)$ を用いたベクトル $\chi^{(\Gamma_\gamma)} = (\chi^{(\Gamma_\gamma)}(G_1), \chi^{(\Gamma_\gamma)}(G_2), \dots, \chi^{(\Gamma_\gamma)}(G_g))^T$ を定義すると、ベクトルの内積で記述されるような以下の関係式が成り立つ。

$$g\delta_{\Gamma_\gamma\Gamma_{\gamma'}} = [\chi^{(\Gamma_\gamma)}]^T \cdot \chi^{(\Gamma_{\gamma'})}. \quad (4.5.9)$$

$\Gamma_\gamma \neq \Gamma_{\gamma'}$ の場合は (4.5.8) 式を与え、 $\Gamma_\gamma \neq \Gamma_{\gamma'}$ は既約表現の直交性を意味する。このような性質は大直交定理と呼ばれ、 D_{4h} に限らず一般の群に対して成り立つ群論の重要な性質である [44].

この指標に関する 3 つの重要な群論的性質を用いると、ある基底関数の表現行列がどのような既約表現の表現行列の直和として記述されるのか、つまり既約分解する方法を議論できる。例として、(4.5.2) 式および (4.5.3) 式で示した表現行列 $D_{\text{reducible}}$ を取り上げよう。この表現行列がどのように既約分解されるのかを調べるため、 $(E_u \oplus A_{2u}) \otimes (E_u \oplus A_{2u})$ を指標を用いて記述しよう。そのためには、 $\chi^{(E_u \oplus A_{2u})}(G_i) \times \chi^{(E_u \oplus A_{2u})}(G_i)$ を計算する必要がある。指標が行列のトレースで定義されるので、 $\chi^{(E_u \oplus A_{2u})}(G_i) = \chi^{(E_u)}(G_i) + \chi^{(A_{2u})}(G_i)$ が成り立つ。これより、 $\chi^{(E_u \oplus A_{2u})}(G_i)$ の指標表を表 8 のように計算できる。これを用いて、 $D_{\text{reducible}}(G_i)$ の指標 $\chi_{\text{reducible}}(G_i)$ を計算した結果を表 8 にまとめた。この指標 $\chi_{\text{reducible}}(G_i)$ を、以下に示すような既約分解の形

$$\chi_{\text{reducible}}(G_i) = \sum_{\Gamma_\gamma} \chi^{(\Gamma_\gamma)}(G_i) \quad (4.5.10)$$

で記述したい。そこで、ベクトルの成分分解を思い出し、以下のような計算に着目しよう。

$$\begin{aligned} \sum_i \chi_{\text{reducible}}(G_i) \chi^{(\Gamma)}(G_i) &= \sum_i \sum_{\Gamma'} \chi^{(\Gamma')} (G_i) \chi^{(\Gamma)}(G_i) \\ &= \sum_{\Gamma'} [\chi^{(\Gamma')}]^T \cdot \chi^{(\Gamma)} \\ &= q_{\Gamma'} g \delta_{\Gamma', \Gamma}. \end{aligned} \quad (4.5.11)$$

ここで $q_{\Gamma'}$ は、(4.5.11) に寄与する既約表現 Γ' の指標の個数である。これより、(4.5.11) 式を用いると $q_{\Gamma'}$ が以下のように計算できることがわかる。

$$q_{\Gamma'} = \frac{1}{g} \sum_i \chi_{\text{reducible}}(G_i) \chi^{(\Gamma')} (G_i). \quad (4.5.12)$$

この関係式を用いることで、表現行列 $D_{\text{reducible}}$ の既約分解を実行できる。例えば、この既約分解は $2E_g$

表 8 点群 D_{4h} における表現行列 $D_{\text{reducible}}$ の指標表。

	E	C_2	$2C_4$	$2C_2'$	$2C_2''$	I	σ_h	$2IC_4$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
$\chi^{(E_u)} + \chi^{(A_{2u})}$	3	-1	1	-1	-1	-3	1	-1	1	1
$\chi_{\text{reducible}} = [\chi^{(E_u)} + \chi^{(A_{2u})}]^2$	9	1	1	1	1	9	1	1	1	1

を含むことを確かめられる。

$$\begin{aligned}
 q_{E_g} &= \frac{1}{16} [9 \times 2 \times 1 + 1 \times (-2) \times 1 + 1 \times 0 \times 2 + 1 \times 0 \times 2 + 1 \times 0 \times 2 \\
 &\quad + 9 \times 2 \times 1 + 1 \times (-2) \times 1 + 1 \times 0 \times 2 + 1 \times 0 \times 2 + 1 \times 0 \times 2] \\
 &= 2
 \end{aligned} \tag{4.5.13}$$

E_g だけではなく、表 8 に示した D_{4h} の既約表現すべてに対して (4.5.12) 式から得られる q_{Γ_i} を計算することで、(4.5.3) 式の既約分解の結果を確認できる。

我々は、一般的に表現行列の既約分解を計算する方法を修得した。この方法を用いることで、既約表現の基底関数の積から作った新しい関数が、どのような既約表現の基底関数の線形結合で記述されるのかを知ることができる。

4.6 群の変化に伴う対称歪みの既約表現の変化

4.1 節および 4.2 節では、空間群 D_{4h} の対称操作に対する対称歪みと回転の表現を調べた。他方、多極子秩序などに由来する結晶対称性の低下を考える場合には、低対称の群での対称歪みと回転の分類が必要となる。特に、電気四極子秩序に伴う構造相転移の弾性を議論するためには、この対称性の変化に伴う再分類が重要である。

ここでは例として、正方晶系の空間群 D_{4h} から直方晶系の空間群 D_{2h} への結晶対称性の低下を議論しよう。ただし、空間群はともに symmorphic なものとし、点群 D_{4h} および D_{2h} の対称操作を考えるものとする。物理的な事実としては、この空間群の変化により対称歪み $\varepsilon_v = \varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy}$ で記述されるような結晶変形が生じ、結晶の x 軸と y 軸が等価ではなくなる。これを群論的に導こう。表 9 に、 D_{2h} の指標表と各既約表現の基底関数を示す。また、対称歪みと回転がどの既約表現に属するのかを併記した。 D_{2h} と D_{4h} の指標表を比べると、 D_{2h} では対称操作 $2C_4$ 、 C_2' 、 $2IC_4$ 、および $2\sigma_d$ が許されないことが分かる。さらに、これらの対称操作に対して D_{4h} における B_{1g} の指標がすべて -1 になっていることが読み取れ

表 9 点群 D_{2h} の対称操作 G_i に対する既約表現 Γ_γ の指標 [44]。基底関数の $l_{r_i} = -i(r_j \partial_{r_k} - r_k \partial_{r_j})$ は角運動量演算子である。

Γ_γ	E	C_2^z	C_2^y	C_2^x	I	σ_z	σ_y	σ_x	basis	strain	rotation
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2 + z^2$	ε_B	
									$2z^2 - x^2 - y^2$	ε_u	
									$x^2 - y^2$	ε_v	
B_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	xy	ε_{xy}	
									l_z		ω_{xy}
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	zx	ε_{zx}	
									l_y		ω_{yz}
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	yz	ε_{yz}	
									l_x		ω_{zx}
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	xyz		
B_{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	z		
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	y		
B_{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	x		

表 10 D_{2h} における表現行列 $D_{\text{reducible}}$ の指標表.

	E	C_2^z	C_2^y	C_2^x	I	σ_z	σ_y	σ_x
$\chi^{(B_{1u})} + \chi^{(B_{2u})} + \chi^{(B_{3u})}$	3	-1	-1	-1	3	-1	-1	-1
$\chi_{\text{reducible}} = \left[\chi^{(B_{1u})} + \chi^{(B_{2u})} + \chi^{(B_{3u})} \right]^2$	9	1	1	1	9	1	1	1

る. 他方, 他の既約表現ではこれら対称操作に対する指標が 1 以外の値をもっている. このような指標の性質が, D_{4h} から D_{2h} への構造相転移を特徴づけている. D_{4h} において正方晶型の対称歪み ε_u が A_{1g} に属していたように, 直方晶型の対称歪み ε_v は D_{2h} の A_g に属さなければならない. それゆえ, ε_v の符号を変えるような対称操作は D_{2h} の要素となることが禁止される. このように, ある群における全対称表現でない既約表現 Γ_γ がより低対称の群の全対称表現になる場合, Γ_γ を相転移の活性表現と呼ぶ. 例えば, D_{4h} の既約表現 A_{2g} が構造相転移の活性表現となっている場合には, 低対称相の群は C_{4h} ($4/m$) となり, 対称操作として $2C'$, $2C''$, $2\sigma_v$, そして $2\sigma_d$ が禁止される. C_{4h} は z 軸周りの C_4 回転操作が許される一方, 水平軸方向の C_2 回転操作と水平軸に垂直な鏡映操作が禁止されるような群となっている.

対称歪み ε_v だけではなく, 6 個の対称歪みと 3 個の回転を含んだ歪みテンソルの表現行列 $D_{\text{reducible}}$ を, D_{2h} の下で既約分解するとどうなるかを考えよう. この群では, x , y , そして z がそれぞれ等価でなくなることに由来し, 既約表現はそれぞれ B_{2u} , B_{3u} , そして B_{1u} となる. それゆえ, 以下の直積を考えればよい.

$$D_{\text{reducible}} = D^{(B_{2u} \oplus B_{3u} \oplus B_{1u})} \otimes D^{(B_{2u} \oplus B_{3u} \oplus B_{1u})}. \quad (4.6.1)$$

この結果を表 10 にまとめた. また, (4.5.12) 式を用いると, D_{2h} における $D_{\text{reducible}}$ の既約分解を以下のように求めることができる.

$$(B_{2u} \oplus B_{3u} \oplus B_{1u}) \otimes (B_{2u} \oplus B_{3u} \oplus B_{1u}) = 3A_g \oplus 2B_{1g} \oplus 2B_{2g} \oplus 2B_{3g}. \quad (4.6.2)$$

さらに, 指標表に基づいた計算から $\chi^{2u}(G_i) \otimes \chi^{1u}(G_i) = \chi^{3g}(G_i)$, $\chi^{1u}(G_i) \otimes \chi^{3u}(G_i) = \chi^{2g}(G_i)$, $\chi^{3u}(G_i) \otimes \chi^{2u}(G_i) = \chi^{1g}(G_i)$ となることが確かめられ, 対称歪み ε_{yz} , ε_{zx} , ε_{xy} がこれらの既約表現の基底関数となることが確認できる. 以上から, D_{4h} の全対称表現に属していた ε_B と ε_u に加え, D_{4h} の B_{1g} 表現に属していた ε_v が D_{2h} の全対称表現に属することが確かめられた.

この節の最後に, 対称性の低下によって基底関数の既約表現がどのように変化するのかを議論しよう. 高対称相の空間群を \mathbb{G} , 低対称相の空間群を \mathbb{G}' とする. このとき, 以下の関係式が成り立つ.

$$q_{\Gamma_\gamma} = \frac{1}{g'} \sum_i \chi_{\mathbb{G}}^{(\Gamma_\gamma)}(G'_i) \chi^{(\Gamma_\gamma)}(G'_i). \quad (4.6.3)$$

ここで, G'_i は \mathbb{G}' の要素を, g' はその個数を, また $\chi_{\mathbb{G}}^{(\Gamma_\gamma)}(G'_i)$ は \mathbb{G} における既約表現 Γ_γ の G'_i の指標を表す. 例えば以下に示すように, $\mathbb{G} = D_{4h}$ の既約表現 E_g に属する基底関数の 1 つが, $\mathbb{G}' = D_{2h}$ の下では B_{2g} に属することが確かめられる.

$$\begin{aligned} q_{B_{2g}} &= \frac{1}{8} [2 \times 1 + (-2) \times (-1) + 0 \times 1 + 0 \times (-1) + 2 \times 1 + (-2) \times (-1) + 0 \times 1 + 0 \times (-1)] \\ &= 1. \end{aligned} \quad (4.6.4)$$

同様の計算により, $q_{B_{3g}} = 1$ となることが確認できる. それゆえ, $\mathbb{G} = D_{4h}$ の既約表現 E_g に属する基底関数は, $\mathbb{G}' = D_{2h}$ の下では以下のような既約表現の直和で記述されることとなる.

$$E_g \downarrow \mathbb{G}' = B_{2g} \oplus B_{3g}. \quad (4.6.5)$$

このような方法を簡約と呼ぶ。以上から、空間群の変化に伴う基底関数の既約表現の変化を調べる方法がわかった。このような方法は、分子軌道やフォノンの振動モード、また構造相転移に伴う原子変位などといった、同値な基底関数を記述することが難しい場合に威力を発揮する。

4.7 構造相転移により生じる変位モードの解析

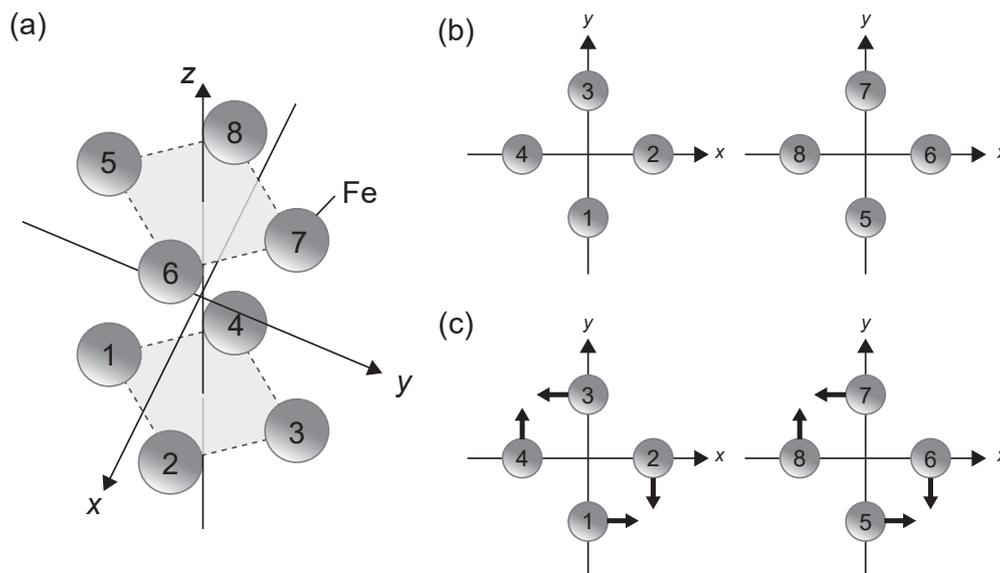


図9 (a) $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ の正方晶相 (D_{4h}^{17} , $I4/mmm$, No. 139) の結晶構造から Fe 原子を取り出したときの構造と 8 個の Fe 原子の識別番号, および (b) z 軸方向からの俯瞰図. x および y は正方晶の主軸に対応する. (c) D_{4h}^{17} の既約表現 B_{2g} に属する結晶変位の模式図. 変位方向を矢印で示した.

4.6 節で記述した既約分解の方法を利用して、空間群 \mathbb{G} から \mathbb{G}' への構造相転移で可能となる結晶変位を導出しよう。例として、 D_{4h}^{17} ($I4/mmm$, No. 139) から D_{2h}^{23} ($Fmmm$, No. 69) への構造相転移が生じる鉄ヒ素超伝導体 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ を取り上げる。第 2 章の図 1(a) と 1(b) に示したように、この構造相転移では正方晶相における主軸 x と y の角度が変化する対称歪み ε_{xy} が生じる [18]。このような格子変形が実際に可能となること、またその変形がどのような基底関数で記述されるのかを調べる。ここでは議論を簡単化するため、図 9(a) および 9(b) に示すように、Fe 原子のみに着目しその原子変位を議論する。Fe 原子だけではなく、Ba 原子や As 原子に着目した場合でもこの節の結論は変わらないことを述べておく。

まず D_{4h}^{17} の対称操作に対し、8 個の Fe 原子がどのように変換されるのかを調べる。 D_{4h}^{17} は symmorphic な空間群であるため、原点を体心の Ba 原子位置にとることで並進操作を省略できる。表 11 に、 D_{4h}^{17} の対称操作により変換された Fe 原子位置をまとめた。また、その表現行列の指標を記載した。

完全に余談になるが、表 11 の指標を D_{4h} の下で簡約化した結果は以下のとおりである。

$$\Gamma \downarrow D_{4h} = A_{1g} \oplus B_{1g} \oplus E_g \oplus A_{2u} \oplus B_{2u} \oplus E_u. \quad (4.7.1)$$

この簡約化は何を意味するのであろうか。実は、電荷秩序の対称性を考える場合にはこのような群論解析が有効である。Fe 原子位置の電荷密度 ρ_i を考慮すると、 ρ_i も群の対称操作によって変換されるので、その表現行列の指標は $\chi^{(\Gamma)}$ と一致する。これにより可能となる電荷の秩序パターンを記述する基底関数の

表 11 空間群 D_{4h}^{17} ($I4/mmm$, No. 139) の並進以外の対称操作に対する Fe 原子位置 r_i ($i = 1 - 8$) の変換とその表現行列の指標 $\chi^{(\Gamma)}$. 表記を簡単にするため, 変換後の位置を添え字 i で記述した. また, 指標 $\chi^{(\Gamma)}$ の計算に寄与する変換後の位置を太字で記した.

r_i	E	C_2	C_4	C_4^{-1}	C_2^y	C_2^x	$C_2^{\bar{x}}$	$C_2^{\bar{y}}$	I	σ_h	IC_4	IC_4^{-1}	σ_v^y	σ_v^x	$\sigma_d^{\bar{y}}$	$\sigma_d^{\bar{x}}$
r_1	1	3	2	4	5	7	8	6	7	5	8	6	3	1	2	4
r_2	2	4	3	1	8	6	7	5	8	6	5	7	2	4	1	3
r_3	3	1	4	2	7	5	6	8	5	7	6	8	1	3	4	2
r_4	4	2	1	3	6	8	5	7	6	8	7	5	4	2	3	1
r_5	5	7	6	8	1	3	4	2	3	1	4	2	7	5	6	8
r_6	6	8	7	5	4	2	3	1	4	2	1	3	6	8	5	7
r_7	7	5	8	6	3	1	2	4	1	3	2	4	5	7	8	6
r_8	8	6	5	7	2	4	1	3	2	4	3	1	8	6	7	5
$\chi^{(\Gamma)}$	8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4	4	0	0

対称性が, (4.7.1) 式の中の既約表現となる. 基底関数は, 以下に示す射影演算子によって導出できる.

$$P_{l(m)}^{\Gamma_\gamma} = \frac{d_{\Gamma_\gamma}}{g} \sum_i^g D_{lm}^{\Gamma_\gamma}(G_i) G_i. \quad (4.7.2)$$

ここで, d_{Γ_γ} は既約表現 Γ_γ の次元, $D_{lm}^{\Gamma_\gamma}(G_i)$ は対称操作 G_i についての既約表現 Γ_γ の表現行列の lm 成分を表す. この射影演算子を用いると, 例えば B_{1g} 表現の基底となるような電荷秩序が生じる場合には, その基底関数 $\rho_{B_{1g}}$ を以下のように記述できる.

$$\rho_{B_{1g}} = \frac{1}{8} (\rho_1 - \rho_2 + \rho_3 - \rho_4 + \rho_5 - \rho_6 + \rho_7 - \rho_8). \quad (4.7.3)$$

ここで, 以下に示す B_{1g} の射影演算子を用いた*3.

$$P_{1(1)}^{B_{1g}} = \frac{1}{16} (E + C_2 - C_4 - C_4^{-1} + C_2^y + C_2^x - C_2^{\bar{x}} - C_2^{\bar{y}} + I + \sigma_h - IC_4 - IC_4^{-1} + \sigma_v^x + C_v^y - \sigma_d^{\bar{y}} - \sigma_d^{\bar{x}}). \quad (4.7.4)$$

ρ_i の符号を電荷の正負に対応させれば, $\rho_{B_{1g}}$ は結晶中の異方的な電荷分布を記述することとなる. これにより結晶中に D_{4h} の対称性を破る電荷分布が形成され, 空間群の対称性が低下する. この異方的な電荷分布が歪みと結合する場合には, 構造相転移が生じるとともに弾性異常が期待される [47]. また, この原子位置の変換から希土類化合物などの rattling の理解も可能である [48].

話を変位モード解析に戻そう. 構造相転移で可能となる変位を調べるためには, 各 Fe 原子位置に変位ベクトル $\mathbf{u}^i = (u_x^i, u_y^i, u_z^i)^T$ を設定し, その変換を求めることになる. 表 12 に, D_{4h}^{17} の対称操作により変換された変位およびその表現行列の指標をまとめた. D_{4h} の下でこの表現行列を簡約化した結果は以下のとおりである.

$$\Gamma' \downarrow D_{4h} = 2A_{1g} \oplus A_{2g} \oplus 2B_{1g} \oplus B_{2g} \oplus 3E_g \oplus A_{1u} \oplus 2A_{2u} \oplus B_{1u} \oplus 2B_{2u} \oplus 3E_u. \quad (4.7.5)$$

*3 演習問題

表 7 に示した指標表を用いて, 射影演算子 $P_{1(1)}^{B_{1g}}$ および $P_{1(1)}^{B_{2g}}$ を導出せよ.

表 12 空間群 D_{4h}^{17} ($I4/mmm$, No. 139) の並進以外の対称操作に対する Fe 原子変位 u_l^i ($l = x, y, z, i = 1 - 8$) の変換とその表現行列の指標 $\chi^{(\Gamma)}$. 表記を簡単にするため, 変換後の変位をその添え字を用いて $1x, 7z$ のように省略した. また, スペースの都合上 $-1x = \overline{1x}$ のように符号の反転を表現した. 指標 $\chi^{(\Gamma)}$ の計算に寄与する変換後の変位を太字で記した.

u_l^i	E	C_2	C_4	C_4^{-1}	C_2^y	C_2^x	$C_2^{\bar{x}}$	$C_2^{\bar{y}}$	I	σ_h	IC_4	IC_4^{-1}	σ_v^y	σ_v^x	$\sigma_d^{\bar{y}}$	$\sigma_d^{\bar{x}}$
1x	1x	$\overline{3x}$	2y	$\overline{4y}$	$\overline{5x}$	7x	8y	$\overline{6y}$	$\overline{7x}$	5x	$\overline{8y}$	6y	3x	1x	$\overline{2y}$	4y
2x	2x	$\overline{4x}$	3y	$\overline{1y}$	$\overline{8x}$	6x	7y	$\overline{5y}$	$\overline{8x}$	6x	$\overline{5y}$	7y	2x	$\overline{4x}$	$\overline{1y}$	3y
3x	3x	$\overline{1x}$	4y	$\overline{2y}$	$\overline{7x}$	5x	6y	$\overline{8y}$	$\overline{5x}$	7x	$\overline{6y}$	8y	1x	3x	$\overline{4y}$	2y
4x	4x	$\overline{2x}$	1y	$\overline{3y}$	$\overline{6x}$	8x	5y	$\overline{7y}$	$\overline{6x}$	8x	$\overline{7y}$	5y	4x	$\overline{2x}$	$\overline{3y}$	1y
5x	5x	$\overline{7x}$	6y	$\overline{8y}$	1x	3x	4y	$\overline{2y}$	3x	1x	$\overline{4y}$	2y	7x	5x	$\overline{6y}$	8y
6x	6x	$\overline{8x}$	7y	$\overline{5y}$	$\overline{4x}$	2x	3y	$\overline{1y}$	$\overline{4x}$	2x	$\overline{1y}$	3y	6x	$\overline{8x}$	$\overline{5y}$	7y
7x	7x	$\overline{5x}$	8y	$\overline{6y}$	$\overline{3x}$	1x	2y	$\overline{4y}$	1x	3x	$\overline{2y}$	4y	5x	7x	$\overline{8y}$	6y
8x	8x	$\overline{6x}$	5y	$\overline{7y}$	$\overline{2x}$	4x	1y	$\overline{3y}$	$\overline{2x}$	4x	$\overline{3y}$	1y	8x	$\overline{6x}$	$\overline{7y}$	5y
1y	1y	$\overline{3y}$	$\overline{2x}$	4x	5y	$\overline{7y}$	8x	$\overline{6x}$	$\overline{7y}$	5y	8x	$\overline{6x}$	$\overline{3y}$	1y	$\overline{2x}$	4x
2y	2y	$\overline{4y}$	3x	1x	8y	$\overline{6y}$	7x	$\overline{5x}$	$\overline{8y}$	6y	5x	$\overline{7x}$	2y	4y	1x	3x
3y	3y	$\overline{1y}$	$\overline{4x}$	2x	7y	$\overline{5y}$	6x	$\overline{8x}$	$\overline{5y}$	7y	6x	$\overline{8x}$	$\overline{1y}$	3y	$\overline{4x}$	2x
4y	4y	$\overline{2y}$	1x	3x	6y	$\overline{8y}$	5x	$\overline{7x}$	$\overline{6y}$	8y	7x	$\overline{5x}$	4y	2y	$\overline{3x}$	1x
5y	5y	$\overline{7y}$	$\overline{6x}$	8x	1y	$\overline{3y}$	4x	$\overline{2x}$	$\overline{3y}$	1y	4x	$\overline{2x}$	$\overline{7y}$	5y	$\overline{6x}$	8x
6y	6y	$\overline{8y}$	$\overline{7x}$	5x	4y	$\overline{2y}$	3x	1x	$\overline{4y}$	2y	1x	$\overline{3x}$	6y	8y	$\overline{5x}$	7x
7y	7y	$\overline{5y}$	$\overline{8x}$	6x	3y	$\overline{1y}$	2x	$\overline{4x}$	$\overline{1y}$	3y	2x	$\overline{4x}$	$\overline{5y}$	7y	$\overline{8x}$	6x
8y	8y	$\overline{6y}$	$\overline{5x}$	7x	2y	$\overline{4y}$	1x	$\overline{3x}$	$\overline{2y}$	4y	3x	$\overline{1x}$	8y	6y	$\overline{7x}$	5x
1z	1z	3z	2z	4z	$\overline{5z}$	$\overline{7z}$	$\overline{8z}$	$\overline{6z}$	$\overline{7z}$	$\overline{5z}$	$\overline{8z}$	$\overline{6z}$	3z	1z	2z	4z
2z	2z	4z	3z	1z	$\overline{8z}$	$\overline{6z}$	$\overline{7z}$	$\overline{5z}$	$\overline{8z}$	$\overline{6z}$	$\overline{5z}$	$\overline{7z}$	2z	4z	1z	3z
3z	3z	1z	4z	2z	$\overline{7z}$	$\overline{5z}$	$\overline{6z}$	$\overline{8z}$	$\overline{5z}$	$\overline{7z}$	$\overline{6z}$	$\overline{8z}$	1z	3z	4z	2z
4z	4z	2z	1z	3z	$\overline{6z}$	$\overline{8z}$	$\overline{5z}$	$\overline{7z}$	$\overline{6z}$	$\overline{8z}$	$\overline{7z}$	$\overline{5z}$	4z	2z	3z	1z
5z	5z	7z	6z	8z	$\overline{1z}$	$\overline{3z}$	$\overline{4z}$	$\overline{2z}$	$\overline{3z}$	$\overline{1z}$	$\overline{4z}$	$\overline{2z}$	7z	5z	6z	8z
6z	6z	8z	7z	5z	$\overline{4z}$	$\overline{2z}$	$\overline{3z}$	1z	$\overline{4z}$	$\overline{2z}$	1z	$\overline{3z}$	6z	8z	5z	7z
7z	7z	5z	8z	6z	$\overline{3z}$	1z	$\overline{2z}$	$\overline{4z}$	1z	3z	$\overline{2z}$	4z	5z	7z	8z	6z
8z	8z	6z	5z	7z	$\overline{2z}$	$\overline{4z}$	1z	$\overline{3z}$	$\overline{2z}$	$\overline{4z}$	$\overline{3z}$	$\overline{1z}$	8z	6z	7z	5z
$\chi^{(\Gamma)}$	24	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4	4	0	0

この既約分解から, D_{4h}^{17} に属する $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ で可能となる結晶変形が導かれた. 鉄ヒ素超伝導体の実験事実を考慮すれば, (4.7.5) 式の既約分解の中に B_{2g} 表現が含まれていることが重要である. つまり, 対称歪み ε_{xy} で記述される結晶変形による D_{2h}^{23} への構造相転移が可能となっている.

この節の最後に, B_{2g} の変位を記述する基底関数を求め, 対称歪み ε_{xy} と一致することを確認しよう. B_{2g} の射影演算子

$$P_{1(1)}^{B_{2g}} = \frac{1}{16} \left(E + C_2 - C_4 - C_4^{-1} - C_2^y - C_2^x + C_2^{\bar{x}} + C_2^{\bar{y}} + I + \sigma_h - IC_4 - IC_4^{-1} - \sigma_v^x - C_v^y + \sigma_d^{\bar{y}} + \sigma_d^{\bar{x}} \right). \quad (4.7.6)$$

を用いると, 基底関数 $u_{B_{2g}}$ が以下のように記述される.

$$u_{B_{2g}} = \frac{1}{8} \left(u_x^1 - u_y^2 - u_x^3 + u_y^4 + u_x^5 - u_y^6 - u_x^7 + u_y^8 \right). \quad (4.7.7)$$

図 9(c) に、 $u_{B_{2g}}$ の概要図を示した。これより、 $u_{B_{2g}}$ によって記述される原子変位と対称歪み ε_{xy} が同値であることが確かめられた*4。

以上の変位モード解析では、原子位置に設定したベクトルの変換を考えたことになる。それゆえ、この解析を応用することで混成軌道や分子軌道の導出が可能となる。また、時間的に変動する変位を考慮すれば結晶で許される振動モードとその既約表現が得られるなど、各方面に応用が利く群論的解析手法の 1 つとなっている。

4.8 対称性に基づいた量子状態と可能な多極子自由度についての考察

群論的に可能な結晶変形が実現するかどうかを調べるためには、系の量子状態に対する相転移の秩序変数の期待値を調べる必要がある。この期待値について、群論的な考察をしよう。量子力学において、物理量 Q の期待値は演算子 \hat{Q} と量子系の波動関数を用いて以下のように記述できる。

$$\langle Q \rangle = \int d\mathbf{r} \psi^* \hat{Q} \psi. \quad (4.8.1)$$

空間群 \mathbb{G} の結晶中では、波動関数 ψ の表現行列は簡約化される。それゆえ、以下に示すように ψ は既約表現の基底関数の線形結合で記述される。

$$\psi = \sum_{\Gamma_\gamma} c^{(\Gamma_\gamma)} \varphi^{(\Gamma_\gamma)}. \quad (4.8.2)$$

ここで、 $\varphi^{(\Gamma_\gamma)}$ は既約表現 Γ_γ の基底関数であり、 $c^{(\Gamma_\gamma)}$ はその係数である。この展開を用いると、これまで我々が対称歪みと回転の分類で行ってきたように、 \mathbb{G} の対称操作 G_i に対する $\psi^* \psi$ の表現行列を記述するために群論の方法を用いることができる。

物理量は系の対称操作に対して不変である必要がある。それゆえ量子力学においても、(4.8.1) 式で示した物理量の期待値が不変となる必要がある。言い換えると、 \mathbb{G} の対称操作に対する $\psi^* \hat{Q} \psi$ の表現行列を既約分解した結果に、全対称表現が含まれている必要がある。従って、 $(\Gamma_1 \oplus \Gamma_2 \oplus \dots \oplus \Gamma_\gamma) \otimes (\Gamma_1 \oplus \Gamma_2 \oplus \dots \oplus \Gamma_\gamma)$ と記述される ψ 同士の直積の既約分解に、 \hat{Q} が属する既約表現 Γ_Q が含まれていなければならない。これを選択則と呼ぶ。

例として、 D_{4h} の E_g 表現に属している $3d$ 電子軌道の波動関数 ψ_{yz} および ψ_{zx} を考えよう。これら波動関数の下で許される物理量の既約表現は、以下のような直積の既約分解から求めることができる。

$$E_g \otimes E_g = A_{1g} \oplus A_{2g} \oplus B_{1g} \oplus B_{2g}. \quad (4.8.3)$$

それゆえ、もし演算子が B_{1g} に属していれば、 $\psi^* \hat{Q} \psi$ は $B_{1g} \otimes B_{1g} = A_{1g}$ を含むこととなり、有限の期待値 $\langle Q \rangle$ が得られる。

後に議論するように、このような選択則に基づいた解析は、与えられた量子系で許される多極子応答の理解の助けとなる。

*4 演習問題

図 9 に示した $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ のユニットセルを構成する 5 個の Ba 原子に着目して変位モードを解析し、対称歪み ε_{xy} で記述される結晶変形が可能であることを確認せよ。また、射影演算子を用いて ε_{xy} に対応する Ba 原子の変位を求めよ。

4.9 第4章のまとめ

第4章では、対称歪みと回転の群論的な性質と分類を議論した。その際、少々テキストの趣旨とは離れたかもしれないが、群論解析の実用的な利用方法も確認し、関数の分類のためには群 \mathbb{G} の指標表を用いることが便利であることを確認した。また選択則は、多極子物理の群論的理解を与える重要な性質である。

この章のまとめとして、超音波が誘起する結晶変形の群論的理解を深めよう。(3.5.12) 式と (3.5.13) 式で示したように、例えば正方晶中に $\mathbf{q} \parallel [100]$ かつ $\boldsymbol{\xi} \parallel [010]$ の横波超音波を伝搬させた場合には、対称歪み ε_{xy} に加え格子回転 ω_{xy} が同時に誘起される。それゆえ、横波超音波では B_{2g} の歪み場に加え、 A_{2g} の回転場を印加していると理解できる。これを多極子の観点から捉えると、横波超音波を用いることで B_{2g} の外場に応答する多極子と弾性応答だけではなく、 A_{2g} の外場に応答する多極子と弾性応答をも観測できることを意味している。

5 超音波による多極子応答の観測

5.1 四面体配位の結晶場

本節では、結晶の変形がもたらす量子系への効果を考える。簡単な説明のため、正四面体の中心付近に位置する電子を考え、それに対する結晶場 (CEF) が結晶変形によってどのように変調されるのかを議論する。これにより、超音波を用いた多極子効果の議論で基礎となる、対称歪みと多極子の結合を記述できることを理解しよう。

ここでは例として、4つの原子で形成される正四面体の中心付近に電子が存在する場合を考える。図10(a)に、四面体配位の概要図を示す。原点付近に位置する電子に対して4つの原子が配位しており、その座標 \mathbf{r}_i ($i = 1 - 4$) は、 $\mathbf{r}_1 = (r_0, \theta_0, \pi/4)$, $\mathbf{r}_2 = (r_0, \pi - \theta_0, 3\pi/4)$, $\mathbf{r}_3 = (r_0, \theta_0, 5\pi/4)$, $\mathbf{r}_4 = (r_0, \pi - \theta_0, 7\pi/4)$ のように記述できる。ここで、 θ_0 は正四面体からのずれを特徴づけるパラメーターとなっている。 $\theta_0 = \theta_0^{\text{cubic}} = \cos^{-1}(1/\sqrt{3})$ の関係が満たされる場合には正四面体配位となり、中心の点群は T_d となる。他方、 $\theta_0 > \theta_0^{\text{cubic}}$ の場合には、図10(b)と10(c)に示すように、 z 方向に押しつぶされた四面体となる。この変形に対し、ユニットセルを x - y 平面に射影したセルは面積を変えつつも正方形を保つことが重要で

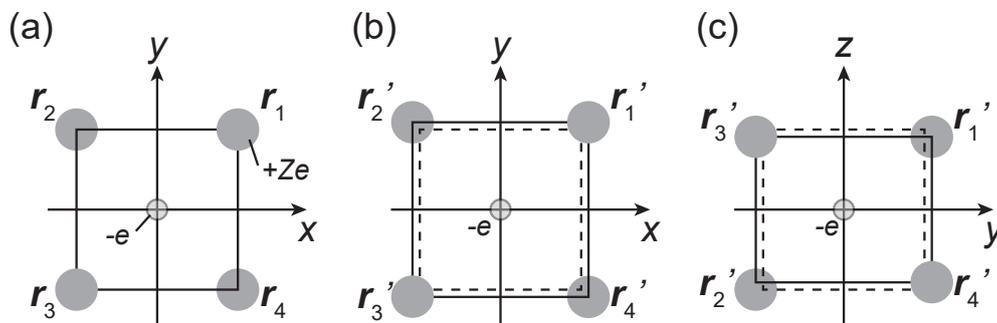


図10 四面体配位の概要図。(a) 点群 T_d の正四面体配位の場合を z 軸方向からみた場合。 z 軸方向に圧縮された正四面体 (点群 D_{2d}) を (b) z 軸方向から見た場合、および (c) x 軸方向からみた場合。図中実線 (破線) は T_d (D_{2d}) の場合のユニットセルを示す。鉄ヒ素超伝導体 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ を考慮した場合には、 x および y 軸は斜方晶の主軸 x' および y' に対応することに注意が必要である。

ある。

これらの配位原子によって、四面体中心付近の電子は Coulomb ポテンシャルの影響を受ける。これが結晶場ポテンシャル V_{CEF} となり、以下のように記述される。

$$V_{\text{CEF}}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^4 \frac{Ze^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}|}. \quad (5.1.1)$$

ここで、 $e (> 0)$ は電気素量、 Z は配位原子の原子番号である。この V_{CEF} は、球面調和関数を用いて以下のように展開できる [49]。

$$V_{\text{CEF}}(\mathbf{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l r^l q_l^m V_l^m(\mathbf{r}), \quad (5.1.2)$$

$$V_l^m(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} Y_l^m(\theta, \varphi), \quad (5.1.3)$$

$$q_l^m = \sum_{i=1}^4 \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} \frac{Ze^2}{r_i^{l+1}} Y_l^{*m}(\theta_i, \varphi_i). \quad (5.1.4)$$

さらに、球面調和関数 Y_l^{*m} の複素共役が $Y_l^{*m} = (-1)^m Y_l^{-m}$ となることを利用し、また Legendre 倍関数 P_l^m を用いると、以下の結果が得られる。

$$Y_l^m(\theta, \varphi) = C_{l,m} P_l^m(\cos \theta) \exp[im\varphi], \quad (5.1.5)$$

$$C_{l,m} = (-1)^{(m+|m|)/2} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sqrt{\frac{2l+1}{2} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}}, \quad (5.1.6)$$

$$P_l^m(t) = \frac{(1-t^2)^{|m|/2}}{2^l l!} \frac{d^{|m|+l}}{dt^{|m|+l}} (t^2-1)^l. \quad (5.1.7)$$

ここで強調すべきことは、 V_{CEF} がポテンシャルであるため群 \mathbb{G} の全対称表現に属することである。従って、 V_{CEF} を展開した結果から得られるすべての項を考える必要はなく、 \mathbb{G} の下で全対称表現となる項のみを考えればよい。

四面体配位の場合の CEF を具体的に計算しよう。(5.1.4) 式の q_l^m に \mathbf{r}_1 から \mathbf{r}_4 を代入することで、以下の関係式を得る。

$$q_l^m = \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} \frac{Ze^2}{r_0^{l+1}} C_{l,m} \left\{ P_l^m(\cos \theta_0) \exp\left[-\frac{i\pi}{4}m\right] + P_l^m(-\cos \theta_0) \exp\left[-\frac{3i\pi}{4}m\right] \right\} (1 + \exp[-im]). \quad (5.1.8)$$

$(1 + \exp[-im])$ が奇数の m に対してゼロとなるので、 q_l^m については偶数の $m = 0, 2, 4, \dots$ の場合を考えればよい。また、電子軌道として p や d を取り扱う場合には、 $l = 4$ までを考えれば十分である。表 13 に、 q_l^m と Y_l^m の具体的な形を記載した。これらの関数を用いると、 V_{CEF} が以下のように記述できる。

$$\begin{aligned} V_{\text{CEF}}(\mathbf{r}) &= q_0^0 V_0^0 + r^2 q_2^0 V_2^0 + r^4 q_4^0 V_4^0 + r^4 (q_4^{-4} V_4^{-4} + q_4^4 V_4^4) \\ &= A_2^0 \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} r^2 + A_4^0 \frac{35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 3}{8} r^4 + A_4^4 \frac{\sqrt{35}}{8} \sin^4 \theta \cos 4\varphi r^4 \\ &= A_2^0 \frac{3z^2 - r^2}{2} + A_4^0 \frac{35z^4 - 30z^2 r^2 + 3r^4}{8} + A_4^4 \frac{\sqrt{35}}{8} (x^4 - 6x^2 y^2 + y^4). \end{aligned} \quad (5.1.9)$$

表 13 $r_1 - r_4$ の場合の q_l^m , $Y_l^m(\theta, \varphi)$, および $V_l^m(\theta, \varphi)$.

l	m	q_l^m	Y_l^m
0	0	$(4Ze^2/r_0)$	$1/\sqrt{4\pi}$
1	0	0	$\sqrt{3/4\pi} \cos \theta$
2	0	$(2Ze^2/r_0^3)(3 \cos^2 \theta_0 - 1)$	$\sqrt{5/16\pi}(3 \cos^2 \theta - 1)$
2	± 2	0	$\sqrt{15/32\pi} \sin^2 \theta \exp[\pm 2i\varphi]$
3	0	0	$\sqrt{7/16\pi}(5 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta)$
3	± 2	0	$\sqrt{105/32\pi} \cos \theta \sin^2 \theta \exp[\pm 2i\varphi]$
4	0	$(Ze^2/2r_0^5)(35 \cos^4 \theta_0 - 30 \cos^2 \theta_0 + 3)$	$(3/8\sqrt{4\pi})(35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 3)$
4	± 2	0	$\sqrt{45/128\pi} \sin^2 \theta (7 \cos^2 \theta - 1) \exp[\pm 2i\varphi]$
4	± 4	$-(\sqrt{70}Ze^2/4r_0^5) \sin^4 \theta_0$	$(3\sqrt{35}/16\sqrt{2\pi}) \sin^4 \theta \exp[\pm 4i\varphi]$

表 14 点群 T_d の対称操作 G_i の指標と, 既約表現 Γ_γ に属する基底関数および対称歪みと回転.
 $f_{A_2^1} = x^4(y^2 - z^2) + y^4(z^2 - x^2) + z^4(x^2 - y^2)$, $\{u, v\} = \{2z^2 - x^2 - y^2, \sqrt{3}(x^2 - y^2)\}$ とした [44]. スペー
 スの都合上, -1 を $\bar{1}$ と表記した.

Γ_γ	E	$6IC_4$	$3C_2$	$6\sigma_d$	$8C_3I$	基底関数	対称歪みと回転
A_1	1	1	1	1	1	$r^2 = x^2 + y^2 + z^2$ $x^4 + y^4 + z^4 - 3r^4/5$ xyz	ϵ_B
A_2	1	$\bar{1}$	1	$\bar{1}$	1	$f_{A_2^1}$ $f_{A_2^1} \times xyz$	
E	2	0	2	0	$\bar{1}$	$\{u, v\}$ $\{xyzv, -xyzu\}$	$\{\epsilon_u, \epsilon_v\}$
T_1	3	1	$\bar{1}$	$\bar{1}$	0	$\{yz(y^2 - z^2), zx^4(z^2 - x^2), xy(x^2 - y^2)\}$ $\{x(y^2 - z^2), y^4(z^2 - x^2), z(x^2 - y^2)\}$	
T_2	3	$\bar{1}$	$\bar{1}$	1	0	$\{yz, zx, xy\}$ $\{lyz, lz x, lxy\}$ $\{x, y, z\}$	$\{\epsilon_{yz}, \epsilon_{zx}, \epsilon_{xy}\}$ $\{\omega_{yz}, \omega_{zx}, \omega_{xy}\}$

ここで簡単のため, 以下のように A_l^m を設定した.

$$A_2^0 = \frac{4Ze^2}{r_0^3} \frac{3 \cos^2 \theta_0 - 1}{2} \quad (5.1.10)$$

$$A_4^0 = \frac{4Ze^2}{r_0^5} \frac{35 \cos^4 \theta_0 - 30 \cos^2 \theta_0 + 3}{8} \quad (5.1.11)$$

$$A_4^4 = -\frac{4Ze^2}{r_0^5} \frac{\sqrt{35}}{8} \sin^4 \theta_0, \quad (5.1.12)$$

また, ポテンシャルの原点を変えるだけであるため, $q_0^0 V_0^0 = 4Ze^2/r_0$ を省略した.

以上から得られた V_{CEF} について, 四面体の対称操作に対する不変性を調べよう. まず初めに, $\cos^2 \theta_0^{\text{cubic}} = 1/3$ を満たす正四面体の場合の CEF に注目しよう. この場合には A_2^0 がゼロになるため,

表 15 点群 D_{2d} の対称操作 G_i の指標表と、既約表現 Γ_γ に属する基底関数、対称歪みと回転、および電気四極子 [44]. ここで、 C_2' の回転軸を x (y) 軸方向にとった. C_2' の回転軸が [110] 方向に向けられた場合には、基底関数 xy と $x^2 - y^2$ の既約表現が互に入れ替わる. スペースの都合上、 -1 (-2) を $\bar{1}$ ($\bar{2}$) と表記した.

Γ_γ	E	$2IC_4$	C_2	$2C_2'$	$2\sigma_d$	基底関数	対称歪みと回転	電気四極子
A_1	1	1	1	1	1	z^2 xyz	ϵ_B, ϵ_u	$O_{3z^2-r^2} = \frac{3z^2-r^2}{2r^2}$
A_2	1	1	1	$\bar{1}$	$\bar{1}$	l_z $z(x^2 - y^2)$ $xy(x^2 - y^2)$	ω_{xy}	
B_1	1	$\bar{1}$	1	1	$\bar{1}$	xy z	ϵ_{xy}	$O_{xy} = \frac{\sqrt{3}xy}{r^2}$
B_2	1	$\bar{1}$	1	$\bar{1}$	1	$x^2 - y^2$	ϵ_v	$O_{x^2-y^2} = \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{x^2-y^2}{r^2}$
E	2	0	$\bar{2}$	0	0	$\{yz, zx\}, \{l_x, l_y\}$ $\{x, yz\}$	$\{\epsilon_{yz}, \epsilon_{zx}\}, \{\omega_{yz}, \omega_{zx}\}$	$\left\{ O_{yz} = \frac{\sqrt{3}yz}{r^2}, O_{zx} = \frac{\sqrt{3}zx}{r^2} \right\}$

CEF は以下のように記述される.

$$\begin{aligned}
 V_{\text{CEF}}^{T_d}(\mathbf{r}) &= -\frac{4Ze^2}{r_0^5} \frac{28}{9} \left[\frac{35z^4 - 30z^2r^2 + 3r^4}{8} + 5 \frac{x^4 - 6x^2y^2 + y^4}{8} \right] \\
 &= -\frac{4Ze^2}{r_0^5} \frac{5}{2} \left(x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5}r^4 \right). \tag{5.1.13}
 \end{aligned}$$

表 14 に示した点群 T_d の指標表から、 V_{CEF} は全対称表現 A_1 に属することが確認できる. 次に、正四面体から対称性を低下させた点群 D_{2d} の CEF を考える. 我々のモデルにおいて、この低対称化は θ_0 を $\theta^{\text{cubic}} = \cos^{-1}(1/\sqrt{3})$ から変化させることに相当する. これにより、(5.1.9) 式で示した V_{CEF} の A_2^0 が 0 から有限の値となり、 V_2^0 の寄与が現れる. 表 15 に示した点群 D_{2d} の指標表から、 V_2^0 の関数は D_{2d} の A_1 表現に属することが分かるため、結果として V_{CEF} の不変性が確かめられる. 以上から、四面体配位の場合における CEF を記述できた. このような座標を用いた記述方法に加え、 (x, y, z) を全角運動量演算子 (J_x, J_y, J_z) に置き換える Stevens の等価演算子法を用いた CEF の記述も可能である [50].

5.2 格子歪みによる結晶場の変化と多極子の寄与

この節では、CEF ポテンシャルに対する結晶変形の効果を議論する. 非常に単純化したモデルではあるものの、ここでの議論が超音波物理に関連した固体中の多極子効果の基本的な理解の一つにつながることを示す.

点群 T_d と D_{2d} の CEF を比較すると、 $r^2q_2^0V_2^0 \propto 3z^2 - r^2$ の項が正四面体の対称性の低下を特徴づける結晶場であるといえる. また、 $3z^2 - r^2$ という基底関数は、結晶の立方晶から正方晶への変形を記述する対称歪み ϵ_u と同値な関数となっている. この類似性の詳細を調べることで、対称歪みと多極子の結合に由来する結晶対称性の低下を記述しよう.

正四面体の頂点 \mathbf{r}_i に位置する原子の座標を変化させ、 θ_0^{cubic} から θ_0 を $\Delta\theta$ だけ変化させたときの ϵ_u を

計算しよう。座標の変化 $\mathbf{r}'_i - \mathbf{r}_i$ を $\Delta\theta$ の 1 次まで展開すると、以下の結果が得られる。

$$\begin{aligned}\mathbf{r}'_1 - \mathbf{r}_1 &= r_0 \Delta\theta \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \cos \theta_0^{\text{cubic}}, \frac{1}{\sqrt{2}} \cos \theta_0^{\text{cubic}}, -\sin \theta_0^{\text{cubic}} \right)^T, \\ \mathbf{r}'_2 - \mathbf{r}_2 &= r_0 \Delta\theta \left(-\frac{1}{\sqrt{2}} \cos \theta_0^{\text{cubic}}, \frac{1}{\sqrt{2}} \cos \theta_0^{\text{cubic}}, \sin \theta_0^{\text{cubic}} \right)^T, \\ \mathbf{r}'_3 - \mathbf{r}_3 &= r_0 \Delta\theta \left(-\frac{1}{\sqrt{2}} \cos \theta_0^{\text{cubic}}, -\frac{1}{\sqrt{2}} \cos \theta_0^{\text{cubic}}, -\sin \theta_0^{\text{cubic}} \right)^T, \\ \mathbf{r}'_4 - \mathbf{r}_4 &= r_0 \Delta\theta \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \cos \theta_0^{\text{cubic}}, -\frac{1}{\sqrt{2}} \cos \theta_0^{\text{cubic}}, \sin \theta_0^{\text{cubic}} \right)^T.\end{aligned}$$

この座標変化による位置の相対変化が、(3.1.11) 式に示した引っ張り歪みに対応する。これを利用して、四面体の頂点位置変化による歪み ε_{ii} が以下のように記述できる。

$$(\varepsilon_{xx}, \varepsilon_{yy}, \varepsilon_{zz}) = \Delta\theta \left(\frac{\cos \theta_0^{\text{cubic}}}{\sin \theta_0^{\text{cubic}}}, \frac{\cos \theta_0^{\text{cubic}}}{\sin \theta_0^{\text{cubic}}}, -\frac{\sin \theta_0^{\text{cubic}}}{\cos \theta_0^{\text{cubic}}} \right). \quad (5.2.1)$$

この引っ張り歪みから、結晶の変形を記述する対称歪み ε_u が以下のように計算できる。

$$\varepsilon_u = -\frac{4}{\sqrt{3}} \frac{\Delta\theta}{\sin 2\theta_0^{\text{cubic}}}. \quad (5.2.2)$$

他方、変形に対する A_2^0 , A_4^0 , および A_4^4 の変化が $\Delta\theta$ に比例することが分かる。それゆえ、正四面体がわずかに歪んだ場合の結晶場を以下のように記述することができる。

$$V'_{\text{CEF}} = V_{\text{CEF}}^{T_d} + A_2^0 \frac{3z^2 - r^2}{2} \varepsilon_u + A_4^0 \frac{35z^4 - 30z^2 r^2 + 3r^4}{8} \varepsilon_u + A_4^4 \frac{\sqrt{35}}{8} (x^4 - 6x^2 y^2 + y^4) \varepsilon_u. \quad (5.2.3)$$

ここで、 A_2^0 , A_4^0 , そして A_4^4 は ε_u と関数との結合定数である。(5.2.3) 式の右辺第 2 項以降の項は小さな歪みによって変調された CEF を特徴づけるものであり、多極子-歪み相互作用を記述する項となる。特に、歪みの 1 次と座標の 2 次関数が結合している項が四極子-歪み相互作用となり、(5.2.3) 式の場合には電気四極子 O_u と対称歪み ε_u の結合が該当する*5。

上記の方法では、CEF を点電荷モデルの範囲で記述し、配位原子位置を変化させて多極子-歪み相互作用を得た。他方、一般の多極子-歪み相互作用は、高対称性相の CEF を用いて以下のように記述できる。

$$\begin{aligned}V'_{\text{CEF}} &= V_{\text{CEF}} + \sum_{\Gamma_\gamma} \frac{\partial V_{\text{CEF}}}{\partial \varepsilon_{\Gamma_\gamma}} \varepsilon_{\Gamma_\gamma} \\ &= V_{\text{CEF}} - \sum_{\Gamma_\gamma} g_{\Gamma_\gamma} O_{\Gamma_\gamma} \varepsilon_{\Gamma_\gamma}.\end{aligned} \quad (5.2.4)$$

ここで、 O_{Γ_γ} は既約表現 Γ_γ に属する対称歪み $\varepsilon_{\Gamma_\gamma}$ と結合する多極子であり、 g_{Γ_γ} はこれらの結合定数である。偶パリティの多極子の場合には、 O_{Γ_γ} は特に電気多極子と呼ばれる。

対称性の観点から考えると、(5.2.4) 式の V'_{CEF} は結晶対称性の低下を特徴づけるため重要である。上述したように、 V_{CEF} は高対称性な点群 \mathbb{G} の対称操作に対して不変となっている。それに対し、 V'_{CEF} には

*5 演習問題

配位原子の位置を $\mathbf{r}_1 = (r_0, \theta_0, \pi/4 - \Delta\varphi)$, $\mathbf{r}_2 = (r_0, \pi - \theta_0, 3\pi/4 + \Delta\varphi)$, $\mathbf{r}_3 = (r_0, \theta_0, 5\pi/4 - \Delta\varphi)$, $\mathbf{r}_4 = (r_0, \pi - \theta_0, 7\pi/4 + \Delta\varphi)$ ($\Delta\varphi > 0$) とした場合の多極子-歪み相互作用を導出し、電気四極子 $O_{x^2-y^2}$ と歪み ε_θ の結合項が含まれることを確認せよ。

対称性の低下を特徴づけるいくつかの項が追加されているため、 $\varepsilon_{\Gamma_y} = 0$ の場合を除き \mathbb{G} に対して不変にはなっていない。この結果は、 V'_{CEF} は \mathbb{G} の全対称表現に属さないことを意味している。一方、 V'_{CEF} は $\varepsilon_{\Gamma_y} \neq 0$ の場合でも \mathbb{G}' の対称操作に対して不変にならなければならない。したがって、 \mathbb{G} から \mathbb{G}' への対称性の低下を記述する活性表現に属する多極子だけが、多極子-歪み結合に寄与すると結論できる。

多極子-歪み結合は結晶の変形をもたらすが、このような結合が量子系に影響を与えるかどうかは、高対称性の点群 \mathbb{G} の固有関数に依存する。そこで、量子状態に対する歪みの効果について議論しよう。多極子-歪み結合により、高対称な CEF の固有関数 $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$ のエネルギー状態が変化する。この固有関数に対して、 V'_{CEF} の行列要素が以下のように記述される。

$$\langle j | V'_{\text{CEF}} | i \rangle = E_{\text{CEF}}^i \delta_{ij} - \sum_{\varepsilon_{\Gamma_y}} g_{\Gamma_y} \langle j | O_{\Gamma_y} | i \rangle \varepsilon_{\Gamma_y}. \quad (5.2.5)$$

ここで、 $\langle i | V_{\text{CEF}} | i \rangle = E_{\text{CEF}}^i$ ($i, j = 1 - n$) とした。量子状態の固有関数に由来する多極子 O_{Γ_y} の期待値が 0 でない値になったとき、高対称相における量子状態の固有エネルギー E_{CEF}^i が変化すると考えられる。したがって、量子系の波動関数が有限な多極子の期待値を持つかどうか、多極子秩序が生じる際に重要な要素となる。このような有限な行列要素を持つかどうかを議論する際には、4.8 節で議論した量子力学の選択則が便利である。

5.3 多極子応答と弾性定数

我々は、結晶の変形に由来する多極子効果について議論した。このような場合、量子状態のエネルギー変化を用いることで、多極子応答の弾性への寄与を記述することができる。この節の目標は、系の等温・等積条件下でのヘルムホルツ自由エネルギー F を計算し、歪みに対する 2 階微分によって弾性定数を計算することである。この計算により、多極子-歪み相互作用に対する系の応答がどのように弾性定数に現れるかを示す。

自由エネルギーを計算するためには、結晶場に対する量子系の固有エネルギー $E'_{\text{CEF}}(\varepsilon_{\Gamma_y})$ を記述する必要がある。この量子状態の固有エネルギーを計算するためには (5.2.5) 式を対角化すればよいが、一般に対角化した行列を得るのは難しい。そこで、以下に示す 2 次の摂動の範囲でエネルギーを記述する。

$$E'_{\text{CEF}}(\varepsilon_{\Gamma_y}) = E_{\text{CEF}}^i - g_{\Gamma_y} \langle i | O_{\Gamma_y} | i \rangle \varepsilon_{\Gamma_y} + g_{\Gamma_y}^2 \sum_{j \neq i} \frac{\langle i | O_{\Gamma_y} | j \rangle \langle j | O_{\Gamma_y} | i \rangle}{E_{\text{CEF}}^i - E_{\text{CEF}}^j} \varepsilon_{\Gamma_y}^2. \quad (5.3.1)$$

この 2 次の摂動エネルギーに対して、以下に示す分配関数を考える。

$$Z(T, \varepsilon_{\Gamma_y}) = \sum_i \exp \left[\frac{E'_{\text{CEF}}(\varepsilon_{\Gamma_y})}{k_B T} \right]. \quad (5.3.2)$$

ここで、 k_B は Boltzmann 定数、 T は系の温度である。これにより、結晶の歪みによる弾性エネルギーの上昇分と電子系の自由エネルギーの和で記述される系の全エネルギーが得られる。

$$\begin{aligned} F &= F_{\text{elastic}} + F_{\text{electronic}} \\ &= \frac{1}{2} C_{\Gamma_y}^0 \varepsilon_{\Gamma_y}^2 - N k_B T \ln Z(T, \varepsilon_{\Gamma_y}). \end{aligned} \quad (5.3.3)$$

ここで、 N は単位体積当たりの電子数である。 F を ε_{Γ_y} で 2 階微分することで、弾性定数の温度変化を以

下のように記述できる.

$$C_{\Gamma_\gamma}(T) = \frac{\partial^2 F}{\partial \varepsilon_{\Gamma_\gamma}^2} = C_{\Gamma_\gamma}^0 - Ng_{\Gamma_\gamma}^2 \chi_{\Gamma_\gamma}(T). \quad (5.3.4)$$

ここで, $\chi_{\Gamma_\gamma}(T)$ は多極子感受率と呼ばれ, 物理量 A の Boltzmann 統計における期待値

$$\langle A \rangle = \frac{1}{Z} \sum_i \langle i | A | i \rangle \exp \left[-\frac{E_i}{k_B T} \right] \quad (5.3.5)$$

を用いて以下のように記述される.

$$-g_{\Gamma_\gamma}^2 \chi_{\Gamma_\gamma}(T) = \left\langle \frac{\partial^2 E_{\text{CEF}}^i}{\partial \varepsilon_{\Gamma_\gamma}^2} \bigg|_{\varepsilon_{\Gamma_\gamma} \rightarrow 0} \right\rangle - \frac{1}{k_B T} \left[\left\langle \left(\frac{\partial E_{\text{CEF}}^i}{\partial \varepsilon_{\Gamma_\gamma}} \bigg|_{\varepsilon_{\Gamma_\gamma} \rightarrow 0} \right)^2 \right\rangle - \left\langle \frac{\partial E_{\text{CEF}}^i}{\partial \varepsilon_{\Gamma_\gamma}} \bigg|_{\varepsilon_{\Gamma_\gamma} \rightarrow 0} \right\rangle^2 \right]. \quad (5.3.6)$$

(5.3.6) 式の右辺の第 1 項は, 摂動エネルギーの歪みの 2 次に比例する項に由来する. この項は van Vleck 項と呼ばれ, 低温では温度に依存しない振る舞いを示す. 一方, (5.3.6) 式の右辺の第 2 項は摂動エネルギーの歪みの 1 次の項に由来し, 低温に向かって $1/T$ の温度依存性を示すキュリー項と呼ばれる. 多極子-歪み結合に加えて, 多極子間に働く相互作用

$$H_{\text{MM}} = - \sum_{A \neq B} \sum_{\Gamma_\gamma} g'_{\Gamma_\gamma} O_{\Gamma_\gamma}^A O_{\Gamma_\gamma}^B \quad (5.3.7)$$

を導入することができる. ここで, A -サイトと B -サイト間の相互作用を考慮し, その結合係数を g'_{Γ_γ} とした. この相互作用 H_{MM} により, (5.3.4) 式の弾性定数は以下のように変更される.

$$C_{\Gamma_\gamma}(T) = C_{\Gamma_\gamma}^0 - \frac{Ng_{\Gamma_\gamma}^2 \chi_{\Gamma_\gamma}(T)}{1 - g'_{\Gamma_\gamma} \chi_{\Gamma_\gamma}(T)}. \quad (5.3.8)$$

もし van Vleck 項が無視できる場合には, (2.2.1) 式で示したものと同一の式が導出できる.

$$C_{\Gamma_\gamma}(T) \sim C_{\Gamma_\gamma}^0 \left(1 - \frac{\Delta}{T - \Theta} \right). \quad (5.3.9)$$

ここで, Δ は g_{Γ_γ} を含む定数であり, 弾性定数に寄与する多極子と歪みの結合のエネルギースケールを表す. Θ は g'_{Γ_γ} を含む定数であり, 弾性定数に寄与する多極子間相互作用のエネルギースケールを表す. このように求めた弾性定数の温度依存性に着目すると, 弾性定数は低温に向かって減少することが分かる. この振る舞いは, 冷えると硬くなるという直感的な弾性とは対照的な結果であり, 多極子応答を特徴づける弾性的性質である. 弾性定数は, $T_s^0 = \Delta + \Theta$ で定義される特性温度でゼロとなる.

3.5 節で述べたように, 超音波を用いて弾性定数の測定が可能であるため, 我々は多極子の応答を弾性定数のソフト化として観測できることとなる. 特に, 表 1 に示したように, 超音波の伝搬方向や変位方向を選択することで結晶に誘起する対称歪みを選択できる. 超音波のこの特性により, 我々は結晶中に印加した歪み $\varepsilon_{\Gamma_\gamma}$ と結合することが可能な既約表現 Γ_γ に属する多極子の応答を, 選択的に観測することができる. この実験結果と量子力学の選択則に基づき, 量子状態を構成する波動関数の直積の既約分解に Γ_γ が含まれると結論付けることができ, その結果として量子状態を構成する波動関数の形を推測できることとなる.

これらの弾性定数に対する多極子応答の統計力学的な記述は, 磁場による磁気双極子の応答を観測する磁化率 (帯磁率) と等価な形式となっている [51]. それに対し, 磁化率と弾性定数は異なる物理量である

だけではなく、応答を観測できる多極子の対称性が異なっている。磁場は時間反転対称性を破るため、磁化率は時間反転対称性を破る多極子を観測することができる。他方、歪みは時間反転と空間反転対称性に対して不変であるが結晶対称性を破る。それゆえ、超音波による弾性定数の測定からは、一般に時間反転・空間反転対称性に対して不変な電気四極子や電気十六極子などの電気多極子の応答を調べることができる。他方、これら時間・空間の対称性がもともと破れている量子系では上記のことは当てはまらない。例えば、超音波測定でも空間反転対称性を破る電気双極子の応答を観測でき、超音波測定で使用される圧電素子など強誘電体はその例である [36].

5.4 3d 電子系の多極子効果: 点群 D_{2d} の場合を例として

この節では、歪んだ四面体中心における点群 D_{2d} の下での 3d 電子系に着目し、その多極子効果について述べる。そのため、以下に示す 3d 電子軌道の波動関数を用意しよう。

$$\psi_{3z^2-r^2}(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} f_{3d}(r) \frac{3z^2 - r^2}{r^2}, \quad (5.4.1)$$

$$\psi_{x^2-y^2}(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} f_{3d}(r) \frac{x^2 - y^2}{r^2}, \quad (5.4.2)$$

$$\psi_{yz}(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} f_{3d}(r) \frac{yz}{r^2}, \quad (5.4.3)$$

$$\psi_{zx}(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} f_{3d}(r) \frac{zx}{r^2}, \quad (5.4.4)$$

$$\psi_{xy}(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} f_{3d}(r) \frac{xy}{r^2}, \quad (5.4.5)$$

$$f_{3d}(r) = \frac{4}{81\sqrt{30}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{7}{2}} r^2 \exp\left[-\frac{Z}{3a_0}r\right]. \quad (5.4.6)$$

ここで、 a_0 は Bohr 半径である。また、鉄ヒ素超伝導体 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ を考慮し、 x および y 軸は斜方晶の主軸方向にとった。群論的には、5 つの 3d 電子軌道 $\psi_{3z^2-r^2}$, $\psi_{x^2-y^2}$, ψ_{yz} , ψ_{zx} , ψ_{xy} の表現行列 $D^{3d}(G_i)$ は以下のように簡約化される。

$$D^{3d}(G_i) \downarrow D_{2d} = A_1(\psi_{3z^2-r^2}) \oplus B_1(\psi_{xy}) \oplus B_2(\psi_{x^2-y^2}) \oplus E(\psi_{yz}, \psi_{zx}). \quad (5.4.7)$$

図 11 に示すように、この群論による対称性の議論は 3d 電子の ψ_{yz} 軌道および ψ_{zx} 軌道が点群 D_{2d} の結晶場の下で縮退することを反映している。そのため、それぞれの波動関数に対する結晶場の固有値 $E'_{\text{CEF}} = \int d\mathbf{r} \psi_i^*(\mathbf{r}) V'_{\text{CEF}} \psi_i(\mathbf{r})$ を計算することでも確認できる。

これらの波動関数を用いて、多極子応答を記述するために必要な行列要素を計算しよう。5 つの電気四極子に対する計算結果は以下のとおりである。

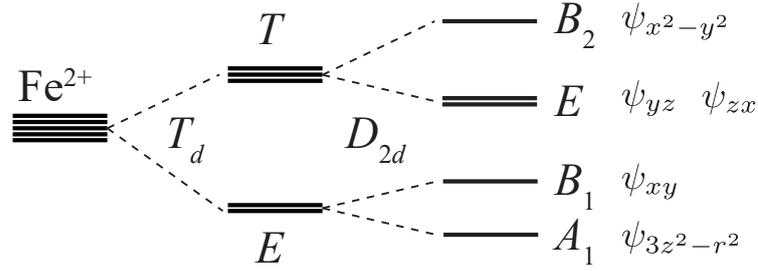


図 11 Fe^{2+} の $3d$ 電子軌道 $\psi_{3z^2-r^2}$, $\psi_{x^2-y^2}$, ψ_{xy} , ψ_{yz} , および ψ_{zx} のエネルギー準位. 真空中では 5 重に縮退した軌道が, 点群 T_d および D_{2d} の結晶場の下でどのように分裂するかを示した. また, それぞれの点群における既約表現を合わせて記載した.

$$O_{3z^2-r^2} : \frac{\langle r^2 \rangle}{7} \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -2 \end{pmatrix}, \quad (5.4.8)$$

$$O_{x^2-y^2} : \frac{\langle r^2 \rangle}{7} \begin{pmatrix} 0 & -2 & 0 & 0 & 0 \\ -2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\sqrt{3} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (5.4.9)$$

$$O_{yz} : \frac{\langle r^2 \rangle}{7} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\sqrt{3} & 0 & 0 \\ 1 & -\sqrt{3} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{3} \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 \end{pmatrix}, \quad (5.4.10)$$

$$O_{zx} : \frac{\langle r^2 \rangle}{7} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{3} \\ 1 & \sqrt{3} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (5.4.11)$$

$$O_{xy} : \frac{\langle r^2 \rangle}{7} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & -2 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 & 0 \\ -2 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (5.4.12)$$

ここで, $\int dr r^2 [rf_{3d}(r)]^2 = \langle r^2 \rangle$ とおいた. 電気四極子に加えて, 3 つの軌道角運動量演算子 $l_x = -i(y\partial_z - z\partial_y)$, $l_y = -i(z\partial_x - x\partial_z)$, $l_z = -i(x\partial_y - y\partial_x)$ の行列要素も示す.

$$l_x : \begin{pmatrix} 0 & 0 & \sqrt{3}i & 0 & 0 \\ 0 & 0 & i & 0 & 0 \\ -\sqrt{3}i & -i & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & i \\ 0 & 0 & 0 & -i & 0 \end{pmatrix}, \quad (5.4.13)$$

$$l_y : \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -\sqrt{3}i & 0 \\ 0 & 0 & 0 & i & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -i \\ \sqrt{3}i & -i & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & i & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (5.4.14)$$

$$l_z : \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -2i \\ 0 & 0 & 0 & i & 0 \\ 0 & 0 & -i & 0 & 0 \\ 0 & 2i & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (5.4.15)$$

5×5 行列のうち, D_{2d} の下で縮退する ψ_{yz}, ψ_{zx} 軌道の行列部分に着目すると, $O_{3z^2-r^2}, O_{xy}, l_z, O_{x^2-y^2}$ はそれぞれ Pauli 行列 $\tau_0, \tau_x, \tau_y, \tau_z$ に比例する形で記述できることがわかる*6.

$$O_{3z^2-r^2} : \frac{\langle r^2 \rangle}{7} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = \frac{\langle r^2 \rangle}{7} \tau_0, \quad (5.4.16)$$

$$O_{xy} : \frac{\sqrt{3}\langle r^2 \rangle}{7} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = \frac{\sqrt{3}\langle r^2 \rangle}{7} \tau_x, \quad (5.4.17)$$

$$l_z : \begin{pmatrix} 0 & i \\ -i & 0 \end{pmatrix} = -\tau_y, \quad (5.4.18)$$

$$O_{x^2-y^2} : \frac{\sqrt{3}\langle r^2 \rangle}{7} \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = -\frac{\sqrt{3}\langle r^2 \rangle}{7} \tau_z. \quad (5.4.19)$$

従って, これら電気四極子や軌道角運動量演算子を擬スピンのように取り扱うことができる. さらに言えば, これらの自由度を用いて特殊ユニタリ群 $SU(2)$ を構成できることがわかる. 特に重要なのは, Pauli 行列が満たす交換関係 $[\tau_i, \tau_j] = 2i\tau_k \varepsilon_{ijk}$ ($i, j, k = x, y, z$) である. ここで, ε_{ijk} は Levi-Chivita の記号である. つまり, 電気四極子 O_{xy} と $O_{x^2-y^2}$ および軌道角運動量演算子 l_z からスピン系の XYZ モデルに相当する多極子物理を構築でき, 多極子秩序の量子臨界点周辺における非従来型多極子揺らぎなど [52], 各所への発展の可能性を秘めているといえる.

$SU(2)$ を構成する自由度を行列表示する際は, (5.4.3) 式の ψ_{yz} および (5.4.4) 式の ψ_{zx} を基底とした. 他方, ユニタリ変換を考えると l_z の行列表示が τ_z になるような基底を選ぶこともできる. この場合の波動関数は, 以下のように記述される.

$$\begin{aligned} \lambda_{\pm}(\mathbf{r}) &= -\frac{1}{\sqrt{2}} [i\psi_{yz}(\mathbf{r}) \pm \psi_{zx}(\mathbf{r})] \\ &= f_{3d}(r) Y_2^{\pm 1}(\theta, \varphi). \end{aligned} \quad (5.4.20)$$

*6 演習問題

1. Stevens の等価演算子の方法を用いて $O_{3z^2-r^2}, O_{xy}, l_z, O_{x^2-y^2}$ の行列要素を求め, (5.4.16) - (5.4.19) 式が成り立つことを確認せよ.
2. l_z を微分演算子として取り扱うことで, $[l_z, O_{xy}] \propto O_{x^2-y^2}$ および $[l_z, O_{x^2-y^2}] \propto O_{xy}$ となることを確認せよ.

この波動関数を用いて基底ベクトルを $(\lambda_+(\mathbf{r}), \lambda_-(\mathbf{r}))^T$ とした場合には, $O_{3z^2-r^2} \propto \tau_0$, $l_z \propto \tau_z$, $O_{x^2-y^2} \propto \tau_x$, $O_{xy} \propto \tau_y$ の関係が得られる.

ここまでで述べたように, 点群 D_{2d} の下で縮退する ψ_{yz} , ψ_{zx} 軌道に着目した場合, その波動関数を用いて多極子の行列要素を求めることで $O_{3z^2-r^2}$, O_{xy} , l_z , および $O_{x^2-y^2}$ が活性な自由度となることがわかった. この結果は, 縮退軌道が属する既約表現 E の直積の既約分解から直ちに導かれる.

$$E \otimes E \downarrow D_{2d} = A_1(O_{3z^2-r^2}) \oplus A_2(l_z) \oplus B_1(O_{xy}) \oplus B_2(O_{x^2-y^2}). \quad (5.4.21)$$

$O_{3z^2-r^2}$ は全対称表現 A_1 に属するため, 対称性の低下を記述しない. 他方, D_{2d} からの結晶対称性の低下は, O_{xy} , l_z , $O_{x^2-y^2}$ によって特徴づけられることがわかる. 特に四極子-歪み相互作用に着目すれば, 電気四極子 O_{xy} と $O_{x^2-y^2}$ に由来する対称性の低下が可能であることがわかる.

d 電子の波動関数として (5.4.1) - (5.4.5) 式を用いた場合には, $O_{x^2-y^2}$ が Pauli 行列 τ_z に比例する形で書けることに由来し, この四極子の応答と波動関数のエネルギー状態を調べることが単純である. 縮退した ψ_{yz} および ψ_{zx} 軌道に対する $O_{x^2-y^2}$ の行列要素に着目すると, 四極子-歪み相互作用によって縮退が解けることがわかる. このようなエネルギー分裂では (5.3.6) 式で示した感受率の van Vleck 項を考える必要がなくなるため, 四極子感受率を $\chi_{x^2-y^2} \propto 1/T$ と記述できる. それゆえ, 弾性定数は以下の式で記述される.

$$C_{B_1}(T) = C_{B_1}^0 \left(1 - \frac{\Delta_{B_1}}{T - \Theta_{B_1}} \right), \quad (5.4.22)$$

$$\Delta_{B_1} = \frac{N}{k_B C_{B_2}^0} \left(\frac{\sqrt{3}}{7} g_{x^2-y^2} \langle r^2 \rangle \right)^2, \quad (5.4.23)$$

$$\Theta_{B_1} = \frac{g'_{x^2-y^2}}{k_B} \left(\frac{\sqrt{3}}{7} \langle r^2 \rangle \right)^2. \quad (5.4.24)$$

ここで, C_{B_1} は横波弾性定数 C_{66} と一致し, (5.3.9) 式と一致することが確かめられる. (5.4.22) 式を用いると, 弾性定数 C_{66} のソフト化から四極子-歪み結合定数 $g_{x^2-y^2}$ および四極子間の相互作用定数 $g'_{x^2-y^2}$ を決定できることがわかる. Δ_{B_1} と Θ_{B_1} は $\langle r^2 \rangle$ を含んでいるので, 波動関数の空間的広がりに依存したパラメータとなっている. これまでの超音波実験から, Δ_{B_1} は波動関数の空間的広がりが比較的大きな $3d$ 電子系で大きく [34, 53, 54], 一方で局在 $4f$ 電子系では小さくなることが確かめられている [48, 55].

以上で述べたように, 量子系の縮退した波動関数が電気四極子の自由度を持つ場合には, (2.2.1) 式や (5.3.9) 式, および (5.3.9) 式で述べてきた弾性定数の温度変化がみられることがわかった. 以上から, 鉄ヒ素超伝導体における弾性定数 C_{66} のソフト化は, CEF モデルに基づいた場合, Fe^{2+} の縮退した ψ_{yz} および ψ_{zx} 軌道に由来すると結論づけた.

5.5 量子状態に対する格子回転の効果

この節では, 回転がどのように量子系を変調しうるのかを述べる. この目的のためには, 量子力学的な軌道角運動量演算子の導出に立ち戻る必要がある [44].

議論を簡単にするため, 図 12 に示すような波動関数の z 軸周りの回転を考慮する. 回転により角度変化 θ が生じると, 量子系の主軸であった x および y が x' および y' へと変わる. この回転を (x, y, z) の座

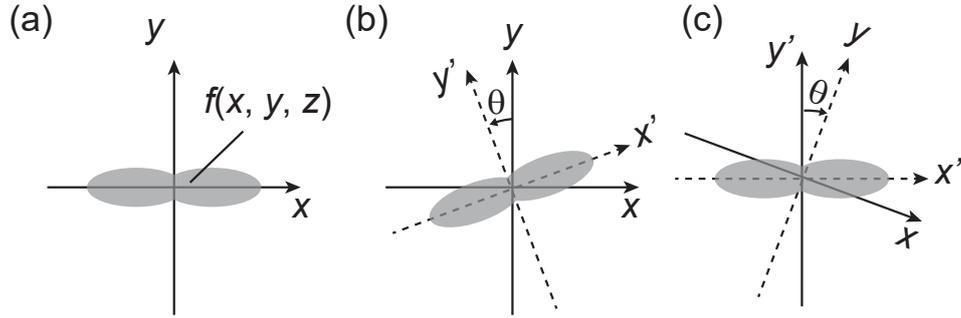


図12 z 軸を回転軸とした場合の座標と波動関数の回転の概要図。(a) 回転を考えない場合。(b) 波動関数を z 軸周りに角度 $+\theta$ だけ回転させたとき、 (x, y, z) の座標系から見た図。(c) 波動関数の座標系 (x', y', z') から回転を見た場合。この場合は、 (x, y, z) 座標が角度 $-\theta$ だけ回転したように見える。

標系から見た場合には、変換後の座標を以下に示す回転行列によって記述できる。

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta & 0 \\ \sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}. \quad (5.5.1)$$

他方、量子状態にとっては (x, y, z) が $-\theta$ だけ回転したように見える。これにより、波動関数 $\psi = f(x, y, z)$ は $\psi = f(x \cos \theta + y \sin \theta, -x \sin \theta + y \cos \theta, z)$ へと変換されることとなる。もし角度変化が十分小さく $\theta \sim \delta\theta$ とみなせる場合には、軌道角運動量演算子 $l_z = -i(x\partial_y - y\partial_x) = -i\partial_\varphi$ を用いることで以下のような変換が得られる。

$$f(x \cos \delta\theta + y \sin \delta\theta, -x \sin \delta\theta + y \cos \delta\theta, z) = (1 - i\delta\theta l_z) f(x, y, z). \quad (5.5.2)$$

これは一般に無限小変換と呼ばれる変換と等しい。一般の角度変化 θ の場合には、無限小変換を多数回実行すると考え、以下の結果を得る。

$$\begin{aligned} f(x \cos \theta + y \sin \theta, -x \sin \theta + y \cos \theta, z) &= \lim_{n \rightarrow \infty} \left(1 - i\frac{\theta}{n} l_z\right)^n f(x, y, z) \\ &= \exp[-i l_z \theta] f(x, y, z). \end{aligned} \quad (5.5.3)$$

従って、 z 軸周りの回転を記述する演算子 $R_z(\theta)$ は以下のように記述される。

$$R_z(\theta) = \exp[-i l_z \theta]. \quad (5.5.4)$$

一般の回転操作については、方向余弦 (λ, μ, ν) を用いた回転の演算子 $R_z(\lambda) R_y(\mu) R_x(\nu) = \exp[-i l_x \lambda] \exp[-i l_y \mu] \exp[-i l_z \nu]$ を考えればよい。

この回転の演算子を用いると、任意のハミルトニアン H に対する回転効果を議論できる。 z 軸周りの回転操作によって、 H の固有関数 $\psi_l(\mathbf{r})$ が変換される。このとき、固有エネルギーを計算する積分が以下のように変調される。

$$\begin{aligned} \int d\mathbf{r} \psi_l'^* (\mathbf{r}) H \psi_l' (\mathbf{r}) &= \int d\mathbf{r} \psi_l^* (\mathbf{r}) \exp[i l_z \theta] H \exp[-i l_z \theta] \psi_l (\mathbf{r}) \\ &= E_{\text{eigen}} \delta_{ij} + \int d\mathbf{r} \psi_l^* (\mathbf{r}) i [l_z, H] \theta \psi_l (\mathbf{r}) - \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \psi_l^* (\mathbf{r}) [l_z, [l_z, H]] \theta^2 \psi_l (\mathbf{r}) + O(\theta^3). \end{aligned} \quad (5.5.5)$$

$O(\theta^2)$ 以上の項を無視した場合には、微小角度の回転によって量子系のハミルトニアンが $H_{\text{rot}} = i[l_z, H]\theta$ のように変調されることを意味している。弾性論の観点から見れば微小な角度変化は ω_{xy} と記述されるため、 H_{rot} は ω_{xy} を用いて以下のように記述できる。

$$H_{\text{rot}} = i[l_z, H]\omega_{xy}. \quad (5.5.6)$$

これが格子回転によるハミルトニアンの変調を記述する一般式であり、(5.2.4)式で示した歪みによるハミルトニアンの変調である多極子-歪み相互作用に相当するものとなっている。回転の演算子は軌道角運動量演算子によって記述されるため、微分演算子を含んでいる。これは言い換えると、回転によって量子系の局所対称性が破れることを意味している。それゆえ、破れた対称性を補うために新しいハミルトニアン H_{rot} が登場し、ハミルトニアン全体としてはその破れた対称性を回復している [56]。

回転効果の理解を深めるため、(5.5.6)式を変形してみよう。Heisenberg 描像に着目すると、(5.5.6)式の交換関係は軌道角運動量演算子の時間微分として記述できる。

$$H_{\text{rot}} = -\frac{\partial}{\partial t}(\hbar l_z)\omega_{xy}. \quad (5.5.7)$$

力学を振り返ってみると、角運動量の時間微分はトルクになる。それゆえ(5.5.7)式は、回転 ω_{xy} によって量子系に有効的なトルクが生じるとみなせることを意味している。着目する量子系においてどのような有効トルクが生じるのかは、その系を記述するハミルトニアンの詳細による。

回転効果を記述する一般式に基づいて、有効的なトルクと回転の結合に由来する多極子応答の弾性への寄与を考えよう。例として、[100]方向に伝播し[010]方向に変位する横波超音波が誘起する格子回転 $\omega_{xy} \neq 0$ と結合する擬トルクを調べる。まず最初に自明なケース、つまりハミルトニアンと角運動量演算子が交換する場合に着目する。この場合には $[l_z, H] = 0$ となるため有効的なトルクがゼロとなり、回転効果が系の量子状態に寄与しないことがわかる。また、 $[l_z, H] \neq 0$ となる場合であっても、 H の固有関数が擬トルクの行列要素を持たない場合にはやはり回転効果が系の量子状態に寄与しない。このケースに相当するのは、 H としてCEFを選んだ場合である。(5.1.9)式で示した正方晶系での結晶場を考慮すると、以下の計算結果が得られる*7。

$$\begin{aligned} i[l_z, V_{\text{CEF}}] &= 4A_4^4 \frac{\sqrt{35}xy(x^2 - y^2)}{2r^4} \omega_{xy} \\ &= 4A_4^4 H_z^\alpha \omega_{xy}. \end{aligned} \quad (5.5.8)$$

ここで、 $H_z^\alpha = \sqrt{35}xy(x^2 - y^2)/(2r^4)$ は電気十六極子である [38]。この相互作用は、(5.1.9)式で示したCEFの $r^4V_4^4$ の項に由来する。 V_{CEF} のうち、 V_2^0 と V_4^0 の項は方位角 φ に依存しないため $[l_z, r^2V_2^0] = 0$ および $[l_z, r^4V_4^0] = 0$ となる。以上から、CEFハミルトニアンに対する回転効果を考慮すると有効的なトルクを電気十六極子 H_z^α とみなすことができ、 H_z^α と ω_{xy} との結合として記述できることがわかった。このような結合ハミルトニアンが許されるのは、 H_z^α および ω_{xy} が点群 D_{2d} の既約表現 A_2 に属しているためである [44]。さらに、(5.5.8)式の相互作用が有効になる条件を調べよう。(5.4.1)-(5.4.5)式で示したCEFを対角化する3d電子軌道の波動関数を用いて電気十六極子 H_z^α の行列要素を計算すると、 ψ_{xy} と $\psi_{x^2-y^2}$ の非対角項が有限の値となることがわかる。これは、それぞれの軌道の既約表現の直積が $B_1 \otimes B_2 \downarrow D_{2d} = A_2$ と既約分解できることに由来する。それゆえ、CEFの下での量子状態に対して多極子-回転相互作用は作用しうる。しかしながら、 D_{2d} の下では一般に ψ_{xy} 軌道と $\psi_{x^2-y^2}$ 軌道が縮退しない

*7 演習問題

(x, y, z)を角運動量演算子 (l_x, l_y, l_z) に置き換えた Stevens の等価演算子法を用いて(5.5.8)式を導出せよ。

ため、そのエネルギー幅に対して十分に大きな多極子-回転相互作用が作用しない限り、その寄与は無視できるほど小さくなってしまふ。そのため、結晶場に対する回転効果も通常は期待できない。他方、磁場中の結晶場に由来する回転効果の観測や [42, 60, 61], スピン-格子結合に対する回転効果 [57], また特異な結晶構造に由来する回転効果などが議論されている [58]。このように、 ψ_{yz} および ψ_{zx} 軌道に着目して鉄ヒ素超伝導体の四極子効果を説明できた一方で、回転効果が有効となるような量子状態を別に求める必要が生じた。

そこで、CEF の下で縮退する ψ_{yz} および ψ_{zx} 軌道を電子が 1 つ占有している状態ではなく、電子が 2 つ占有し 2 電子状態を形成している場合に着目しよう。2 電子系における回転効果を考える場合には、全角運動量 $l_z(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = l_z(\mathbf{r}_i) + l_z(\mathbf{r}_j)$ を用い、かつそれぞれの電子の位置を相対座標系で記述することで、回転効果のハミルトニアンを記述できる。

$$H_{\text{rot}} = i \left[l_z(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j), H \right] \omega_{xy}. \quad (5.5.9)$$

この全角運動量は、フェルミ粒子の座標の置換に対する性質を満たすよう導入した。これにより、電子間に働く四極子-四極子相互作用

$$H_{\text{QQ}} = - \sum_{i \leq j} \sum_{\Gamma_\gamma = xy, x^2-y^2} J_{\Gamma_\gamma}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) O_{\Gamma_\gamma}(\mathbf{r}_i) O_{\Gamma_\gamma}(\mathbf{r}_j). \quad (5.5.10)$$

に対する z 軸周りの回転効果を考えることで、以下に示すような 2 電子系における多極子-回転相互作用が導出できる。

$$H_{\text{HR}} = \sum_{i \leq j} 2J_{\text{Q}}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) (1 - \gamma) \left[O_{x^2-y^2}(\mathbf{r}_i) O_{xy}(\mathbf{r}_j) + O_{xy}(\mathbf{r}_i) O_{x^2-y^2}(\mathbf{r}_j) \right] \omega_{xy}. \quad (5.5.11)$$

ここで、 γ は電気四極子 O_{xy} と $O_{x^2-y^2}$ の相互作用の異方性を特徴づけるパラメーターであり、 $\gamma = 0$ のとき O_{xy} に関する相互作用がゼロになるよう設定した。また、 $J_{\text{Q}}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ は $O_{x^2-y^2}$ に関する相互作用の大きさである。点群 D_{2d} の縮退した ψ_{yz} , ψ_{zx} 軌道を取り扱う場合、 $\gamma = 1$ に対する H_{QQ} は等方的な XZ-Heisenberg モデルのハミルトニアンに帰結される。群論の観点からいえば、(5.5.11) 式中の $O_{x^2-y^2}(\mathbf{r}_i) O_{xy}(\mathbf{r}_j) + O_{xy}(\mathbf{r}_i) O_{x^2-y^2}(\mathbf{r}_j)$ は、既約表現 A_2 に属する電気十六極子 $H_z^\alpha(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ とみなすことができる。従って、2 電子状態が既約表現 A_2 に属する H_z^α の自由度を持ち、行列要素が有限である場合には、電気十六極子と回転の相互作用に由来する弾性応答が期待できる。

5.6 電気十六極子自由度をもたらす 2 電子状態

この節では、点群 D_{2d} の下で縮退する 3d 電子の ψ_{yz} , ψ_{zx} 軌道に着目し、可能な 2 電子状態の波動関数を記述することで、電気十六極子と回転との結合に由来する多極子応答を議論する。

D_{2d} の下で縮退した ψ_{yz} および ψ_{zx} 軌道を占有する電子間に相互作用が生じている場合には、群論的考察により以下に示すような 6 個の 2 電子状態が形成できる。

$$E \left(S = \frac{1}{2} \right) \otimes E \left(S = \frac{1}{2} \right) \downarrow D_{2d} = A_1(S=0) \oplus B_1(S=0) \oplus B_2(S=0) \oplus 3A_2(S=1). \quad (5.6.1)$$

ここでは、Pauli の排他律を考慮してスピン自由度も併記した。このうち 3 個の状態がスピン 1 重項状態であり、残りの 3 個がスピン 3 重項状態となっている。電気十六極子 $H_z^\alpha(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ の既約表現が A_2 であることを考慮すると、そのゼロでない行列要素は $B_1(S=0)$ と $B_2(S=0)$ の非対角項に現れると考えられる。

この行列要素を実際に計算するため、以下のように記述されるスピン 1 重項の 2 電子状態の波動関数 $\psi_{\Gamma_\gamma}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ を用いる。

$$\psi_{A_1}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{yz}(\mathbf{r}_i) \psi_{yz}(\mathbf{r}_j) + \psi_{zx}(\mathbf{r}_i) \psi_{zx}(\mathbf{r}_j)], \quad (5.6.2)$$

$$\psi_{B_1}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{yz}(\mathbf{r}_i) \psi_{zx}(\mathbf{r}_j) + \psi_{zx}(\mathbf{r}_i) \psi_{yz}(\mathbf{r}_j)], \quad (5.6.3)$$

$$\psi_{B_2}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{yz}(\mathbf{r}_i) \psi_{yz}(\mathbf{r}_j) - \psi_{zx}(\mathbf{r}_i) \psi_{zx}(\mathbf{r}_j)]. \quad (5.6.4)$$

ここで、スピン関数を省略した*8。これら 3 つの状態を用いると、 $O_{x^2-y^2}$ と O_{xy} の異方的な四極子間相互作用

$$H_{\text{QQ}}^{\text{part}} = - \sum_{i \leq j} J_{\text{Q}}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) [O_{x^2-y^2}(\mathbf{r}_i) O_{x^2-y^2}(\mathbf{r}_j) + \gamma O_{xy}(\mathbf{r}_i) O_{xy}(\mathbf{r}_j)] \quad (5.6.5)$$

を、以下のように行列表示できる。

$$H_{\text{QQ}} = - \sum_{i \leq j} \bar{J}_{\text{Q}}^{ij} \begin{pmatrix} 1 + \gamma & 0 & 0 \\ 0 & 1 - \gamma & 0 \\ 0 & 0 & -1 + \gamma \end{pmatrix}. \quad (5.6.6)$$

ここで、 $\bar{J}_{\text{Q}}^{ij} = (\sqrt{3}/7)^2 \int \int d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j J_{\text{Q}}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) r_i^2 f_{3d}(r_i) r_j^2 f_{3d}(r_j)$ は 1 イオンあたりの相互作用の大きさを表す。また、(5.5.11) 式で示した電気十六極子-回転相互作用は以下のように行列表示できる。

$$H_{\text{HR}}^{\text{part}} = -4(1 - \gamma) \sum_{i \leq j} \bar{J}_{\text{Q}}^{ij} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \omega_{xy}. \quad (5.6.7)$$

このように、2 電子状態を用意することで電気十六極子の行列要素が有限となることが示された。さらに ψ_{B_1} と ψ_{B_2} の行列部分に着目し、 $H_{\text{HR}}^{\text{part}}$ を対角化するような波動関数

$$\begin{aligned} \psi_{\pm}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{B_2}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \pm \psi_{B_1}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)] \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} [e^{\mp \frac{3\pi}{4}} \lambda_+(\mathbf{r}_i) \lambda_+(\mathbf{r}_j) + e^{\pm \frac{3\pi}{4}} \lambda_+(\mathbf{r}_i) \lambda_+(\mathbf{r}_j)]. \end{aligned} \quad (5.6.8)$$

を用いると、(5.6.7) 式で示した行列を Pauli 行列 τ_z に比例する形で記述できる。

$$H_{\text{HR}}^{\text{part}'} = -4(1 - \gamma) \sum_{i \leq j} \bar{J}_{\text{Q}}^{ij} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \omega_{xy}. \quad (5.6.9)$$

ここで、基底ベクトルは $(\psi_+, \psi_-)^T$ とした。また、(5.4.20) 式の形式で 3d 電子軌道の波動関数を記述した。この結果から、四極子-歪み相互作用に由来する感受率の増大と弾性応答で議論したように、十六極子感受率の増大と弾性応答が期待される。特に、異方性パラメーター γ が 1 に近い場合には $\psi_{B_1}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ と $\psi_{B_2}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ がほぼ縮退しているとみなせるため、ほとんど $1/T$ で記述されるような十六極子感受率の増大が期待される。超音波を用いて電気十六極子の応答が観測できる理由はここにある。しかしながら、 γ が 1 に近づくと (5.5.11) 式の十六極子-回転相互作用の寄与がゼロになってしまう。それゆえ、実際の

*8 演習問題

点群 D_{2d} を考慮し、(5.6.2) - (5.6.4) 式で示した 2 電子状態の波動関数の既約表現を確かめよ。

量子系では $\gamma < 1$ が実現していると考えられる. 2.2 節で議論したように, $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ の超音波実験から横波弾性定数 C_{66} がソフト化を示す一方で $(C_{11} - C_{12})/2$ はハード化を示すことが確認されている. この実験事実は, γ が 1 よりも小さいという予想と整合していると考えられる.

電気十六極子と回転との相互作用を取り入れるため, 我々は異方的な四極子相互作用を仮定した. しかしながら四極子間の相互作用はクーロンポテンシャルを多極子展開したものに由来するため, (5.5.10) 式の異方性パラメーター γ は通常は 1 となる. そのため, 四極子間相互作用が異方的となる状況がありうるかどうかを調べる必要がある. そこで着目するのが, 音響フォノンを介した間接型の四極子間相互作用である [34]. 図 13(a) と 13(b) に示すように, 四極子-歪み相互作用は微視的には電子と音響フォノンとの散乱として記述される. そこで, BCS 理論で導入されたフォノン媒介の電子間相互作用に着目し [62–64], これを拡張して四極子間相互作用を導出しよう.

点群 D_{2d} の下で ψ_{yz} , ψ_{zx} 軌道が縮退した量子系に着目すると, 波数空間における既約表現 B_2 型の四極子-歪み相互作用が以下のように記述できる [34].

$$H_{\text{QS}} = -G_{x^2-y^2} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} O_{x^2-y^2, \mathbf{k}, \mathbf{q}} \varepsilon_v(\mathbf{q}). \quad (5.6.10)$$

ここで, $G_{x^2-y^2}$ は波数空間での四極子-歪み相互作用係数, \mathbf{k} は電子の波数ベクトル, \mathbf{q} はフォノンの波数ベクトルである. 正方晶の主軸を x , y に取る場合には, $x^2 - y^2$ を xy に置き換えればよい. 波数空間の電気四極子 $O_{x^2-y^2, \mathbf{k}, \mathbf{q}}$ は d 電子の生成消滅演算子 $d_{\mathbf{k}, l, \sigma}$ および $d_{\mathbf{k}, l, \sigma}^\dagger$ ($l = yz, zx$) を用いて以下のように記述できる.

$$O_{x^2-y^2, \mathbf{k}, \mathbf{q}} = \sum_{\sigma} \left(-d_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, yz, \sigma}^\dagger d_{\mathbf{k}, yz, \sigma} + d_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, zx, \sigma}^\dagger d_{\mathbf{k}, zx, \sigma} \right). \quad (5.6.11)$$

ここで, σ はスピンを表す. 対称歪み $\varepsilon_v(\mathbf{q})$ は, 音響フォノンの生成消滅演算子 $a_{m, \mathbf{q}}$ および $a_{m, \mathbf{q}}^\dagger$ ($m = x, y$) を用いて以下のように記述される.

$$\varepsilon_v(\mathbf{q}) = \frac{i}{2} D_v(\mathbf{q}) \left[q_x (a_{y, \mathbf{q}} - a_{y, -\mathbf{q}}^\dagger) + q_y (a_{x, \mathbf{q}} - a_{x, -\mathbf{q}}^\dagger) \right]. \quad (5.6.12)$$

ここで, $D_v(\mathbf{q})$ は既約表現 B_2 の横音響フォノンの係数である. (5.6.10) 式の四極子-歪み相互作用と, BCS 理論で用いられたハミルトニアンの変換を適用すると [63], 図 13(c) で示したような音響フォノン

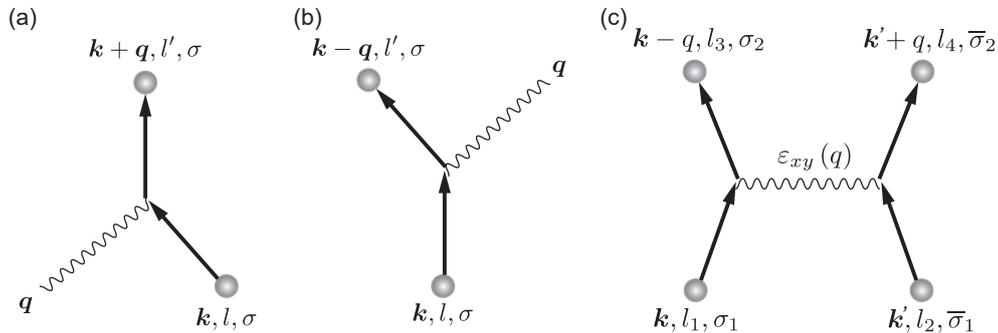


図 13 電子と音響フォノンとの散乱として記述した場合の四極子-歪み相互作用の模式図. \mathbf{k} , l (l'), σ はそれぞれ電子の波数 (運動量), 軌道, スピンを表す. (a) (\mathbf{k}, l, σ) をもつ電子がフォノンから波数 \mathbf{q} を受け取ることで, $(\mathbf{k} + \mathbf{q}, l', \sigma)$ となる散乱プロセス. (b) (\mathbf{k}, l, σ) をもつ電子が波数 \mathbf{q} のフォノンを出し, $(\mathbf{k} - \mathbf{q}, l', \sigma)$ となる散乱プロセス. (c) 音響フォノンを介した電子間相互作用の模式図. \mathbf{k} と \mathbf{k}' は電子の波数 (運動量) を, l_i ($i = 1 - 4$) は電子の軌道を表す.

を介した電子間相互作用を四極子間相互作用として以下のように記述できる。

$$H_{\text{QQ}}^{\text{ind}} = -D_v^{\text{QQ}}(\mathbf{k}, \mathbf{q}) O_{x^2-y^2, \mathbf{k}, -\mathbf{q}} O_{x^2-y^2, \mathbf{k}', \mathbf{q}}. \quad (5.6.13)$$

ここで、 D_v^{QQ} は $G_{x^2-y^2}^2$ に比例する相互作用係数となっている。そのため、四極子-歪み相互作用係数が大きい系では間接型の四極子間相互作用も大きな寄与を持ちうるということがわかる。また、 $\mathbf{q} \sim 0$ の音響フォノンかつ Fermi 面近傍の電子に着目した場合には、 D_v^{QQ} は弾性定数の逆数に比例する。それゆえ、鉄ヒ素超伝導体のような弾性定数のソフト化が大きな系では、間接型の相互相互作用がより強力となる。 $O_{x^2-y^2}$ に加え、波数空間における B_1 の電気四極子

$$O_{xy, \mathbf{k}, \mathbf{q}} = \sum_{\sigma} \left(d_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, yz, \sigma}^{\dagger} d_{\mathbf{k}, zx, \sigma} + d_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, zx, \sigma}^{\dagger} d_{\mathbf{k}, yz, \sigma} \right) \quad (5.6.14)$$

を用いると、波数表示の異方的な四極子間相互作用が以下のように記述できる。

$$H_{\text{QQ}}^{\text{part}} = - \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}} J_{\text{Q}}(\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}) \left[O_{x^2-y^2, \mathbf{k}, -\mathbf{q}}(\mathbf{r}_i) O_{x^2-y^2, \mathbf{k}', \mathbf{q}} + \gamma O_{xy, \mathbf{k}, -\mathbf{q}}(\mathbf{r}_i) O_{xy, \mathbf{k}', \mathbf{q}} \right]. \quad (5.6.15)$$

ここで、 $J_{\text{Q}}(\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q})$ は相互作用の大きさである。このように、クーロンポテンシャル由来の四極子相互作用に加えて、フォノンを媒介とする $O_{x^2-y^2}$ の間接型相互作用を取り入れることで、異方的な四極子相互作用が得られる。

5.7 第5章のまとめ

第5章では、主に点群 D_{2d} の下で縮退する ψ_{yz} , ψ_{zx} 軌道に着目し、可能な多極子の応答と超音波による観測を議論した。ここで重要な物理は、縮退した ψ_{yz} , ψ_{zx} 軌道が2つの電気四極子自由度をもつことである。四極子自由度を持つからこそ四極子感受率の増大が期待でき、その応答が弾性ソフト化として観測できる。さらに、これら縮退軌道が軌道角運動量演算子 l_z の自由度をもつことも重要である。これら3つの自由度が $SU(2)$ を形成するからこそ、擬スピンの y 成分として理解できる軌道角運動量演算子と XZ-Heisenberg モデルとして理解できる四極子間相互作用の交換関係が起源となり、電気十六極子と格子回転との相互作用が可能となっている。

6 構造相転移に伴う臨界減速と Landau の2次相転移の現象論

6.1 密度関数による対称性の低下の記述

ここまでの章では、微視的な立場から多極子自由度の起源と弾性応答を議論した。他方、実験データを理解するためには現象論的なアプローチが重要となる場合があり、構造相転移における弾性応答が該当する。この章では、Landau の2次相転移の現象論を取り入れることで [65]、構造相転移の秩序変数を決定する方法と相転移を説明する自由エネルギーを記述する方法について述べる。これにより、正方晶系空間群 D_{4h} の既約表現 $\phi_{B_{2g}}$ に属する歪みが生じた場合の構造相転移を議論する。

Landau は、相転移の現象論を構築する際に結晶の対称性を記述する密度関数 $\rho(\mathbf{r})$ を導入した。構造相転移を考える場合には、密度関数は結晶を構成する原子の電荷分布となる。そのため、 $\rho(\mathbf{r})$ は高対称相の空間群 \mathbb{G} で許される対称操作 G_i すべてに対して不変となっている。結晶対称性が低下した場合、 \mathbb{G} の G_i の中には $\rho(\mathbf{r})$ を不変としないものが出現する。その代わりに、低対称相の空間群 \mathbb{G}' で許される対称

操作 G'_i すべてに対して $\rho(\mathbf{r})$ が不変となる。ここで、 G' は G の部分群であるとする。この対称性の仮定に基づくと、密度関数は以下の式で記述される。

$$\rho = \rho_0 + \Delta\rho. \quad (6.1.1)$$

ここで、 ρ_0 は G の全対称表現に属する密度関数、 $\Delta\rho$ は G の全対称でない既約表現に属しかつ G' の全対称表現に属する密度関数である。つまり、 $\Delta\rho$ は以下の条件を満たす。

$$\Delta\rho \begin{cases} = 0 & \text{in } G \\ \neq 0 & \text{in } G' \end{cases}. \quad (6.1.2)$$

この条件が、対称性の破れを特徴づける。4.6 節で述べたように、 $\Delta\rho$ が属する既約表現はこの相転移の活性表現となっている必要がある。

例として、symmorphic な空間群 D_{4h}^{17} ($I4/mmm$, No. 139) から symmorphic な空間群 D_{2h}^{23} ($Fmmm$, No. 69) への相転移を考えよう。4.6 節で述べたように、 D_{2h} は D_{4h} の部分群であるため D_{2h}^{23} が D_{4h}^{17} の部分群であることがわかる。また、表 9 と表 7 を比較すると、 B_{2g} が活性表現となっていることが確かめられる。密度関数 $\Delta\rho$ が活性表現 B_{2g} に属するということは、その表現の基底関数 $\phi_{B_{2g}}$ を用いて以下のように展開が可能であることを意味している。

$$\Delta\rho = \Phi_{B_{2g}} \phi_{B_{2g}}. \quad (6.1.3)$$

ここで、 $\Phi_{B_{2g}}$ は展開係数である。Landau 理論においては、基底関数 $\phi_{B_{2g}}$ の代わりに展開係数 $\Phi_{B_{2g}}$ を B_{2g} に属する秩序変数として記述することができたため、 D_{4h}^{17} から D_{2h}^{23} への相転移の秩序変として xy と同値な関数を選ぶことができる。これが、構造相転移の秩序変数として電気四極子を用いることができる理由である。

6.2 Landau の自由エネルギー：空間的・時間的に一様な秩序変数の場合

密度関数の導入により、2 次相転移を記述する秩序変数を取り入れることができた。相転移の詳細と弾性応答を詳しく調べるためには、系の自由エネルギーを記述する必要がある。そこで、自由エネルギーを秩序変数で展開することを考えよう。

量子系の自由エネルギー F を、活性表現 Γ_γ の基底関数となっている秩序変数 $\Phi_{\Gamma_\gamma}^l$ で展開することを考える。ここで、秩序変数は空間的・時間的に一様な値を持つとする。例えば D_{4h} の E_g 表現を考える場合には、 $\{\Phi_{E_g}^{l=1}, \Phi_{E_g}^{l=2}\} = \{O_{yz}, O_{zx}\}$ を考えることとする。このとき、2 次相転移を記述する自由エネルギーは以下のように展開できる。

$$F = F_0 + \sum_{i=1}^4 e_i f^{(i)}(\Phi_{\Gamma_\gamma}). \quad (6.2.1)$$

ここで、 e_i は展開の係数、 $f^{(i)}(\Phi_{\Gamma_\gamma})$ は秩序変数 $\Phi_{\Gamma_\gamma}^l$ によって作られる i 次の斉次多項式、 F_0 は秩序変数に寄らない自由エネルギーである。自由エネルギーは G の全対称表現に属する必要があるが、 $\Phi_{\Gamma_\gamma}^l$ が活性表現に属することから $f^{(1)}(\Phi_{\Gamma_\gamma})$ の寄与が禁止される。3 次以上の奇数次の項が可能となるかどうかは、相転移の詳細によることをコメントしておく [47]。秩序変数の 2 次の項に着目すると、可能な斉次多項式は $(\Phi_{\Gamma_\gamma}^{l=1})^2 + (\Phi_{\Gamma_\gamma}^{l=2})^2 + \dots$ の形に限定される。さらに、秩序変数の 4 次の項の係数に着目すると、 $e_4 < 0$ の場合には F をいくらでも小さくできてしまうため、系が不安定となる。これを避けるため、 $e_4 > 0$ が必須の条件となる。

(6.2.1) 式の自由エネルギー F を用いて、 D_{4h} の 1 次元表現 B_{2g} が活性表現となる相転移を記述しよう。ある温度における電気四極子の熱平均値を O_{xy} をする。このとき、温度 T における F は O_{xy} を用いて以下のように展開できる。

$$F(O_{xy}, T) = F_0(T) + \frac{1}{2}\alpha O_{xy}^2 + \frac{1}{4}\beta O_{xy}^4. \quad (6.2.2)$$

ここで、秩序変数の係数を α , β とした。また、活性表現の指標から O_{xy}^3 の項が禁止されることを用いた。自然は自由エネルギーを最小とする O_{xy} を選ぶため、 O_{xy} を変数とした場合の F の概形を調べる必要がある。極小値を調べるため F を O_{xy} で微分すると、以下の結果が得られる。

$$\frac{\partial F}{\partial O_{xy}} = (\alpha O_{xy} + \beta O_{xy}^3) O_{xy} = 0. \quad (6.2.3)$$

ここで密度関数の条件である (6.1.2) 式を考慮すると、 \mathbb{G} の高対称相では $O_{xy} = 0$ で F が最小となり、かつ \mathbb{G}' の低対称相では $O_{xy} \neq 0$ で F が最小となる必要がある。これを満たすためには、相転移温度を Θ として、(6.2.2) 式の係数 α を以下の形で書けばよい。

$$\alpha = \alpha_0(T - \Theta). \quad (6.2.4)$$

ここで、 α_0 は正の定数である。図 14(a) に、様々な温度における自由エネルギーの秩序変数依存性を示した。 $T < \Theta$ の相転移温度以下では、 $O_{xy} \neq 0$ のときに F が最小となることを再現できた。また、(6.2.3) 式および (6.2.4) 式から、以下に示す秩序変数の温度依存性が記述できる。

$$\begin{aligned} O_{xy} &= 0 & (\Theta \leq T) \\ &= \frac{\alpha_0}{\beta} \sqrt{\Theta - T} & (T < \Theta). \end{aligned} \quad (6.2.5)$$

図 14(b) に、秩序変数の温度依存性を示す。以上から、 $T < \Theta$ の低対称相 \mathbb{G}' において密度関数が $\Delta\rho \neq 0$ を示すこととなり、系の対称性の低下を記述することができた^{*9}。

この自由エネルギーに対し、四極子-歪み相互作用と弾性エネルギーを加えるとどうなるだろうか。既約表現 B_{2g} に属する対称歪み ε_{xy} および弾性定数 C_{66}^0 を考慮し、(6.2.2) 式の変数を O_{xy} から ε_{xy} へと変える Legendre 変換を用いることで、以下のような自由エネルギーを得る。

$$F = F_0 + \frac{1}{2}\alpha_0(T - \Theta) O_{xy}^2 + \frac{1}{4}\beta O_{xy}^4 - g_{xy} O_{xy} \varepsilon_{xy} + \frac{1}{2}C_{66}^0 \varepsilon_{xy}^2. \quad (6.2.6)$$

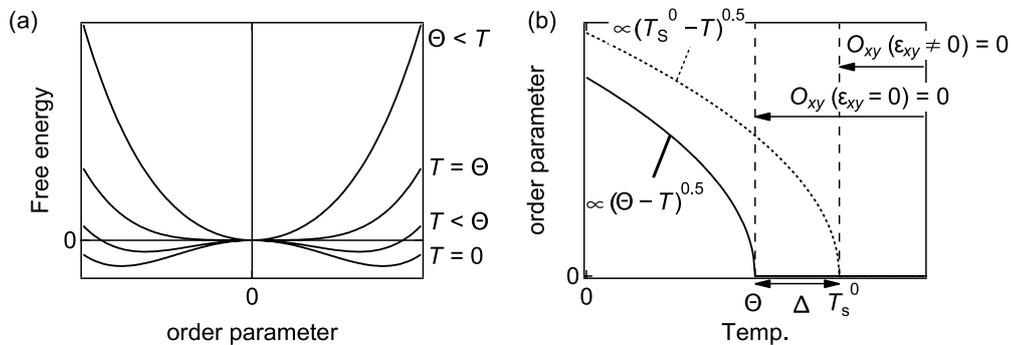


図 14 (a) 様々な温度における自由エネルギーの秩序変数依存性. (b) 秩序変数の温度依存性.

*9 演習問題

(6.2.5) 式が成り立つことを確認せよ。

この Legendre 変換の条件は、 $\partial F/\partial O_{xy} = 0$ で与えられる。高対称相では電気四極子の熱揺らぎが十分小さいとみなせるため、 $\partial F/\partial O_{xy}$ 中の O_{xy}^3 の項を無視できる。その結果、 O_{xy} と ε_{xy} を関係づける

$$O_{xy} = \frac{g_{xy}}{\alpha_0} (T - \Theta)^{-1} \varepsilon_{xy} \quad (6.2.7)$$

が得られ、歪みに対する電気四極子の感受率 χ_{xy} が

$$\chi_{xy} = \frac{\partial O_{xy}}{\partial \varepsilon_{xy}} = \frac{g_{xy}}{\alpha_0} (T - \Theta)^{-1} \quad (6.2.8)$$

と記述できることが分かる。つまり、図 15(a) に示すように、感受率 χ_{xy} は Θ に向かって発散的に増大することがわかる。さらに自由エネルギーを歪みで 2 階微分することで、以下に示す弾性定数の温度依存性を得る。

$$\begin{aligned} C_{66}(T) &= \frac{\partial^2 F}{\partial \varepsilon_{xy}^2} = C_{66}^0 - g_{xy} \chi_{xy} \\ &= C_{66}^0 \left(1 - \frac{g_{xy}^2}{\alpha_0 C_{66}^0 (T - \Theta)} \right). \end{aligned} \quad (6.2.9)$$

感受率が Θ に向かって発散した一方で、 C_{66} は $T_s^0 = \Theta + \Delta$ でゼロとなることが示された。ここで、 $\Delta = g_{xy}^2/\alpha_0 C_{66}^0$ とおいた。このように Landau の自由エネルギーを出発点としても、微視的に導いた弾性定数の温度依存性である (5.3.9) 式を導出できることが確かめられた。

他方、自由エネルギーの変数を ε_{xy} から O_{xy} へと書き換える場合はどのような結論が得られるだろうか。この場合には、Legendre 逆変換の条件として $\partial F/\partial \varepsilon_{xy} = 0$ が課され、 O_{xy} と ε_{xy} を関係づける

$$\varepsilon_{xy} = \frac{g_{xy}}{C_{66}^0} O_{xy} \quad (6.2.10)$$

が得られる。この結果を (6.2.6) 式に代入すると、以下の自由エネルギーが得られる。

$$F = F_0 + \frac{1}{2} \alpha_0 (T - T_s^0) O_{xy}^2 + \frac{1}{4} \beta O_{xy}^4. \quad (6.2.11)$$

それゆえ、図 14(b) に示すように、電気四極子と歪みが結合する場合には秩序変数が有限となる温度も Θ から Δ だけ高い T_s^0 へと上昇することがわかる。この結論は、理論家だけではなく、実験屋も常に気にし

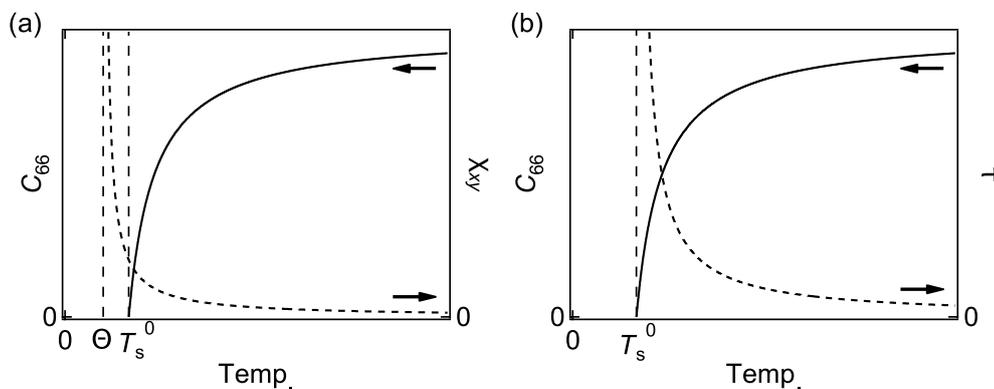


図 15 (a) D_{4h} から D_{2h} への構造相転移における弾性定数 C_{66} および感受率 χ_{xy} の温度依存性. (b) C_{66} および電気四極子 O_{xy} の揺らぎの緩和時間 τ の温度依存性.

なければならない。なぜなら、秩序変数と結合する外場の影響が無視できない場合には、相転移温度が上昇することを示しているからである。外因的に導入された外場が非常に小さい場合でも、秩序変数との結合定数が巨大化しているような系であれば、実験的に相転移温度が上昇しているように見える可能性も否定できない。構造相転移に限って言えば、測定試料の加工によって試料に導入される歪みや [66]、プローブへ接着剤を使用して固定する際の引っ張り応力、また固定したプローブと試料の熱膨張率の差に由来する歪みにはかなり気を使うべきであることを示唆している。

6.3 Landau の自由エネルギー：秩序変数の揺らぎと相転移の臨界減速を記述する場合

6.2 節では、空間的・時間的に一様な秩序変数を用いて 2 次相転移を記述した。他方、相転移温度近傍では自由エネルギーが原点付近でフラット化することに由来し、大きな秩序変数の揺らぎが生じうる。これに伴い、相転移点近傍では揺らいだ秩序変数が熱平衡値に戻るまでの時間も長大化し、様々な物理量が異常を示す臨界現象が生じる。この節では、構造相転移に伴う四極子秩序の臨界現象を記述するため、秩序変数の空間・時間依存性を取り入れた Landau 理論を議論しよう。

まず、空間的に分布する秩序変数を用いて自由エネルギーを記述する。ここでも D_{4h} から D_{2h} の相転移を考え、活性表現 B_{2g} の電気四極子を秩序変数とし $O_{xy}(\mathbf{r}, t)$ と記述する。秩序変数の空間変化に由来し、系の自由エネルギーは局所的な自由エネルギーを全空間にわたって積分したものとなる。また、ある温度以下で相転移が生じたときには秩序変数が空間的に一様になるため、その空間変化の大きさを記述する項である $\nabla O_{xy}(\mathbf{r}, t)$ が必要となる。以上から、系を記述する自由エネルギーは以下の形式で定義される [67]。

$$F = \int d\mathbf{r} \left\{ \frac{1}{2} \alpha_0 (T - T_s^0) O_{xy}(\mathbf{r}, t)^2 + \frac{1}{4} \beta O_{xy}(\mathbf{r}, t)^4 + b [\nabla O_{xy}(\mathbf{r}, t)]^2 \right\}. \quad (6.3.1)$$

ここで b は定数である。また、(6.2.6) 式で示した四極子-歪み相互作用を取り入れた自由エネルギーを基にした。 $b < 0$ のときは秩序変数の空間的不均一さがエネルギー的に得になるため、 $b > 0$ が必要である。相転移温度よりも高温を議論する場合には $O_{xy}(\mathbf{r}, t)^4$ は無視でき、以下の項が重要となる。

$$F = \int d\mathbf{r} \left\{ \frac{1}{2} \alpha_0 (T - T_s^0) O_{xy}(\mathbf{r}, t)^2 + b [\nabla O_{xy}(\mathbf{r}, t)]^2 \right\}. \quad (6.3.2)$$

この自由エネルギーが、揺らぎを考慮した臨界現象を記述するための出発点となる。

(6.3.2) 式の自由エネルギーを用いて、異なる場所に位置する秩序変数同士の相関を調べよう [67]。この式に、 d 次元における秩序変数の Fourier 変換

$$O_{xy}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{(2\pi)^d} \int d\mathbf{q} O_{xy}(\mathbf{q}, t) \exp[i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}] \quad (6.3.3)$$

を代入することで、秩序変数の空間に関する相関関数 $G(\mathbf{r})$ を以下のように求めることができる。

$$G(\mathbf{r}) = \langle O_{xy}(\mathbf{r}, t) O_{xy}(\mathbf{r} = 0, t) \rangle \propto r^{-\frac{d-1}{2}} \exp\left[-\frac{r}{\xi}\right]. \quad (6.3.4)$$

この式は Ornstein-Zernike 型の相関関数と呼ばれ、秩序変数の間に働く相互作用の距離が ξ 程度であることを表している。この ξ を相関距離と呼び、換算温度 $\epsilon = |T - T_c|/T_c$ と係数 ξ_0 を用いて

$$\xi(T) = \xi_0 \epsilon^{-\nu} \quad (6.3.5)$$

と表したときの ν を相関距離についての臨界指数と呼ぶ [68, 69]. 特に Ornstein-Zernike 型の相関関数では $\nu = 1/2$ が得られ, 相転移点近傍で相関距離が無限に発達する.

相転移点近傍で相関距離が無限に発達する場合, その揺らぎの時間スケールも無限に長くなることを示そう. その際に用いられるのが, 秩序変数の時間変化を記述する Time-Dependent Ginzburg-Landau (TDGL) 方程式である.

$$\frac{\partial}{\partial t} O_{xy}(\mathbf{r}, t) = - \int d\mathbf{r}' \Gamma(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \frac{\delta F}{\delta O_{xy}(\mathbf{r}', t)} + \zeta(\mathbf{r}, t). \quad (6.3.6)$$

ここで, $\Gamma(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ は \mathbf{r} に位置する秩序変数が \mathbf{r}' に位置する秩序変数から受ける抵抗力, $\zeta(\mathbf{r}, t)$ は時刻 t において \mathbf{r} に位置する秩序変数が受けるランダムな力, $\delta F / \delta O_{xy}(\mathbf{r}', t)$ は F の汎関数微分である. 再び (6.3.2) 式に着目し, これを部分積分した自由エネルギー

$$F = \int d\mathbf{r} \left\{ \frac{1}{2} \alpha_0 (T - T_s^0) O_{xy}(\mathbf{r}, t)^2 - b O_{xy}(\mathbf{r}, t) \nabla^2 O_{xy}(\mathbf{r}, t) \right\} \quad (6.3.7)$$

から, 汎関数微分が以下のように記述される.

$$\frac{\delta F}{\delta O_{xy}(\mathbf{r}, t)} = \alpha_0 (T - T_s^0) O_{xy}(\mathbf{r}, t) - b \nabla^2 O_{xy}(\mathbf{r}, t). \quad (6.3.8)$$

これを (6.3.6) 式の TDGL 方程式に代入することで, 以下の関係式を得る.

$$\frac{\partial}{\partial t} O_{xy}(\mathbf{q}, t) = - [\alpha_0 (T - T_s^0) + b q^2] \Gamma(\mathbf{q}) O_{xy}(\mathbf{q}, t) + \zeta(\mathbf{q}, t). \quad (6.3.9)$$

ここで, 以下の Fourier 変換を用いた.

$$\Gamma(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \frac{1}{(2\pi)^d} \int d\mathbf{q} \Gamma(\mathbf{q}) \exp[i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')], \quad (6.3.10)$$

$$\zeta(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{(2\pi)^d} \int d\mathbf{q} \zeta(\mathbf{q}, t) \exp[i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}]. \quad (6.3.11)$$

(6.3.9) 式の時間平均をとるとランダムな力の平均がゼロとなるため, TDGL 方程式は線形の 1 階微分方程式となる. よって, 秩序変数の時間平均が以下のように記述される.

$$\langle O_{xy}(\mathbf{q}, t) \rangle \propto \exp\left[-\frac{t}{\tau(\mathbf{q}, t)}\right]. \quad (6.3.12)$$

この式は, 非平衡状態にある秩序変数が平衡状態へと戻るまでの時間変化を表しており, その時定数は揺らぎの時間スケールを記述する緩和時間 $\tau(\mathbf{q}, t)$ と呼ばれ, 以下のように記述される.

$$\tau(\mathbf{q}, t) = \frac{1}{\alpha_0 (T - T_s^0) + b q^2} \frac{1}{\Gamma(\mathbf{q})}. \quad (6.3.13)$$

構造相転移など秩序変数が空間的に一様となる相転移の場合には $\mathbf{q} \rightarrow 0$ の寄与が残るため, (2.3.2) 式で示した緩和時間が得られる.

$$\tau(t) = \tau_0 \frac{T_s^0}{T - T_s^0}. \quad (6.3.14)$$

よって, 2 次相転移点近傍における秩序変数の緩和時間 τ は, 転移温度 T_s^0 に向かって発散的に増大することが示された. さらに, τ^{-1} として周波数に換算した場合には, 秩序変数の揺らぎを特徴づける周波数

がゼロとなることを意味している。このような現象を、相転移に伴う *critical slowing down* (臨界減速) と呼ぶ [70]。図 15 に示すように、 D_{4h} から D_{2h} への構造相転移の場合には電気四極子の秩序に伴い弾性定数 C_{66} が T_s^0 に向かってソフト化を示すのみならず、電気四極子 O_{xy} の緩和時間 τ が T_s^0 に向かって発散的に増大することが示された。

この節の最後に、臨界指数についてコメントする。この章では、相転移点近傍の感受率や相関距離、緩和時間の温度依存性を議論した。例えば (6.2.8) 式 of 四極子感受率を換算温度 ϵ を用いて記述した場合には、その臨界指数 γ が 1 となる。同様の手続きから、緩和時間 τ を ξ や ϵ を用いて表すことを考えよう。結果は以下の通りである。

$$\tau(t) = \tau_0' \xi^z = \tau_0'' \epsilon^{-z\nu}. \quad (6.3.15)$$

ここで、 τ_0' と τ_0'' は温度に寄らない係数である。このときの指数 z を、動的臨界指数と呼ぶ。さらに、(6.3.5) 式を考慮すると $z = 2$ が得られる。ここで重要なことは、これら指数 $\gamma = 1$, $\nu = 1/2$, $z = 2$ は Landau の自由エネルギーから得られたものであり、秩序変数の種類に寄らないことである。これは、Landau 理論が相互作用ハミルトニアン of 平均場近似から導出されることに由来することが知られている。臨界指数 $\gamma = 1$, $\nu = 1/2$, $z = 2$ は、系のハミルトニアンが平均場を適用した Ising モデルで記述できることを意味する。それゆえ、各種物理量の測定から臨界指数が決定できれば [71]、量子系を記述するハミルトニアン of 構造まで決定できることとなる。このような性質を *universality* と呼び、相転移・臨界現象の重要な帰結の 1 つとなる。3D Ising モデルや他のモデルでは $\gamma = 1$, $\nu = 1/2$, $z = 2$ 以外の値をもつ [72–75]。

6.4 第 6 章のまとめ

第 6 章では、構造相転移に伴う臨界減速と Landau 理論について議論した。これにより、高対称相と低対称相の活性表現を考えることで可能な秩序変数が決まること、また Landau の自由エネルギーが記述でき、相転移点近傍における各種物理量の温度依存性が記述できることがわかった。特に、相転移点近傍では感受率や緩和時間などの物理量が異常を示し、秩序変数の相関距離の発達とともにその揺らぎが無限に増大する臨界減速が生じることを記述できた。

以上が、 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ ($x = 0, 0.014, 0.036$) の超音波実験で明らかにした弾性定数 C_{66} の巨大ソフト化および緩和時間の発散的増大を、電気四極子 O_{xy} の秩序による臨界減速と結論付けた理由である。それと同時に、 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ ($x = 0.071$) の超伝導転移点に向かう緩和時間の発散的増大を O_{xy} の臨界減速として記述できない理由にもなっている。それゆえ、歪み ϵ_{xy} と結合する電気四極子 O_{xy} ではなく、回転 ω_{xy} と結合する電気十六極子 H_2^α を考慮することとなった。

7 超伝導と多極子効果

7.1 超伝導の GL 理論と弾性

第 6 章では、構造相転移における Landau の現象論について述べた。そこでの議論を超伝導に拡張したものが、以下に示すようなゲージ変換に対して対称となっている Ginzburg-Landau (GL) の自由エネルギーである [79]。

$$F_{\text{GL}} = F_0 + \int d\mathbf{r} \left\{ \alpha_0 (T - T_c) |\Psi(\mathbf{r})|^2 + \frac{\beta}{2} |\Psi(\mathbf{r})|^4 + \frac{\hbar^2}{2m^*} \left| \left[\nabla - \frac{ie^*}{\hbar c} \mathbf{A}(\mathbf{r}) \right] \Psi(\mathbf{r}) \right|^2 + \frac{1}{8\pi} [\nabla \times \mathbf{A}(\mathbf{r})]^2 \right\}. \quad (7.1.1)$$

ここで $\Psi(\mathbf{r})$ は超伝導の秩序変数であり、一般に複素関数である。また、 F_0 は超伝導に依らない系の自由エネルギー、 α_0 と β は正の定数、 m^* と e^* はそれぞれ超伝導を担う粒子の質量と電荷、 c は真空中の光速、 $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ はベクトルポテンシャルである。この GL 自由エネルギーに対して、超伝導秩序変数と対称歪みとの結合項を加えることを考える。

まず等方的な超伝導、つまり超伝導秩序変数が結晶空間群の全対称表現に属する場合を考えよう。このとき、空間群の対称操作のみならずゲージ変換に対して F_{GL} が不変となる必要あるため、秩序変数と全対称表現に属する歪み $\varepsilon_{\text{Full}}$ との結合は $|\Psi(\mathbf{r})|^2 \varepsilon_{\text{Full}}$ と、それ以外の歪みとの結合は $|\Psi(\mathbf{r})|^2 \varepsilon_{\Gamma_\gamma}^2$ という形で記述されなければならない。つまり、すべての弾性定数に超伝導転移に伴う弾性異常が現れることを示している。

次に、多成分の超伝導秩序変数が存在する場合について考える。この場合もゲージ変換のため、歪みと結合できる最低次の斉次多項式は $|\Psi|^2$ の形に限定される。他方、この斉次多項式が空間群 \mathbb{G} の下で既約表現 Γ_γ に属する場合には、同じ既約表現に属する対称歪み $\varepsilon_{\Gamma_\gamma}$ との結合が可能となる。この場合には、超伝導転移に伴う顕著な弾性異常が弾性定数 C_{Γ_γ} に現れると期待できる。実際にいくつかの超伝導体で、超音波測定による超伝導秩序変数の対称性決定が報告されている [76–78]。

以上のように、4 章で議論した Landau 理論を超伝導へと拡張した議論から、超伝導転移と弾性応答の群論的な議論ができた、特に、全対称表現以外の既約表現に属する歪み $\varepsilon_{\Gamma_\gamma}$ と超伝導秩序変数 $|\Psi|^2$ との結合が可能である場合には、超伝導の基底状態が多極子自由度を持つとも解釈できる。他方、現象論を超えその微視的起源を調べるためには、超伝導基底状態を記述することが重要である。

7.2 四極子間相互作用による BCS 基底状態の記述

この節では、BCS 機構に基づいた多極子応答を議論する。電子間に働く相互作用から BCS 基底状態を記述し、そこに多極子の演算子を作用させることで期待値を求めよう。ここでは $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ ($x = 0.071$) を念頭に置き、超伝導に伴い電気十六極子 H_z^α の期待値が有限になることを示す。つまり、BCS 基底状態に対する H_z^α の期待値が超伝導秩序変数 Ψ の多項式となっていることを示す。この発想のヒントとなったのは、文献 [63] の Ch. 8, (96) - (98) 式である。そこでは、BCS 基底状態に対して $c_{\mathbf{k}'}^\dagger c_{-\mathbf{k}'}^\dagger c_{\mathbf{k}''} c_{-\mathbf{k}''}$ の期待値を計算した結果が $|\Psi|^2$ に比例すると述べられている。

舞台となる量子系として、点群 D_{2d} の下で縮退する ψ_{yz} , ψ_{zx} 軌道を選び、(5.6.15) 式で記述した電気四極子 $O_{x^2-y^2}$ と O_{xy} による四極子間相互作用によって発現する超伝導を議論しよう。 H_z^α の秩序を議論するためには、これを対角化する基底を選ぶことで記述が簡単になる。それゆえ、 $3d$ 電子の波動関数を ψ_{yz} , ψ_{zx} から λ_\pm へと書き換える。 λ_\pm に対応する生成消滅演算子を $l_{\mathbf{k},\pm,\sigma}$ および $l_{\mathbf{k},\pm,\sigma}^\dagger$ とすると、電気四極子 $O_{x^2-y^2}$ および O_{xy} は以下のように記述できる。

$$O_{x^2-y^2,\mathbf{k},\mathbf{q}} = - \sum_{\sigma} \left(l_{\mathbf{k}+\mathbf{q},+1,\sigma}^\dagger l_{\mathbf{k},-1,\sigma} + l_{\mathbf{k}+\mathbf{q},-1,\sigma}^\dagger l_{\mathbf{k},+1,\sigma} \right), \quad (7.2.1)$$

$$O_{xy,\mathbf{k},\mathbf{q}} = i \sum_{\sigma} \left(l_{\mathbf{k}+\mathbf{q},+1,\sigma}^\dagger l_{\mathbf{k},-1,\sigma} - l_{\mathbf{k}+\mathbf{q},-1,\sigma}^\dagger l_{\mathbf{k},+1,\sigma} \right). \quad (7.2.2)$$

四極子相互作用に加え、電子の運動エネルギーを記述するハミルトニアン

$$H'_K = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\sigma} \left[\varepsilon_{+1,\sigma}(\mathbf{k}) l_{\mathbf{k},+1,\sigma}^{\dagger} l_{\mathbf{k},+1,\sigma} + \varepsilon_{-1,\sigma}(\mathbf{k}) l_{\mathbf{k},-1,\sigma}^{\dagger} l_{\mathbf{k},-1,\sigma} \right]. \quad (7.2.3)$$

を考えることで、2 軌道に対する BCS 基底状態を記述できる。ここで、 λ_{\pm} に対する運動エネルギーを $\varepsilon_{\pm 1,\sigma}(\mathbf{k})$ とした。特に H'_K をもつ超伝導を議論する場合には、異方的な四極子相互作用に含まれる以下の項が重要となる [34].

$$H'_{\text{QQ}}(\gamma) = -\frac{1}{2}(1-\gamma) \sum_{\mathbf{k},\mathbf{q}} \sum_{\sigma \neq \bar{\sigma}} J_Q(\mathbf{k},\mathbf{q}) \left(l_{\mathbf{k}+\mathbf{q},+1,\sigma}^{\dagger} l_{-\mathbf{k}-\mathbf{q},+1,\bar{\sigma}}^{\dagger} l_{-\mathbf{k},-1,\bar{\sigma}} l_{\mathbf{k},-1,\sigma} + l_{\mathbf{k}+\mathbf{q},-1,\sigma}^{\dagger} l_{-\mathbf{k}-\mathbf{q},-1,\bar{\sigma}}^{\dagger} l_{-\mathbf{k},+1,\bar{\sigma}} l_{\mathbf{k},+1,\sigma} \right). \quad (7.2.4)$$

この H'_K と $H'_{\text{QQ}}(\gamma)$ に対して平均場近似を適用すると、以下のようなハミルトニアンを得る。

$$H_{\text{SC}} = H'_K + H'_{\text{QQ}}(\gamma) = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\sigma \neq \bar{\sigma}} \begin{pmatrix} l_{\mathbf{k},+1,\sigma}^{\dagger} \\ l_{-\mathbf{k},+1,\bar{\sigma}} \\ l_{\mathbf{k},-1,\sigma}^{\dagger} \\ l_{-\mathbf{k},-1,\bar{\sigma}} \end{pmatrix}^T \begin{pmatrix} \varepsilon(\mathbf{k}) & -\Delta_{-1,-1}^{\sigma,\bar{\sigma}}(\mathbf{k}) & 0 & 0 \\ -\Delta_{-1,-1}^{\sigma,\bar{\sigma}*}(\mathbf{k}) & -\varepsilon(\mathbf{k}) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon(\mathbf{k}) & -\Delta_{+1,+1}^{\sigma,\bar{\sigma}}(\mathbf{k}) \\ 0 & 0 & -\Delta_{+1,+1}^{\sigma,\bar{\sigma}*}(\mathbf{k}) & -\varepsilon(\mathbf{k}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_{\mathbf{k},+1,\sigma} \\ l_{-\mathbf{k},+1,\bar{\sigma}}^{\dagger} \\ l_{\mathbf{k},-1,\sigma} \\ l_{-\mathbf{k},-1,\bar{\sigma}}^{\dagger} \end{pmatrix}. \quad (7.2.5)$$

ここで、 $\varepsilon_{+1,\sigma}(\mathbf{k}) = \varepsilon_{-1,\sigma}(\mathbf{k}) = \varepsilon(\mathbf{k})$ を仮定した。また、超伝導の秩序変数となる (7.2.5) 式中のエネルギーギャップを以下のように定義した。

$$\Delta_{\pm 1,\pm 1}^{\sigma,\bar{\sigma}}(\mathbf{k}) = \frac{1}{2}(1-\gamma) \sum_{\mathbf{q}} J_Q(\mathbf{k},\mathbf{q}) \langle l_{-\mathbf{k}-\mathbf{q},\pm 1,\bar{\sigma}} l_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\pm 1,\sigma} \rangle, \quad (7.2.6)$$

$$\Delta_{\pm 1,\pm 1}^{\sigma,\bar{\sigma}*}(\mathbf{k}) = \frac{1}{2}(1-\gamma) \sum_{\mathbf{q}} J_Q(\mathbf{k},\mathbf{q}) \langle l_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\pm 1,\sigma}^{\dagger} l_{-\mathbf{k}-\mathbf{q},\pm 1,\bar{\sigma}}^{\dagger} \rangle. \quad (7.2.7)$$

これより、四極子間相互作用 $J_Q(\mathbf{k},\mathbf{q})$ とその異方性パラメーター γ によって超伝導秩序変数が形成されることが示される。さらに、スピン 1 重項の Cooper ペア形成の場合を考えると $\Delta_{\pm 1,\pm 1}^{\uparrow,\downarrow}(\mathbf{k}) = \Delta_{\pm 1,\pm 1}^{\downarrow,\uparrow}(\mathbf{k}) = \Delta_{\pm 1,\pm 1}(\mathbf{k})$ とできるため、Bogoliubov 準粒子 $\mathbf{L}_{\mathbf{k}} \equiv (L_{\mathbf{k},+1,\sigma}, L_{-\mathbf{k},+1,\bar{\sigma}}^{\dagger}, L_{\mathbf{k},-1,\sigma}, L_{-\mathbf{k},-1,\bar{\sigma}}^{\dagger})^T$ の形式を用いて (7.2.5) 式が以下のように記述される。

$$H_{\text{SC}} = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\sigma \neq \bar{\sigma}} \begin{pmatrix} L_{\mathbf{k},+1,\sigma}^{\dagger} \\ L_{-\mathbf{k},+1,\bar{\sigma}} \\ L_{\mathbf{k},-1,\sigma}^{\dagger} \\ L_{-\mathbf{k},-1,\bar{\sigma}} \end{pmatrix}^T \begin{pmatrix} E_{+1}(\mathbf{k}) & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -E_{+1}(\mathbf{k}) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & E_{-1}(\mathbf{k}) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -E_{-1}(\mathbf{k}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} L_{\mathbf{k},+1,\sigma} \\ L_{-\mathbf{k},+1,\bar{\sigma}}^{\dagger} \\ L_{\mathbf{k},-1,\sigma} \\ L_{-\mathbf{k},-1,\bar{\sigma}}^{\dagger} \end{pmatrix}. \quad (7.2.8)$$

ここで Bogoliubov 準粒子の励起エネルギー $\pm E_{+1}(\mathbf{k})$ と $\pm E_{-1}(\mathbf{k})$ は以下のように記述される。

$$E_{\pm 1}(\mathbf{k}) = \sqrt{\varepsilon(\mathbf{k})^2 + |\Delta_{\mp 1,\mp 1}(\mathbf{k})|^2}. \quad (7.2.9)$$

また、Bogoliubov 準粒子の生成消滅演算子は以下のように定義した。

$$\begin{pmatrix} L_{\mathbf{k},+1,\sigma} \\ L_{-\mathbf{k},+1,\bar{\sigma}}^{\dagger} \\ L_{\mathbf{k},-1,\sigma} \\ L_{-\mathbf{k},-1,\bar{\sigma}}^{\dagger} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} u_{+1}(\mathbf{k}) & -v_{+1}^*(\mathbf{k}) & 0 & 0 \\ v_{+1}(\mathbf{k}) & u_{+1}(\mathbf{k}) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & u_{-1}(\mathbf{k}) & -v_{-1}^*(\mathbf{k}) \\ 0 & 0 & v_{-1}(\mathbf{k}) & u_{-1}(\mathbf{k}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_{\mathbf{k},+1,\sigma} \\ l_{-\mathbf{k},+1,\bar{\sigma}}^{\dagger} \\ l_{\mathbf{k},-1,\sigma} \\ l_{-\mathbf{k},-1,\bar{\sigma}}^{\dagger} \end{pmatrix}. \quad (7.2.10)$$

ここで、行列要素は以下のように定義した.

$$u_{\pm 1}(\mathbf{k}) = \frac{E_{\pm 1}(\mathbf{k}) + \varepsilon(\mathbf{k})}{\sqrt{[E_{\pm 1}(\mathbf{k}) + \varepsilon(\mathbf{k})] + |\Delta_{\mp 1, \mp 1}(\mathbf{k})|^2}}, \quad (7.2.11)$$

$$v_{\pm 1}^*(\mathbf{k}) = \frac{\Delta_{\mp 1, \mp 1}^*(\mathbf{k})}{\sqrt{[E_{\pm 1}(\mathbf{k}) + \varepsilon(\mathbf{k})] + |\Delta_{\mp 1, \mp 1}(\mathbf{k})|^2}}. \quad (7.2.12)$$

以上から、超伝導の基底状態が以下のように記述される.

$$\begin{aligned} |\Phi_0\rangle &= C \prod_{\mathbf{k}} \prod_{m=\pm 1} \prod_{\sigma \neq \bar{\sigma}} L_{-\mathbf{k}, m, \bar{\sigma}} L_{\mathbf{k}, m, \sigma} |\Phi_{\text{vac}}\rangle \\ &= C \prod_{\mathbf{k}} \prod_{m=\pm 1} \prod_{\sigma \neq \bar{\sigma}} [-v_m^*(\mathbf{k})] [u_m(\mathbf{k}) + v_m^*(\mathbf{k}) l_{\mathbf{k}, m, \sigma}^\dagger l_{-\mathbf{k}, m, \bar{\sigma}}^\dagger] |\Phi_{\text{vac}}\rangle. \end{aligned} \quad (7.2.13)$$

ここで、 $C^{-2} = \prod_{\mathbf{k}} \prod_{m=\pm 1} \prod_{\sigma \neq \bar{\sigma}} |v_m(\mathbf{k})|^2$ は規格化因子である.

この基底状態を用いて、電気十六極子 H_z^α の期待値を計算しよう. (5.6.8) 式の波動関数および (5.6.9) 式の十六極子-回転相互作用の行列表示を考慮すると、波数表示の電気十六極子演算子 $H_{z, \mathbf{k}, \mathbf{q}}^\alpha$ は以下のように記述される.

$$H_{z, \mathbf{k}, \mathbf{q}}^\alpha = -\frac{i}{2} \sum_{\sigma \neq \bar{\sigma}} (l_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, +1, \sigma}^\dagger l_{-\mathbf{k}-\mathbf{q}, +1, \bar{\sigma}}^\dagger l_{-\mathbf{k}, -1, \bar{\sigma}} l_{\mathbf{k}, -1, \sigma} - l_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, -1, \sigma}^\dagger l_{-\mathbf{k}-\mathbf{q}, -1, \bar{\sigma}}^\dagger l_{-\mathbf{k}, +1, \bar{\sigma}} l_{\mathbf{k}, +1, \sigma}). \quad (7.2.14)$$

これより、超伝導状態に対する H_z^α の期待値が以下のように記述される.

$$\begin{aligned} \langle \Phi_0 | H_{z, \mathbf{k}, \mathbf{q}}^\alpha | \Phi_0 \rangle &= -\frac{i}{4} \left[\frac{\Delta_{-1, -1}^*(\mathbf{k} + \mathbf{q}) \Delta_{+1, +1}(\mathbf{k})}{E_{+1}(\mathbf{k} + \mathbf{q}) E_{-1}(\mathbf{k})} - \frac{\Delta_{+1, +1}^*(\mathbf{k} + \mathbf{q}) \Delta_{-1, -1}(\mathbf{k})}{E_{-1}(\mathbf{k} + \mathbf{q}) E_{+1}(\mathbf{k})} \right] \\ &\xrightarrow{q \rightarrow 0} \frac{1}{2} \frac{|\Delta(\mathbf{k})|^2}{E(\mathbf{k})^2} \sin[\varphi_{+1, +1}(\mathbf{k}) - \varphi_{-1, -1}(\mathbf{k})]. \end{aligned} \quad (7.2.15)$$

ここで、秩序変数の絶対値が波数 \mathbf{k} に対して等方的であることを仮定し、 $\Delta_{\pm 1, \pm 1}(\mathbf{k}) = |\Delta(\mathbf{k})| \exp[i\varphi_{\pm 1, \pm 1}(\mathbf{k})]$ とおいた. また、音響フォノンと2電子状態との相互作用を想定して $\mathbf{q} \rightarrow \mathbf{0}$ とした. この式で着目すべきは、 H_z^α の期待値が秩序変数の絶対値の2乗に比例することにある. つまり、超伝導秩序変数が有限になると同時に十六極子の期待値も有限値になりうることを示された. 鉄ヒ素超伝導体の超伝導転移に向かって発散的に増大する緩和時間の起源はここにある.

(7.2.15) 式の期待値を用いて、超伝導状態に対する十六極子-回転相互作用の理解を深めよう. (5.5.11) 式および (7.2.14) 式を用いると、超伝導状態に対する H_{HR} の期待値が以下のように計算できる.

$$\begin{aligned} \langle \Phi_0 | H_{\text{HR}} | \Phi_0 \rangle &= -2(1 - \gamma) \sum_{\mathbf{k}} J_Q(\mathbf{k}, \mathbf{q} = \mathbf{0}) \frac{|\Delta(\mathbf{k})|^2}{E(\mathbf{k})^2} \sin[\varphi_{+1, +1}(\mathbf{k}) - \varphi_{-1, -1}(\mathbf{k})] \omega_{xy}(\mathbf{q} = \mathbf{0}) \\ &\propto |\Delta(\mathbf{k})|^2 \omega_{xy}(\mathbf{q} = \mathbf{0}). \end{aligned} \quad (7.2.16)$$

ここで、鉄ヒ素超伝導体の超音波実験を考慮して、フォノンの波数を $\mathbf{q} = \mathbf{0}$ とした. 7.1 節では、超伝導を記述する GL の自由エネルギーに対して全対称表現でない対称歪みの寄与を考慮する場合には、系のゲージ変換および結晶対称性由来して $|\Psi(\mathbf{r})|^2 \varepsilon_{\Gamma_\gamma}$ のような結合項が許されることを述べた. この群論的な考察が確かに正しく、その結合項の微視的起源が (7.2.16) 式にあることを示すことができた. 最近では鉄ヒ素超伝導体における多成分超伝導の可能性も指摘されており [80], 多極子を伴う超伝導の研究が

より発展していくように思える。より一般的な超伝導と多極子の議論については文献 [81] を参照していただきたい。

最後に、BCS 基底状態に対して 1 電子状態に由来する多極子の期待値を計算した場合にはどのような結果が得られるかを議論しておこう。BCS 理論の範囲では、その基底状態に対して $c_{\mathbf{k}}^\dagger, c_{\mathbf{k}'}$ 型の演算子を作用させた結果は $|\mu(\mathbf{k})|^2$ に比例する形となる [63]。つまり、超伝導秩序変数の値にかかわらずその期待値は常に有限の値をもち、(7.2.1) 式のように記述される 1 電子状態由来の多極子演算子に対しても同様の結果が得られる。ゆえに、超伝導と多極子の同時転移を説明するものではない。超伝導に伴う多極子秩序を実現するためには、多電子状態に由来する多極子自由度を考慮し、かつその多極子が $c_{\mathbf{k}'}^\dagger, c_{-\mathbf{k}'}^\dagger, c_{\mathbf{k}'}, c_{-\mathbf{k}'}$ のような形で記述できることが重要である。

7.3 第 7 章のまとめ

第 7 章では、四極子間相互作用を出発点とした場合の BCS 基底状態を記述することで、超伝導に伴い 2 電子状態に由来する電気十六極子 H_z^α の期待値が有限になることを示した。この超伝導転移に伴う十六極子秩序を説明するモデルの構築により、鉄ヒ素超伝導体 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ ($x = 0.071$) で観測した超伝導転移点に向かって発散的に増大する緩和時間 τ の起源が、十六極子感受率の増大に由来する可能性を記述できた。ここで紹介した方法を用いることで、電気十六極子に限らず、ミクロな観点から超伝導に伴う多極子秩序を説明するモデル構築が可能であることを理解して頂けたら幸いである。

また、超伝導を粒子対の形成と捉えれば、電子と正孔が対をなし凝縮するような励起子転移に伴う多極子秩序の可能性も考えられる。これについて興味を持たれた方は、励起子絶縁体転移に伴う多極子秩序の理論をまとめた文献 [82] や、筆者らによる励起子絶縁体候補物質 Ta_2NiSe_5 の超音波測定および励起子凝縮に伴う強的な電気四極子秩序と構造相転移の可能性を報告した文献 [83] を参照していただきたい。

8 まとめとむすび

8.1 本テキストのまとめ

このテキストでは、鉄ヒ素超伝導体 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ の超音波測定により観測した構造相転移の臨界減速、および超伝導転移に伴う電気十六極子秩序を理解するために必要な弾性理論、群論、ランダウの現象論、および量子状態と波動関数について述べた。また、これらの理論に基づき、超音波で測定する弾性定数や超音波吸収係数に、多極子の応答が現れることを述べた。かなり冗長な記述となってしまったが、どの項目も本講義の目的であるランダウの現象論、構造相転移の臨界減速、超伝導に伴う十六極子秩序を理解するためには必要であることを理解して頂けたら幸いである。本テキストを参考にした若手研究者が、新しい多極子・アシンメトリ量子の物理を構築することを願っている。

8.2 むすび：点群 D_{2d} におけるアシンメトリ量子の展開の可能性

むすびに、本テキストで扱った構造相転移の群論的考察や Landau 理論を議論した筆者の最近の研究についてコメントする。本テキストでは、点群 D_{2d} の下で可能となる偶パリティの多極子効果を議論し、中でも鉄ヒ素超伝導体では既約表現 B_2 に属する電気四極子 $O_{x^2-y^2}$ および A_2 の電気十六極子 H_z^α の応答が現れることを述べた。他方、表 15 で示したように、電気双極子に対応する 1 次関数 z も既約表現 B_2 の基底関数となっている。これは、空間反転対称操作 I が D_{2d} の要素になっていないことに由来する。つ

まり群論的には、空間反転対称性が破れた *Asymmetry* な系において奇パリティ多極子の 1 つである電気双極子 P_z と偶パリティの歪み ε_{xy} との 1 次結合が許されるため、電気双極子の応答が弾性定数に現れる可能性を示唆している。しかしながら、鉄ヒ素超伝導体においては P_z の寄与が現れない。その理由は、量子系の波動関数が $3d$ 電子の ψ_{yz} および ψ_{zx} 軌道で記述されるため、奇パリティ多極子の期待値を計算しても行列要素がゼロとなることにある。他方、量子系の波動関数が複数パリティの軌道によって構成されている場合には、偶パリティの多極子のみならず奇パリティ多極子の期待値がともに有限になる場合が想定できる。

最近、筆者と共同研究者らは、スピンと電気分極が相互に関連した物性を示す $\text{Ba}_2\text{CuGe}_2\text{O}_7$ という物質のパルス強磁場を用いた磁化・電気分極・超音波測定を遂行し、磁化が飽和した強磁場領域で電気分極と弾性定数のソフト化が現れることを実験的に見出した [84]。この理由として、パリティ混成した d - p 混成軌道が電気双極子および電気四極子自由度をもつことを指摘した。研究内容の詳細は文献を参照してもらうこととし、以下では本テキストと関係が深い内容を紹介する。

図 16(a) に、 $\text{Ba}_2\text{CuGe}_2\text{O}_7$ の結晶構造を示す。 $\text{Ba}_2\text{CuGe}_2\text{O}_7$ は空間群 D_{2d}^4 ($P\bar{4}2_1m$, No. 114) に属する絶縁体であり、磁性を担う Cu 原子は 4 個の O 原子が作る四面体の中心に位置している。この CuO_4 四面体は結晶の主軸に対して c 軸周りに $\kappa = \pm 22^\circ$ 程度回転しているため、A サイトおよび B サイトのように区別される。また図 16(b) に示すように、 CuO_4 四面体は c 軸方向に押しつぶされた構造となっているため、Cu 原子位置の点群は空間反転に対して *Asymmetry* な D_{2d} となっていることが重要である。この結晶に対し、図 16(c) に示すようなパルス強磁場を印加して、空間反転のみならず時間反転に対しても *Asymmetry* な状況を実現したうえで、多極子の応答を調べた。

強磁場実験では、東京大学物性研究所・国際超強磁場科学研究施設の非破壊型パルスマグネットを用い

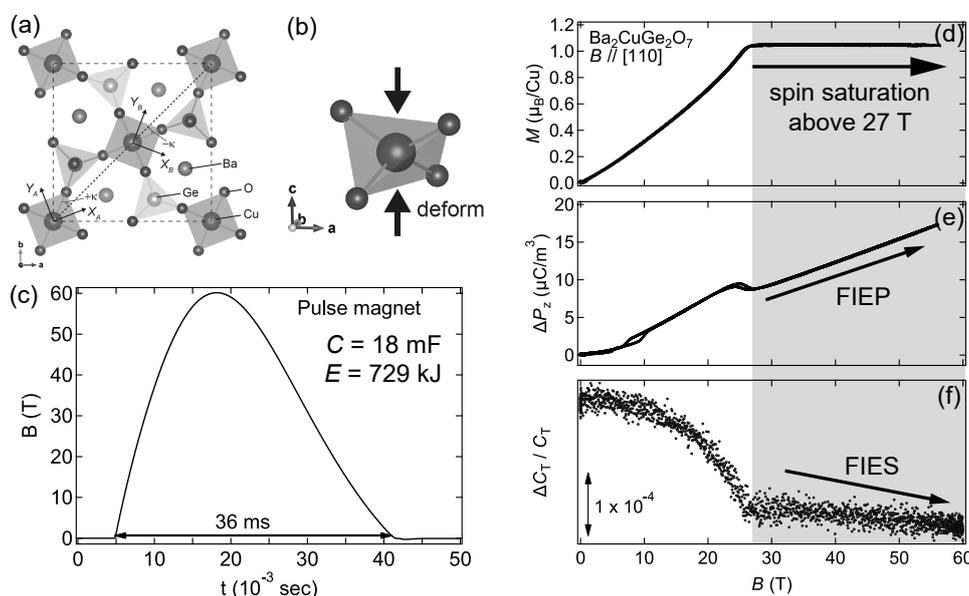


図 16 (a) $\text{Ba}_2\text{CuGe}_2\text{O}_7$ の結晶構造. VESTA を用いて作成した [85]. (b) CuO_4 四面体の構造. (c) 非破壊型パルスマグネットにより発生したパルス磁場の波形. パルス強磁場発生のために使用したコンデンサーバンクの容量は 18 mF, 充電電圧は 9 kV であり, 放電されるエネルギーは 729 kJ に達する. $\text{Ba}_2\text{CuGe}_2\text{O}_7$ の (d) 磁化, (e) 電気分極, および (f) 面内横波弾性定数 C_T のパルス磁場依存性. スピンが飽和する 27 T 以上の磁場領域において, field-induced electric polarization (FIEP, 磁場誘起電気分極) および field-induced elastic softening (FIES, 磁場誘起弾性ソフト化) を観測した. これらの図に使用されている実験データは, 文献 [84] に使用されているものと同一である.

た。このマグネットはおよそ 30 分に 1 回の頻度で 60 T 程度の磁場を発生でき、 ^4He 冷凍機と組み合わせることで 1.4 K 程度までの各種物理量の磁場依存性が測定可能である。さらに、 ^3He 冷凍機と組み合わせることで最低温度 450 mK 程度でのパルス強磁場実験も可能である。その他にも、7 T 程度の低磁場であれば 1-2 分に 1 回程度の磁場発生が可能であるため、超伝導マグネットでは実現できないような超効率的な実験が可能となっている点も強調しておきたい。余談ではあるが、本テキスト執筆時点では学術変革領域 (A) 「アシンメトリが彩る量子物質の可視化・設計・創出」と並行し、物性研強磁場・松田康弘教授が研究代表者となる学術変革領域 (A) 「1000 テスラ超強磁場による化学的カタストロフィー：非摂動磁場による化学結合の科学」のプロジェクトも採択されており、筆者も公募班として「電子-音響フォノン相互作用に由来する強磁場量子極限状態での結晶対称性の破れの研究」という内容で参加させていただいている。本テキストのパルス強磁場に関する記述によって、領域間の交流が活性化すれば幸いである。

上記のような特徴をもつパルスマグネットを用いて、図 16(d) - (f) に示すように、磁化、電気分極、横波弾性定数の磁場依存性を測定した。その結果、27 T 以下の低磁場領域では磁化の増大に伴う電気分極および弾性ソフト化を観測した。この電気分極は、先行研究で提案された磁化の 2 乗に比例する電気分極によるマルチフェロイック機構と矛盾のない結果である [86, 87]。また横波弾性定数のソフト化は、 D_{2d} の既約表現 B_2 に電気双極子 P_z のみならず電気四極子 O_{xy} も属するため生じた交差相関に由来することを示唆している。低磁場領域の実験結果に対し、磁化が飽和する 27 T 以上においても依然として増大する電気分極および弾性ソフト化を明らかにした。この結果は磁化の 2 乗に比例する電気分極では説明できず、別のマルチフェロイック機構を調べることとなった。

そこで電気双極子および電気四極子の応答の起源を調べるため、点群 D_{2d} に着目し、 Cu^{2+} の 3d 電子および O^{2-} の 2p 電子によって形成される混成軌道に由来するクラスター多極子の応答を計算した。まず (5.1.9) 式で示した点群 D_{2d} の下で許される結晶場 H_{CEF} を考慮し、3d- yz , zx , xy 軌道および 2p- x , y , z 軌道を記述する。次に、本テキストの 4.7 節で議論した変位モード解析の考え方を用いて、 O_4 四面体が形成する 2p 分子軌道を計算した。四面体の頂点位置を O_j ($j = 1 - 4$) と番号付けし、 O_j の 2p 電子軌道を (p_x^j, p_y^j, p_z^j) と記述する。その後、表 15 で示した点群 D_{2d} の対称操作 G_i ($i = 1 - 4$) によりこれら 2p 軌道がどのように変換されるのかを考えることで、合計 12 個の 2p 電子軌道を基底とした場合の表現行列 $D^{(\Gamma)}(G_i)$ を記述する。表 16 に、 D_{2d} の対称操作による 2p 軌道の変換と表現行列の指標を示す。この手続きにより、分子軌道をあたかも変位ベクトルのように扱うことが可能となっている。以上の手続きによって得られた表現行列の指標 $\chi^{(\Gamma)}(G_i)$ を用いて、 $D^{(\Gamma)}(G_i)$ を D_{2d} の下で簡約化した結果は以下の通りである。

$$\Gamma \downarrow D_{2d} = 2A_1 \oplus A_2 \oplus B_1 \oplus 2B_2 \oplus 3E. \quad (8.2.1)$$

この既約分解を考慮し、 D_{2d} の射影演算子を用いることで、既約表現の基底となる 2p 分子軌道の波動関数を得る^{*10}。このようにして導出した 2p 分子軌道と、Cu-3d 電子の yz , zx , xy 軌道との間に働く d - p 混成相互作用 H_{d-p} を考慮することで、偶パリティの 3d 電子軌道と奇パリティの 2p 電子軌道が混ざった d - p 混成軌道の波動関数を記述した (図 17(a) を参照のこと)。ここで、2p- z 軌道由来の分子軌道は感受率の計算に寄与しないため無視した。その後、スピン-軌道結合 H_{SO} と Zeeman 相互作用を考慮して磁場中の波動関数を記述し、電気双極子 P_z および電気四極子 O_{xy} の行列要素の磁場依存性を計算することで、電気双極子および電気四極子の感受率や電気双極子の期待値が磁場印加とともに増大する結果を得た (図 17(b) および 17(c) を参照のこと)。ここで重要なことは、スピン-軌道結合を考慮した場合に得られる d - p 混成軌道 ψ_{SO} はすべてクラマース縮退した波動関数となるため、基底状態は電気双極子および電

*10 演習問題

1. D_{2d} の射影演算子を考慮することで、既約表現の基底関数となる 12 種類の O_4 分子軌道を導出せよ。
2. (8.2.1) 式の簡約化が成り立つことを確かめよ。

表 16 点群 D_{2d} の対称操作 $G_i (= E, C_2, C_2^y, C_2^x, IC_4, IC_4^{-1}, \sigma_d^y, \sigma_d^x)$ に対する酸素原子 $O_j (j = 1, 2, 3, 4)$ の $2p$ 軌道 (p_x^j, p_y^j, p_z^j) の変換とその表現行列の指標 $\chi^{(\Gamma)}(G_i)$.

G_i	p_x^1	p_x^2	p_x^3	p_x^4	p_y^1	p_y^2	p_y^3	p_y^4	p_z^1	p_z^2	p_z^3	p_z^4	$\chi^{(\Gamma)}(G_i)$
E	p_x^1	p_x^2	p_x^3	p_x^4	p_y^1	p_y^2	p_y^3	p_y^4	p_z^1	p_z^2	p_z^3	p_z^4	12
IC_4	$-p_y^4$	$-p_y^1$	$-p_y^2$	$-p_y^3$	p_x^4	p_x^1	p_x^2	p_x^3	$-p_z^4$	$-p_z^1$	$-p_z^2$	$-p_z^3$	0
IC_4^{-1}	p_y^2	p_y^3	p_y^4	p_y^1	$-p_x^2$	$-p_x^3$	$-p_x^4$	$-p_x^1$	$-p_z^2$	$-p_z^3$	$-p_z^4$	$-p_z^1$	0
C_2	$-p_x^3$	$-p_x^4$	p_x^1	$-p_y^2$	$-p_y^3$	$-p_y^4$	$-p_y^1$	$-p_y^2$	p_z^3	p_z^4	p_z^1	p_z^2	0
C_2^y	$-p_x^2$	$-p_x^1$	$-p_x^4$	$-p_x^3$	p_y^2	p_y^1	p_y^4	p_y^3	$-p_z^2$	$-p_z^1$	$-p_z^4$	$-p_z^3$	0
C_2^x	p_x^4	p_x^3	p_x^2	p_x^1	$-p_y^4$	$-p_y^3$	$-p_y^2$	$-p_y^1$	$-p_z^4$	$-p_z^3$	$-p_z^2$	$-p_z^1$	0
σ_d^y	$-p_y^3$	$-p_y^2$	$-p_y^1$	$-p_y^4$	$-p_x^3$	$-p_x^2$	$-p_x^1$	$-p_x^4$	p_z^3	p_z^2	p_z^1	p_z^4	2
σ_d^x	p_y^1	p_y^4	p_y^3	p_y^2	p_x^1	p_x^4	p_x^3	p_x^2	p_z^1	p_z^4	p_z^3	p_z^2	2

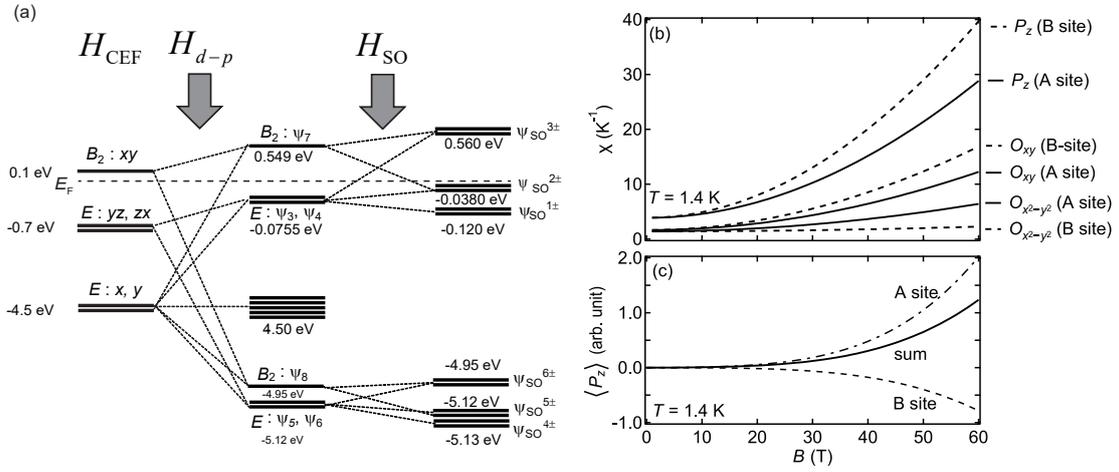


図 17 (a) $Ba_2CuGe_2O_7$ の CuO_4 四面体に由来する $d-p$ 混成軌道のエネルギー準位の概要図. (b) 電気双極子 P_z と電気四極子 O_{xy} および $O_{x^2-y^2}$ の感受率の磁場依存性. CuO_4 四面体は A および B サイトに位置していることから, それぞれのサイトに対する感受率を計算した. (c) 電気双極子の期待値 $\langle P_z \rangle$ の磁場依存性. A および B サイトにおける P_z の期待値と, 両者の期待値の和を計算した.

気四極子の自由度を持たない点である. ここに時間反転対称性を破る Zeeman 相互作用を取り入れて $d-p$ 混成軌道間の混成を生じさせることで, 量子系は電気双極子と電気四極子の自由度を獲得することができ, 交差相関が生じるといえる.

上記の計算はハミルトニアンから出発した議論である. これに加え, 本テキストと関係が深い Landau の自由エネルギーから出発した電気双極子および電気四極子の交差相関の議論についても述べる. 点群 D_{2d} の既約表現 B_2 および E の基底関数を考慮すると, X - Y 面内に外部磁場が印加されている場合に可能となる自由エネルギーは以下の通りである.

$$\begin{aligned}
 F = & \frac{1}{2}\alpha_z P_z^2 + \frac{1}{2}\alpha_{XY} O_{XY}^2 + \frac{1}{2}C_{66}'^0 \varepsilon_{XY}^2 \\
 & - g_z P_z E_z - g_{XY} O_{XY} \varepsilon_{XY} - \mu_z (l_X B_X + l_Y B_Y) \\
 & - \alpha_{A_1} P_z O_{XY} - g_{A_1} P_z B_X B_Y.
 \end{aligned} \tag{8.2.2}$$

ここで, $\alpha_z, \alpha_{XY}, C_{66}'^0, g_z, g_{XY}, \mu_z, \alpha_{A_1}, g_{A_1}$ は係数である. また, E_z は z 軸方向の電場を, B_X (B_Y) は X 軸 (Y 軸) 方向の磁場を表す. この自由エネルギーに $P_z O_{XY}$ や $P_z B_X B_Y$ といった項が含まれていることが,

点群 D_{2d} の特徴となっている。(8.2.2) 式の自由エネルギーを電気双極子 P_z および電気四極子 O_{XY} で最小化することで、以下の式を得る。

$$P_z = \frac{1}{\alpha_z} (g_z E_z + \alpha_{A_1} O_{XY} + g_{A_1} B_X B_Y), \quad (8.2.3)$$

$$O_{XY} = \frac{1}{\alpha_{XY}} (\alpha_{A_1} P_z + g_{XY} \varepsilon_{XY}). \quad (8.2.4)$$

これにより、電気双極子 P_z と電気四極子 O_{xy} の交差相関が示された。さらに、(8.2.3) 式および (8.2.4) 式を変形すると以下の式を得る。

$$\begin{pmatrix} P_z \\ O_{XY} \end{pmatrix} = \frac{g_z}{\alpha_z \alpha_{XY} - \alpha_{A_1}^2} \begin{pmatrix} \alpha_{XY} \\ \alpha_{A_1} \end{pmatrix} E_z + \frac{g_{XY}}{\alpha_z \alpha_{XY} - \alpha_{A_1}^2} \begin{pmatrix} \alpha_{A_1} \\ \alpha_z \end{pmatrix} \varepsilon_{XY} + \frac{g_{A_1}}{\alpha_z \alpha_{XY} - \alpha_{A_1}^2} \begin{pmatrix} \alpha_{XY} \\ \alpha_{A_1} \end{pmatrix} B_X B_Y. \quad (8.2.5)$$

この式は、歪みによる電気双極子の誘起や電場による電気四極子の誘起、また X-Y 面内に印加された磁場によるこれら多極子の誘起が可能であることを現象論的に述べたものとなっている。

以上で述べた筆者の最近の研究は、点群 D_{2d} における多極子応答という本テキストの裏テーマ、および学術変革領域 (A) 「アシンメトリ量子」のコンセプトとの類似点が多々あるため、ここで紹介させていただいた。

謝辞

本テキストの執筆にあたり、東京理科大学創域理工学研究科の修士学生である袴田怜志氏には文章の誤字や数式の間違いをチェックしていただきました。また、新潟大学自然科学研究科の根本祐一准教授には、本テキストの構成についてアドバイスを頂きました。この場を借りて感謝申し上げます。

参考文献

- [1] 後藤輝孝, 「超音波でみる希土類化合物の $4f$ 電子状態」, *固体物理* **25**, 1 (1990).
- [2] 根本祐一, 「超音波による四極子感受率と強相関量子系の多彩な物性」, *スクッテルダイト若手夏の学校テキスト* (2006年8月7日 - 10日, 飛騨高山, 文部科学省 科学研究費補助金 特定領域研究「充填スクッテルダイト構造に創出する新しい量子多電子状態の展開」主催).
- [3] 柳澤達也, 「超音波からみた多極子・ラットリング」, *物性研究*, **97** 巻, 4号, pp. 791-823 (2012).
- [4] T. K. Fujita, M. Yoshizawa, R. Kamiya, H. Mitamura, T. Sakakibara, K. Kindo, F. Iga, I. Ishii, and T. Suzuki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **80**, SA084 (2011).
- [5] Y. Kohama, T. Nomura, S. Zherlitsyn, and Y. Ihara, *J. Appl. Phys.* **132**, 070903 (2022).
- [6] R. M. Fernandes, A. V. Chubukov, and J. Schmalian, *Nat. Phys.* **10**, 97 (2014).
- [7] A. E. Böhrer, J.-H. Chu, S. Lederer, and M. Yi, *Nat. Phys.* **10**, 97 (2014).
- [8] Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, and H. Hosono, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 3296 (2008).
- [9] M. Rotter, M. Tegal, and D. Johrendt, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 107006 (2008).
- [10] F.-C. Hsu, J.-Y. Luo, K.-W. Yeh, T.-K. Chen, T.-W. Huang, P. M. Wu, Y.-C. Lee, Y.-L. Huang, Y.-Y. Chu, D.-C. Yan, and M.-K. Wu, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **105**, 14262 (2008).
- [11] X. C. Wang, Q. Q. Liu, Y. X. Lv, W. B. Gao, L. X. Yang, R. C. Yu, F. Y. Li, and C. Q. Jin, *Solid State Commun.* **148**, 538 (2008).
- [12] K. Kawashima, T. Kinjo, T. Nishio, S. Ishida, H. Fujihisa, Y. Gotoh, K. Kihou, H. Eisaki, Y. Yoshida, and A. Iyo, *J. Phys. Soc. Jpn.* **85**, 064710 (2016).

- [13] J. Paglione and R. L. Greene, *Nat. Phys.* **6**, 645 (2010).
- [14] D. C. Johnston, *Adv. Phys.* **59**, 803 (2010).
- [15] G. R. Stewart, *Rev. Mod. Phys.* **83**, 1589 (2011).
- [16] M. Rotter, M. Tegel, and D. Johrendt, *Phys. Rev. B* **78**, 020503 (2008).
- [17] I. I. Mazin and J. Schmalian, *Physica C* **469**, 614 (2009).
- [18] Q. Haugng, Y. Qiu, W. Bao, M. A. Green, J. W. Lynn, Y. C. Gasparovic, T. Wu, G. Wu, and X. H. Chen, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 257003 (2008).
- [19] S. Nandi, M. G. Kim, A. Kreyssig, R. M. Fernandes, D. K. Pratt, A. Thaler, N. Ni, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield, J. Schmalian, R. J. McQueeney, and A. I. Goldman, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 057006 (2010).
- [20] C.-H. Lee, A. Iyo, H. Eisaki, H. Kito, M. T. Fernandez-Diaz, T. Ito, K. Kihou, H. Matsuhata, M. Braden, and K. Yamada, *J. Phys. Soc. Jpn.* **77**, 083704 (2008).
- [21] J. C. Tolédano, G. Errandonea, and J.P. Jaguin, *Solid State Commun.* **20**, 905 (1976).
- [22] G. Errandonea, *Phys. Rev. B* **21**, 5221 (1980).
- [23] T. Suzuki, T. Goto, A. Tamaki, T. Fujimura, Y. Ōnuki, and T. Komatsubara, *J. Phys. Soc. Jpn.* **54**, 2367 (1985).
- [24] L. R. Testardi, *Rev. Mod. Phys.* **47**, 637 (1975).
- [25] A. Sauer, D. A. Zocco, A. H. Said, R. Heid, A. Böhrer, and F. Weber, *Phys. Rev. B* **99**, 134511 (2019).
- [26] M. A. McGuire, A. D. Christianson, A. S. Sefat, B. C. Sales, M. D. Lumsden, R. Jin, E. A. Payzant, and D. Mandrus, *Phys. Rev. B* **78**, 094517 (2008).
- [27] R. M. Fernandes, L. H. VanBebber, S. Bhattacharya, P. Chandra, V. Keppens, D. Mandrus, M. A. McGuire, B. C. Sales, A. S. Sefat, and J. Schmalian, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 157003 (2010).
- [28] T. Goto, R. Kurihara, K. Araki, K. Mitsumoto, M. Akatsu, Y. Nemoto, S. Tatematsu, and M. Sato, *J. Phys. Soc. Jpn.* **80**, 073702 (2011).
- [29] M. Yoshizawa, D. Kimura, T. Chiba, S. Simayi, Y. Nakanishi, K. Kihou, C.-H. Lee, A. Iyo, H. Eisaki, M. Nakajima, and S. Uchida, *J. Phys. Soc. Jpn.* **81**, 024604 (2012).
- [30] Y. Gallais, R. M. Fernandes, I. Paul, L. Chauvière, Y.-X. Yang, M.-A. Méasson, M. Cazayous, A. Sacuto, D. Colson, and A. Forget, *Phys. Rev. Lett.* **111**, 267001 (2013).
- [31] A. E. Böhrer, P. Burger, F. Hardy, T. Wolf, P. Schweiss, R. Fromknecht, M. Reinecker, W. Schranz, and C. Meingast, *Phys. Rev. Lett.* **112**, 047001 (2014).
- [32] M. Yi, D. Lu, J.-H. Chu, J. G. Analytis, A. P. Sorini, A. F. Kemper, B. Moritz, S.-K. Mo, R. G. Moore, M. Hashimoto, W.-S. Lee, Z. Hussain, T. P. Devereaux, I. R. Fisher, and Z.-X. Shen, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **108**, 6878 (2011).
- [33] 栗原綾佑, 「超音波による鉄ヒ素超伝導体 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ の電気多極子効果の研究」 (新潟大学 2016).
- [34] R. Kurihara, K. Mitsumoto, M. Akatsu, Y. Nemoto, T. Goto, Y. Kobayashi, and S. Sato, *J. Phys. Soc. Jpn.* **86**, 064706 (2017).
- [35] M. Kataoka and J. Kanamori, *J. Phys. Soc. Jpn.* **32**, 113 (1972).
- [36] B. Lüthi, *Physical Acoustics in the Solid State* (Springer, Berlin, 2005).
- [37] L. D. Landau and I. M. Khalatnikov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **96**, 469 (1954).
- [38] Y. Kuramoto, H. Kusunose, and A. Kiss, *J. Phys. Soc. Jpn.* **78**, 072001 (2009).
- [39] A. I. Borisenko, I. E. Tarapov, and R. A. Silverman, *Vector and Tensor Analysis with Applications*, (Dover Publications, 2012).
- [40] C. Kittel, 「固体物理学入門 (上) 第 8 版」 (丸善 2005).

- [41] 馬場正太郎, 「超音波によるシリコン原子空孔軌道の研究」 (新潟大学 2013).
- [42] S. Baba, M. Akatsu, K. Mitsumoto, S. Komatsu, K. Horie, Y. Nemoto, H. Yamada-Kaneta, and T. Goto, *J. Phys. Soc. Jpn.* **82**, 084604 (2013).
- [43] 佐野理, 「連続体の力学」 (裳華房 2000).
- [44] T. Inui, Y. Tanabe, and Y. Onodera, *Group Theory and Its Applications in Physics*, (Springer, Berlin, 1990).
- [45] *International Tables for Crystallography*, ed. T. Hahn (Kluwer, Dordrecht, 1989) Vol. A, 2nd ed.
- [46] C. J. Bradley and A. P. Crackness, *The mathematical theory of symmetry in solids*, (Oxford University Press, 2010).
- [47] T. Goto, Y. Nemoto, A. Ochiai, and T. Suzuki, *Phys. Rev. B* **59**, 269 (1999).
- [48] Y. Nemoto, T. Yamaguchi, T. Horino, M. Akatsu, T. Yanagisawa, and T. Goto, *Phys. Rev. B* **68**, 184109 (2003).
- [49] 上村洸, 菅野暁, 田辺行人, 「配位子場理論とその応用」 (裳華房 1969).
- [50] 安達健伍, 「化合物磁性-局在スピンの系」, (裳華房 1996).
- [51] 上田和夫, 大貫惇睦, 「重い電子系の物理」 (裳華房 1998).
- [52] H. Sato, M. Akatsu, R. Kurihara, Y. Kobayashi, and Y. Nemoto, *J. Phys. Soc. Jpn.* **92**, 124710 (2023).
- [53] H. Hazama, T. Goto, Y. Nemoto, Y. Tomioka, A. Asamitsu, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **62**, 15012 (2000).
- [54] H. Hazama, T. Goto, Y. Nemoto, Y. Tomioka, A. Asamitsu, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **69**, 064406 (2004).
- [55] S. Nakamura, T. Goto, S. Kunii, K. Iwashita, and A. Tamaki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **63**, 623 (1994).
- [56] 加藤光裕, 「局所対称性とゲージ理論」 (<http://hep1.c.u-tokyo.ac.jp/kato/gauge.pdf>).
- [57] V. Dohm and P. Fulde, *Z Phys. B* **21**, 369 (1975).
- [58] R. Oiwa and H. Kusunose, *Phys. Rev. Lett.* **129**, 116401 (2022).
- [59] R. L. Melcher, *Phys. Rev. Lett.* **25**, 1201 (1970).
- [60] T. Goto, A. Tamaki, T. Suzuki, S. Kunii, N. Sato, T. Suzuki, H. Kitazawa, T. Fujimura, and T. Kasuya, *J. Magn. Mag. Mater.* **52**, 253 (1985).
- [61] T. Goto, A. Tamaki, T. Fujimura, and H. Unoki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **55**, 1613 (1986).
- [62] J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer, *Phys. Rev.* **108**, 5 (1957).
- [63] C. Kittel and C. Y. Fong, *Quantum Theory of Solids* (Wiley, New York, 2nd rev. print edition, 1987).
- [64] 永井佑紀, 「フォノンを媒介とした電子電子相互作用: BCS 有効ハミルトニアンの導出」 (http://www.webpark2417.sakura.ne.jp/oldstyle/note_070519_ep.pdf).
- [65] L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Statistical Physics* (Pergamon Press, London, 1959) Chap. XIV.
- [66] W.-L. Zhang, A. S. Sefat, H. Ding, P. Richard, and G. Blumberg, *Phys. Rev. B* **94**, 014513 (2016).
- [67] H. Nishimori and G. Ortiz, *Elements of Phase Transitions and Critical Phenomena* (Oxford University Press, 2011).
- [68] B. I. Halperin and P. C. Hohenberg, *Phys. Rev.* **177**, 952 (1969).
- [69] P. C. Hohenberg, *Rev. Mod. Phys.* **49**, 435 (1977).
- [70] W. Gebhardt, U. Krey, 好村滋洋, 「相転移と臨界現象」 (吉岡書店, 1992).
- [71] M. Yoshizawa, T. Goto, and T. Fujimura, *Phys. Rev. B* **26**, 1499 (1982).
- [72] G. F. Mazenko and O. T. Valls, *Phys. Rev. B* **24**, 1419 (1981).
- [73] M. Kikuchi and Y. Okabe, *J. Phys. Soc. Jpn.* **55**, 1359 (1986).
- [74] R. Matz, D. L. Hunter, and N. Jan, *J. Stat. Phys.* **74**, 903 (1994).

- [75] L. M. Jensen, B. J. Kim, and P. Minnhagen, *Phys. Rev. B* **61**, 15412 (2000).
- [76] S. Benhabib, C. Lupien, I. Paul, L. Berges, M. Dion, M. Nardone, A. Zitouni, Z. Q. Mao, Y. Maeno, A. Gerges, L. Taillefer, and C. Proust, *Nat. Phys.* **17**, 194 (2021).
- [77] S. Ghosh, A. Shekhter, F. Jerzembeck, N. Kikugawa, D. A. Sokolov, M. Brando, A. P. Mackenzie, C. W. Hicks, and B. J. Ramshaw, *Nat. Phys.* **17**, 199 (2021).
- [78] F. Theuss, A. Shragai, G. Grissonnanche, I. M. Hayes, S. R. Saha, Y. S. Eo, A. Suarez, T. Shishidou, N. P. Butch, J. Paglione, and B. J. Ramshaw, *Single-component superconductivity in UTe_2 at ambient pressure*, *Nat. Phys.* (2024, <https://doi.org/10.1038/s41567-024-02493-1>).
- [79] M. Tinkham, *Introduction to superconductivity* (Dover Publications, New York, 2004).
- [80] S. Ghosh, M. S. Ikeda, A. R. Chakraborty, T. Worasaran, F. Theuss, L. B. Peralta, P. M. Lozano, J.-W. Kim, P. J. Ryan, L. Ye, A. Kapitulnik, S. A. Kivelson, B. J. Ramshaw, R. M. Fernandes, and I. R. Fisher, *arXiv preprint arXiv:2402.17945* (2024).
- [81] A. Kirikoshi and S. Hayami, *Phys. Rev. B* **109**, 174510 (2024).
- [82] T. Kaneko and Y. Ohta, *Phys. Rev. B* **94**, 125127 (2016).
- [83] R. Kurihara, Y. Hirose, S. Sano, K. Mitsumoto, A. Miyake, M. Tokunaga, and R. Settai, *J. Phys. Soc. Jpn.* **91**, 024601 (2022).
- [84] R. Kurihara, Y. Sato, A. Miyake, M. Akaki, K. Mitsumoto, M. Hagiwara, H. Kuwahara, and M. Tokunaga, *Phys. Rev. B* **109**, 125129 (2024).
- [85] K. Momma and F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.* **44**, 1272 (2011).
- [86] T. Arima, *J. Phys. Soc. Jpn.* **76**, 073702 (2007).
- [87] H. Murakawa, Y. Onose, S. Miyahara, N. Furukawa, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 137202 (2010).

熱力学量測定による量子臨界現象の検証 —磁性体中のボース・アインシュタイン凝縮を例に—

中央大学理工学部物理学科 河野洋平*1

1 はじめに

量子臨界現象は系の強い量子効果を反映し、高温超伝導体や量子スピン液体といったエキゾチックな物理現象の起源とも結びついて、現代物理学の重要なトピックの一つとなっている。一方で、量子臨界現象は磁化、比熱、磁気熱量効果といった基本的な熱力学量の温度依存性等に現れるいくつかの臨界指数によって特徴づけられ、典型的には系のモデルの詳細にはよらず、系の対称性と次元にのみ依存するという普遍性があることが知られている。したがって、量子臨界現象を題材に典型的な熱力学量の関係性を理解することは、対称性により分類された拡張多極子の秩序の実験的な検証を目指す出発点としても有効であると考え、本テキストをまとめた。

具体的には、初めに量子臨界現象における臨界指数と熱力学量の関係を臨界現象におけるスケーリングの考え方を出発点としてまとめた。次に、そこで言及した熱力学量である磁化、比熱、磁気熱量効果の具体的な測定手段について、筆者のこれまで用いてきた手法を簡単に紹介する。最後に、筆者の過去の研究対象である強磁性鎖をベースとするスピン 1/2 梯子鎖系に関連して、最も量子臨界現象の普遍性の実証として成功を収めていると考えられる、磁性体中のボース・アインシュタイン凝縮を具体例として示した。以上の一連の流れを重視し網羅的に把握することを目指したので、途中計算や結果に至る議論の一部を省略した箇所もある。そのため、各所に示した参考文献も合わせて参照していただければ幸いである。

2 量子臨界現象

秩序状態 (ordered state) にある物質に対して磁場や圧力、元素置換といったチューニングパラメータ g を変化させることで、臨界温度 T_c が絶対零度に抑制され、二次相転移 (量子相転移) が起こる場合、その絶対零度におけるパラメータは量子臨界点 [quantum critical point (QCP)] と呼ばれる (図 1)。その近傍 (量子臨界領域) では種々の物理量が温度やチューニングパラメータ g に対するべき依存性などの異常を示す「量子臨界現象」が発現する [1-5]。有限温度で熱的なゆらぎによって生じていた臨界現象は抑制され、その物理は量子ゆらぎによって支配されることになる。その強い量子ゆらぎを介して、QCP 近傍ではしばしば超伝導や量子スピン液体を代表とするエキゾチックな物理現象が観測されることから [4, 6]、量子臨界現象は現代物性物理学の主要なトピックの一つである。

この章では、熱的な臨界現象からスケーリングの考え方を導入し、量子臨界現象の場合に拡張して、バルクの熱力学量である磁化 M 、比熱 C 、磁気熱量効果 $\partial T / \partial H$ におけるべき依存性について議論する。ただし、実験的に観測する物理現象としてのイメージを重視して、理論面に関しては結果へ至る具体的な計算や議論を省略している箇所がある。厳密な議論には繰り込み群などのより高度な理論的取り扱いが必

*1 y.kono.17d@g.chuo-u.ac.jp

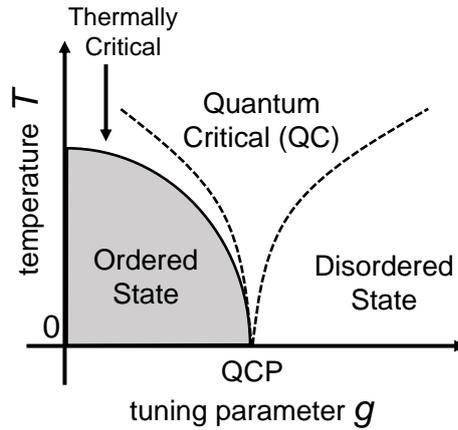


図1 量子臨界点 (QCP) 近傍の典型的な相図。QCP から伸びる 2つの点線は対象とする系に依存するクロスオーバーを表し、この 2つの境界線に挟まれた領域は量子臨界領域 (QC region) と呼ばれる。

要なので、参考文献 [7] 等を参照いただきたい。以降、この章では磁性体 (絶縁体、局在スピン系) における磁場に誘起される量子臨界点 $H = H_c$ 近傍を考え、 $g = 0$ が QCP となるようにチューニングパラメータを $g = (H - H_c)/H_c$ とする。

2.1 臨界現象における相関長と種々の物理量の発散

この節では熱的な臨界現象を考え、臨界温度近傍 $T \rightarrow T_c$ の熱力学量の特異性について議論する。秩序状態は秩序変数によって特徴づけることができるが、以降は磁気秩序状態を考え、秩序変数としての磁化 m を 1 サイト (格子点) あたりのスピン S_i の熱的平均値

$$m = \frac{1}{N} \sum_i \langle S_i \rangle \quad (1)$$

として導入する (N は対象とする系の全サイト数、 $\langle \dots \rangle$ は熱的な平均を意味する)。強磁性秩序状態ではスピンが系全体で同じ向きに揃った自発磁化が秩序変数となるので、その表現は式 (1) そのものである。反強磁性秩序状態であれば、結晶構造や相互作用の違いにより、一般には波数 $q = Q$ で空間的に変調した磁化

$$m_s = \frac{1}{N} \sum_i \exp(iQ \cdot r_i) \langle S_i \rangle \quad (2)$$

を秩序変数として定義でき、スタaggered (staggered) 磁化と呼ばれる (r_i はサイト i の位置ベクトル)。単純な例を挙げれば、 z 方向は隣り合うサイトごとにスピンが反転し、それ以外の方向では同じ向きにスピンの整列している反強磁性秩序では $Q = (0, 0, \pi/a)$ と表現できる (a は格子定数)。これらに代表される秩序状態が基底状態に存在し、系のヘルムホルツの自由エネルギーを F としたとき^{*2}、臨界温度 T_c において相転移が起きて F の一階微分量であるエントロピー $S = -\partial F/\partial T$ などに不連続性が現れる場合を一次相転移、二階微分量 (あるいはより高階の微分量) である比熱 $C = -T\partial^2 F/\partial T^2$ などの物理量に飛びや発散が現れる場合は二次 (連続) 相転移と呼ばれる [8]。本テキストでは前述のように二次相転移である量子相転移を扱うので、以降臨界点という場合は二次相転移の場合を考える。

^{*2} 以降、自由エネルギーという場合はヘルムホルツの自由エネルギーを考える。

磁気秩序における臨界点近傍で相互作用する局在スピンの振る舞いについて議論するため、まずサイト i 上の位置 \mathbf{r}_i に存在するスピン $S(\mathbf{r}_i)$ 間の空間的な相関を一般化して相関関数

$$G_{ij} = \langle S(\mathbf{r}_i)S(\mathbf{r}_j) \rangle - \langle S(\mathbf{r}_i) \rangle \langle S(\mathbf{r}_j) \rangle \quad (3)$$

を導入する。この表現においては常磁性状態であり、スピン空間の各方向成分は等方的である場合を考える。したがって、式 (3) 内の $S(\mathbf{r}_{i|j})$ は全て同じ方向成分を表しているとする [5, 7-9]。スピン $S(\mathbf{r}_i)$ と $S(\mathbf{r}_j)$ が全く独立に変化するのであれば、 $\langle S(\mathbf{r}_i)S(\mathbf{r}_j) \rangle$ と $\langle S(\mathbf{r}_i) \rangle \langle S(\mathbf{r}_j) \rangle$ に差は生じない。したがって、 $G_{ij} \neq 0$ であることが位置 \mathbf{r}_i と \mathbf{r}_j に存在するスピン間に相関があることを意味する。 $r = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| \rightarrow \infty$ の極限では秩序状態であるかにかかわらず 0 になることに注意したい*3。相関関数は 2 点間の距離 r が十分大きいとき、典型的に

$$G_{ij} \sim \exp\left(-\frac{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}{\xi}\right) \quad (4)$$

のように指数関数的に減衰する。ここで導入された ξ は相関長と呼ばれ、臨界現象を特徴づける。例えば、強磁性的にスピンの相互作用している場合を考えると、位置 \mathbf{r}_i にあるスピンに着目したとき、相関長 ξ 程度の距離に存在する周りのスピン $S(\mathbf{r}_j)$ は同じ向きに揃い、それより遠方ではばらばらな向きを向いていることを意味する。このように考えると、秩序状態に転移する臨界点直上 $T = T_c$ においてはすべてのスピンが同じ向きに揃おうとするので、相関長 ξ は発散的に振る舞う。したがって、この臨界点における相関長の発散は一般にその指数を ν として、

$$\xi \sim |T - T_c|^{-\nu} \quad (5)$$

のように定義される。他の物理量も同様に臨界点において発散を示し、臨界指数で特徴づけられる (表 1)。 T_c の前後で同じ指数の値を取るとは限らず、臨界点のごく近傍でのみ得られることに注意したい*4。

表 1 磁性体における種々の臨界指数の定義の例 [7]。 $t = (T - T_c)/T_c$ であり、規格化された磁場を h 、考えている系の相関の次元を d とした。臨界点のごく近傍であり、 $|t|, |h|$ は十分小さいとする。

物理量	指数	定義	条件
比熱	α	$C \sim t ^{-\alpha}$	$T \neq T_c, h = 0$
磁化	β	$M \sim (-t)^\beta$	$T \leq T_c, h = 0$
磁化率	γ	$\chi \sim t ^{-\gamma}$	$T \neq T_c, h = 0$
磁化曲線	δ	$M \sim h ^{1/\delta}$	$T = T_c$
相関長	ν	$\xi \sim t ^{-\nu}$	$T \neq T_c, h = 0$
相関関数	η	$G_{ij} \sim \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j ^{-d+2-\eta}$	$T = T_c, h = 0$

2.2 臨界現象におけるスケーリングの考え方

前節で導入したように相関長 ξ は臨界点近傍でスピン相関の及ぶ空間的なスケールを表している。全くバラバラな向きにスピンが向いている常磁性状態を出発点とすれば、例えば、強磁性的な相関はスピンを同じ向きに揃えるようなゆらぎをもたらすから、この空間的なスケール ξ は臨界点近傍でスピン間にゆらぎが及ぶ範囲の目安とも言える。

*3 物理的に安定な系では、ある場所のゆらぎの影響は無限遠方には及ばないというクラスター性によるものとされる [7, 8]。

*4 より一般には例えば比熱であれば $\sim |t|^{-(\alpha+1)}$ のような高次の項も存在するはずであるが臨界点ごく近傍では十分小さいとして、無視されている

このような臨界的なゆらぎに寄与する単位体積あたりの自由エネルギーを $f(t, h)$ と書くことにする。臨界点近傍の臨界領域においては、式 (5) の定義より相関長 ξ は十分大きいから、 ξ より小さな長さスケール $l \ll \xi$ に対し、系の長さの単位を $b > 1$ なるある定数を用いて bl のように変換しても変化は小さいと考えられる。このとき、長さスケールは $r \rightarrow r/b$ の変更を受けるので、相関長も $\xi \rightarrow \xi/b$ のように小さくなる。これは系を粗く見ることを意味するので、粗視化と呼ばれる [5, 7]。系のスケールが変換されるので、同様に $f(t, h)$ の変数についても $t \rightarrow b^{x_t}t$ 、 $h \rightarrow b^{x_h}h$ のように変更を受ける。ここで、 x_t 、 x_h はスケール変換を特徴づけるので、スケーリング次元とも呼ばれる。 b のべきとして表されるのは、上記の仮定が成り立つ範囲では同じ操作を繰り返しても同じ関係が維持されるスケール変換の要請のためである [7, 8]。系の次元を d とすると、体積については $V \rightarrow V/b^d$ と変換されるから、単位体積あたりの自由エネルギーは $f \rightarrow b^d f$ と変換される。以上をまとめると、粗視化の範囲で

$$f(t, h) = b^{-d} f(b^{x_t}t, b^{x_h}h) \quad (6)$$

の関係が成立しなければならない。 b は任意に選んだ変数であるから、ある定数 t_0 を用いて、 $b^{x_t}t = t_0$ となるように b を調整すれば、

$$f(t, h) = \left(\frac{t}{t_0}\right)^{d/x_t} f\left(t_0, \left(\frac{t_0}{t}\right)^{x_h/x_t} h\right) = \left(\frac{t}{t_0}\right)^{d/x_t} \mathcal{F}\left(\frac{h}{\left(\frac{t}{t_0}\right)^{x_h/x_t}}\right) \quad (7)$$

と表される。 $\mathcal{F}(x)$ はスケーリング関数と呼ばれ、 t 、 h を組み合わせた変数 $h/\left(\frac{t}{t_0}\right)^{x_h/x_t}$ に対して一変数関数であることを示す。自由エネルギーの形が決まったので、例えば単位体積あたりの比熱 c は $c = -T\partial^2 f/\partial T^2$ から得られ、表 1 で定義した臨界指数 α はスケーリング次元を用いて、 $\alpha = 2 - (d/x_t)$ となる。同様に他の物理量についても、2つのスケーリング次元 x_t 、 x_h を用いて、表 2 のように表される。すなわち、臨界指数のうち独立な変数は 2 つである。これらの関係からスケーリング次元を消去することにより、スケーリング則として知られる $\alpha + 2\beta + \gamma = 2$ 等の関係が得られる [7, 8]。

表 2 臨界指数とスケーリング次元の関係 [7]。

物理量	指数
比熱	$\alpha = 2 - \frac{d}{x_t}$
磁化	$\beta = \frac{d-x_h}{x_t}$
磁化率	$\gamma = \frac{2x_h-d}{x_t}$
磁化曲線	$\delta = \frac{x_h}{d-x_h}$
相関長	$\nu = \frac{1}{x_t}$
相関関数	$\eta = d + 2 - 2x_h$

重要な点はこれらの関係は $f(t, h)$ の詳細によらず成立していることである。一般に臨界指数は系の詳細な相関にはよらず、秩序変数の対称性と次元によって決まるという普遍性 (universality) があることが経験的に知られている [7, 8]。

2.3 臨界現象から量子臨界現象へ

前の節では熱的な臨界現象からスケーリングの考えについて見てきた。一方、絶対零度に存在する量子臨界点においては熱的なゆらぎは量子ゆらぎに取って代われ、この章の始めに導入したチューニングパラメータ g によって支配されることになるので、相関長の定義を見直さなければならない。また、温

度の効果は量子力学的な演算子の非可換性を反映して、逆温度 $\beta = 1/(k_B T)$ に対応する虚時間 τ で取り入れられる^{*5} [7]。したがって、上と同様にこの虚時間のスケール変換は、 $\tau \rightarrow \tau/b^z$ として表される。 z は動的臨界指数と呼ばれ、量子効果を反映する指数である。

このとき、相関関数は位置 \mathbf{r} と虚時間 τ 、及び、チューニングパラメータ g の関数となり、 $|\mathbf{r}|$ が十分大きいとき、

$$G(\mathbf{r}, \tau, g) \sim \exp\left(-\frac{r}{\xi}\right), \quad \xi \sim g^{-\nu} \quad (8)$$

として改めて相関長指数が導入される。同様に虚時間 τ を大きくすることは温度のスケールを小さくすることを意味するので、QCP 近傍では緩和時間 ξ_τ を導入して、

$$G(\mathbf{r}, \tau, g) \sim \exp\left(-\frac{\tau}{\xi_\tau}\right), \quad \xi_\tau \sim \xi^z = g^{-\nu z} \quad (9)$$

と表され、虚時間方向の発散は動的臨界指数 z を反映する。 z は量子ゆらぎの動的な応答を反映するので、量子臨界点近傍の長波長極限における（系に依存する）素励起のエネルギー分散 $\omega_q \sim q^z$ から得ることが可能である [10]。 g に関するスケーリング次元を x_g とおけば、改めて臨界指数は

$$\begin{aligned} \alpha &= 2 - \frac{d+z}{x_g}, & \beta &= \frac{d+z-x_h}{x_g} \\ \gamma &= \frac{2x_h - (d+z)}{x_g}, & \delta &= \frac{x_h}{d+z-x_h} \end{aligned} \quad (10)$$

のように表される。ただし、前節の定義では自由エネルギーが絶対零度で発散するので、 α は $\partial^2 f / \partial g^2 \sim g^{-\alpha}$ として新たに定義されている。式 (10) を見ると、熱的な臨界現象に対して、次元 d が z ずれたとみなすことができ、ここに量子効果が反映されていると考えられる [7]。注意したいのはこの議論は絶対零度の極限におけるものであり、絶対零度からずれると異なる臨界性を示す可能性がある。したがって、図 1 の量子臨界領域における物理は量子ゆらぎが支配的であるが、熱ゆらぎの効果も重要となってくる [2]。

2.4 量子臨界領域における熱力学量の臨界指数

前述のように量子臨界領域におけるスケーリングが、チューニングパラメータ g に対する相関長の発散 $\xi \sim |g|^{-\nu}$ 、及び、(虚) 時間 τ に対する緩和時間の発散 $\xi_\tau \sim \xi^z$ で特徴づけられるとすると、量子臨界領域の物理を支配する物質あたりの自由エネルギー $F_{cr}/n = (F - F_{reg})/n$ は一般に

$$\frac{F_{cr}}{n} = -\rho_0 g^{\nu(d+z)} \tilde{f}\left(\frac{T}{T_0 g^{\nu z}}\right) = -\rho_0 \left(\frac{T}{T_0}\right)^{(d+z)/z} f\left(\frac{g}{(T/T_0)^{1/(\nu z)}}\right) \quad (11)$$

と表すことが可能である^{*6} (n は物質質量) [11, 12]。ここで、 d は適用する系の次元、 ρ_0 、 T_0 は適用する系を特徴づける自明でない定数、 $f(x)$ 、 $\tilde{f}(x)$ は普遍的なスケーリング関数として定義されている。量子臨界点直上では有限温度に相転移が存在しないので、 $T > 0$ 、 $g = 0$ に対して、 $f(x)$ は $f(x \rightarrow 0) \sim f(0) + x f'(0) + \dots$ と展開可能である。一方、 $g < 0$ 、あるいは $g > 0$ の秩序相内、無秩序相内においては極限 $\tilde{f}(x \rightarrow 0) = \tilde{f}(0) + c x^{y_0+1}$ を仮定し、べき y_0 によって相が特徴づけられるとする^{*7}。後述

^{*5} 自然単位系を考え、 $k_B = \hbar = 1$ とすれば、逆温度は時間と同じ次元を持つ。

^{*6} F_{reg} は量子臨界現象にかかわらない成分を象徴的に示す。例えば、後に紹介するスピンギャップのある系であればショットキー比熱に寄与する項などが考えられる。

^{*7} 相内部を議論しているので、臨界現象のべきではないことに注意。また、無秩序相が後述するスピンギャップのある状態の場合は実効的に $y_0 \rightarrow \infty$ と考える。なぜなら、この場合比熱は $T \rightarrow 0$ で指数関数的にゼロになるためである [13]。

のように、このべきは比熱の温度依存性のべき $C \sim T^{y_0}$ であるから、基底状態に縮退がない一般の場合には熱力学第三法則により $y_0 > 0$ である。例えば、金属であればフェルミ液体 (常磁性相) は $y_0 = 1$ (電子比熱) であり、局在スピン系における強磁性、あるいは、反強磁性秩序相であれば、スピン波の素励起を反映してそれぞれ $y_0 = d/2$ 、 d である [11]。

自由エネルギーを定義すれば、(物質量当たりの) 磁化 M 、比熱 C はそれぞれ $M = -(\partial F/\partial H)/n$ 、 $C = -T(\partial^2 F/\partial T^2)/n = T(\partial S/\partial T)/n$ から得ることができる (S はエントロピー)。式 (11) に対しこれらを計算すると、QCP 直上で QC 領域から絶対零度へ近づく場合 ($g = 0$ 、 $T > 0$) は $f(x)$ での表現を用いて、

$$M_{cr}(T, g = 0) = \frac{\rho_0}{H_c} f'(0) \left(\frac{T}{T_0} \right)^{[d+z-(1/\nu)]/z} \sim T^{[d+z-(1/\nu)]/z} \quad (12)$$

$$C_{cr}(T, g = 0) = \frac{(d+z)d}{z^2} \frac{\rho_0}{T_0} f(0) \left(\frac{T}{T_0} \right)^{d/z} \sim T^{d/z} \quad (13)$$

という温度に対するべき依存性を示す。すなわち、そのべきは系の自明でない変数にはよらず、次元 d 、及び、動的臨界指数 z と相関長指数 ν にのみ依存する。例えば、後述する量子臨界現象の例である磁性体中のボース・アインシュタイン凝縮における QCP 直上では、平均場近似の範囲で $1/\nu = z = 2$ であり、三次元 $d = 3$ の場合、 M 、 $C \sim T^{3/2}$ として実際これらの式に対応する [10]。

一方、絶対零度の極限で、相内部から QCP に近づく場合 ($T \rightarrow 0$ 、 $g \neq 0$) は $\tilde{f}(x)$ の表現を用いて、

$$\left(\frac{\partial M_{cr}}{\partial T} \right) (T \rightarrow 0) = -\frac{\partial^2 F_{cr}}{\partial H \partial T} = \frac{\rho_0 (y_0 + 1) c \nu (d - y_0 z)}{T_0} \frac{g^{\nu(d-y_0 z)-1}}{H_c} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{y_0} \quad (14)$$

$$M_{cr}(T \rightarrow 0) = M_0 + [\rho_0 (y_0 + 1) c \nu (d - y_0 z)] \frac{g^{\nu(d-y_0 z)-1}}{H_c} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{y_0+1} \sim \text{const.} + b g^{\nu(d-y_0 z)-1} T^{y_0+1} \quad (15)$$

$$C_{cr}(T \rightarrow 0) = \frac{\rho_0 c y_0 (y_0 + 1)}{T_0} g^{\nu(d-y_0 z)} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{y_0} \sim g^{\nu(d-y_0 z)} T^{y_0} \quad (16)$$

のように表現できる^{*8}。ここで、磁化 M に対しては計算の見通しを良くするため、 F_{cr} は解析的で T 、 H の微分に対し交換可能であることを用い、先に $(\partial M_{cr}/\partial T)$ を示した (M_0 は絶対零度における磁化、 b は適当な定数)。

式 (12) ~ (16) を見ると、(熱的な) 臨界現象と異なり、一般には絶対零度への極限でこれらの物理量は発散しない^{*9}。一方、磁気グリューナイゼン (Grüneisen) 比と呼ばれる磁化の温度微分と比熱の比で定義される量

$$\Gamma_H = -\frac{(\partial M/\partial T)_H}{C_H} \quad (17)$$

は、式 (12) と (13)、式 (14) と (16) の組み合わせからそれぞれ、

^{*8} より厳密には上部臨界次元と呼ばれる $d+z = 4$ 以上の次元では式 (11) のスケーリングの仮定は必ずしも成立せず、これらのべきに加え対数補正を受ける場合がある [11]。

^{*9} 熱力学的には熱力学第三法則の要請によるものである

$$\Gamma_{H,cr}(T, g = 0) = -G_T T^{-1/(vz)} \quad (18)$$

$$\Gamma_{H,cr}(T \rightarrow 0) = -G_g \frac{1}{H - H_c} \quad (19)$$

となり、QCP で発散的な異常を示す (G_T 、 G_g は定数) [11]。このような磁気グリューナイズン比の QCP における発散は実際に実験的にも観測されている [14]。

ここで式 (17) からここで議論したいもう一つの熱力学量が得られる。Maxwell の関係式 $(\partial S/\partial H)_T = (\partial M/\partial T)_H$ を用いると、

$$-\frac{(\partial M/\partial T)_H}{C_H} = -\frac{1}{T} \frac{(\partial S/\partial H)_T}{(\partial S/\partial T)_H} = \frac{1}{T} \left. \frac{\partial T}{\partial H} \right|_S. \quad (20)$$

$\partial T/\partial H|_S$ は断熱的に、すなわち、エントロピーが一定となるように物質に対する外部磁場を変化させた際に現れる温度変化を示し、磁気熱量効果と呼ばれる。

以上から、量子臨界領域における臨界指数について、磁化 M 、比熱 C 、磁気熱量効果 $\partial T/\partial H$ 測定を相補的に用いることで検証が可能であるということが分かる。

3 熱力学量測定手法

前章の最後で量子臨界現象の評価に磁化 M 、比熱 C 、磁気熱量効果 $\partial T/\partial H$ 測定を相補的に用いることが重要であることを述べた。ここでは筆者が用いてきた各熱力学量の測定手法について紹介する。

3.1 極低温下直流磁化測定

物質の磁気モーメント (磁化 M) を検出する手段は大まかに、磁化による磁束密度の変化を検出する電磁誘導法と磁化が不均一磁場 (磁場勾配) 中で受ける力を検出するファラデー法がある [15]。前者を用いた装置としては、磁気干渉計 SQUID を用いた Quantum Design 社による MPMS が世界的に広く流通している。SQUID を用いた電磁誘導法は感度が高い反面、試料の移動や振動による磁束密度の時間変化を利用するため、発熱は避けられず、0.3 K 以下の極低温下での測定には不向きである。一方、後者のファラデー法は磁場勾配中で磁化が受ける力を利用するため、その力の検出法を工夫することで試料の大きな移動を生じさせず、極低温下でも利用可能という利点がある。感度は個別の検出法に依存する。ここでは筆者が極低温下での磁化測定に用いてきたキャパシタンス式ファラデー法磁力計 [16, 17] について紹介する。

まずファラデー法の原理について簡単に説明する。試料の全磁気モーメント (磁化) を M とすると、磁場 H 中に置かれた場合の磁気的なエネルギーは $\phi = -M \cdot H$ であるから、この全磁気モーメントが受ける力 F は、

$$F = -\nabla\phi = (M \cdot \nabla)H \quad (21)$$

である。ただし、試料に電流は生じず、均一に磁化されていると仮定している。したがって、磁場勾配中で試料はその磁化に比例した力を受ける。我々が用いてきたキャパシタンス式ファラデー法では図 2 のように、外部パラメータとしての磁場 H_{main} を制御するメインコイルと磁場勾配を発生させるためのコイルの組み合わせで測定を行う。 z 方向 (測定磁場と同軸方向) の磁場勾配コイルは互いに逆巻きのスプリットコイル (逆ヘルムホルツコイル) であり、中心でその磁場 H_{grad} はキャンセルしてゼロかつ、磁場勾配 $G = dH_{\text{grad}}/dz$ が最大となるように設計されている。したがって、磁場 H_{main} で z 方向に磁化された試料をコイルの中心 ($z = 0$) におけば力 $F = MG$ を受けることになる。

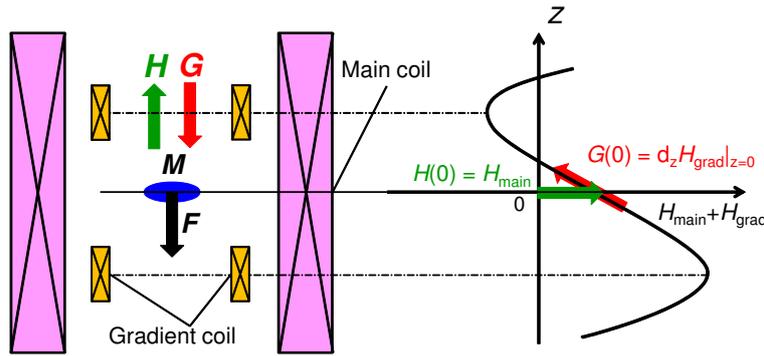


図2 キャパシタンス式ファラデー法で用いる超伝導マグネットの模式図。

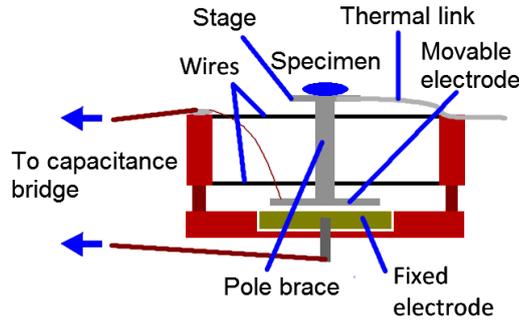


図3 キャパシタンス式ファラデー法で用いる磁力計の模式図。

この力 F を検出するために本手法では静電容量 (キャパシタンス) 変化を利用した磁力計を用いている。図3に磁力計の模式図を示す。一体となっている試料ステージと可動電極部は、4本の均等な張力で十字に張ったワイヤーで支えられており、このワイヤーはバネの役割を果たす。すなわち、可動電極部の受ける力とこのバネによる力が釣り合ったところで、可動電極と固定電極間の距離 d が決まる。この極板の持つ静電容量 C は電極の面積 S 、真空の誘電率 ϵ_0 を用いて $C = \epsilon_0 S/d$ と表されるので、静電容量 C の変化を計測することで極板間距離 d の変化を得る。静電容量 C の測定には、主に Andeen-Hagerling 社の三端子法キャパシタンスブリッジ (AH2500 シリーズ) を用いており、その感度は $\Delta C = 5 \times 10^{-7}$ pF と高い。測定に用いるセルの典型的な極板面積は $S \sim 40 \text{ mm}^2$ 、静電容量の初期値は $C_0 \sim 4 \text{ pF}$ であるから、この感度に対応する極板間距離変化は $\Delta d \sim \epsilon_0 S (\Delta C / C_0^2)$ から見積もると $\sim 0.1 \text{ \AA}$ である。地面からの振動等のノイズを考えると、実用上は試料磁化由来の信号について数 \AA 程度の変化が感度の限界である。

この磁力計を用いた実際の磁化測定は、磁場勾配がない状態での静電容量 $C(G = 0, H, T)$ の測定 [図 4(i)] と、同じパラメータ下で磁場勾配のある状態での静電容量 $C(G \neq 0, H, T)$ の測定 [図 4(ii)] を組み合わせて行う。このとき、磁化 M が磁場勾配 G から受ける力による極板間距離の変化 Δd は、

$$\Delta d = \epsilon_0 S \left(\frac{1}{C(G = 0, H, T)} - \frac{1}{C(G \neq 0, H, T)} \right) \quad (22)$$

と表される。一方、ワイヤーのばね定数を k とすると、バネの力のつり合い (フックの法則) から

$$(M_{\text{sample}} + M_{\text{back}})G = k\Delta d \quad (23)$$

である。ここで、磁化 M は可動極板部によるバックグラウンド磁化 M_{back} を含むので、試料磁化 M_{sample} と区別して示した。以上から、試料の磁化は、

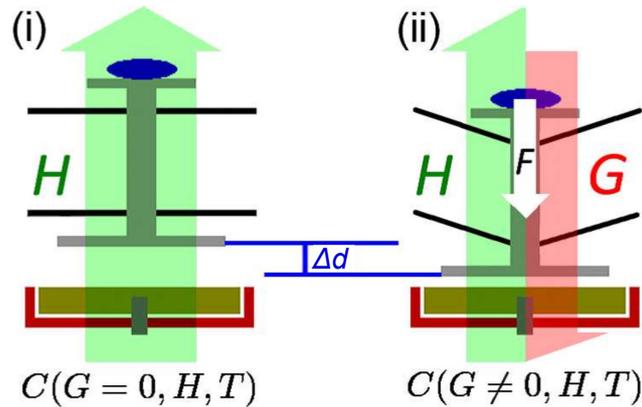


図4 キャパシタンス式ファラデー法での磁化測定。

$$M_{\text{sample}} = \frac{\epsilon_0 k S}{G} \left(\frac{1}{C(G=0, H, T)} - \frac{1}{C(G \neq 0, H, T)} \right) - M_{\text{back}} \quad (24)$$

から得ることができる。磁気異方性が強い場合や磁場中心からの微小なずれがある場合、試料は磁気トルク $\tau = \mathbf{M} \times \mathbf{H}$ による力も受けるが、これは磁場勾配によらず存在するため、上記の過程で差し引くことが可能である。ただし、例えば、イジング的な強い異方性を持つ系の磁化困難軸周辺磁場下の測定等、磁気トルクによる信号がファラデー法による信号と同程度以上に存在する場合は、磁場中心からの僅かなズレ Δz が磁場勾配の有無でトルクに影響を与えてしまうことがあるので、試料の配置や磁場勾配の大きさの設定に注意が必要である ($\Delta z \times G$ の磁場を受けるため) [18, 19]。式 (24) において、ばね定数 k を含めた定数は極板間にバイアス電圧をかけて見積もることも可能だが、MPMS 等で測定可能な温度領域で試料磁化を比較して校正するのが絶対値の見積もりとして正確である。

バックグラウンド磁化 M_{back} は可動電極部の材質に依存し、独立に測定しておくことで差し引けるが、試料磁化の大きさに対応して軽減することが望ましい。その改善策については、文献 [17] やその参考文献に詳しくまとめられているので参照いただきたい。この手法で最終的に得られる磁化の感度としては $10^{-5} \sim 10^{-6}$ emu である。

3.2 比熱測定

この節では、後半で紹介する筆者の研究例で用いた比熱測定手法である準断熱法、緩和法について的一般論を述べる [20]。比熱は系に熱量 $\delta'Q$ を準静的に与えたときの温度変化 δT として、

$$C = \lim_{\delta T \rightarrow 0} \frac{\delta'Q}{\delta T} \quad (25)$$

から定義される。熱力学的には内部エネルギー U の温度微分、あるいは自由エネルギー F の二階微分量として、 $C = (\partial U / \partial T)_V = -T \partial^2 F / \partial T^2$ から得られ^{*10}、内部エネルギーの温度変化を直接反映する量である [21]。

式 (25) に従えば、完全に熱的に孤立した系であれば、与えた熱量に対する温度変化の測定から、 $C = \Delta Q / \Delta T$ によって比熱を見積もることができる (断熱法)。しかし、通常は測定線からの熱リークが

*10 1つ目の等式に明示したようにこの定義では C は体積 V 一定の等積比熱である。実際の測定上は試料は一般に熱膨張を示すので等圧比熱測定となるが、低温ではその差が小さいと考え無視できると仮定する。

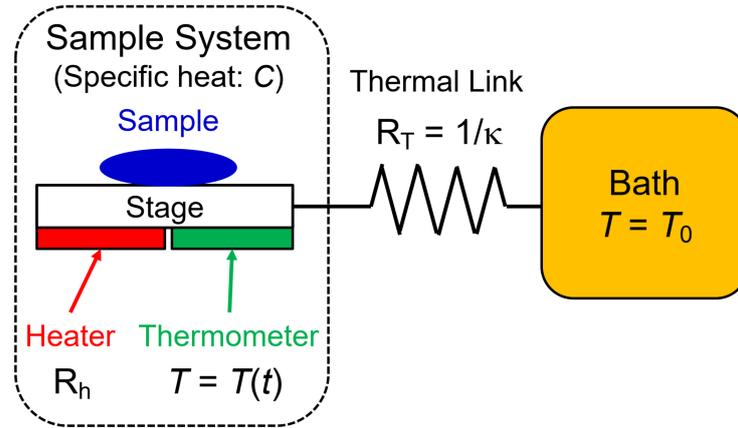


図5 比熱測定の設定アップの模式図。

有限に存在するため、完全に断熱した測定系を用意することは難しく、低温下測定での冷却効率の観点でも不利である。したがって、試料系と外部の熱浴が弱く熱的に結合した準断熱的な条件で測定が行われることが多い。

図5に準断熱的な環境での比熱測定系の模式図を示す。試料系 (sample system) は試料、及び、試料ステージ、試料温度計 (thermometer)、試料ヒーター (heater) からなる。以降の議論において、試料系内の各要素は熱的に強く結合し、それらの間、及び、試料内部の熱伝導は十分によく、温度勾配はないと考える。温度一定の熱浴 $T = T_0$ との間は熱抵抗 $R_T = 1/\kappa$ で弱く結合しているとする。また、 C と κ の温度変化が無視できる狭い温度領域での測定とする。

$P(t)$ を単位時間あたりに試料系に与えられる熱量とすると、系の温度の時間変化 $T(t)$ との関係は熱平衡方程式

$$P(t) - \kappa [T(t) - T_0] = C \frac{dT}{dt} \quad (26)$$

で表される。一定の熱量 $P(t) = P_0$ を与えた際、十分に時間経過すれば ($t \rightarrow \infty$)、与えられる熱量と熱浴に逃げる熱量は釣り合うはずであるから、式 (26) で $dT/dt = 0$ として、

$$\kappa = \frac{P_0}{T(\infty) - T_0} \quad (27)$$

から、 κ が得られる [$T(\infty)$ は十分時間経過した際の試料系の温度]。熱量を与える前の初期状態 $t = 0$ では試料温度は熱浴に一致している [$T(0) = T_0$] として、式 (27) の条件下で、式 (26) を解くと、温度上昇過程の変化 $T_{\text{heat}}(t)$ は試料系から熱浴への (外部) 熱緩和時間 $\tau = C/\kappa$ を用いて、

$$T_{\text{heat}}(t) = T(\infty) - [T(\infty) - T_0] \exp(-t/\tau), \quad (28)$$

となる。

ここで、図6(i)下段の実線で示すようにある時刻 $0 \leq t \leq t_0$ の短い間に単位時間あたりの熱量 P_0 を与えた場合を考える (heat-pulse method)。ヒーターの抵抗を R_h 、印加する直流電流を I とすると $P_0 = I^2 R_h$ であり、この間に与えられた全熱量は $\Delta Q = P_0 t_0$ と表せる。この熱量による温度変化 ΔT は式 (28) から、

$$\Delta T = [T(\infty) - T_0][1 - \exp(-t_0/\tau)] \quad (29)$$

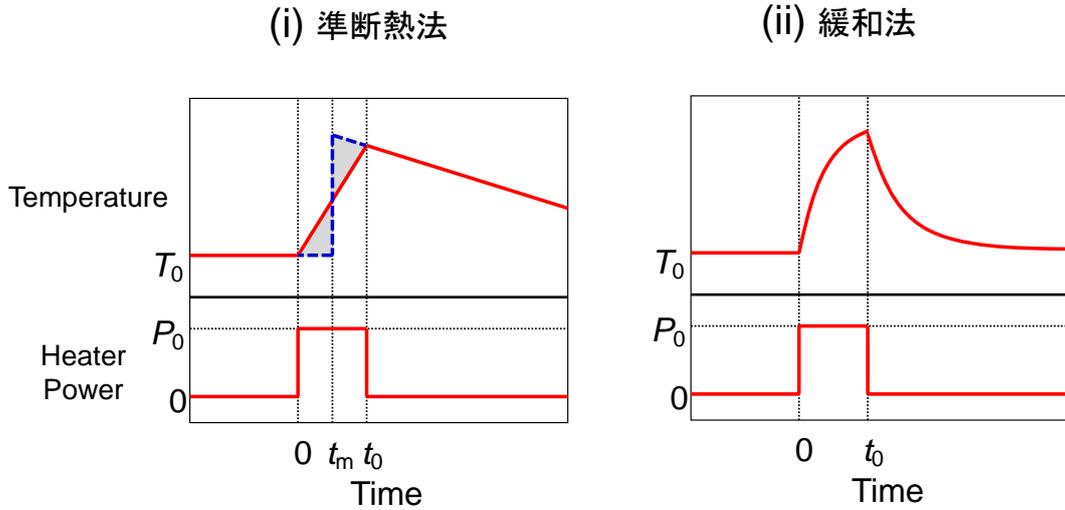


図6 (i) 準断熱法、及び、(ii) 緩和法における典型的な熱緩和曲線。

である。 $t = t_0$ 以降の緩和過程の温度 $T_{\text{cool}}(t)$ は、 $P(t) = 0$ 、 $T_{\text{cool}}(t_0) = T_0 + \Delta T$ 、 $T_{\text{cool}}(t \rightarrow \infty) = T_0$ の条件から、 $T_{\text{heat}}(t)$ と同じく式 (26) より、

$$T_{\text{cool}}(t) = T_0 + \Delta T \exp[-(t - t_0)/\tau], \quad (30)$$

のように緩和時間 τ で下降する。

式 (28) の $T_{\text{heat}}(t)$ を用いれば、 $0 \leq t \leq t_0$ における式 (26) の積分

$$\int_0^{t_0} \{P(t) - \kappa [T_{\text{heat}}(t) - T_0]\} dt = C \int_0^{t_0} \frac{dT}{dt} dt \quad (31)$$

から直ちに比熱

$$C = \frac{P_0 t_0}{\Delta T} \frac{\tau}{t_0} [1 - \exp(-t_0/\tau)] \quad (32)$$

が得られる。したがって、緩和時間 τ が熱量を与える時間 t_0 に対して十分長ければ ($t_0/\tau \ll 1$)、式 (32) は $C = P_0 t_0 / \Delta T = \Delta Q / \Delta T$ と近似でき、断熱法と同様に見積もることが可能である。一方で、断熱性があまり良くない場合は ΔT が過小評価されるため、比熱は大きく見積もられてしまう。その場合でも、ある条件下では断熱法の表式で精確に評価することが可能である。すなわち、式 (32) の熱緩和に関する部分を ΔT に含めることで、新たな温度の飛び $\Delta T' = T_{\text{cool}}(t_m) - T_0$ を定義し、

$$C = \frac{P_0 t_0}{\Delta T'} = \frac{P_0 t_0}{\Delta T \exp[-(t_m - t_0)/\tau]} \quad (33)$$

と表す。この表式は、 $0 \leq t \leq t_0$ の間に与えたとしていた熱量 $P_0 t_0$ を、ある時刻 $0 \leq t_m \leq t_0$ において瞬間的に与えたときに対応する [図 6(i) 上段の破線]。 t_m は、図 6(i) の破線と実線で囲まれる二つの領域 (灰色の領域) が同じ面積となる条件から得られる。このような、熱量に対する等面積性が成り立つような条件下であれば、温度下降曲線 $T_{\text{cool}}(t)$ の t_m への外挿から $\Delta T'$ を評価することで比熱をより精確に見積もることが可能となる。ここで、 t_0 を τ に対して十分短く設定していれば、近似的に $t_m \sim t_0/2$ であることを示すことができ [20]、熱量を与えた時間間隔の midpoint で近似できる。このように擬似的に断熱的な条件で測定を行う手法を「準断熱法」と呼ぶ。

一方で、緩和時間 τ が更に短くなると図 6(ii) のような変化となり、上記の条件では精確な温度変化の評価が困難になる。この場合は元々の表式 (28)、(30) に立ち戻れば加熱、冷却時の緩和曲線をこれらの式でそれぞれフィッティングすることで緩和時間 τ が得られ、上で定義した緩和時間の関係 $C = \kappa\tau$ から比熱を評価できる。 κ は前述したように加熱過程から式 (27) で与えられる。このように緩和曲線を直接フィットすることで緩和時間を評価する方法を「緩和法」と呼ぶ。

試料系と熱浴が強く結合 ($1/\kappa \ll 1$) している場合や試料比熱が非常に小さい場合は、緩和法でも測定が困難になり、試料に交流変化する熱量を与えて測定する「交流法」が用いられるが、ここでは割愛する。

ここまで、比熱測定の手法について見てきたが、試料に現れる比熱は適用する系に応じて様々な成分を含む。したがって、適用する系で着目したい成分を評価するには、それ以外の成分を適切に見積もり差し引く必要がある。以下ではその典型的な温度依存性の例の紹介に留め、具体的な導出については触れないので、文献 [20,22] 等を参照していただきたい。

(i) 磁気比熱

磁気秩序状態では秩序変数に対応した比熱の温度依存性が現れる。秩序変数に依存するため、その振る舞いは必ずしも自明ではない。一例として、局在スピン系でスピン波 (マグノン) 近似が成り立つ場合であれば、前述したように強磁性秩序状態では絶対零度近傍で $C \propto T^{3/2}$ 、反強磁性秩序状態であれば $C \propto T^3$ の温度依存性を示す (典型的な 3 次元長距離秩序の場合) [5,8]。

(ii) 電子比熱

このテキストでは主に局在スピン系を対象としているが、フェルミ液体で記述される金属であれば、低温で温度に比例する電子比熱 $C \sim \gamma T$ を示す。ここで γ は電子比熱係数と呼ばれ、フェルミ面近傍の電子の状態密度を反映する。

(iii) 格子比熱

結晶格子の熱的な振動はフォノンという粒子として扱う事ができ、そのフォノンからできた気体のエネルギーの評価から、低温では格子比熱は $C \sim (T/\Theta_D)^3$ と温度の 3 乗に比例する [23]。 Θ_D はデバイ温度と呼ばれ、物質固有の量である (デバイモデル)。通常 $T \lesssim 1\text{ K}$ 程度の低温では小さく、無視できる。

(iv) 核比熱

物質中に核スピン I をもつ原子核が存在し、その核スピンを持つ同位体の天然存在比が n_a であるとすると、それぞれの原子核種について 1 mol 辺り $n_a R \ln(2I + 1)$ のエントロピーを持つことになる。この大きなエントロピーを起源に低温高磁場で核比熱が現れる。典型的には高温極限の

$$C \sim \frac{a_0 + a_1 H^2}{T^2} \quad (34)$$

による近似がよく成り立ち、温度の 2 乗に反比例する振る舞いが現れるので、極低温でのフィッティングから評価することが可能である [20,22]。

3.3 磁気熱量効果測定

磁気熱量効果 [magnetocaloric effect (MCE)] は断熱的に、すなわち、エントロピーが一定となるように物質に対する外部磁場を変化させた際に現れる温度変化を示す [24]。応用として、常磁性塩や銅の核スピンを用いた磁気冷凍がよく知られている。MCE 測定からは、系のエントロピー変化の情報を得られるので、他の熱力学量測定と相補的に用いることができる。また、連続的な磁場変化に対する温度変化を測定すればよいので、相境界を決めるだけであれば、各パラメータ点での測定が必要な磁化、比熱測定と比

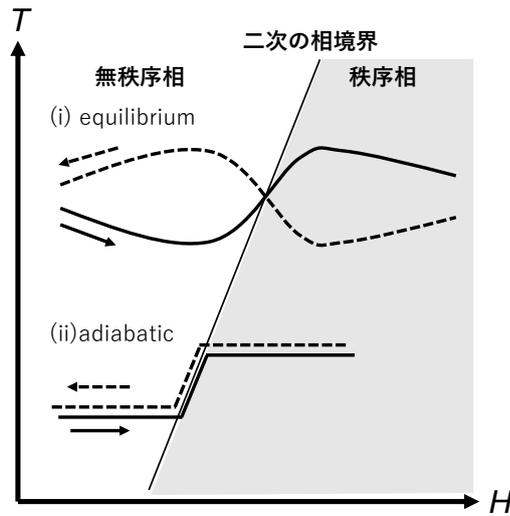


図7 二次の相境界周辺の磁気熱量効果による温度変化の模式図。実線は磁場の上昇過程、破線は下降過程を表す。

べて測定時間が短く済む利点もある [10]。

実際の測定では、比熱測定と同様に完全な断熱条件下で行うことは困難であり、測定系のパラメータに応じて、MCEによる温度変化の振る舞いが異なる。これを説明するために、エントロピー S の磁場変化の関係式

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T = -\frac{C}{T} \left(\frac{dT}{dH}\right) - \frac{\kappa(T - T_0)}{T} \left(\frac{dt}{dH}\right) - \frac{1}{T} \frac{d'Q_{\text{loss}}}{dH} \quad (35)$$

を考える [25,26]。ここで C は試料比熱、 κ は試料と熱浴間の熱伝導率、 T_0 は熱浴の温度 (一定)、 dH/dt は磁場の掃引速度、 Q_{loss} は熱の散逸項 (ジュール発熱等) を表す。試料から熱浴への緩和時間 (外部緩和時間) は $\tau_{\text{ext}} = C/\kappa$ であり、磁場の掃引速度の時間スケールを τ_H とすると、 τ_{ext} と τ_H の比較から大まかに2つの測定条件に分けられる (図7) [10]。相転移が二次であり、熱の散逸項を無視できる場合 (絶縁体) に磁場を相境界周辺で連続的に掃引したとする。

(i) $\tau_{\text{ext}} < \tau_H$ [熱平衡な条件 (equilibrium)]

κ が十分大きいか、磁場をゆっくりと掃引した場合、式 (35) の第二項が支配的になる。エントロピー変化 $(\partial S/\partial H)$ が $(T - T_0)/T$ に比例するため、相境界直上では図7(i)のようなステップ様の温度変化を示す。また、 dH/dt 項が磁場の上昇下降で反転するため、温度変化も反転する。

(ii) $\tau_{\text{ext}} \gg \tau_H$ [断熱的な条件 (adiabatic)]

κ が小さいか、磁場を試料の外部緩和時間より早く掃引した場合、式 (35) の第一項が支配的になる。この場合は $(\partial S/\partial H)$ は dT/dH に比例し、磁場の上昇下降に依存しないので、相境界直上で図7(ii)のようなエントロピー変化を直接反映するような温度変化を示す。

MCE は用いる試料にも依存するが、最も簡易的には図8に示すようなセルで測定が可能である。この筆者の自作セルの例では、温度計としては酸化ルテニウム厚膜チップ抵抗を用い、試料ステージを兼ねる。この抵抗の疑似四端子法による測定線としては Pt-Rh 線を用いており、これが熱浴への緩和 [式 (35) の κ] を支配する。図には示していないが、熱浴用のヒーターで熱浴温度 T_0 は一定に保たれるようにしている。試料の大きさに制約はかかるが、温度計が試料ステージを兼ねるので、金属の試料ステージを用い

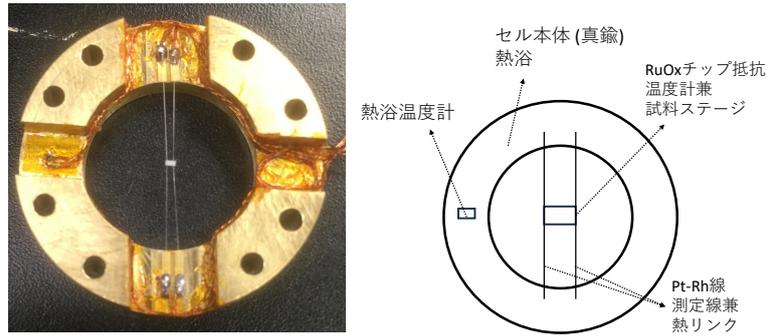


図8 自作磁気熱量効果測定用セルの一例とその模式図

る場合に比べてバックグラウンドを抑制することが可能である。ここで、特に測定セルの本体が金属材料の場合、磁場変化に伴う渦電流によるジュール発熱で熱浴の温度が変化しないように磁場掃引速度を調整しなければならない。相境界だけを決めるのであれば、熱浴の変化に対して試料温度の変化が十分大きければ問題ないが、エントロピーを正確に見積もりたい場合は問題となる可能性がある。

図9に筆者が行ったMCE測定の実例を示す[後述するがsample名のVはフェルダジルラジカル(verdazyl radical)の略]。(i)、(ii)のいずれの場合も低磁場側が磁気(反強磁性)秩序相、高磁場側が無秩

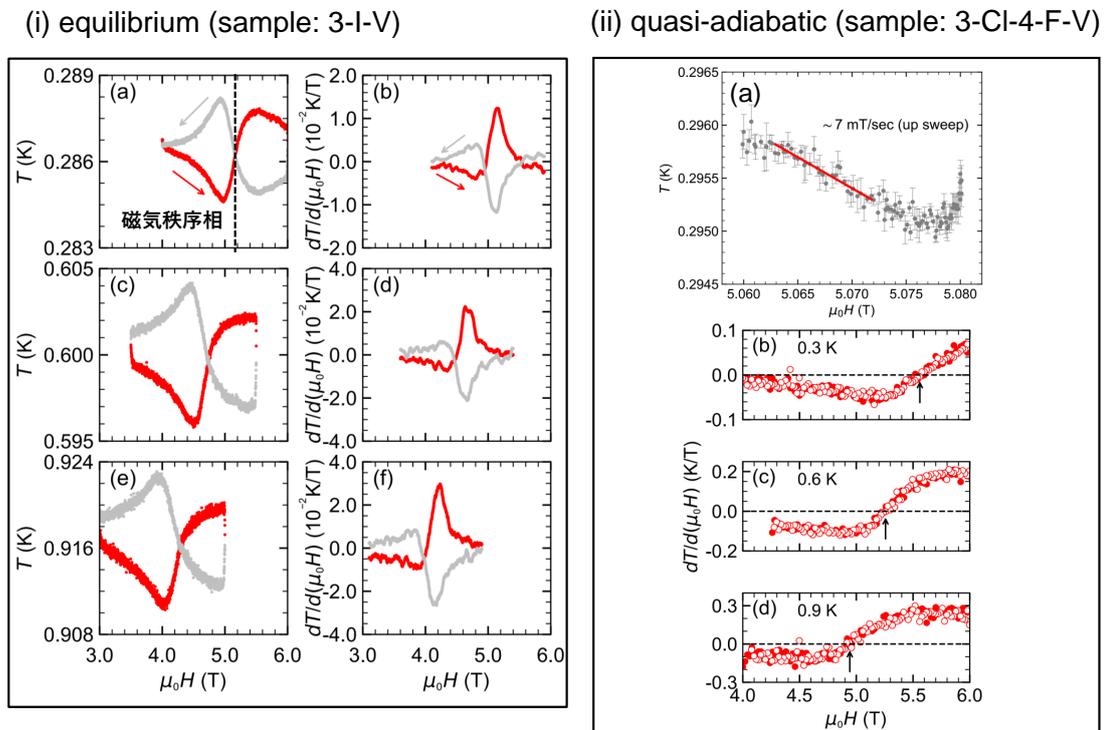


図9 磁気熱量効果測定の実例。(i) 熱平衡 (equilibrium) 条件下測定。文献 [27] のデータより再構成。矢印は磁場掃引の向きを表す。(ii) (準) 断熱 (quasi-adiabatic) 条件下測定。文献 [28] のデータより再構成。(a) イニシャルスロープのフィッティングによる dT/dH の見積もり。(b)-(d) dT/dH の磁場変化。closed circle は磁場上昇過程、open circle は下降過程を表す。

序(常磁性)相である。図 9(i) の (a), (c), (e) に示す有機磁性体 3-I-V の測定 [27] では磁場掃引速度は 10 mT/sec 程度であり、その振る舞いから図 7(i) の熱平衡条件での測定であることが分かる^{*11}。この場合、相境界で最も温度変化が大きくなることから、(b), (d), (f) で示すような微分のピークによって相境界を決定した。

熱平衡条件の測定でエントロピーを見積もりたい場合は式 (35) に示されるように熱伝導率 κ 等の情報が必要となり、各パラメータを適切に評価しなければならない。熱平衡条件下で熱の散逸項を含めて各パラメータを丁寧に見積もることができれば、例えば、超伝導体 Sr_2RuO_4 において報告されているように、超伝導一次相転移におけるエントロピー変化を得ることも可能である [26]。

一方、図 7(ii) で示した断熱条件下での測定は通常困難であると述べたが、測定手法や解析を工夫することで擬似的な断熱条件(準断熱的測定)を実現することができる。図 9(ii) に、図 8 のセルを用いた有機磁性体 3-Cl-4-F-V における準断熱的測定を例として示す [28]。熱平衡条件での連続掃引測定と異なり、図 9(ii) の (a) に示すような短い区間での磁場掃引による温度変化を考える(この例では 20 mT 間隔)。実線のようによく線形フィットできる領域は、近似的に熱浴への緩和時間 τ_{ext} のスケールより短い時間スケールでの測定となっていることを示す。したがって、この温度変化開始直後の initial slope のフィッティングから、各磁場下における式 (35) の第一項の dT/dH を直接見積もることが可能である。

図 9(ii) の (b)-(d) はこの解析から得られた dT/dH の磁場依存性を示している。 dT/dH が磁場の上昇・下降過程でよく一致していることは熱浴への緩和項[式 (35) の第二項]や熱の散逸項^{*12}といった磁場の掃引方向に反対称な成分が十分小さいことを示し、擬似的な断熱条件がよく実現していることを表す。このとき、式 (35) と Maxwell の関係式 $(\partial S/\partial H)_T = (\partial M/\partial T)_H$ から、

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_S = -\frac{T}{C_H} \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H \quad (36)$$

であるので、磁化の温度依存性が相境界で極値を持つとき、 $(\partial T/\partial H)$ の符号は相境界で反転する[図 9(ii) の (b)-(d) の矢印]。今の例は絶縁体試料であったが、金属試料の場合は熱の散逸項の影響を完全に排除することは難しい。しかしながら、上述したようにこの項は掃引方向に対して反対称であるから、磁場の上昇・下降過程のデータを用いて除去することが可能である [28]。同様に準断熱的な条件で dT/dH を直接得る手法として、測定磁場に加えて交流磁場を印加することで生じる温度の交流応答を利用する方法が報告されている [29]。

(準)断熱条件下で dT/dH を見積もることができれば、比熱測定の結果と合わせてエントロピーの磁場変化を比較的容易に得られる。エントロピーの全微分 dS は

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_H dT + \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T dH \quad (37)$$

であり、断熱条件下で $dS = 0$ であるから、ある基準からの相対エントロピー変化 ΔS はエントロピーの定義より、

$$\Delta S = \int \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_H dT = - \int \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T dH = \int \frac{C}{T} \left(\frac{dT}{dH}\right) dH \quad (38)$$

から見積もることが可能である [25, 26]。

^{*11} 本測定では図 8 とは異なるセルを用いている

^{*12} Q_{loss} がジュール発熱によるものと考えると掃引速度の 2 乗 $(dH/dt)^2$ に比例する。したがって、式 (35) の第三項は磁場の掃引方向で符号を変える。

4 磁性体中のボース・アインシュタイン凝縮とスピン梯子鎖

ボース・アインシュタイン凝縮 (BEC) は統計力学の教科書であれば必ず紹介される最も有名な量子現象の一つと言えらるだろう [30, 31]。巨視的な数のボース粒子 (boson) が転移温度以下で同一の一粒子最低エネルギー状態を取る、というこの現象は、実験的にはアルカリ金属原子ガスの研究により実証され [32–34]、2001 年のノーベル物理学賞を獲得している。一方、磁性体中の局在スピンを boson とみなすことで、ある種の磁場誘起の磁気相転移はこの BEC と同じ量子臨界性を示すことが、理論的、実験的に多くの物質で検証されている。最も特徴的なのは、磁場誘起量子臨界点 H_c の近傍で見られる相境界のべき依存性

$$|H_c(T) - H_c| \propto T^{\frac{2}{3}} \text{ あるいは } T \propto |H_c(T) - H_c|^{\frac{3}{2}} \quad (39)$$

であり、該当する多くの物質で実際にこのべき依存性が示され、量子臨界点における臨界指数の普遍性の実証として最も成功している例と考えられる [10]。以下では、磁性体中での BEC^{*13} の概念について簡単にまとめ、具体例として $S = 1/2$ の反強磁性梯子鎖の場合について述べる。その後、筆者の研究例として強磁性鎖ベースの梯子鎖において見られた特異な臨界性を紹介したい。

4.1 局在スピン系とボース粒子間のマッピングと BEC の量子臨界性

松原、松田によって提案された $S = 1/2$ 局在スピンと hard-core boson を結びつける Matsubara-Matsuda 変換

$$S_r^+ = b_r^\dagger, S_r^- = b_r, S_r^z = b_r^\dagger b_r - \frac{1}{2} \quad (40)$$

が磁性体中の BEC を議論する出発点である [35]。ここで、 $S_r^\pm = S_r^x \pm iS_r^y$ は位置 \mathbf{r} にあるサイト上のスピンの昇降演算子で $[S_r^\mu, S_{r'}^\nu] = 0$ ($\mathbf{r} \neq \mathbf{r}'$, $\{\mu, \nu\} = \{x, y, z\}$) を満たす。 b_r^\dagger, b_r は hard-core boson の生成消滅演算子であり、サイト \mathbf{r} 上のローカルな変換であるため、次元によらない。hard-core boson はサイト上の斥力 $U \rightarrow \infty$ の極限を考え、1 サイトに 1 つの boson しか存在できないと仮定した粒子である。このとき、hard-core boson の条件は $(b_r^\dagger)^2 = 0$ と表現できる。 $S = 1/2$ より大きい場合も、例えば、 $|S_z = -S\rangle$ の状態を boson の真空 $|0\rangle$ とみなせば、 $(b_r^\dagger)^{2S+1} = 0$ として一般化できる [10]。

ここで、BEC の量子臨界性を示す最も単純なモデルとして、次元 $d = 2$ or 3 (正方格子あるいは立方格子) 上の $S = 1/2$ 反強磁性 [antiferromagnetic (AFM)] XXZ モデル [10]

$$\mathcal{H} = J \sum_{\mathbf{r}, \mathbf{v}} \left(S_{\mathbf{r}}^x S_{\mathbf{r}+\mathbf{e}_v}^x + S_{\mathbf{r}}^y S_{\mathbf{r}+\mathbf{e}_v}^y + \lambda S_{\mathbf{r}}^z S_{\mathbf{r}+\mathbf{e}_v}^z \right) - g_{zz} \mu_B H \sum_{\mathbf{r}} S_{\mathbf{r}}^z \quad (41)$$

を用いて、局在スピン系と BEC における boson の対応を議論する ($J > 0$)。ここで \mathbf{e}_v は格子の実空間上 $v = \{x, y, z\}$ 方向の最近接サイトへのベクトルを表し、 g_{zz} 、 μ_B はそれぞれ g 因子、ボーア磁子を表す。 λ は XXZ 型の異方性を表すパラメータで、 $\lambda < -1$ は Ising 強磁性的、 $-1 \leq \lambda < 1$ は XY 的、 $\lambda = 1$ は Heisenberg 的 (等方的)、 $\lambda > 1$ は Ising 反強磁性的な場合に対応する。式 (41) に式 (40) の変換を施すと、

$$\mathcal{H} = \frac{J}{2} \sum_{\mathbf{r}, \mathbf{v}} \left(b_{\mathbf{r}}^\dagger b_{\mathbf{r}+\mathbf{e}_v} + b_{\mathbf{r}+\mathbf{e}_v}^\dagger b_{\mathbf{r}} \right) + \lambda J \sum_{\mathbf{r}, \mathbf{v}} \left(n_{\mathbf{r}}^b - 1/2 \right) \left(n_{\mathbf{r}+\mathbf{e}_v}^b - 1/2 \right) - \mu \sum_{\mathbf{r}} n_{\mathbf{r}}^b \quad (42)$$

*13 慣例的にこの現象はマグノン BEC と呼ばれることが多い。しかしながら、文献 [10] によれば、ここで扱う、局在スピンを Boson にマッピングし基底状態間の量子相転移をその凝縮と結びつける議論と、熱的な励起状態であるマグノン (スピン波) の凝縮を議論することは、厳密には別の概念であり、しばしば混同されると指摘されている。この立場も踏まえ、ここではマグノン BEC という表現は避ける。

となる。 $n_r^b = b_r^\dagger b_r$ は hard-core boson の粒子数演算子である。このハミルトニアンを見ると、第一項は boson のサイト間のホッピング、第二項は boson 間の相互作用であり、第三項は化学ポテンシャルによる粒子数の制御である。すなわち、遍歴的な hard-core boson ガスに対応している。

式 (42) において、 $b_r^\dagger \rightarrow b_r$ かつ $\mu \rightarrow -\mu$ の変換を行っても、元のハミルトニアンは保たれるので、粒子-ホール対称性を持っていることが分かる。スピン系に立ち戻れば、これはスピン演算子 $S_r \rightarrow -S_r$ と磁場 $H \rightarrow -H$ の変換に対して時間反転対称性があることに由来する。したがって、この場合の系の磁気相図は図 10 の左のように温度軸について線対称な相境界を示す。 $H = \pm H_s$ [ここで、 $g_{zz}\mu_B H_s = dJ(1 + \lambda)$] は臨界 (飽和) 磁場であり、BEC の量子臨界点に対応する。 $|H| > H_s$ では系はすべてのサイトのスピンの磁場方向に偏極した状態であり、 $H < -H_s$ を Boson の真空 $|0\rangle$ とみなすと、 $H > H_s$ は各サイトに一つ boson が存在する状態 $\prod_r b_r^\dagger |0\rangle$ に対応する。このモデルにおいて、相境界以下の温度では、スピンの磁場方向に傾き (canted)、磁場に垂直な面内で秩序した (XY 的な) 反強磁性秩序状態 (canted XY AFM ordering state) である。

ここで、BEC における相転移に立ち戻ると、BEC 状態は系の U(1) ゲージ対称性が自発的に破れ、Boson の位相が確定した状態とされる。すなわち、巨視的なサイズで見れば粒子数も位相も確定したコヒーレント状態である [23]。したがって、磁性体の量子相転移を BEC と関連付けるためには、boson にマッピングしたハミルトニアンの U(1) 対称性に対応して、スピン系の元々のハミルトニアンに一軸周りの回転対称性 [O(2) 対称性] を要請し、粒子数 (スピン系で考えれば磁化 $m_z = \langle S_r^z \rangle$) が保存している必要がある。このとき、スピン系と Boson 系の各種パラメータは図 10 の右に示すように対応させることが可能である。ここで、磁気秩序相内でのサイト辺り磁化 m_z の反転を磁化の昇降演算子 $m_x \pm i m_y = m^\pm$ として表現している。

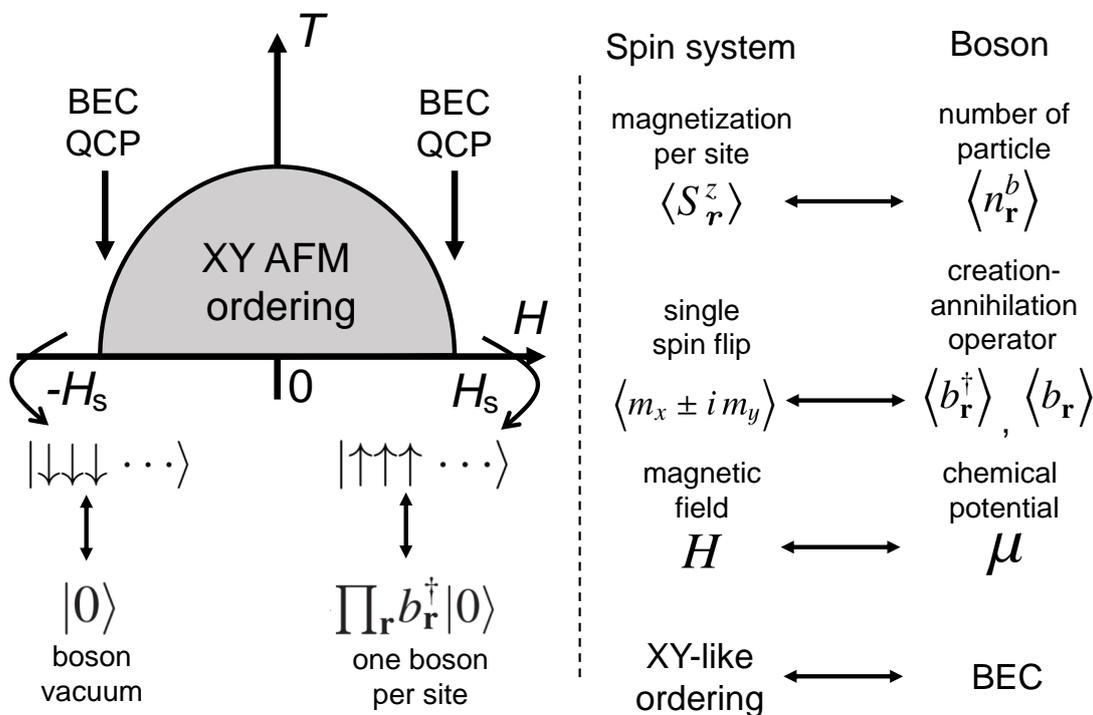


図 10 $S = 1/2$ 反強磁性 XXZ モデルにおける相境界の模式図 (左) と BEC の量子臨界点におけるスピン系とボース粒子の対応 (右)。

粒子-ホール対称性からこの場合の BEC QCP を議論するには $H = -H_s$ 近傍の場合を扱えば十分である。この QCP 近傍の素励起を考えるために、式 (42) を $H = -H_s$ 近傍で波数空間の演算子で書き換えると、

$$\mathcal{H} = \sum_{\mathbf{k}} (\omega_{\mathbf{k}} - \tilde{\mu}) \hat{b}_{\mathbf{k}}^{\dagger} \hat{b}_{\mathbf{k}} + \frac{1}{2N} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}} V_{\mathbf{q}} \hat{b}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{\dagger} \hat{b}_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}}^{\dagger} \hat{b}_{\mathbf{k}} \hat{b}_{\mathbf{k}'} \quad (43)$$

と表現される。ここで演算子及び、各パラメータは

$$\hat{b}_{\mathbf{k}}^{\dagger} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{r}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} b_{\mathbf{r}}^{\dagger}, \quad \omega_{\mathbf{k}} = J \sum_{\nu} (1 + \cos k_{\nu}), \quad \tilde{\mu} = g_{zz} \mu_B (H + H_s), \quad V_{\mathbf{q}} = U + 2\lambda J \sum_{\nu} \cos q_{\nu} \quad (44)$$

であり、 N は全サイト数、同一サイト上の斥力 $U \rightarrow \infty$ は hard-core boson の制約のために導入されている。この boson の一粒子の分散関係から長波長極限 $k \ll 1$ で $\omega_{\mathbf{k}} \sim Jk^2/2$ となる。磁気秩序状態が波数 \mathbf{Q} を持つ反強磁性秩序変数 $M_{\mathbf{Q}}$ で特徴づけられるとすると、量子相転移において波数 $\mathbf{k} = \mathbf{Q}$ の状態に boson が凝縮することで U(1) 対称性が破れたと考えることができる。すなわち、QCP 近傍では一般には $\omega_{\mathbf{k}} \sim \omega_{\mathbf{Q}} + a(\mathbf{k} - \mathbf{Q})^2$ [$\omega_{\mathbf{Q}} = g_{zz} \mu_B (H + H_s)$] のように展開でき、 $H = -H_s$ において基底状態と励起状態間のギャップ $\omega_{\mathbf{Q}}$ が閉じるとみなせる^{*14}。したがって、前述した動的臨界指数 z の議論から、BEC QCP において $z = 2$ である。

磁場誘起の BEC QCP $H = H_c$ において、平均場近似の範囲でこの $z = 2$ の因子を反映し、絶対零度の極限で物理量に $T^{d/2}$ の依存性が現れる。すなわち、式 (39) で示した相境界含め、磁化 M 、比熱 C は温度に対するべき依存性

$$|H_c(T) - H_c(0)|, M(H = H_c(0), T), C(H = H_c(0), T) \propto T^{d/2} \quad (T \rightarrow 0) \quad (45)$$

を示す [10, 13]。現実の物質では通常三次元的なスピン相関の存在は避けられないので、後述する特殊な場合を除いては $d = 3$ である。

BEC の量子臨界点の実現のために、系のハミルトニアンが U(1) 対称性を持つことが条件と述べたが、実際の物質ではこの対称性を破る相互作用の存在は避けられない。例えば、スピン軌道相互作用が強い系ではもはや $\langle S_r^z \rangle$ 自体は良い量子数ではなく、そのままでは図 10 のような対応が成り立たない^{*15}。しかしながら、U(1) 対称性を破るような相互作用のエネルギースケールが BEC の量子臨界現象を示す温度スケールよりも十分小さければ、近似的に BEC の量子臨界性は実現すると考えられ、実際、相境界のべき依存性に代表されるように多くの物質で実証されているのである [10]。

以上のように単純なモデルから磁性体中での BEC QCP について示したが、その観測条件を簡単にまとめると、

- 元々のスピン系のハミルトニアンが (近似的に) 一軸回転 [O(2)] 対称性を持つこと
- 磁場により基底-励起状態間のギャップが QCP において閉じること (スピンに関して二準位)

である。このような条件を満たし、BEC QCP が最も盛んに研究されているのは、 $S = 1/2$ スピンのペアが強く反強磁性的に相関したダイマー (dimer、二量体) 系である。この場合、ダイマー内の相関によってスピンギャップが生じ、スピンペアの一重項 (singlet) 状態から、磁場によってゼーマン分裂した三重項 (triplet) 状態への励起を boson の生成とみなせる。当てはまる物質としては、 TlCuCl_3 [36] と $\text{BaCuSi}_2\text{O}_6$ [37, 38] が代表的である。 $S = 1$ の $D(S_r^z)^2$ で表される一イオン異方性を持つ系も D に対応

^{*14} 次近接以上の相互作用を考えることで、より高次の素励起が現れたり、縮退した複数の \mathbf{Q} を持つ状態に凝縮する multiple \mathbf{Q} 状態の存在も議論されている [10]。

^{*15} LS 多重項のエネルギー準位の分裂で擬スピン $1/2$ とみなせる系などでは対応付けられる場合もある

したギャップによって生じる二準位間の遷移を boson の生成消滅とみなせる*16。これに対応する物質は $\text{NiCl}_2\text{-4SC}(\text{NH}_2)_2$ (通称 DTN) [39, 40] がよく知られている。

次の節からは筆者の研究に関連して、BEC QCP が議論される他の例である、スピンギャップを持つ擬一次元系の一つ、スピン 1/2 梯子鎖について述べる。

4.2 擬一次元系スピン 1/2 梯子鎖と BEC QCP

スピン 1/2 梯子鎖 (ladder) は図 11(i) の模式図のように表すことができ、 $S = 1/2$ 局在スピン間の足 (leg) 方向の相互作用 J_{\parallel} によって形成される一次元鎖が、格 (rung) 方向の相互作用 J_{\perp} で相関している格子を指す。ここでスピン間相互作用が等方的 (Heisenberg 的) な場合を考えるとそのハミルトニアンは

$$\mathcal{H} = J_{\parallel} \sum_{i,\alpha} \mathbf{S}_{i,\alpha} \cdot \mathbf{S}_{i+1,\alpha} + J_{\perp} \sum_i \mathbf{S}_{i,1} \cdot \mathbf{S}_{i,2} - g_{zz} \mu_B H \sum_{i,\alpha} S_{i,\alpha}^z \quad (46)$$

で表される [各スピンの指標付けは図 11(i) に示した通りである ($\alpha = 1, 2$)]。 J_{\parallel} 、 J_{\perp} の符号によっていくつかのパターンが考えられるが、物質的に最もよく研究されているのは、共に反強磁性的な場合 ($J_{\parallel} > 0$ 、 $J_{\perp} > 0$) のスピン 1/2 反強磁性梯子鎖である。この場合、leg 方向と rung 方向の相互作用の比 $\gamma = |J_{\perp}/J_{\parallel}|$ をパラメータとすると、rung 方向が優勢な strong-rung 型 ($\gamma > 1$) と leg 方向が優勢な strong-leg 型 ($\gamma < 1$) に分類できる。前者の極限 $\gamma \rightarrow \infty$ は前述したスピンドイマー系であり、後者の極限 $\gamma \rightarrow 0$ は反

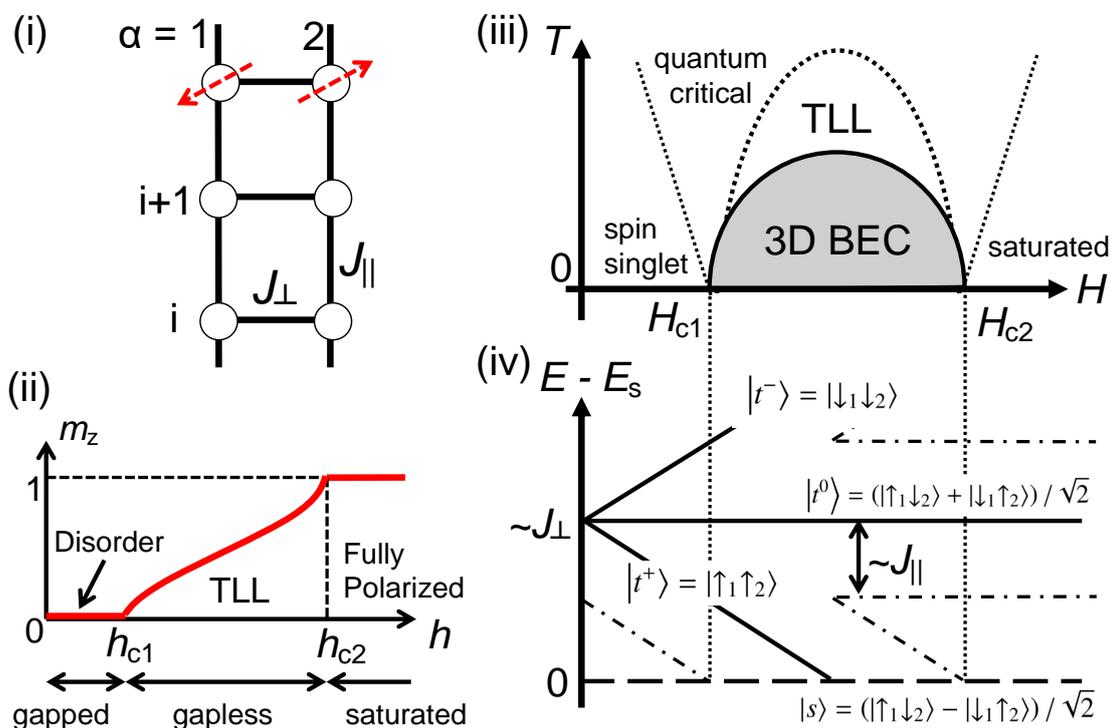


図 11 (i) スピン 1/2 ハイゼンベルク梯子鎖の模式図。(ii) スピン 1/2 反強磁性梯子鎖の典型的な磁化曲線の模式図。(iii) 梯子鎖間に 3 次元的な相互作用が存在する場合の相図。(iv) 格方向の相互作用が強い場合のエネルギー準位の模式図。

*16 もちろんこの異方性がスピンの量子化軸 z と一致しなければ、系のハミルトニアンは $U(1)$ 対称性を持たない。

強磁性一次元鎖 (spin chain) に帰着する。スピンドイマー系を出発点とすると前者の場合 J_{\perp} の形成するスピンペアによってスピンギャップが生じることは自明である。後者の場合でも、有限の $J_{\perp} > 0$ が存在する限りはやはりスピンギャップが存在することが数値計算で示されている [41]。

したがって、梯子鎖間に (磁気秩序をもたらずような) 3 次元的なスピン相関がない場合、スピン 1/2 反強磁性梯子鎖系の磁化曲線は図 11(ii) のような振る舞いを示す [42]。すなわち、磁場誘起 QCP である $g_{zz}\mu_B H = h = h_{c1}$ までは spin singlet の形成による gapped な無秩序相であり、もう一つの磁場誘起 QCP の飽和磁場 $h = h_{c2}$ ですべてのスピンが磁場方向に偏極する。 $h_{c1} < h < h_{c2}$ では 1 次元系に特徴的な朝永-ラッティンジャー液体 [Tomonaga-Luttinger liquid (TLL)] と呼ばれる状態を取る。TLL はそれ自体が量子臨界的な gapless 状態である [42]。一般に系のハミルトニアンに連続対称性 [例えば、前述の O(2) 対称性] があれば、2 次元以下では有限温度で長距離秩序を示さないという、Mermin-Wagner の定理 [43] が知られていることを付け加えておく*17。

梯子鎖間に 3 次元的なスピン相関が有限に存在すれば、図 11(iii) で示すように、3 次元 BEC に対応付けられる磁気秩序相が存在することになる。磁気秩序相より高温では依然としてある温度領域までは TLL 状態が存在する。TLL 状態は短距離秩序で特徴づけられるので、それより高温に相境界は存在せず点線で示すようなクロスオーバーである [44]。

最後にエネルギー準位の観点から図 11(iii) の相図を解釈しよう。図 11(iv) は式 (46) を元にしたエネルギー準位の模式図である。ただし、簡単のために $\gamma \gg 1$ の strong-rung 型を考え、梯子鎖間の相互作用 J_{inter} は鎖内に比べ小さいとしてあらわには描いていない [44]。 $|s\rangle$ は一つの rung 方向の相互作用によるスピンペア ($\alpha = 1, 2$) が形成する singlet 状態を示し、図の縦軸はエネルギーの基準を $|s\rangle$ に取って、 $E - E_s$ と表している。 $|t^-\rangle, |t^0\rangle, |t^+\rangle$ は同じペアが作る triplet 状態であり、 $|s\rangle$ との間に $\sim J_{\perp}$ 程度のギャップを持つ。ゼロ磁場で縮退していたこの triplet 状態は磁場 H 中でゼーマン分裂し、 $|t^+\rangle$ の準位が $|s\rangle$ に接近する。 J_{\parallel} の存在により、この分裂は $\sim J_{\parallel}$ 程度の幅を持つので、 $H_{c1} \sim J_{\perp} - J_{\parallel}$ 程度の磁場で $|t^+\rangle$ と $|s\rangle$ は縮退する。したがって、 $|s\rangle$ から $|t^+\rangle$ への励起を boson の生成とみなすことができ、3D BEC 相 (XY-like AFM ordering state) へ相転移する。

strong-rung 型の物質例としては、 Cu^{2+} イオンが $S = 1/2$ 局在スピンを担う錯体 $(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N})_2\text{CuBr}_4$ [通称 BPCB、あるいは $(\text{Hpip})_2\text{CuBr}_4$] が知られ、 $\gamma = 3.6$ 程度 ($J_{\perp} \sim 12.9$ K、 $J_{\parallel} \sim 3.6$ K) と見積もられている [45]。本物質の梯子鎖間の相互作用 J_{inter} 、及び、相転移は 100 mK 以下のオーダーで J_{\perp} に対して百分の一以下と小さい。 $H_{c1} \sim 7$ T 近傍の 3D BEC QCP に対応する臨界指数は中性子散乱の磁気ブラッグ反射強度の温度依存性から得られており、秩序相は XY-like AFM 秩序に対応することも示されている [46]。

strong-leg 型としては同じく銅イオン錯体の $(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N})_2\text{CuBr}_4$ (通称 DIMPY) がよく知られており、 $\gamma = 0.58$ 程度 ($J_{\perp} \sim 9.5$ K、 $J_{\parallel} \sim 16.5$ K) と見積もられている [47, 48]。本物質では $H_{c1} \sim 3$ T で、磁気秩序相は 300 mK 以下に存在する。 H_{c1} 近傍の NMR による内部磁場の発達の温度依存性、及び、相境界から 3D BEC に対応する臨界指数が得られている [49]。上記いずれの物質も飽和磁場 H_{c2} が 10 T を超えるため、 H_{c2} 近傍での直接の臨界指数の検証はされていない。

4.3 スピン 1/2 強磁性 leg 梯子鎖で見られる特異な量子臨界現象

ここまでは典型的な反強磁性梯子鎖 ($J_{\parallel} > 0$, $J_{\perp} > 0$) の場合を見てきたが、 $J_{\parallel} < 0$, $J_{\perp} > 0$ の強磁性鎖をベースとした梯子鎖の場合を考えてみる (ここではフェロレッグラダーと呼ぶ)。 $J_{\perp} > 0$ は依然として

*17 絶対零度に長距離秩序があることは否定されない。

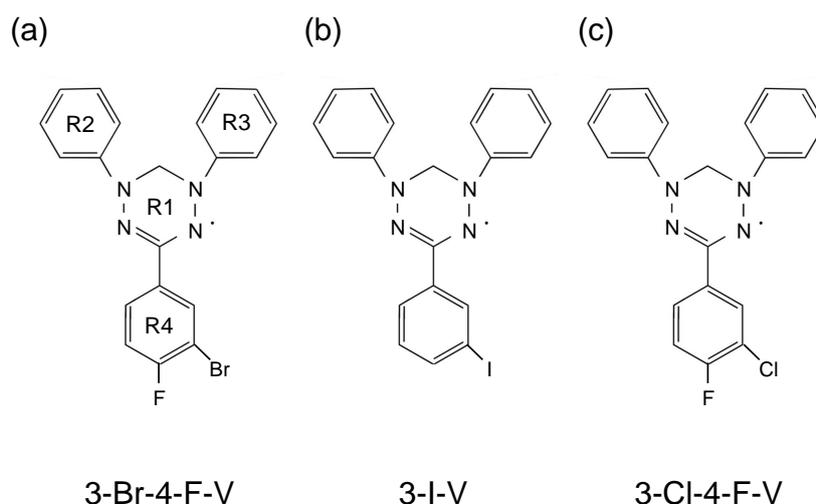


図 12 (a) 3-Br-4-F-V、(b) 3-I-V、(c) 3-Cl-4-F-V の構造式。R2~R3 のリングは炭素原子の共有結合で構成されベンゼン環と同様、共鳴状態である。また、R1 のリング上窒素原子の近くの点は、共有結合が一つ欠損したラジカル (不対電子) であることを表す。水素原子は省略されている。

反強磁性的であるから、rung の相互作用に由来するスピギャップを持つことは容易に想像できる。実際、理論的にも等方的なスピンハミルトニアン (46) であれば、フェロレッグラダーも反強磁性梯子鎖と同様に有限の J_{\perp} を持つ限りスピギャップが存在し、磁場中 $h_{c1} < h < h_{c2}$ では TLL 状態であることが示されている [50, 51]。特徴として、主に rung 方向の反強磁性相関で飽和磁場までのエネルギースケールが決まるため、反強磁性梯子鎖より容易に相図の全領域にアクセスできる可能性がある。しかしながら、モデルとなる物質は調べる限りほぼ存在していない。

筆者らの研究で、通称 3-Br-4-F-V [= 3-(3-bromo-4-fluorophenyl)-1,5-diphenylverdazyl]、3-I-V [= 3-(3-iodophenyl)-1,5-diphenylverdazyl]、3-Cl-4-F-V [= 3-(3-chloro-4-fluorophenyl)-1,5-diphenylverdazyl] と呼ばれる三種の有機磁性体において、このフェロレッグラダーが実現しており、それぞれ異なる相互作用パラメータを有していることがわかった [52–55]。ここでは、これら共通する格子をベースとする物質群を利用して、BEC QCP の量子臨界性との関連を検証した我々の研究 [27, 28, 56] について紹介したい。

上記物質群はフェルダジルラジカルをベースとした分子性結晶であり、一つの分子はそれぞれ図 12 に示す構造式を持つ。図 12(a) の R1 のリングがフェルダジルラジカル (verdazyl radical) に対応し、R4 のリングに修飾されるハロゲン原子の位置により、通称は決められている。一つの不対電子を有する状態で安定しているラジカルであるために、一分子辺り一つの $S = 1/2$ 局在スピンを持った系と考えることができる。また、分子内のスピン密度は図 12 (a) に示す炭素原子による R1 のリングに大部分が存在するが、R2、R3 にも分布するため、これらのリングを介した π 軌道同士の分子間結合により、 $S = 1/2$ スピンのネットワークを形成する。R4 リングのハロゲン原子の位置により、空間的に安定なリングの角度が異なり、これらの物質群の分子間、すなわち、スピン間相互作用の違いをもたらしている [53]。また、 π 軌道による結合を介したスピン間相互作用は典型的に異方性が非常に小さく、Heisenberg 的 (等方的) なスピン間相互作用が実現していると考えられる。このことから、純粋にスピネットワークの作る磁気格子の物理現象を研究するのに適した物質群と言える。結晶構造としては 3-Br-4-F-V、3-I-V、及び、3-Cl-4-F-V は単斜晶系空間群 $P2_1/n$ に属しており、同型構造を持つ [52–55]。

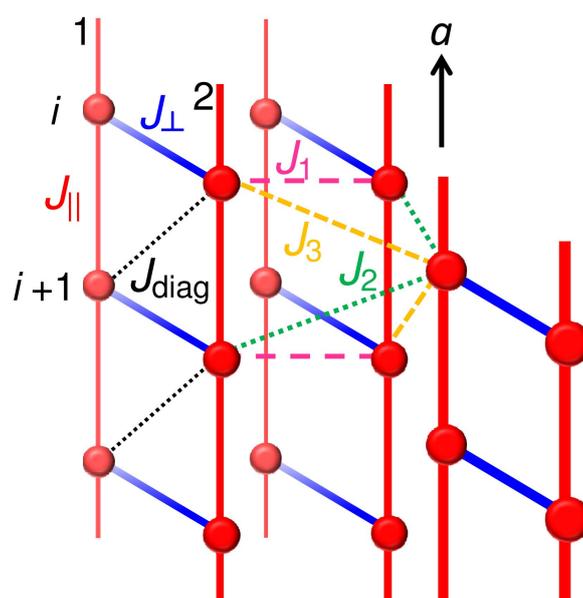


図 13 分子軌道計算から予想されるフェロレッグラダー間の相互作用ネットワーク [27]。

一般に分子性物質の特徴として、分子内には多数の原子軌道を有するが、それらが作る分子軌道のうち、分子が中性になるまで電子を詰めた最高準位である占有軌道 HOMO (highest occupied molecular orbital) とその上の非占有軌道 LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) の、一つないし二つの分子軌道で代表させ、それらの軌道の分子間の混成によって電子状態を議論することができるという点がある [57]。そのため、第一原理分子軌道 (MO) 計算を用いて、スピン間相互作用の符号、及びある程度の大きさを見積もることが可能である [58]。

表 3 の MO の列に分子軌道計算によって見積もられた各物質の梯子鎖内相互作用 J_{\perp} 、 J_{\parallel} 、及び、比 $\gamma = |J_{\perp}/J_{\parallel}|$ を示す。いずれも leg 方向は強磁性的な相関を示し、フェロレッグラダーであることが示唆された [53]。3-Br-4-F-V は $\gamma > 1$ の strong-rung 型、3-I-V、3-Cl-4-F-V は共に $\gamma < 1$ の strong-leg 型である。また、次近接以上の分子間相互作用の見積もりからは、いずれの物質においても、図 13 で示すような J_{diag} 、及び、梯子鎖間相互作用 $J_1 \sim J_3$ が有限に存在することが示唆され、その大きさは物質によるが $0.1J_{\perp}$ 以下と見積もられている [52]。これらの相互作用が後述する本物質群の多様な磁気相図の要因と考えられる。

図 14(a), (c) に各物質の磁化測定結果と、スピン 1/2 梯子鎖のハミルトニアン (46) の量子モンテカルロ法計算 (QMC) による結果 (実線) の比較を示す [53]。図 14(c) の挿図のように、高温の磁化率の温度依存

表 3 数値計算との比較による梯子鎖内相互作用 J_{\perp} 、 J_{\parallel} 、 $\gamma = |J_{\perp}/J_{\parallel}|$ の見積もり。MO は第一原理分子軌道計算、QMC は量子モンテカルロ法数値計算と磁化測定の比較から見積もられた値 [53]。

物質名	MO			QMC			磁気転移温度 T_N (K) (0 T)
	J_{\perp}/k_B (K)	J_{\parallel}/k_B (K)	γ	J_{\perp}/k_B (K)	J_{\parallel}/k_B (K)	γ	
3-Br-4-F-V	8.4	-5.1	1.65	12.5	-8.3	1.5	N/A
3-I-V	7.8	-9.4	0.83	5.8	-11.6	0.50	1.4
3-Cl-4-F-V	4.7	-9.2	0.51	7.3	-13.3	0.55	1.1

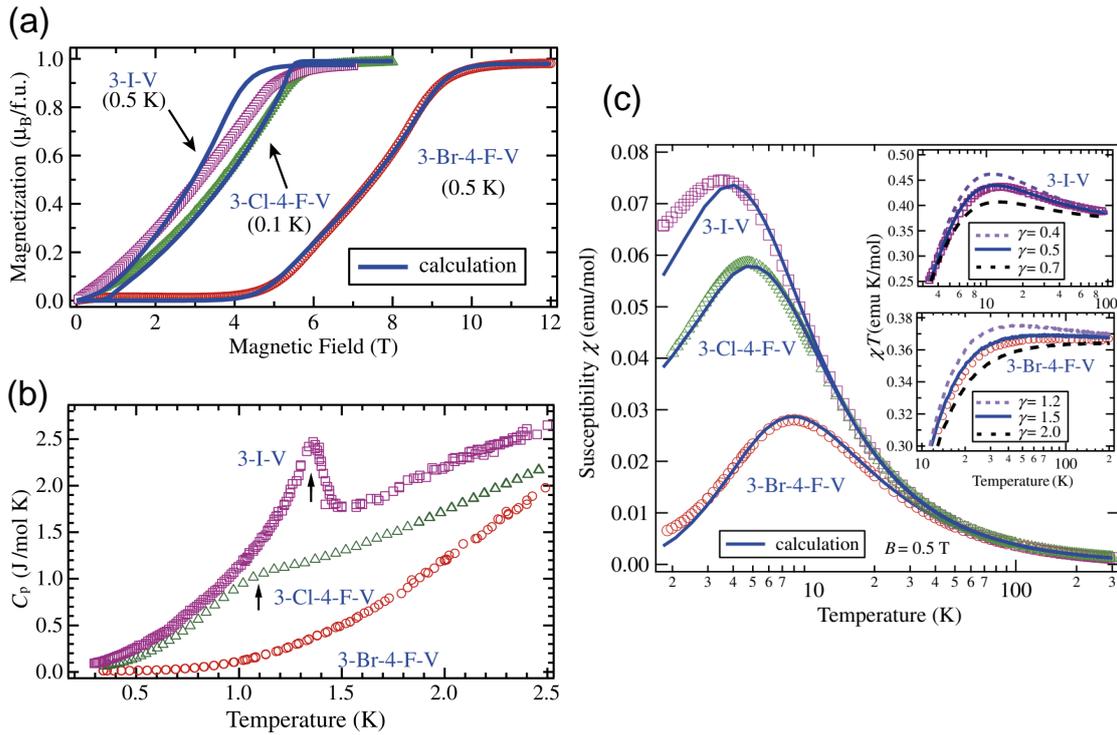


図 14 (a) 3-Br-4-F-V、3-I-V、3-Cl-4-F-V の磁化曲線と、対応する温度における式 (46) のハミルトニアンによる量子モンテカルロ法数値計算の比較 (実線)。 (b) ゼロ磁場下比熱測定による三種物質の磁気転移の比較。 (c) 磁化率 $\chi = M/H$ の温度依存性と量子モンテカルロ法理論計算 (実線) の比較。挿入図は梯子鎖内相互作用の比 γ による数値計算結果の違いの比較 [53]。

性を再現するように決められたパラメータ J_{\perp} 、 J_{\parallel} が、表 3 の QMC の列に示されている (3-Cl-4-F-V については文献 [55] の結果)。これらのパラメータで高温の磁化率がよく再現されることは、実際に主要な相互作用がフェロログラダーとなっていることを強く支持している。MO と QMC の比較では定量的に差はあるものの、そのオーダーと比については概ね良い一致を示していることがわかる。

strong-rung 型の 3-Br-4-F-V では前述した理論予想の通り、スピンギャップが存在し、磁化曲線からその大きさは 5 T 程度である [図 14(a)]。一方で、strong-leg 型の 3-I-V、3-Cl-4-F-V においては、極低温領域の磁化率、及び磁化曲線は上記のパラメータによる QMC の結果とズレが見られる。これらの物質においては梯子鎖内の相互作用から予想されるスピンギャップは 0.5 K (3-I-V)、1.1 K (3-Cl-4-F-V) 程度 [53] と小さく、前述した梯子鎖間相互作用による三次元磁気秩序によって、容易にマスクされてしまっていると考えられる。実際、図 14(c) のゼロ磁場下比熱の温度依存性に示すように、3-Br-4-F-V ではスピンギャップ的振る舞いが見られる一方で、3-I-V、3-Cl-4-F-V には磁気秩序に伴う異常が確認できる。

以上の理論計算と磁化測定結果の比較から、梯子鎖間相互作用の違いはあるもののいずれの物質もベースとなる相互作用はフェロログラダーであることが明らかとなった。したがって、フェルダジラジカルを含む分子に特徴的な等方的なスピン相互作用も合わせて、磁気秩序相境界は BEC QCP の条件を満たすことが期待できる。そこで、これらの物質の磁場誘起 QCP で普遍的な臨界指数が得られるか、磁化、比熱、磁気熱量効果から詳細な相境界を決定し、検証をおこなった [27, 28, 56]。図 15(a) ~ (c) にこれらの物質の磁場 H -温度 T 相図を示す。

図 15(a) の 3-Br-4-F-V の磁気相図は磁化率 $\chi = M/H$ と比熱 C/T の温度依存性の異常から決定してい

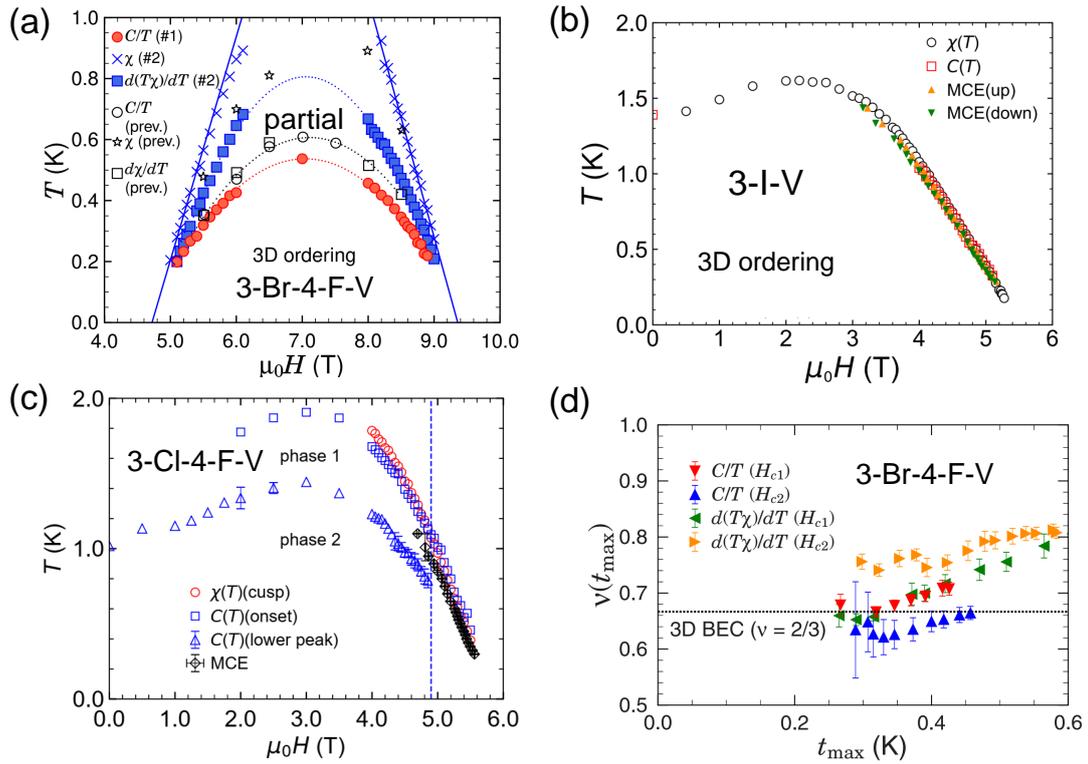


図 15 (a) 3-Br-4-F-V [56]、(b) 3-I-V [27]、(c) 3-Cl-4-F-V [28] の磁気相図。(a) の (#1)、(#2) は同じバッチ内の異なるサンプルでの測定。(prev.) は先行研究 [54] との比較。(d) 図 13(a) の 3-Br-4-F-V の相境界のべき依存性フィッティングから得られた臨界指数。 t_{\max} はフィッティング範囲の最高温度を表す [56]。

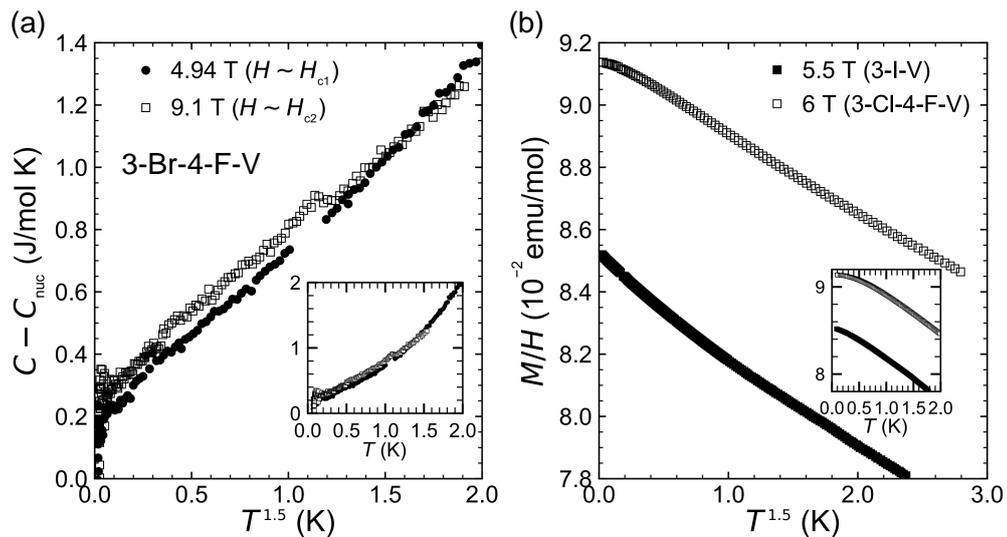


図 16 (a) 3-Br-4-F-V の $H = H_{c1}$ 、及び、 H_{c2} 近傍での比熱の $T^{3/2}$ に対するプロット (Inset は元データ)。核比熱 C_{nuc} による寄与を見積もり、差し引いている。(b) 3-I-V、及び、3-Cl-4-F-V の臨界 (飽和) 磁場近傍の磁化 M/H の $T^{3/2}$ に対するプロット (Inset は元データ)。

る [56]。χ の極値 (×) の温度依存性は実線のように良い線形性を示しているが、これは TLL へのクロスオーバーに特徴的な振る舞いである [59,60]。比熱 C/T のピーク位置から得られた相境界 (●) の上部に存在する partial 領域は先行研究で NMR 測定より見出された部分秩序相であり、三次元秩序相は非整合 (incommensurate) 反強磁性秩序である事がわかっている [54]。この相図は partial 領域の存在を除けば、まさに図 11(ii) の一般的な梯子鎖の BEC と同じ振る舞いを示している。実際、主に比熱測定による相境界に対して、絶対零度への臨界指数の外挿値を解析したところ、 $\mu_0 H_{c1} \sim 4.8$ T、 $\mu_0 H_{c2} \sim 9.2$ T の近傍で、共に式 (39) の $T \propto |H_c(T) - H_c|^\nu$ ($\nu = 2/3$) に従うことがわかった*18 [図 15(d)]。図 15(d) は ν をフィッティングパラメータとしたときの、フィッティングに用いる相境界データの最高温度 t_{\max} に対する依存性を示しており、低温で $\nu = 2/3$ に漸近していることが分かる。また、見積もられた $H = H_{c1}$ 、及び、 H_{c2} 近傍での比熱 C の温度依存性を図 16(a) に示す。 $T^{3/2}$ に対するプロットはいずれの QCP 近傍でも広い温度範囲で良い線形性を示しており、やはり式 (45) のべき依存性を支持する。したがって、strong-rung 型のフェロレッグラダーにおける磁気秩序が、3D BEC QCP の普遍性に従うことを示した初めての例と言える。

一方、strong-leg 型である 3-I-V、3-Cl-4-F-V は前述したようにゼロ磁場から磁気秩序を示す。磁化 χ、比熱 C、磁気熱量効果 (MCE) から決めた磁気相図を図 15(b)、及び、(c) に示す [27,28]。MCE は図 9 で示したデータから得られた相境界である。3-I-V は比較的素直な振る舞いをしている一方で、3-Cl-4-F-V は逐次 (2 段) 相転移を示す。この違いは梯子鎖間相互作用の違いによるものと考えられる。この逐次相転移は 5 T 付近で一つに重なるので、いずれの物質も臨界 (飽和) 磁場 H_c 近傍に限れば、図 10 の $S = 1/2$ 反強磁性 XXZ モデルと同様の議論が可能である。

図 17 にそれぞれの飽和磁場近傍の相境界を示す [(i)-(a) 3-I-V、(ii)-(a) 3-Cl-4-F-V]。この相境界は明らかに 3D BEC QCP の場合と異なり、測定手法によらず広い温度領域で線形性を示している。見積もっ

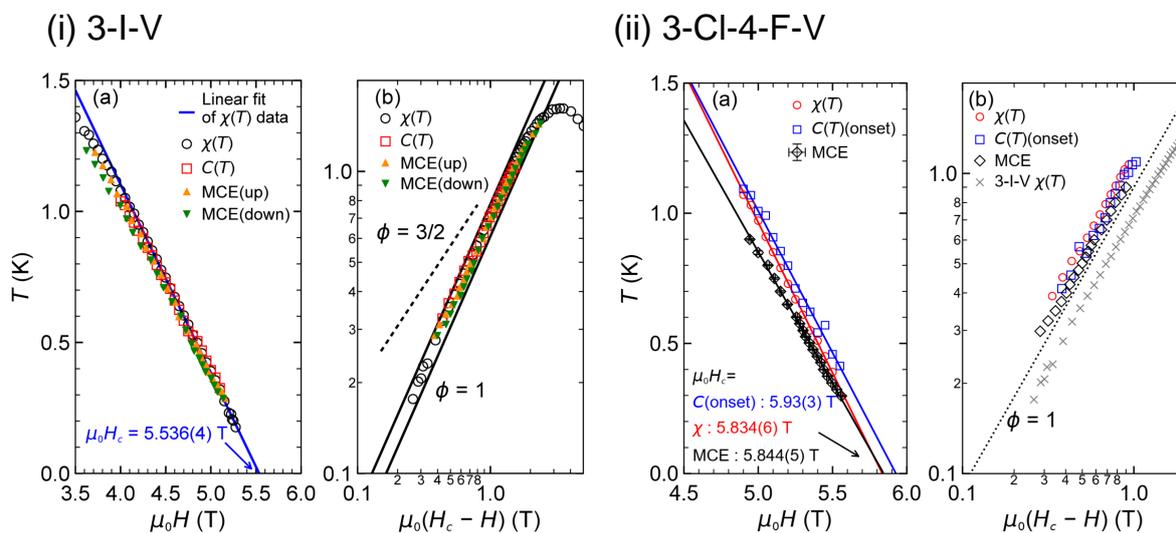


図 17 (i) 3-I-V [27]、(ii) 3-Cl-4-F-V [28] の臨界磁場 H_c 近傍の (a) 相境界、及び、(b) $H - H_c$ に対する log-log プロット。

*18 これまでの臨界指数 ν とは別の定義なので注意。

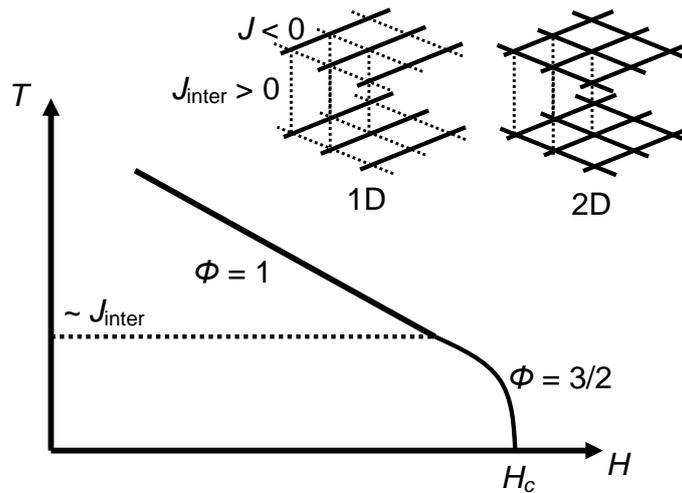


図 18 弱く反強磁性的に相関した擬一次元、あるいは擬二次元的な強磁性体で理論的に予想される BEC QCP 近傍相境界の臨界指数のクロスオーバー。文献 [61] を参考に模式的に表現した。挿図はこの理論での一次元 (1D)、あるいは、二次元 (2D) の場合に仮定された磁気格子の模式図。実線が支配的な強磁性相互作用 J 、点線が弱い反強磁性相互作用 J_{inter} を表す。

た H_c から、 $H - H_c$ に対する $\log\text{-}\log$ プロットを図 17(i)-(b)、(ii)-(b) に示しているが、べき依存性 ϕ を $|H_c(T) - H_c| \propto T^\phi$ と定義したときの振る舞いは、やはりどちらの物質でも $\phi = 1$ の領域の存在を示している。

我々は、この強磁性的な一次元鎖方向の相関が強い梯子鎖に非常に類似した磁気格子で、BEC の相境界において同様に線形な領域が現れる理論的な提案 [61] があることに着目した。文献 [61] で提案されている飽和磁場 H_c 近傍の相境界の振る舞いとモデルの模式図を図 18 に示す。この理論では $S \geq 1/2$ の強磁性鎖 (1D) あるいは、強磁性正方格子 (2D) が非常に弱く反強磁性的に相関している場合が想定されている (挿図)。1D、2D いずれの場合も $\phi = 1$ の領域が存在し^{*19}、弱い反強磁性的な相関 J_{inter} と同等程度の温度で、通常の 3D BEC QCP 的な $\phi = 3/2$ にクロスオーバーする。2D の場合は実際、 $S = 1/2$ 擬二次元 XXZ 強磁性体 K_2CuF_4 において $\phi = 1$ の相境界が観測されている [62]。

共に strong-leg 型のフェロレッグラダーである 3-I-V、3-Cl-4-F-V は、rung 方向ボンド間を $S = 1$ スピンと実効的にみなせば [63]、まさにこの擬一次元的な場合 $\phi = 1$ に相当していると考えられる^{*20}。図 18 に従えば、臨界磁場 H_c のごく近傍では $\phi = 3/2$ を示すはずであるが、相境界を極低温まで決定するのは困難である。一方、それぞれの物質で見積もられた臨界磁場近傍の磁化の温度依存性を図 16(b) に示す。 $T^{3/2}$ に対するプロットは広い温度範囲で線形性を示していることがわかり、3D BEC の場合の式 (45) の振る舞いから上の仮定とも合致する^{*21}。低温側での傾きの変化は、 $\phi = 1$ を仮定したための臨界磁場からのズレ、あるいは U(1) 対称性を破るような異方性が極低温で現れている可能性がある。

分子性物質の特徴として多数の水素原子が含まれ、中性子線の吸収体となるため、残念ながら多くの場合、中性子散乱による磁気構造の詳細な決定が困難であり、本物質群でもその点には課題が残る。しかし

*19 2D の場合は対数補正を受ける。

*20 一次元系と言っても、単純に BEC QCP のべき依存性の式 (45) で $d = 1$ というわけにはいかない。なぜなら、この式の前提として考えたモデルでは、(完全な) 一次元系であれば、前述した Mermin-Wagner の定理により、有限温度には磁気秩序は存在しないからである。あくまで有限の 3 次元的な相関が必要である。

*21 この場合、飽和磁場以上の状態を boson の真空とみなすので、 $M \sim M_s - \text{const.} \times T^{3/2}$ (M_s は飽和磁化)。

ながら、磁気構造の詳細を知らずとも、系の対称性と次元^{*22}によって決まるという量子臨界現象の普遍性は、バルクの熱力学量から推定することができ、実際ここで紹介した物質群で見られたフェロログラダーにおける strong-rung 型の典型的な 3D BEC QCP の臨界指数 (3-Br-4-F-V)、及び、strong-leg 型に共通の相境界の線形な振る舞い (3-I-V、3-Cl-4-F-V) はその一例と言える。

5 終わりに

本テキストでは磁性体中のボース・アインシュタイン凝縮を題材に、熱力学量測定による量子臨界現象の検証について、筆者の $S = 1/2$ フェロログラダーにおける研究を例として紹介した。また、エキゾチックな現象として系の低次元性が臨界指数に影響を与える可能性を示した。低次元性という話題に限っても、ごく最近でも擬スピン $S = 1/2$ のハイゼンベルクハニカム格子反強磁性体である YbCl_3 上で 2次元極限的な BEC QCP の実現が報告されている [64]。スピン系を boson にマッピングすることで磁性体上に実現する boson 系の物理は多彩でありここでは紹介しきれないが、本文中でもしばしば引用した Zapf らの Review 論文 [10] が (若干古いものの) 詳しいのでご参照いただきたい。

ここまでアシンメトリ量子との関連性についてはほとんど触れてこなかったが、最後に BEC QCP と交差相関の関連について紹介して結びとしたい。BEC QCP が最も盛んに研究されている代表例として挙げた $S = 1/2$ スピндаイマー系の TlCuCl_3 であるが、磁場誘起の BEC QCP 近傍から発現する強誘電性、すなわち、交差相関である電気磁気効果 (magnetoelectronic effect) が報告されている [65]。これは BEC QCP 近傍で縮退した singlet 状態と $S_z = +1$ の triplet 状態 [図 11(iv) 参照] の重ね合わせの状態を表す波動関数に対し、ベクタースピнкаイラリティ $\langle \mathbf{S}_1 \times \mathbf{S}_2 \rangle$ が有限の期待値を持つことで発現する電気分極 [66] として解釈されている。また、この強誘電性は圧力下でエンハンスすることも報告されている [67]。長年研究されてきた BEC QCP の典型的な例として扱われる一見シンプルな系でも、交差相関が現れる可能性があるというのは非常に興味深い。

拡張多極子の秩序においても同じ秩序変数を持つ物質群に対し、ここで紹介した熱力学量測定手法を用いることにより、その普遍性を見出すことが期待できるだろう。本テキストがそのような拡張多極子の秩序に潜む普遍性を探る上での一助となれば幸いである。

ここで示した筆者の研究や実験手法の議論に関しては、榊原俊郎、橘高俊一郎、清水悠晴、志村恭通、中村翔太、細越裕子、山口博則、高野安正、堀田知佐、各氏をはじめとして、これまでの多くの方との研究、及び、有益な議論が元となっています。この場を借りて改めて感謝申し上げます。また、校閲いただいた関係者の方々、このような機会を与えてくださった秋の学校の関係者の皆様に心よりお礼申し上げます。

参考文献

- [1] S. Sachdev, "Quantum Phase Transitions" 2nd edition (Cambridge University Press).
- [2] S. Sachdev, Phys. World **12**, 33 (1999).
- [3] M. Vojta, Rep. Prog. Phys. **66**, 2069–2110 (2003).
- [4] M. Vojta, Rep. Prog. Phys. **81**, 064501 (2018).
- [5] 上田 和夫, 物性科学入門シリーズ 「磁性入門」 (裳華房).

^{*22} ここで見たように少なくとも boson の希薄な BEC QCP 近傍では量子ゆらぎの及ぶ「実効的な」空間次元と解釈すべき [10] だろう。

- [6] D. van der Marel, H. J. A. Molegraaf, J. Zaanen, Z. Nussinov, F. Carbone, A. Damascelli, H. Eisaki, M. Greven, P. H. Kes, M. Li, *Nature* **425**, 271–274 (2003).
- [7] 高橋 和孝, 西森 秀稔, 「相転移・臨界現象とくりこみ群」(丸善出版).
- [8] 久保 健, 田中 秀数, 朝倉物性物理シリーズ7「磁性I」(朝倉書店).
- [9] 金森 順次郎, 新物理学シリーズ7「磁性」(培風館).
- [10] V. Zapf, M. Jaime, C. D. Batista, *Rev. Mod. Phys.* **86**, 563–614 (2014).
- [11] L. Zhu, M. Garst, A. Rosch, Q. Si, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 066404 (2003).
- [12] L. S. Wu, M. S. Kim, K. Park, A. M. Tsvelik, M. C. Aronson, *PNAS* **111**, 14088–14093 (2014).
- [13] M. Garst, A. Rosch, *Phys. Rev. B* **72**, 205129 (2005).
- [14] P. Gegenwart, *Philos. Mag.* **97**, 3415–3427 (2017).
- [15] 近 桂一郎, 安岡 弘志 編, 丸善実験物理学講座6「磁気測定I」(丸善).
- [16] T. Sakakibara, H. Mitamura, T. T. Takashi Tayama, H. A. Hiroshi Amitsuka, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, 5067 (1994).
- [17] Y. Shimizu, Y. Kono, T. Sugiyama, S. Kittaka, Y. Shimura, A. Miyake, D. Aoki, T. Sakakibara, *Rev. Sci. Instrum.* **92**, 123908 (2021).
- [18] S. Kittaka, A. Kasahara, T. Sakakibara, D. Shibata, S. Yonezawa, Y. Maeno, K. Tenya, K. Machida, *Phys. Rev. B* **90**, 220502 (2014).
- [19] S. Nakamura, T. Sakakibara, Y. Shimizu, S. Kittaka, Y. Kono, Y. Haga, J. Pospíšil, E. Yamamoto, *Phys. Rev. B* **96**, 094411 (2017).
- [20] 橘高 俊一郎, 「磁場角度回転比熱測定による超伝導研究」, *物性研究* **6**, 85–125 (2017).
- [21] 田崎 晴明, 新物理学シリーズ32「熱力学—現代的な視点から」(培風館).
- [22] 東京大学物性研究所編:「物性科学ハンドブック:概念・現象・物質」, 榊原 俊郎, 第5章「基礎の物性実験-比熱・磁化測定からわかること-」(朝倉書店).
- [23] 中嶋 貞雄, 豊沢 豊, 阿部 龍蔵, 新装版 現代物理学の基礎7「物性II:素励起の物理」(岩波書店).
- [24] V. K. Pecharsky, K. A. G. Jr, *J. Magn. Magn. Mater.* **200**, 44–56 (1999).
- [25] A. W. Rost, R. S. Perry, J.-F. Mercure, A. P. Mackenzie, S. A. Grigera, *Science* **325**, 1360–1363 (2009).
- [26] S. Yonezawa, T. Kajikawa, Y. Maeno, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 077003 (2013).
- [27] Y. Kono, S. Kittaka, H. Yamaguchi, Y. Hosokoshi, T. Sakakibara, *Phys. Rev. B* **97**, 100406 (2018).
- [28] Y. Kono, S. Kittaka, H. Yamaguchi, Y. Hosokoshi, T. Sakakibara, *Phys. Rev. B* **100**, 054442 (2019).
- [29] Y. Tokiwa, P. Gegenwart, *Rev. Sci. Instrum.* **82**, 013905 (2011).
- [30] A. Einstein, *Sitzber. Kgl. Preuss. Akad. Wiss.* **1**, 3 (1925).
- [31] S. N. Bose, *Z. Physik* **26**, 178–181 (1924).
- [32] D. S. Jin, J. R. Ensher, M. R. Matthews, C. E. Wieman, E. A. Cornell, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 420–423 (1996).
- [33] M. H. Anderson, J. R. Ensher, M. R. Matthews, C. E. Wieman, E. A. Cornell, *Science* **269**, 198–201 (1995).
- [34] K. B. Davis, M. O. Mewes, M. R. Andrews, N. J. van Druten, D. S. Durfee, D. M. Kurn, W. Ketterle, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 3969–3973 (1995).
- [35] T. Matsubara, H. Matsuda, *Prog. Theor. Phys.* **16**, 569–582 (1956).
- [36] T. Nikuni, M. Oshikawa, A. Oosawa, H. Tanaka, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 5868–5871 (2000).
- [37] S. E. Sebastian, N. Harrison, C. D. Batista, L. Balicas, M. Jaime, P. A. Sharma, N. Kawashima, I. R. Fisher, *Nature* **441**, 617–620 (2006).

- [38] S. E. Sebastian, P. A. Sharma, M. Jaime, N. Harrison, V. Correa, L. Balicas, N. Kawashima, C. D. Batista, I. R. Fisher, *Phys. Rev. B* **72**, 100404 (2005).
- [39] V. S. Zapf, D. Zocco, B. R. Hansen, M. Jaime, N. Harrison, C. D. Batista, M. Kenzelmann, C. Niedermayer, A. Lacerda, A. Paduan-Filho, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 077204 (2006).
- [40] A. Paduan-Filho, X. Gratens, N. F. Oliveira, *Phys. Rev. B* **69**, 020405 (2004).
- [41] D. C. Johnston, M. Troyer, S. Miyahara, D. Lidsky, K. Ueda, M. Azuma, Z. Hiroi, M. Takano, M. Isobe, Y. Ueda, M. A. Korotin, V. I. Anisimov, A. V. Mahajan, L. L. Miller, arXiv:cond-mat/0001147 (2000).
- [42] T. Giamarchi, "Quantum Physics in One Dimension" (Clarendon Press).
- [43] N. D. Mermin, H. Wagner, *Phys. Rev. Lett.* **17**, 1133–1136 (1966).
- [44] P. Bouillot, C. Kollath, A. M. Läuchli, M. Zvonarev, B. Thielemann, C. Rüegg, E. Orignac, R. Citro, M. Klanjšek, C. Berthier, M. Horvatić, T. Giamarchi, *Phys. Rev. B* **83**, 054407 (2011).
- [45] M. Klanjšek, H. Mayaffre, C. Berthier, M. Horvatić, B. Chiari, O. Piovesana, P. Bouillot, C. Kollath, E. Orignac, R. Citro, T. Giamarchi, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 137207 (2008).
- [46] B. Thielemann, Ch. Rüegg, K. Kiefer, H. M. Rønnow, B. Normand, P. Bouillot, C. Kollath, E. Orignac, R. Citro, T. Giamarchi, A. M. Läuchli, D. Biner, K. W. Krämer, F. Wolff-Fabris, V. S. Zapf, M. Jaime, J. Stahn, N. B. Christensen, B. Grenier, D. F. McMorrow, J. Mesot, *Phys. Rev. B* **79**, 020408 (2009).
- [47] A. Shapiro, C. P. Landee, M. M. Turnbull, J. Jornet, M. Deumal, J. J. Novoa, M. A. Robb, W. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 952–959 (2007).
- [48] D. Schmidiger, P. Bouillot, S. Mühlbauer, S. Gvasaliya, C. Kollath, T. Giamarchi, A. Zheludev, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 167201 (2012).
- [49] M. Jeong, H. Mayaffre, C. Berthier, D. Schmidiger, A. Zheludev, M. Horvatić, *Phys. Rev. Lett.* **111**, 106404 (2013).
- [50] T. Vekua, G. I. Japaridze, H.-J. Mikeska, *Phys. Rev. B* **70**, 014425 (2004).
- [51] T. Vekua, G. I. Japaridze, H.-J. Mikeska, *Phys. Rev. B* **67**, 064419 (2003).
- [52] H. Yamaguchi, H. Miyagai, Y. Kono, S. Kittaka, T. Sakakibara, K. Iwase, T. Ono, T. Shimokawa, Y. Hosokoshi, *Phys. Rev. B* **91**, 125104 (2015).
- [53] H. Yamaguchi, H. Miyagai, T. Shimokawa, K. Iwase, T. Ono, Y. Kono, N. Kase, K. Araki, S. Kittaka, T. Sakakibara, T. Kawakami, K. Okunishi, Y. Hosokoshi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **83**, 033707 (2014).
- [54] H. Yamaguchi, H. Miyagai, M. Yoshida, M. Takigawa, K. Iwase, T. Ono, N. Kase, K. Araki, S. Kittaka, T. Sakakibara, T. Shimokawa, T. Okubo, K. Okunishi, A. Matsuo, Y. Hosokoshi, *Phys. Rev. B* **89**, 220402 (2014).
- [55] H. Yamaguchi, K. Iwase, T. Ono, T. Shimokawa, H. Nakano, Y. Shimura, N. Kase, S. Kittaka, T. Sakakibara, T. Kawakami, Y. Hosokoshi, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 157205 (2013).
- [56] Y. Kono, H. Yamaguchi, Y. Hosokoshi, T. Sakakibara, *Phys. Rev. B* **96**, 104439 (2017).
- [57] 鹿野田 一司, 宇治 進也, 「分子性物質の物理: 物性物理の新潮流」 (朝倉書店).
- [58] M. Shoji, K. Koizumi, Y. Kitagawa, T. Kawakami, S. Yamanaka, M. Okumura, K. Yamaguchi, *Chem. Phys. Lett.* **432**, 343–347 (2006).
- [59] Y. Maeda, C. Hotta, M. Oshikawa, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 057205 (2007).
- [60] Y. Kono, T. Sakakibara, C. P. Aoyama, C. Hotta, M. M. Turnbull, C. P. Landee, Y. Takano, *Phys. Rev. Lett.* **114**, 037202 (2015).
- [61] A. V. Syromyatnikov, *Phys. Rev. B* **75**, 134421 (2007).
- [62] S. Hirata, N. Kurita, M. Yamada, H. Tanaka, *Phys. Rev. B* **95**, 174406 (2017).
- [63] B. Normand, Ch. Rüegg, *Phys. Rev. B* **83**, 054415 (2011).

- [64] Y. Matsumoto, S. Schnierer, J. A. N. Bruin, J. Nuss, P. Reiss, G. Jackeli, K. Kitagawa, H. Takagi, *Nat. Phys.* 1–8 (2024).
- [65] S. Kimura, K. Kakihata, Y. Sawada, K. Watanabe, M. Matsumoto, M. Hagiwara, H. Tanaka, *Nat. Commun.* **7**, 12822 (2016).
- [66] H. Katsura, N. Nagaosa, A. V. Balatsky, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 057205 (2005).
- [67] K. Sakurai, S. Kimura, S. Awaji, M. Matsumoto, H. Tanaka, *Phys. Rev. B* **102**, 064104 (2020).

多極子を用いた異方性の記述に基づく現象論

日本原子力研究開発機構 先端基礎研究センター 石飛尊之

1 序論

1.1 はじめに

本講義ノートでは、固体物理における多極子を用いた異方性の記述に基づく現象論を解説する。多極子は、一言でいうと物理的な自由度のあらゆる異方性を記述する基底であり^[1]、対称性や異方性に関するあらゆる議論に有用となる。しかし、従来の固体物理における多極子物理の文脈では、対象となる系が軌道縮退とスピン軌道相互作用のある d 電子や f 電子系、主に局在電子系に限られており、多極子の概念は原子位置での局所自由度の異方性の記述にのみ用いられていた。さらに、既存の論文やテキストでは、点群を中心とした群論の用語を用いた記述が多く、その内容を理解するために、群論の理解のみならず記法の慣習を大量に覚えなければならないような表記が慣例となっていることもあり、多極子の概念は固体物理のごく一部の狭い領域でしか用いられてこなかった。近年、複数サイトにまたがる拡張多極子の概念が導入され、また特に重要なことに、物理量の異方性を記述する完全基底としての多極子概念が完成したことで、その対象は飛躍的に広がった。多極子基底を用いるとあらゆる対称性に関する議論が (1) 物理量の異方性を整理する (多極子基底を構成する)、(2) 物理量の積でスカラーをつくる、の 2 ステップにまとめられ、直感的かつ構成的な解析ができる。

しかし、現在 (2024 年前半) において、物理量の異方性を記述する完全基底としての多極子概念が広く浸透している様子はなく、近い将来急速に広がって行きそうな気配も個人的にはあまり感じない。それほどばかりか、異方性の観点で多極子の言葉を用いれば一行で記述できるような内容を、群論の言葉で長々と書き連ねる論文が続出している。個々の概念や用語などは広がっているようで、多極子の言葉を耳にすること自体はここ数年で増えているが、多極子が異方性を記述するための極めて自然な言葉であることや、物理量の完全基底を張る、あるいは張れることを念頭に物理的考察を行うことができるようになっていく、といった根幹的な考え方としては捉えられていないようである。この点を踏まえ、本講義ノートでは、多極子によって異方性を記述・理解するための基本的な考え方を解説する。多極子演算子などの正確な表式や点群の知識、諸々の歴史的な経緯などについては、引用文献を紹介したり脚注で言及するに留める。また、群論の用語を使った説明はできるだけ避け、具体例を用いて概念を説明してから関連する用語を挙げるに留める。ここで言及しない重要な話題も少なくないが、詳しく知りたい方は速水・楠瀬によるレビュー論文 [4]、同著者らとその共同研究者らによる固体物理誌での連載記事 (日本語) [2]、八城 [3] や大岩 [5] による博士論文などを参照いただきたい。

序章の以下の部分では、多極子による「異方性」の記述と従来^[2]からある群による「対称性」の記述の違いを説明し、多極子による異方性の記述が如何に物理の見通しを良くするかを強調する。なお、本稿で

^{*1} 正確に言うと、現在完全基底として具体的な表式が得られているのは電子系の自由度についてのみだが、本ノートではテンソルとして変換する物理量の基底を多極子ということにする。また後述する格子模型での「対称性適合多極子基底」のことを単に多極子基底という。

^{*2} 2024 年現在でも圧倒的多数派である

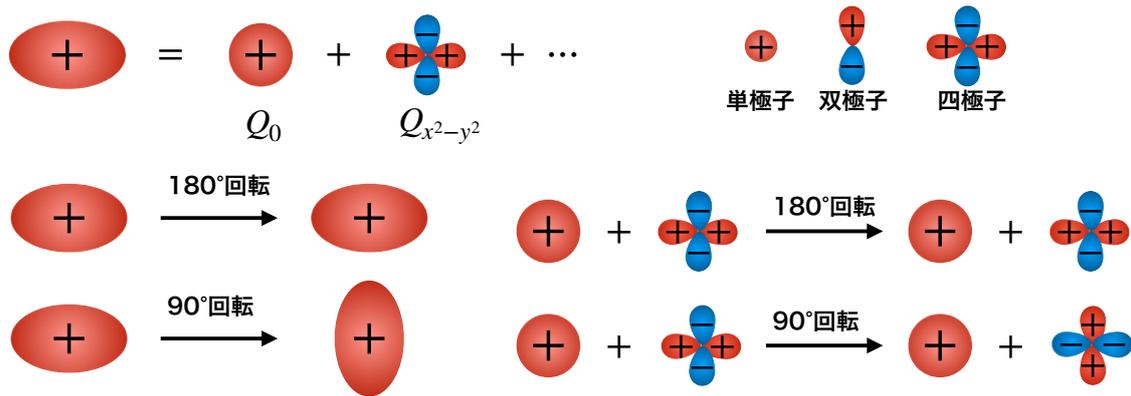


図1 多極子展開の例. 一軸異方的な電荷分布が単極子や四極子の和で表される. 180° 回転対称で 90° 回転非対称な異方性は四極子 $Q_{x^2-y^2}$ によって表される.

は特別断らない限り，紙面右側を x 軸の正方向，上側を y 軸の正方向，紙面に垂直手前側を z 軸の正の方向にとる.

1.2 対称性と異方性

対称性と異方性^[3]は相補的な概念であり，対称性が無い場合は異方性がある，異方性が無い場合は対称性があると表せる. ある図形や物理的な系が，回転や空間反転などの操作に対して不変であればその操作に対する対称性をもつといい，不変でなければ対称性をもたない(あるいは対称性が破れている)という. 例えば，図 1 の左辺の楕円形の電荷分布(電荷でなくてもよい)は紙面に垂直な軸周りの 180° 回転対称性をもつが， 90° 回転対称性をもたない. 系の対称性は，対称操作の集合(図 1 で，電荷分布が楕円形であれば z 軸周りだけでなく x 軸や y 軸周りの 180° 回転対称性などの対称性ももつ)である群によって指定され，系でどのような現象が生じるか生じないかが群によって分類される.

同じことを異方性の観点で言うと， $x^2 - y^2$ のように 90° 回転で符号を変えるが 180° 回転で符号を変えないような四極子が有限である，と表す^[4]. 図 1 のような多極子展開に表れる多極子によって異方性が特徴付けられる. 詳細は次章で説明するが，電磁気学における多極子展開と同様に，回転に対する異方性は球面調和関数によって表すことができる. 回転異方性に加えて空間反転に対する偶奇を含めて表現するには 2 種類の(電気/電気トロイダル)多極子を，時間反転に対する偶奇を表現するためにはさらに 2 種類の(磁気/磁気トロイダル)多極子を含めた系 4 つの多極子を用いると物理的な異方性が完全に記述できる(詳細は次章に記す).

対称性と異方性は相補的な概念であるため，対称操作の集合である群と有限な多極子の集合は一対一に対応する. そのため，多極子の理論は群による記述と等価であると思われることが多いようである. しかし，原理的にも技術的にも，多極子を用いた異方性の観点による記述のほうがはるかに優れているため，両者の違いをここに整理する. 最も基本的な相違点は，対称性はある現象が生じないことを示すのに対し，異方性はある現象が生じることを示す点にある. 普通は生じる現象に興味があるため，これだけでも異方性の記述の方が優れていると言えるが，与えられた系がもつすべての対称性を列挙すればその補集合としてすべての異方性が得られるため，現象が生じることを対称性の言葉で記述することも不可能ではない

^[3] より一般には，操作に対する不変性と変換性.

^[4] 次章で記すように x, y, z の n 次の多項式で表されるような多極子をランク n の多極子，あるいは 2^n -極子という.

(後にその例を示す). 異方性による記述の最も優れた点は, (1) あらゆる対称性に関する解析が電気単極子 (時空間反転偶のスカラー) をつくれるかどうかにかつて集約される, (2) 多極子は構成的に作れるため, 未知の現象を発見することができる, の二点にある.

まず, 異方性の観点では, あらゆる対称性に関する解析が電気単極子 (時空間反転偶のスカラー) をつくれるかどうかにかつて集約されることについて説明する. ある現象が生じるかどうかを対称性の観点から論じる場合, 対称性がなければ何でも生じ, 対称性があればいくつかの現象が禁じられる, と考える. この観点では対称性がなければ何でも生じると考えるので, 現象に対する起源を発見することはできない. また, 対称性のパターンの数だけ分類が必要であり, 回転と時空間反転のみを考慮した場合でも磁気点群の数 122 個だけ分類が必要である⁶⁵. 一方, 異方性の観点では, 異方性がなければ自明な現象 (磁場に対する磁化の応答や電場に対する分極の応答など) しか生じず, ある異方性が生じれば (多極子が秩序すれば) それに対応していくつかの現象が生じる, と考える. 異方性がなければ生じない現象に対して, その起源となる多極子が一つ対応する. 異方性の観点では, 考える出発点が球対称であるため, ある現象が生じるかどうかは秩序変数 (期待値が有限な多極子) と現象を表す物理量たちの積でスカラーが作れる, という一つの条件にまとめられる. この考え方は至極当然で, 図 2 の例で理解できる. y 方向にボールを (いくつか) 投げて, (統計的に有意に) x 方向に跳ね返ってくれば, x を y に変換するような壁 (原因) があり, その異方性は xy で表されるはずだ, というくらいのことである.⁶⁶ これは自明な話だが, 観測する物理量の異方性とその起源となる異方的な秩序変数⁶⁷ の関係について, これ以上複雑な考察は必要ない. 重要なのは選んだ座標系で xy と表される異方性を表す実体があるかどうかを知ることができるかどうかは, 実験の設定 (投げる/捕るの位置) によって決まるということであり, 対象となる系の対称性やそれを実験者が知っているかどうかによらないということである. 当たり前のことのようにだが, これを対称性の観点で理解しようとする, 系がどのような対称性をもつかや, x や y といった方向が系の対称性を表す群のどの既約表現に属するかを知る必要があり, そのため, 実験結果がどのような物理的帰結をもたらすかをあらかじめ知ってから実験を設定するにはそれなりに高度な専門知識を必要とする.

対称性と異方性の観点の違いをより形式的に理解するには図 3 のように考えればよい⁶⁸. 対称性の観点では, ハミルトニアン中の演算子や自由エネルギー中の秩序変数に作用して不変となる操作を考える. 対称操作の集合 (群) の数だけ分類があり, ある現象が生じることを示すには磁気点群 122 個 (磁気空間群 1651 個) の中からそれが対称性によって禁じられないものを列挙する. 一方, 異方性の観点ではハミルトニアン中の演算子や自由エネルギー中の秩序変数の係数にも回転などが作用すると考える. これは座標の変換を考えていると思えばよい. 例として, ある原子の周りが z 方向にポーラーな (z 方向の電気双極子が秩序している) 対称性になっていて, s 軌道と p_z 軌道が混成する場合を考える. この異方性を有効ハミルトニアン中の項 $\Delta(c_s^\dagger c_{p_z} + \text{h.c.})$ で表す (c^\dagger, c は生成, 消滅演算子). この係数はより微視的なハミルトニアン H を用いて $\Delta = \langle s|H|p_z \rangle$ と表される. このとき, 対称性の観点では $c_s^\dagger c_{p_z} + \text{h.c.}$ の符号を変えない z 軸周りの 180° 回転などの対称性があり, 符号を変える x 軸周りの 180° 回転対称性は破れている, などのように考える. 異方性の観点からは, 秩序変数 $\Delta = \langle s|H|p_z \rangle$ が異方性を特徴づけ, ハミルトニアンの

⁶⁵ 空間並進に対する対称性も考慮すると 1651 種類の磁気空間群を考慮することになる.

⁶⁶ 正確に言うと, 投げる側と捕る側を逆にしてもこの配置でキャッチボールができるなら xy の異方性となり, x から投げて y の逆側に曲がるようなら軸性の $z(\mathbf{x}$ と \mathbf{y} の外積) という異方性で表される (ボールが荷電粒子で磁場が z に印加されているときにはそうなる).

⁶⁷ ここでは自発的な対称性の破れに基づく秩序変数に限らず, 観測時間の間期待値が有限となる物理量を秩序変数と言う. もし図 2 右の左辺の壁が回転扉ようになっていれば, 四極子の自由度を持つが秩序はしていない, という言い方になる. 対象が量子力学的なものになっても同様に, 物理的な自由度を異方性の観点に基づく基底で表し, 期待値が有限になるものを秩序変数という.

⁶⁸ この段落での議論は確立した見方ではなく, また議論が洗練されておらず序章にしてはごちゃごちゃと式が出てくるが, ここの内容は前段落で述べた, 異方的な現象があるならその原因として異方性を表す物理量が関係する (秩序している) はずだ, というだけの話である. 理論形式に特に関心のない読者はこの段落は読み飛ばしてよい.

異方性の観測

異方的な実体(秩序変数など)

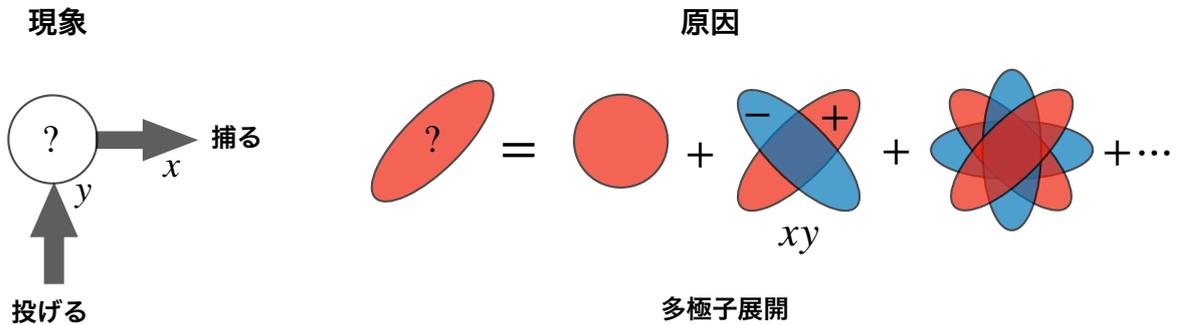


図2 観測される異方性とその起源の関係の例. 左図の配置で投げたボールを捕ることができれば, xy という異方性で表される壁があるはずであり, 多極子展開によって異方性やその大きさを具体的に表すことができる.

項 $\langle s|H|p_z\rangle c_s^\dagger c_{p_z} + \text{h.c.}$ は座標の回転に対して符号を変えない (例えば x 軸周りの 180° 回転を考えると係数 $\langle s|H|p_z\rangle$ と演算子 $c_s^\dagger c_{p_z} + \text{h.c.}$ がともに符号を変えるためその積は不変である). 座標変換で物理は変わらないため, ハミルトニアンや自由エネルギーはあらゆる座標の回転や反転で不変である必要があり, これは各項が電気単極子 (空間・時間反転偶のスカラー) として変換するという条件になる. 対称性に関する解析をする際に考慮すべきことはこの一点のみである. 系の対称性 (群) または異方性を指定すると有限な多極子 (係数 $a_{\mu\nu\lambda\dots}$ の添字と時空間反転偶奇性) が決まるため, それと同じ添字と時空間反転偶奇性をもつ物理量の積を構成すればよい. 例えば, 磁気双極子 M が秩序すれば同じ異方性をもつホール効果 $E \times j$ (電場 E と電流 j の相関) が生じるし, 電気双極子 Q が秩序すれば, 同じ異方性をもつラッシュバ型スピン分裂 $Q \cdot (k \times \sigma)$ (波数 k でのスピン σ のロッキング) やサイクロイダル型の反対称スピン間相互作用 $(Q \times r_{ij}) \cdot (S_i \times S_j)$ が生じる ($r_{i,j}$ はスピン $S_{i,j}$ の位置, $r_{ij} = r_i - r_j$). このように異方性の観点では, 対称性に関する制約が系の詳細によらず, 対称性を決めると一意に定まる多極子⁹⁾と同じ添字・時空間反転偶奇性をもつ物理量の積で表される物理現象が生じる, とまとめられる.

次に, (2) 多極子は構成的に作れるため, 未知の現象を発見することができることについて説明する. 構成的に作れるというのは, 例えば1つの添字をもつランク1の多極子 (ベクトル)2つの積で2つ添字をもつランク2の多極子がつくれる, というようなことであり, 作り方を変えることで様々な物理現象に関する知見が得られる. 例として, 歪み ϵ_{xy} によって磁化 M_z が誘起される線形磁歪現象 (ピエゾ磁気効果) を考える. この現象が生じるためには, これらと同じ添字をもつ磁気八極子 M_{xyz} が秩序していれば良い¹⁰⁾. 回転に関する異方性は添字 x, y, z で表されており, 注目する現象を表す物理量 (ϵ_{xy} と M_z) の添字と, 秩序変数 M_{xyz} の添字を揃えるという, 単純明快な条件で現象に対する制約を表すことができる. 重要なことに, 添字 (と時空間反転の偶奇) が揃っていれば他の現象も同じ磁気八極子 M_{xyz} で特徴づけられるため, 添字を変えずに物理量を変えることで, 同じ多極子 M_{xyz} の秩序下で生じる新たな現象を簡単

⁹⁾ 現在 (2024 年) ではほぼすべての文献が対称性の観点に基づいており, 系の対称性/異方性は点群や空間群で示されているため, 対称性 (空間群や点群) を指定してからそれに異方性 (有限な多極子たち) を対応付ける (文献 [5] や [6] の対応表を参照する), という方法をとることになるが, これは対称性が異方性に先んずるということの意味しない. そもそも実験的には物理量の異方性が実験精度の範囲内で観測されないことを通して対称性があるとみなすのであり, 対称性が観測されるわけではないから, 対称性を指定する方がより間接的な特徴付けであると言える. なお, ほとんどの異方性 (秩序変数) は X 線構造解析によって実験的に決められ, 磁気的なものなど数個の秩序変数を中性子散乱や物性測定で同定すればよい.

¹⁰⁾ 4 種の多極子のうち, 時空間反転対称性を考慮すると空間反転偶・時間反転奇の磁気八極子に限られる. 各多極子の時空間反転偶奇性や対称積・反対称積については次章で述べる.

対称性

演算

$$F = a\phi\phi\phi\phi \quad H = t_{ij}^{\mu\nu} c_{i\mu}^\dagger c_{j\nu}$$

秩序変数(演算子)に作用

対称操作だけ考える

対称性で(群の数だけ)分類

ある現象が許される磁気点群(122個)を列挙

異方性

座標変換

$$F = a_{\mu\nu\lambda\dots}(\phi\phi\phi\phi)_{\mu\nu\lambda\dots} \quad H = t_{ij}^{\mu\nu} c_{i\mu}^\dagger c_{j\nu}$$

係数にも作用

あらゆる座標回転・反転で不変

全体でスカラーになる

ある現象に一種類の多極子が対応

図3 対称性の観点と異方性の観点の比較. 自由エネルギーや電子系のハミルトニアンに対する操作の考え方の違いを表す. ハミルトニアンの添字 i, j は位置, μ, ν は内部自由度を表す. 自由エネルギー中の ϕ は秩序変数や外場を表す多成分変数で, 左部では系の対称性に従うように成分が(右部と同じように)与えられているものとする. 右部の $(\phi\phi\phi\phi)_{\mu\nu\lambda\dots}$ は, ϕ 一つ一つが添え字を(一つまたは複数)もって全体で $\mu\nu\lambda\dots$ と変換することを表す. 例として自由エネルギーの四次の項や一体のハミルトニアンを書いたが一般の場合も同様であり, ϕ が有限波数の場合には全体(係数 a を含む)で波数 $\mathbf{0}$ とする.

に発見できる. 例えば, 歪み ϵ_{xy} を電場の二次 $E_x E_y$ に変えれば非線形電気磁気効果が, 波数 k_x, k_y に変えれば波数空間でのスピン分裂(交替磁性)が, 磁場の二次 $B_x B_y$ に変えて M_z を B_z に変えれば磁場の三次 $B_x B_y B_z$ による八極子ドメインの制御が, 次々と発見できる.

これを対称性の観点で言うには ϵ_{xy} と M_z に対する偶奇性が一致する対称操作を列挙する必要があり, その条件は「時間反転対称性及び, x, y, z 軸周りの四回回転または回反对称性, [110] 型の軸周りの二回回転対称性と (110) 型面での鏡映対称性がすべて破れている. 具体的には図4の右下に挙げた21個の磁気点群(M_{xyz} によって破られる対称性の補集合になっている)のどれかに属すること」となる. 異方性の観点では, 添え字を揃えるという至極簡単な条件で指定でき, 線形磁歪や非線形電気磁気効果などの現象に対する条件が同じであることも一目瞭然であるのに対し, 対称性の観点ではこれらが正しい条件になっているかを判断することすら難しく, また, これらの現象が同じ条件になる理由も不明瞭である^[11]. このように, 対称性に注目するとある現象が生じる条件が煩雑にならざるを得ないため, その現象が生じるための(時空間対称性の観点からの)必要十分条件をほとんど誰も知らないということがよくある.^[12]

このように, 対称性に関する解析において, 対称性よりも異方性に注目し, 多極子によってその異方性を記述する方法の利点が大きい^[13]. その利点は(1)あらゆる対称性に関する解析が電気単極子(時空間反転偶のスカラー)をつくれるかどうかにかき集約される, (2)多極子は構成的に作れるため, 未知の現象を発見することができる, の二点にあることを述べた. しかし, 多極子を用いた解析の最大の利点は対称性に関する議論を超えたところにある. 後述するように多極子は物理量の基底であるため, (3)定量的な議論が可能であり, (4)磁気空間群の範疇に収まらない対称性を扱うことができ^[14], (5)現象が生じる機構を発見することができる, という大きな利点がある.

*11 そのためこれらの現象はしばしば別々に発見される(実験的ではなく理論的にできえ).

*12 特に, 時間反転や空間反転対称性の破れが必要条件となる場合(非相反伝導や磁気光学カー効果など)に, それが十分条件でもあるかのように議論されることがよくある. 正確な議論を目にすることのほうが稀であるように思うが, このような記述の煩雑さを考えれば当然のことであろう.

*13 というより(結晶中の時空間対称性に関しては)対称性に注目する利点は一つも思いつかない.

*14 対称性からは許されるはずの現象が特定の模型では生じないということがよくあるが, これはしばしば軌道や副格子の自由度の制限に伴う, 磁気空間群よりも高い対称性によるものである.

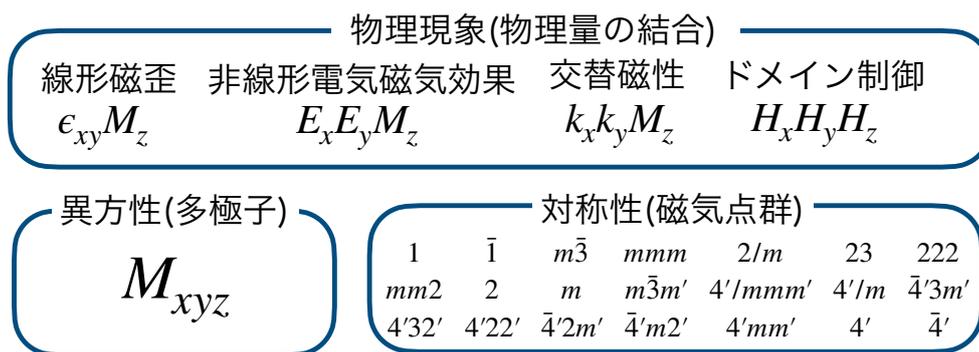


図4 磁気八極子 M_{xyz} によって生じる現象の異方性及び対称性による記述. 異方性の観点では一種類の多極子で特徴づけられ, これらの現象の共通点(添字が同じ)との関係も明確であるのに対し, 対称性の観点ではそれぞれの現象との関係性が不明瞭である.

本稿では, 多極子による異方性の記述の方法とその利点及びいくつかの物理的応用を理解することを目指す. 第二章で多極子の定義と基本的な性質, 多極子基底の簡単な例を紹介し, 第三章で結晶中での多極子について詳述する. 第四章では多極子を用いた解析の例として, 多極子基底による現象の機構の発見法といくつかの化合物に対する多極子理論の適用例を示す.

2 多極子の基本

ここでは, 多極子を導入し, 多極子を用いた解析のための基本的な考え方について述べる. 多極子やテンソルは抽象的な概念のように思われる向きもあるが, 諸々の異方性を角度 θ, ϕ あるいは成分 x, y, z で表す, というだけの話であり, 実践的に用いるのに特に困難は無いように思う^[15]. 実践的な観点を先に述べておくと, 多極子には(球面調和)関数としての見方とテンソルとしての見方があり, 考えている自由度や秩序変数がどの多極子で表されるかに興味があるときなど, 多極子そのものの形を考えると関数として考え, 物性との関係など多極子の機能に興味がある場合にはテンソルとして考えればよい. なお, 多極子は連続空間での電子系の演算子の基底として導入され^[11, 5, 7, 8], それを格子系などの有効模型にマップするというのがよくある正式な議論の仕方だと思うが, ここでは連続空間での定義は原論文^[5, 7, 8]及びレビュー論文^[11]と日本語解説記事^[2]を参照していただくとして, 低次の多極子の紹介と分子や格子系などの離散系での基底の張り方の説明に注力する. 離散系に焦点をあてると, 多極子が(完全)基底であることや, 異方性に注目するという以外特別なことはなにもないことがわかりやすいと思う. 物理的な応用に関しては主に次章以降に述べる.

2.1 多極子とは

多極子は, 異方性を記述する物理量の基底であり, 座標回転に対してテンソルとして変換する^[16]. 異方性はテンソルとしてのランク l とその z 成分 m ($|m| \leq l$) あるいは添字 x, y, z の多項式で表され, ランク l

*15 規格直交性などの諸々の性質を証明したり, Clebsch-Gordan 係数を用いて具体的に記述したりすると抽象的で煩雑な式に出会ったりするが, 実践的に用いるには異方性を x, y, z で表し, 物理量の積の中にそれぞれ偶数回登場させてスカラーを作る, という以外に必要なことはない.

*16 多極子は明確に演算子として定義されるが^[11, 5, 7, 8], 本稿ではテンソルに時空間反転の偶奇性を加味したものの, という意味で多極子という.

の (l 次) の多項式で表される) 多極子を 2^l -極子と呼ぶ^[17]。歴史的には $l \geq 2$ を多極子と呼ぶことが多いが、最近では完全基底としての多極子概念が確立したため、 $l = 0$ や 1 をまとめて多極子と呼ぶことが多い。

空間・時間に関する演算は回転だけでなく、空間反転及び時間反転があり、それぞれの偶奇に応じて以下の 4 種類の多極子がある。

- ・電気多極子 Q_{lm} : 時間反転偶, 空間反転 $(-1)^l$ (極性テンソル)
- ・磁気多極子 M_{lm} : 時間反転奇, 空間反転 $(-1)^{l+1}$ (軸性テンソル)
- ・電気トロイダル多極子 G_{lm} : 時間反転偶, 空間反転 $(-1)^{l+1}$ (軸性テンソル)
- ・磁気トロイダル多極子 T_{lm} : 時間反転奇, 空間反転 $(-1)^l$ (極性テンソル)

これら 4 種類の多極子を合わせて電子系の完全基底を張る。テンソルの定義や極性/軸性の意味などについては後述する。電気多極子及び磁気多極子は古典電磁気学にも登場する馴染みのあるもので、電気/磁気トロイダル多極子は、それらと空間反転に関する偶奇が異なるものである。詳細は後述するが、演算子の異方性及び時空間反転偶奇性を 4 種の多極子で区別することができ、秩序変数の異方性やその秩序下での交差相関や輸送現象との関係を明確に表現することができる。

電気多極子と磁気多極子の空間反転に対する偶奇性について簡単に説明しておく。電気単極子は電荷と同じ対称性で空間反転偶である。正負の電荷が並んだのが電気双極子であり、空間反転で正負の電荷の位置が入れ替わるため空間反転奇となる (図 5)。古典電磁気学に表れるように charge X (電荷や磁荷など) に関する多極子は単極子の密度 X_0 に対して $\mathbf{r} \dots \mathbf{r} X_0$ (\mathbf{r} はランクの数だけ) のように表されるから、ランクが奇数個変わると空間反転の偶奇性が変わる。したがって、ランク l の電気多極子は空間反転に関して $(-1)^l$ の偶奇性をもつ。次に磁気多極子について考えよう。磁気双極子の代表例は磁化であり、電流の回転と同じ対称性を持っているため、空間反転偶となる (図 5)。これは、 $\mathbf{M} \sim \nabla \times \mathbf{j}$ の ∇ と \mathbf{j} がともに空間反転奇なのでその積は空間反転偶になるため、と理解できる。磁気双極子 (ランク $l = 1$) が空間反転偶なので、ランク l の磁気多極子は空間反転に関して $(-1)^{l+1}$ の偶奇性をもつ。古典物理学の様々な方程式の空間・時間反転に関する偶奇性を確かめてみると勉強になる。例えば、マクスウェル方程式が時間・空間反転対称性を守っている (両辺で変換の偶奇性が同じ) ことを確認してみると良い。電気抵抗など散逸がある場合に、注目する系では時間反転対称性が守られないことがあり、オームの法則などはその例となっている。電気 (磁気) 多極子と電気 (磁気) トロイダル多極子は、互いの回転を通じて結びついており、大雑把に言って^[18] $\mathbf{G} \sim \mathbf{r} \times \mathbf{Q}$, $\mathbf{Q} \sim \mathbf{r} \times \mathbf{G}$, $\mathbf{T} \sim \mathbf{r} \times \mathbf{M}$, $\mathbf{M} \sim \mathbf{r} \times \mathbf{T}$ の関係がある。 \mathbf{r} のために空間反転偶奇性が入れ替わっている。

トロイダル多極子は歴史的に新しい概念で、馴染みがない者も多いと思うが、電流が磁氣的な極性ベクトル (磁気トロイダル双極子)、カイラリティが電氣的な疑スカラー (電気トロイダル単極子) の性質をもつことなどを考えると、トロイダル多極子が決して特殊なものではないことがわかるだろう。これらの多極子を用いて系のあらゆる異方性を記述することができ、種々の応答の異方性による整理、秩序の現象論的な解析、物理量を表す演算子の整理及び現象/機構の発見など、異方性に関するあらゆる種類の解析に役立つ [11]。

*17 $l = 0$ は単極子、 $l = 1$ は双極子で $l \geq 2$ はそのまま 2^l 極子と呼ぶ。

*18 本稿ではテンソルとしての変換性及び時空間反転偶奇性のみを表す概念として多極子を用い、 \mathbf{r} と ∇ を区別しない (離散系を考える場合にはこれで困らない)。正確な定義は文献 [11, 5, 12, 8]などを参照。

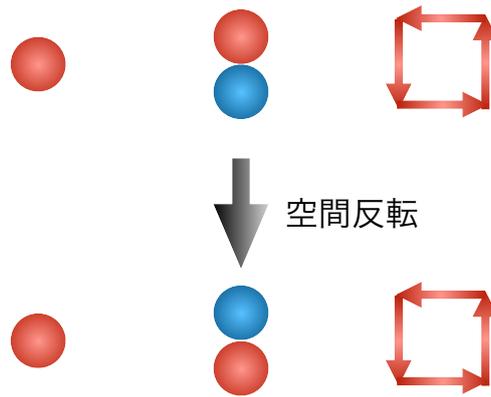


図5 低次の多極子と空間反転に対する変換性. (左) 電気単極子, (中) 電気双極子, (右) 磁気双極子.

2.2 多極子の性質

多極子を用いて解析をする際, 基本的には異方性に注目するというのが積極的に考えるほとんど全てのことであり, 異方性を考える上で自然とテンソルやその物理的な表現である多極子が導入される. ここでは, 回転に対する変換性 (異方性) を表すテンソルの特徴を列挙しておく.

1. テンソルはランク l と z 成分 m ($|m| \leq l$) で特徴づけられる. ランク 0 のテンソルはスカラー, ランク 1 のテンソルはベクトルとも呼ばれる.

2. ランク l の極性テンソルは空間反転に対して $(-1)^l$ の偶奇性を持ち, 軸性テンソルは $(-1)^{l+1}$ の偶奇性をもつ.

3. 成分表示では, ランク l のテンソルは l 個の脚 (添字: x, y, z) をもつ. 多極子の文脈では, 3^l の自由度のうち, 全ての添字に対して対称でスカラー (全ての脚が同じものの和) でないものをランク l の多極子という. 二組の添字に対して反対称にしたものは, ランクが $l-1$ の軸性/極性が入れ替わったテンソルとみなし (ベクトルの外積が擬ベクトルになるなど), 二組の添字を揃えたものはランクが $l-2$ のテンソルとみなす (縮約という. ベクトルの内積など). 2つの添字をもつ $X_{\mu\nu}$ では, $\sum_{\mu} X_{\mu\mu}$ がスカラー (ランク 0 テンソル. 単極子), 反対称部 $(X_{\mu\nu} - X_{\nu\mu})/2$ がベクトル (ランク 1 テンソル. 双極子), 残りの $(X_{\mu\nu} + X_{\nu\mu})/2$ がランク 2 テンソル (四極子) である.

4. 2つのテンソルの対称積または反対称積でテンソルが作られる. ランク l_1 と l_2 のテンソルの積で, ランク $l = |l_1 - l_2|, |l_1 - l_2| + 1, \dots, l_1 + l_2 - 1, l_1 + l_2$ のテンソルが作られる. このうち, $l = l_1 + l_2$ 及びランクが偶数個異なるものは対称積によって作られ, 反対称積によって作られランクが奇数個異なるものは, 極性/軸性が逆になる.

テンソルを特徴づける方法として (l, m) による表記よりも成分表示の方がわかりやすく, 実践的であることが多いため, 以下では主に成分表示で議論する. 成分表示でのテンソルは, 座標の基底ベクトル e_i が

$$e'_j = \sum c_{ij} e_i \quad (1)$$

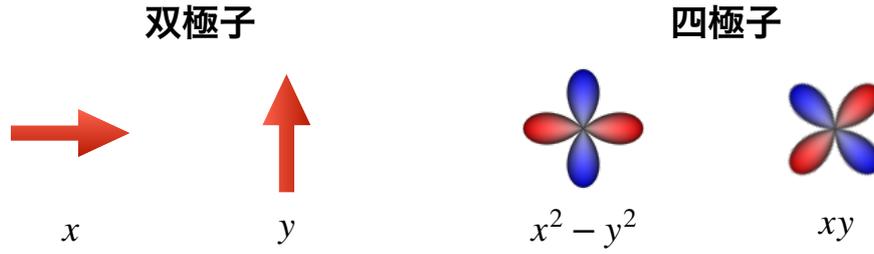


図6 ランク1の双極子とランク2の四極子の例. 双極子は 360° 回転で不変であり, 四極子は 180° 回転で不変となる.

と変換される場合に, 1-4階のテンソル A は

$$A'_j = \lambda \sum_i c_{ji} A_j \quad (2)$$

$$A'_{kl} = \lambda \sum_{ij} c_{ki} c_{lj} A_{ij} \quad (3)$$

$$A'_{lmn} = \lambda \sum_{ijk} c_{li} c_{mj} c_{nk} A_{ijk} \quad (4)$$

$$A'_{mnst} = \lambda \sum_{ijkl} c_{mi} c_{nj} c_{sk} c_{tl} A_{ijkl} \quad (5)$$

と変換されることで定義される ($\lambda = \pm 1$ は回転だけでは表せない空間反転を含む操作に対する偶奇性を表し, $+1$ が極性, -1 が軸性テンソルである). テンソルはランクの数だけ脚 (添字) をもっており, それぞれの脚が座標変換される, というだけである. ランク0のテンソルはスカラーと言い, 座標変換の影響を受けない. これは一般の線形空間でのテンソルの定義であるが, 今の場合 (多極子の議論をする場合) 線形空間として普通の実空間 (あるいは波数空間) を考えるため, 異方性を添字 x, y, z で表し, それが l 個あればランク l のテンソルと呼ぶ, というだけである. 簡単な例として, 面内成分のみをもつ双極子と四極子の模式図を図6に示す. $(x, y) = r(\cos \phi, \sin \phi)$ として極座標を導入すると, 四極子は $(x^2 - y^2, 2xy) = r^2(\cos 2\phi, \sin 2\phi)$ となり座標を ϕ 回転すると 2ϕ 回転する. 同様に面内成分のみをもつランク l の多極子は座標の ϕ の回転に対して $l\phi$ 回転する.

添字が x, y 成分のみをもつ場合 $l = \pm m (l_z)$ となり, $(x \pm iy)^l$ が $(l, m) = (l, \pm l)$ となる. 次節で示すように, 立方晶以外の一軸異方的な系では主軸 (z 軸) 周りの $l_z (m)$ で面内異方性が表され, だいたいこれだけ考えれば良い. ここに6次まで挙げておく (規格化はしていない).

$$l_z = \pm 1 : \sim x \pm iy \quad (6)$$

$$l_z = \pm 2 : \sim (x \pm iy)^2 = x^2 - y^2 \pm 2ixy \quad (7)$$

$$l_z = \pm 3 : \sim (x \pm iy)^3 = x^3 - 3xy^2 \mp i(y^3 - 3yx^2) \quad (8)$$

$$l_z = \pm 4 : \sim (x \pm iy)^4 = x^4 - 6x^2y^2 + y^4 \pm i4xy(x^2 - y^2) \quad (9)$$

$$l_z = \pm 5 : \sim (x \pm iy)^5 = x^5 - 10x^3y^2 + 5xy^4 \pm i(5x^4y - 10x^2y^3) \quad (10)$$

$$l_z = \pm 6 : \sim (x \pm iy)^6 = x^6 - 15x^4y^2 + 15x^2y^4 - y^6 \pm i(6x^5y - 20x^3y^3 + 6xy^5). \quad (11)$$

極座標 $x + iy = r(\cos \phi + i \sin \phi)$ で偏角 ϕ を導入すると, $l_z = \pm l$ は $e^{il\phi} = \cos l\phi \pm i \sin l\phi$ に比例する. 本稿では $(x + iy)^n$ の実部を Q_{na} , 虚部を Q_{nb} と表記する (同じ回転変換性をもつ G_{na} などと同様).

ここで, $x^2 - y^2$ や $x^3 - 3xy^2$ のように多項式として表されているものは, テンソルとしては $A_{xx} - A_{yy}$, $A_{xxx} - (A_{xyy} + A_{yxy} + A_{yyx})$ のように考える. 多極子はすべての添字に対して対称であるため (一組の添字

	Q	G	M	T
Q	Q	G	M	T
G	G	Q	T	M
M	M	T	Q	G
T	T	M	G	Q

表1 多極子の積表 (対称積). Q は電気, G は電気トロイダル, M は磁気, T は磁気トロイダルを表す. 反対称積の場合は $Q \leftrightarrow G, M \leftrightarrow T$ となる.

に関して反対称であれば, ランクが一つ低く極性/軸性が入れ替わった多極子になる), このように多項式で表すことができる. これを (球面調和) 関数として見ると, 電荷や磁荷などの物理量を実空間で表したとき $x^2 - y^2$ という異方性を含む, と考えればよい. これをテンソルとして考えると, 例えば, 電気伝導度や磁化率などが x, y 方向で異なる, ということを表している. 基本的に, 多極子がそもそもどういふもの (自由度 or 秩序変数) か, 今考えている秩序変数はどの多極子で表されるかといったことを考えるときは関数として考えるとよく, 多極子の機能 (物性との関係) を考える場合にはテンソルとして考えるとよい. 多極子の添字は全対称であるため, テンソルとして見ると多極子の機能がわかりやすい. 例えば, ランク3の電気八極子 Q_{ijk} はランク1の電場 E_i を歪み ϵ_{jk} (添字 i, j, k は対称であるため E_j と ϵ_{ki}, E_k と ϵ_{ij} でもよい) に変換すると考えることもできるし, ランク2の一軸応力 σ_{ij} をランク1の電気分極 P_k (同様に添え字は全対称) に変換する, と考えられる. このように, ランク l の多極子はランク m とランク n の物理量の結合を生ずると考えればよく ($n + m = l$), 高次の結合も同様である (ランク $l = l_1 + l_2 + l_3 + \dots$ の多極子が $l_1, l_2, l_3 \dots$ の物理量たちの結合を生ずる).

テンソルの積の性質を簡単に説明する. テンソルの対称積は, 例えばランク1のテンソル $\{A_i\}$ と $\{B_j\}$ の積で $(A_i B_j + A_j B_i)/2$ と添字に関して対称にしたもので, 反対称積は $(A_i B_j - A_j B_i)/2$ と反対称にしたものである. ランク1のテンソルの反対称積は完全反対称テンソル ϵ_{ijk} を用いて $C_k = \epsilon_{ijk} A_i B_j$ としてランク1のテンソルとして表せる. 同様にランク2のテンソル $\{A_{ij}\}$ とランク1のテンソル $\{B_k\}$ の反対称積はランク2のテンソル C として $C_{lm} = \sum_{ijk} A_{ij} B_k (\delta_{im} \epsilon_{jkl} + \delta_{jm} \epsilon_{ikl})$ と表せる. 簡単な例としてランク1の $\mathbf{r} = (x, y, z)$ と $\mathbf{r}' = (x', y', z')$ の合成を考える. $l_1 = l_2 = 1$ であるため, ランク0から2までのテンソルが作れる. ランク0のスカラーは内積 $\mathbf{r} \cdot \mathbf{r}'$ によってつくられる. ランク1のベクトルは外積 $\mathbf{r} \times \mathbf{r}'$ で作られる. ランク2の2階テンソルは各成分の対称積のうち, スカラーを除いたものである. 成分表示では $\{yz' + zy', zx' + xz', xy' + yx', xx' - yy', (2zz' - xx' - yy')/\sqrt{3}\}$ とする. \mathbf{r}, \mathbf{r}' を電氣的な極性ベクトル (電場, 分極など) とすれば, 対称積部分は電気単極子と電気四極子になり, 反対称積は電気トロイダル双極子となる.

二つの多極子の対称積で作られる多極子の種類は, 積表 \mathbb{I} で表される. 反対称積の場合は $Q \leftrightarrow G, M \leftrightarrow T$ となる. 物理量の結合や変換の観点では, 磁気・磁気トロイダル多極子は電気 \leftrightarrow 磁気の結合 (変換) を生じ, トロイダル多極子はトロイダルでない/ある多極子とトロイダルである/ない多極子の結合 (変換) を生じる. ただし, 添字に関して反対称積が奇数個入るとトロイダルである/ないは入れ替わる. 例えば, 電気双極子で表される位置 \mathbf{r} と磁気双極子で表される磁気モーメント \mathbf{M} の外積は磁気トロイダル双極子 $\mathbf{T} = \mathbf{r} \times \mathbf{M}$ となる.

多極子の積についてまとめると, 原則として, (1) 磁気・磁気トロイダル多極子は電気 \leftrightarrow 磁気の結合 (変換) を生じ, トロイダル多極子はトロイダルでない/ある多極子とトロイダルである/ない多極子の結合 (変換) を生じる, (2) ランク l の多極子は $l = l_1 + l_2$ となるランク l_1 の多極子とランク l_2 の多極子の結合 (変換) を生じる. これは対称積であり, 多極子の種類は積表 \mathbb{I} にしたがって, 添字に関してはただ並べるだけでよい. 例えば, 電気トロイダル四極子 G_{xy} と磁気双極子 M_z の積は磁気トロイダル八極子 T_{xyz} で

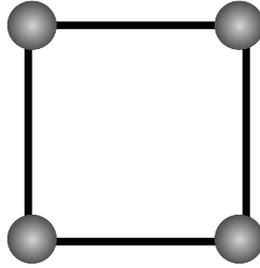


図7 正方形分子. 4つのサイト, 4個の最近接ボンドと2つの次近接ボンドをもつ.

あり, これら3つの多極子のうち1つを選ぶとそれは残り2つを結合させると解釈できる. (3) 添字に関して縮約をとる場合にはランクが偶数個変わる. 例えば, G_{xy} と M_y の積は y に関して縮約し (正確に言う $\sum_j G_{ij} M_j$ を実行したとき $j = y$ だけが有限である) T_x を含む. このとき G_{xy}, M_y, T_x のうち1つを選ぶとそれは残り2つを結合させると解釈できる. (4) 一組の添字に関して反対称積をとると, ランクが1つ下がり, トロイダルである/ないが入れ替わる. 例えば, G_{xy} と M_z の反対称積は, 磁気四極子になり, 添字は $\mathbf{x} \times \mathbf{z} = -\mathbf{y}$, $\mathbf{y} \times \mathbf{z} = \mathbf{x}$ から $M_{x^2-y^2}$ となる. (1) はただ $(-1) \times (-1) = 1$ などの演算を二種類 (時間・空間反転の偶奇について) 行っているだけであり, (2) はただ添字を並べるだけ, (3) は同じ添字について内積をとるだけである. (4) のみ注意が必要だが, 単に外積をとるだけなので実行する上での困難はない. 結晶中で実践的に出くわすのは $\mathbf{y} \times \mathbf{z} = \mathbf{x}$ といったただの外積の他には上記の xy と z の反対称積で $x^2 - y^2$, $x^2 - y^2$ と z の反対称で xy と, $x^3 - 3xy^2$ と z の反対称積で $y^3 - 3yx^2$, $y^3 - 3yx^2$ と z の反対称積で $x^3 - 3xy^2$ など, $(x + iy)^n$ の実部/虚部と z の反対称積で $(x + iy)^n$ の虚部/実部となるパターンのみである.

2.3 多極子基底の例

ここでは, 異方性を記述する物理量の基底として多極子が自然に導入されることを具体例を通じて見る. ¹⁹例として図7のような正方形の分子を考える. 一サイトあたり一つの軌道自由度のみを持つとする. サイトは4つあるため, ヒルベルト空間のエルミート演算子は恒等演算子を含めて $4^2 = 16$ 個ある.

まず, サイトにはたらく演算子をサイト対角部 $|\mathbf{r}\rangle\langle\mathbf{r}|$ と非対角 $|\mathbf{r}\rangle\langle\mathbf{r}'|$ で区別しよう. 前者をクラスター演算子 (多極子), 後者をボンド演算子 (多極子) とよぶ. さらに, ボンド演算子是对称部 (対称ボンド, あるいは単にボンド: $|\mathbf{r}\rangle\langle\mathbf{r}'| + |\mathbf{r}'\rangle\langle\mathbf{r}|$) と反対称部 (反対称ボンド, あるいはカレント: $i(|\mathbf{r}\rangle\langle\mathbf{r}'| - |\mathbf{r}'\rangle\langle\mathbf{r}|)$) にわけられる. カレント演算子はエルミート演算子の非対角反対称部なので行列要素は純虚数であり, 磁氣的 (磁気または磁気トロイダル多極子) 演算子となる.

これからの流れを先に俯瞰しておく. 以下では多極子基底を構成するのに, 分子を構成する4つの原子上の自由度 (電荷や磁気モーメントなど) と, 原子の位置であるクラスターの自由度で多極子を構成する. 原子の位置の自由度を \mathbf{R} で表し, 原子から見た相対的な電子の位置の自由度を \mathbf{r} と表すと, ランク l の多極子は

$$(\mathbf{R} + \mathbf{r})^l = \mathbf{R}^l + l\mathbf{R}^{l-1}\mathbf{r} + \dots + l\mathbf{R}\mathbf{r}^{l-1} + \mathbf{r}^l \quad (12)$$

¹⁹ 本節では量子力学的な演算子としての多極子という時空間対称性の議論を超えた物理を扱っており, 比較的最先端の内容である. 後の3.1節や4.4節は時空間対称性の議論のみに基づくため, 本節が理解できなくても読める. 初学では多極子基底の図解の意味がわかればよいだろう.

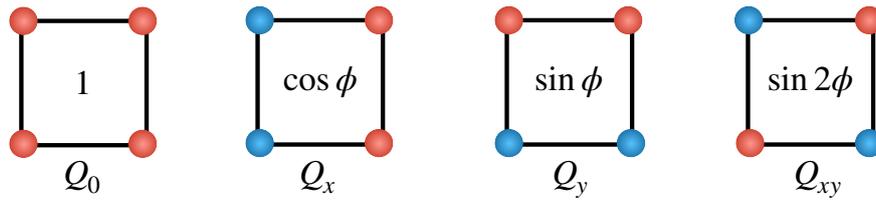


図8 正方形分子のクラスター自由度の多極子基底. サイト \mathbf{r} での $|\mathbf{r}\rangle\langle\mathbf{r}|$ の係数の重み $\cos n\phi$ ($\sin n\phi$) の正 (赤) 負 (青) を色で表している. $\cos 2\phi$ はサイト位置 $\phi = \pi/4 + n\pi/2$ ($n = 0, 1, 2, 3$) で 0 となる.

を用いて表される. すなわち, クラスター自由度でランク l_1 の多極子を, 原子から見た電子の自由度でランク l_2 の多極子をつくり, その積でランク $l_1 + l_2$ の多極子を作る, という流れである (ボンド自由度に関しても同様). このような多極子基底の構成方法は, 完全基底を容易に作れる (こうして作れば自由度の数を間違えることはまずない) というだけでなく, 結晶構造 (クラスター/ボンドの自由度で特徴づけられる), 構成原子の種類 (軌道やスピンの自由度の種類) と物性の関係が (対称性/異方性の観点の範疇で) 明確になる, という利点がある.

まず, クラスター演算子に対して, 異方性に注目した多極子基底を構成しよう. クラスター自由度はサイトの数 4 つだけある. 今系は二次元で, 異方性に注目するのだから面内異方性を記述する l_z に注目すれば良い (座標を角度 ϕ 回すと $l_z\phi$ 回転するような基底をつくる). 正方形は四回対称 (90° 回転対称) であるから, l_z が 4 異なるものは区別されず, $l_z = 0, 1, 2, 3$ を考えればよい (並進対称な系での波数が単位胞の数 N に対して $2\pi n/N$ ($n = 0, 1, \dots, N-1$) で離散化されるのと同じこと. $l_z = \pm 4$ は並進対称な系でいう逆格子ベクトルに相当する). $l_z = 3$ は $-1 \pmod{4}$ であるから, $|l_z| = 0, 1, 2$ を考えれば良い. $|l_z| = 1, 2$ の基底は前節で述べたように実部と虚部の 2 つあるから, $|l_z| = 0, 1, 2$ には 5 つの多極子があり, 自由度は 4 なのでどれか一つは存在しない基底なはずである. 具体的に $(x, y) = r(\cos \phi, \sin \phi)$ として, $\cos n\phi, \sin n\phi$ を模式図で表すと図 8 のようになる. $l_z = 0$ (電気単極子 Q_0), $|l_z| = 1$ の実部虚部 (電気双極子 Q_x, Q_y) 及び $|l_z| = 2$ の虚部 (電気四極子 Q_{xy}) がクラスターに関する多極子基底を張る. $|l_z| = 2$ の実部 (電気四極子 $Q_{x^2-y^2} \sim x^2 - y^2$ ^{*20}) は基底に存在しない.

次に対称ボンドを考えよう. 最近接ボンドは 4 つあり, クラスターと同様に $|l_z|$ に注目すると, 図 9 のように多極子基底が得られる. $l_z = 0$ (電気単極子 Q_0), $|l_z| = 1$ の実部虚部 (電気双極子 Q_x, Q_y) 及び $|l_z| = 2$ の実部 (電気四極子 $Q_{x^2-y^2}$) がボンドに関する多極子基底を張り, $|l_z| = 2$ の虚部 (電気四極子 Q_{xy}) は基底に存在しない. 次近接ボンドは 2 つあり, 図 9 のように $(+, +)$ 部が電気単極子 Q_0 , $(+, -)$ 部が電気四極子 Q_{xy} となる.

最後に反対称ボンド (カレント) を考える. 最近接ボンドは 4 つあり, $|l_z|$ に注目すると, 図 10 のように多極子基底が得られる. 基底をつくるには, 適当に一箇所カレントをおいて, そこから四回対称にしたものが $l_z = 0$ の磁気双極子 M_z , 四回反対称で二回対称にしたものが $|l_z| = 2$ の虚部磁気トロイダル四極子 T_{xy} , 二回回転反対称である $|l_z| = 1$ の実部虚部が磁気トロイダル双極子 T_x, T_y である. 次近接ボンドは 2 つあり, 図 10 のように 2 つの磁気トロイダル双極子 T_x, T_y が得られる. 構成するには, 座標 (x, y) で $(-1, -1) \rightarrow (1, 1)$ で表されるカレントに対して, $(-1, 1) \leftrightarrow (1, -1)$ の符号に応じた二種類を考えればよい.

これで完全な多極子基底が得られた. 面内異方性に注目するから z 軸周りの回転に対する変換性を表す l_z で分類して $(x + iy)^l$ で表される基底での完全系をつくっただけであり, これ以上複雑になっても考

^{*20} $Q_{x^2-y^2}$ は Q_v, Q_{22} などとも書かれる. これらの記法について例えば [5] を参照. 本稿では $Q_{x^2-y^2}$ のような具体的な成分表示か, 上で定義した $Q_{la} = \text{Re}(x + iy)^l, Q_{lb} = \text{Im}(x + iy)^l$ の表記で記す. 例外的に $Q_{20} \sim 3z^2 - r^2$ のみ慣習にしたがって (l, m) 表示で記す.

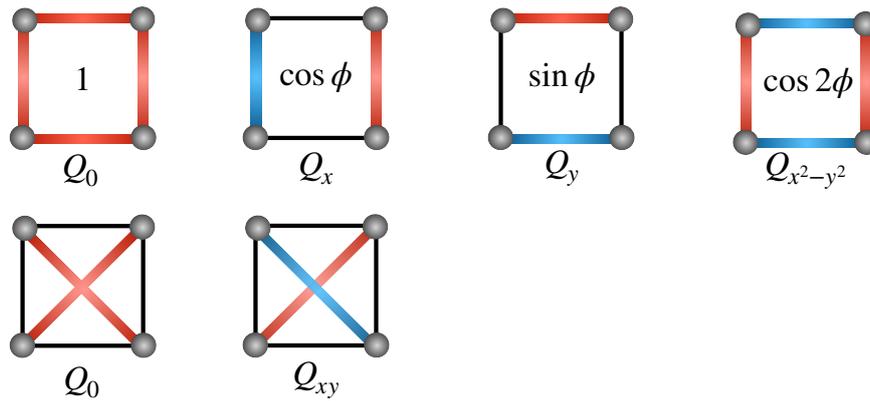


図9 正方形分子のボンド自由度の多極子基底. サイト \mathbf{r}, \mathbf{r}' での対称ボンド演算子 $|\mathbf{r}\rangle\langle\mathbf{r}'| + \text{h.c.}$ の係数の重みをボンド上の色で表している. (上)4つの最近接ボンド. (下)2つの次近接ボンド.

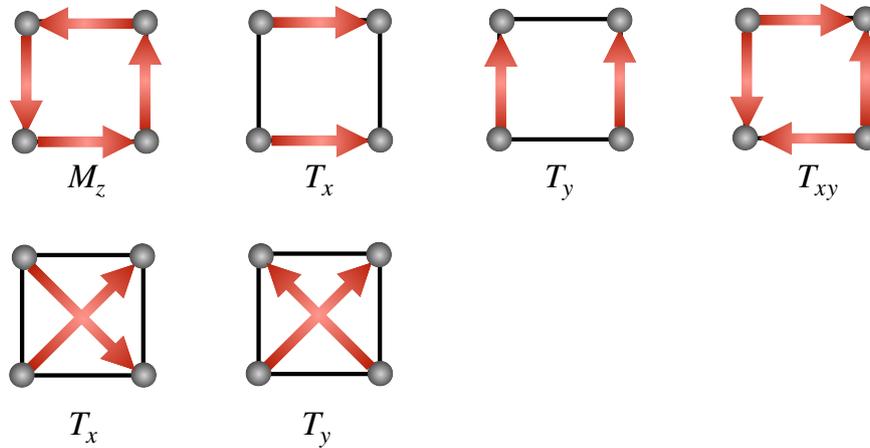


図10 正方形分子のカレント (反対称ボンド) 自由度の多極子基底. サイト \mathbf{r}, \mathbf{r}' での反対称ボンド演算子 $i(|\mathbf{r}\rangle\langle\mathbf{r}'| - \text{h.c.})$ の係数の正負を矢印の向きで表している. (上)4つの最近接カレント. (下)2つの次近接カレント.

え方は同様である. 例えば, 正方対称な3次元系では, z 面での反転などの z の符号を変える操作に関する偶奇での分類が追加されるため, 電気双極子 (Q_x, Q_y) と同じ添字をもつ電気トロイダル双極子 (G_x, G_y) が基底の異なる要素として現れたりする. 実際に, 正方形が z 方向に並んだ系を考えると, 上記と同じ多極子 (一様積層) と, Q_z をかけたもの (交替積層) が基底をなし, 加えて面間ボンドに対する基底を考えることになる.

次に, 各サイトに磁気モーメント (磁気双極子) の自由度 (M_x, M_y, M_z) がある場合を考えよう. まず, M_z について考える. M_z は $l_z = 0$ であるからそのままクラスター/ボンド多極子基底と直積をとれば多極子基底ができる.^[21] 図的にはクラスター/ボンド多極子基底の正負 (赤と青) に M_z の正負を配置するだけである. 例えば, クラスター基底は $Q_0 \otimes M_z, Q_x \otimes M_z, Q_y \otimes M_z, Q_{xy} \otimes M_z$ となる. ここで, これらがどの多極子として変換するか考えてみよう. $Q_0 \otimes M_z$ は全サイトに M_z があるだけなので明らかに磁気双極子

^[21] 演算子としては, 磁気モーメントなどの電子の自由度に関する演算子と原子位置のクラスター/ボンド演算子は異なる空間に作用し, これらの直積で系全体の演算子が記述される. 多極子を関数として見ると, 原子位置の自由度 \mathbf{R} と原子からみた磁気モーメントの分布を表す \mathbf{r} の積で多極子を構成する, と考えればよい.

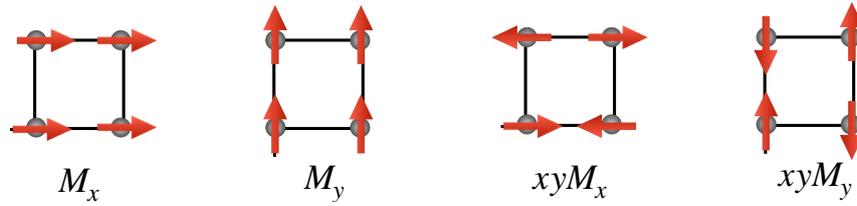


図 11 正方形分子のクラスター磁気自由度. サイト自由度に関しては一様な Q_0 と四極子として変換する Q_{xy} 部分に対する磁気自由度の基底.

M_z である. それ以外の場合については, 分子や結晶ならではの (離散的な系を考える際に特有な) 注意が必要である^[22]. 今, サイト部分と局所自由度 (スピン) 部分とはともにテンソルの成分として変換する基底となっている. ここで, テンソルとテンソルの積からテンソルをつくるには, 対称積が反対称積をとる必要があることを思い出そう. 今, スピンに対しては双極子の基底三成分が含まれているが, サイト部分に関しては, 双極子の一部 (Q_x, Q_y) と四極子の一部 Q_{xy} しか含まれていない. このように, 有効モデル (離散系など) の物理的な基底がテンソルとして完全な基底となっておらず, 対称積と反対称積が定義されない場合には, 対称部と反対称部の和であると考え. 例えば, 双極子の積では

$$a_i \otimes b_j = \frac{1}{2}(a_i \otimes b_j + a_j \otimes b_i) \oplus \frac{1}{2}(a_i \otimes b_j - a_j \otimes b_i) \quad (13)$$

と考える (今の場合 a と b は異なる空間にはたらく (それぞれ副格子空間とスピン空間) ため本来 a, b の順序に意味はないことに注意). こうすると, $Q_x \otimes M_z$ は対称積である磁気四極子 M_{zx} と反対称積である磁気トロイダル双極子 T_y を含むことになる (電気と磁気の積だから磁気, 双極子 (ランク 1) 同士の積であるから四極子 (ランク 2) となり, 添字は x と z の積だから zx . 反対称積ではランクが 1 個下がって極性/軸性が入り替わるから磁気トロイダル双極子となり, 添字は x と z の反対称積だから y). 同様に $Q_y \otimes M_z$ は M_{yz} と T_x を含む. 残りの $Q_{xy} \otimes M_z$ は対称部の磁気八極子 M_{xyz} と反対称部の磁気トロイダル四極子 $T_{x^2-y^2}$ を含む (添字についての説明; Q_{xy} の x と M_z の z で反対称積をとると $-y$ (添字が複数あるから符号に意味があり, 完全反対称テンソルの成分 $\epsilon_{xzy} = -1$ より負符号) で Q_{xy} の y と積で $-y^2$, Q_{xy} の y と M_z の z で反対称積をとると x , Q_{xy} の x と積で x^2 となり全体で $T_{x^2-y^2}$ となる). 一般に, 対称積と反対称積はランクが奇数個異なり, 極性/軸性が入り替わるため, どちらか一方はトロイダル多極子になる. こう考えると, 分子や結晶中でトロイダル多極子の自由度が当たり前のように出てくることがわかるだろう.

ボンド多極子についても, サイト部分とスピン部分の直積をとることで同様にして基底を構成することができる. 次に (M_x, M_y) のクラスター部分について考える. (M_x, M_y) に関して $l_z = \pm 1$ の基底 $M_x \pm iM_y$, サイト部分を $Q_x \pm iQ_y$ と, 今のクラスター基底には存在しない仮想的な $Q_{x^2-y^2}$ を導入して (ボンド位置にもサイトがあると仮想的にみなして) $Q_{x^2-y^2} \pm iQ_{xy}$ として l_z に注目すれば良い. 面内異方性に注目するため l_z を考え, 物理的な自由度が足りない場合には仮想的に導入して l_z の基底をつくるというわけである. Q_0 については, そのまま実部と虚部 $Q_0 \otimes M_x$ と $Q_0 \otimes M_y$ が磁気双極子の基底となる (図 11). Q_x, Q_y については, $l_z = 0$ の結合として, $l_z = \pm 1$ と ∓ 1 の積である

$$(Q_x + iQ_y) \otimes (M_x - iM_y) \pm (Q_x - iQ_y) \otimes (M_x + iM_y) \quad (14)$$

が考えられるが, 成分表示すると

$$Q_x M_x + Q_y M_y + i(Q_x M_y - Q_y M_x) \pm \{Q_x M_x + Q_y M_y + i(Q_x M_y - Q_y M_x)\} \quad (15)$$

^{*22} この段落の以下の部分はやや抽象的なので初読では必ずしも理解する必要はないが, 述べていることは, x と y をかけると対称積で xy 反対称積で z となるということ, 今の離散的な系ではサイト位置では $x^2 - y^2 = 0$ で, ボンド位置では $xy = 0$ であるため, $l_z = \pm 2$ の実部/虚部の片方しか表さない, というだけの話である.

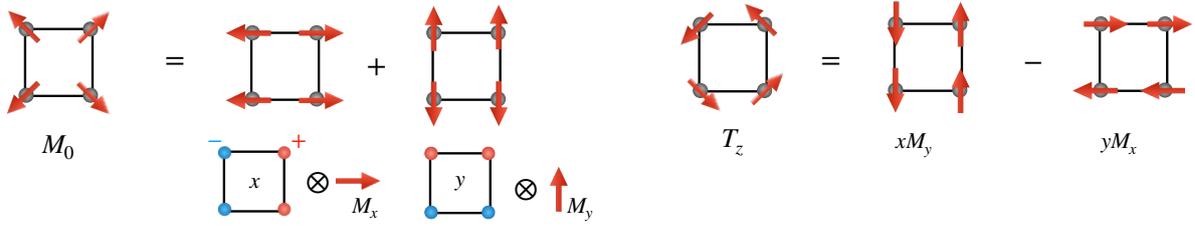


図 12 正方形分子のクラスター磁気自由度. サイト自由度に関しては電気双極子 (Q_x, Q_y) として変換する部分の $l_z = 0$ に対する磁気自由度の基底.



図 13 正方形分子のクラスター磁気自由度. サイト自由度に関しては電気双極子 (Q_x, Q_y) として変換する部分の $l_z = 2$ に対する磁気自由度の基底.

となり, 正符号のみが残る (直積記号を省略した. 以下同様). 実部は位置に関する (x, y, z) と磁気双極子の内積である磁気単極子 $M_0 \sim xM_x + yM_y + zM_z$ と面内成分と z 成分の異方性を表す磁気四極子 $M_{20} \sim 2zM_z - xM_x - yM_y$ の線形結合となっている. 虚部は位置と磁気双極子の外積の z 成分となっており, 磁気トロイダル双極子 T_z として変換する (図 12). $l_z = \pm 2$ 部分は, $l_z = \pm 1$ と ± 1 の積である

$$(Q_x + iQ_y) \otimes (M_x + iM_y) \pm (Q_x - iQ_y) \otimes (M_x - iM_y) \quad (16)$$

$$= Q_x M_x - Q_y M_y + i(Q_x M_y + Q_y M_x) \pm \{Q_x M_x - Q_y M_y - i(Q_x M_y + Q_y M_x)\} \quad (17)$$

となり, 実部 $Q_x M_x - Q_y M_y$ は磁気四極子 $M_{x^2-y^2}$ で, 虚部は磁気四極子 M_{xy} となる (図 13). サイトの異方性が Q_{xy} の部分については, $Q_{xy} M_x$ と $Q_{xy} M_y$ が基底となるが (図 14), これがどの多極子に相当するかについては, 仮想的な $Q_{x^2-y^2}$ を導入して, $l_z = \pm 1$ の部分 ($l_z = \pm 2$ と ∓ 1 の積)

$$(Q_{x^2-y^2} + iQ_{xy}) \otimes (M_x - iM_y) \pm (Q_{x^2-y^2} - iQ_{xy}) \otimes (M_x + iM_y) \quad (18)$$

$$= Q_{x^2-y^2} M_x + Q_{xy} M_y - i(Q_{x^2-y^2} M_y - Q_{xy} M_x) \pm \{Q_{x^2-y^2} M_x + Q_{xy} M_y + i(Q_{x^2-y^2} M_y - Q_{xy} M_x)\} \quad (19)$$

と $l_z = \pm 3$ の部分 ($l_z = \pm 2$ と ± 1 の積)

$$(Q_{x^2-y^2} + iQ_{xy}) \otimes (M_x + iM_y) \pm (Q_{x^2-y^2} - iQ_{xy}) \otimes (M_x - iM_y) \quad (20)$$

$$= Q_{x^2-y^2} M_x - Q_{xy} M_y + i(Q_{x^2-y^2} M_y + Q_{xy} M_x) \pm \{Q_{x^2-y^2} M_x - Q_{xy} M_y - i(Q_{x^2-y^2} M_y + Q_{xy} M_x)\} \quad (21)$$

を考えればよい. $l_z = \pm 1$ の部分は磁気双極子, $l_z = \pm 3$ の部分は磁気八極子である. 磁気双極子部分は, サイト部分のテンソルの脚 (添字) と磁気モーメント部分の脚で縮約をとった $M_i^{\text{ani}} \propto \sum_j Q_{ij} M_j$ の形になっている. このような磁気双極子を, 磁化に直接寄与しないことを強調し強磁性成分と区別して, 異方的磁気双極子という. 異方的磁気双極子は, 微小磁化にも関わらず巨大なホール効果が生じる場合の主な原因となり [9], 例えば反強磁性体 Mn_3Sn の巨大なホール効果の原因だとされる [9-11]. 実際には $Q_{x^2-y^2}$ は仮想的に導入したので, 今の離散系では $Q_{xy} \otimes (M_x, M_y)$ が異方的磁気双極子と磁気八極子を含む基底である [23]. これでクラスターに関する完全基底が得られた. ボンド多極子についても同様にして

*23 このため磁気構造を特徴づけるためにどちらの名前を選ぶべきということはなく, Mn_3Sn では普通クラスター八極子と呼ば

l_z に注目することで多極子基底を構成できる．このようにして得られた基底多極子からどのような物理現象を考えることができるかについては，次章及び第四章で詳しく議論する．

なお，ここまでは，クラスターやボンドの自由度と局所自由度の直積によって多極子基底を構成したが，より簡易的に構成する方法として，磁気単極子や磁気トロイダル双極子を基準として構成する方法がある．磁気単極子と磁気トロイダル双極子は図 12 に描かれている．図 13 右部の磁気四極子 M_{xy} は磁気単極子 M_0 の配置 (放射状に all-out) に対して， xy の符号と磁気モーメントの向きが一致している (xy が正なら out, 負なら in)．図 13 左部の磁気四極子 $M_{x^2-y^2}$ は磁気トロイダル八極子 T_{xyz} と離散系では区別がつかないが，この構造は磁気トロイダル双極子 T_z に対して， xy の符号と磁気モーメントの向きが一致しており (xy が正なら右回り負なら左回り)， T_{xyz} の直感的な構成となっている．このように，クラスター中心から見た原子位置と磁気モーメントの向きが平行となる磁気単極子，垂直となる磁気トロイダル双極子 (今は二次元系を考えているが三次元系では 2 成分) を基準として磁気モーメントが正か負かを考えると簡単にクラスター多極子が構成できる．ただし，結晶中では磁気単極子や磁気トロイダル双極子をもたないクラスターもあり，そのような場合には使えない．

ここでは簡単のために局所自由度をスピン (演算子としては磁気双極子) に限ったが，一般に原子軌道や多体の局在モーメントからなる自由度を多極子基底で表すことができる．例えば， p 軌道の自由度がある場合には， $|p_x\rangle\langle p_y| + \text{h.c.}$ (h.c. はエルミート共役) は四極子 Q_{xy} として変換するし， $i(|p_x\rangle\langle p_y| - \text{h.c.})$ は磁気双極子 M_z として変換する．非対角反対称部は純虚数となるため磁気多極子になることに注意．同じランクの軌道自由度間の演算子ではケットとブラがともに空間反転に関して偶か奇かなので，演算子としては偶パリティの多極子しか表れない．ランクが奇数個異なる軌道の混成では奇パリティ多極子を構成できる．例えば， sp 混成では電気双極子 $|s\rangle\langle p_z| + \text{h.c.}$ や磁気トロイダル双極子 $i(|s\rangle\langle p_z| - \text{h.c.})$ が作れる．磁気モーメントをおいた場合のクラスター多極子と比べると，波動関数の異方性を表す軌道自由度からなる多極子は直感的に理解しにくい面があるが，代数的にはテンソルの脚を足したり消したりするだけなので (上の p 軌道の例だと p_x と p_y の行列要素が Q_{xy} の異方性をもつなど)，代数的に異方性を判断してその後で可視化を考えるとわかりやすいだろう．上の正方形分子の例では，サイトに磁気双極子をおいたので磁気多極子と磁気トロイダル多極子が得られたが，電気双極子をおくと同じ異方性 (テンソルの脚) の電気多極子と電気トロイダル多極子が得られる．

本章を終える前に，群論の重要な用語である既約表現について述べておく．上の正方形分子の完全基底で， (Q_x, Q_y) や (M_x, M_y) などの $l_z = \pm 1$ の実部虚部は必ず対で基底を成し， $l_z = \pm 2$ の実部虚部はどちらかが現れたことと対照的であった．このように，二 (n) 成分が対となって基底をなすものを群論の用語で二 (n) 次元表現に属する既約表現であるといい，ここでの $Q_{x^2-y^2}$ や Q_{xy} などは一次元表現 ($n = 1$) に属する既約表現であるという．既約表現は対称操作群に関する固有状態のようなもので，任意の対称操作で他の基底の要素に移らないような最小単位のことをいう．上の $Q_{x^2-y^2}$ や Q_{xy} は四回回転で符号を変えるだけで互いに移り合わないため，それぞれ独立な基底 (表現) を張る．一方， Q_x は四回回転操作で Q_y となるため， (Q_x, Q_y) が二次元表現となる．物理的には，既約表現は異方性について最大限に整理した基底の種類だと思っておけば良い．今の例では，具体的な基底を考えなくても，4つの自由度を $l_z = 0, 1, 2, 3$ に分類するという時点で， $3 = -1 \pmod{4}$ であるから $l_z = 1$ と 3 が対となることがわかるし， $l_z = 2 = -2 \pmod{4}$ は実部虚部の一方しか出てこないこともわかる．これは一次元の波数空間で q と $-q$ が対となることと同じことであり， $3 = -1 \pmod{4}$ とするのはブリルアンゾーンの取り方を $[0 : 2\pi]$ から $[-\pi : \pi]$ とすることに相当し， $l_z = 2$ が一次元表現になるのはブリルアンゾーン端で $q = -q$ であることに相当する．

れる．とは言え，ホール係数は磁気双極子の異方性をもつため異方的磁気双極子がこれに寄与していると考えるのが自然である．ホール係数は，対象としている系がどのような対称性を持つか持たないか，それを我々が知っているかいないか，座標系をどのように設定したかによらず磁気双極子の異方性をもつため，どのような系においても異常ホール効果は磁気双極子の秩序に由来するはずである．

$Q_{x^2-y^2}$ と Q_{xy} の区別は $\cos(qr)$ の r が整数の場合 (ボンド) と半整数 (サイト) の場合の違いのようなものであり, サイトやボンド中心が対称点となるような対称操作 ($x \leftrightarrow y$, $x \leftrightarrow -y$ や $x \leftrightarrow -x$, $y \leftrightarrow -y$ の鏡映) がある場合にこれらが異なる既約表現に属する. 立方晶以外の系においては基本的にこれだけで既約表現について理解でき (六方晶では $l_z = 0, 1, 2, 3, 4, 5$ を考えればよく, $l_z = 1, 5$ と $2, 4$ がそれぞれ二次元表現となり $l_z = 0, 3$ はそれぞれ一次元表現となる), z を $-z$ にする対称操作がある場合にはそれに対する偶奇の分類が増えるだけである.

立方晶の場合には三回回転軸と四回回転軸があるためより複雑になるが, x, y, z が三回回転で移り変わるため成分表示で考えるとわかりやすい. 双極子は三回対称性のため $\{x, y, z\}$ が同じ既約表現に属する. 四極子は非対角の $\{yz, zx, xy\}$ が三次元表現, 対角の $\{(3z^2 - r^2)/\sqrt{3}, x^2 - y^2\}$ が二次元表現 (四極子は全部で5つなので例えば $3x^2 - r^2$ などはこれらの線形結合で表される) となる. 八極子は同じ成分が現れない xyz が一次元表現, 二重現れる $\{x(y^2 - z^2), y(z^2 - x^2), z(x^2 - y^2)\}$ ($x \leftrightarrow y$ などについて反対称な基底の取り方になっている) と三重回れる $\{x^3 - 3xr^2/5, y^3 - 3yr^2/5, z^3 - 3zr^2/5\}$ がそれぞれ三次元表現となる. 三重回れるものは $\{x, y, z\}$ と同じ既約表現に属し, $\{x^3, y^3, z^3\}$ と $r^2\{x, y, z\}$ の線形結合で表されている. 結晶点群では八極子まで考えれば, トロイダル多極子と合わせることで全ての既約表現を特徴づけることができる.

ある状態や物理量が同じ既約表現に属するか異なる既約表現について簡易的に判断するには, 対称操作を作用させて移り合うかどうかを全ての対称操作について調べる, というのが対称性の観点からの直接的な方法となる. 別の方法として, 異方性の観点から, スカラーの構成に注目するという方法もある. 例えば, 正方晶では $l_z = \pm 4$ の実部 $Q_{4a} \propto \text{Re}(x + iy)^4 = (x^2 - y^2)^2 - (2xy)^2$ が期待値をもつため, 同じ形の物理量がこれとの積でスカラーとなる^{*24}. このとき $|d_{x^2-y^2}\rangle\langle d_{x^2-y^2}| - |d_{xy}\rangle\langle d_{xy}|$ などの演算子がハミルトニアンに表れうるが, これによって $d_{x^2-y^2}$ と d_{xy} が異なるエネルギーを持つことがわかる. これらが異なる既約表現に属するかどうか (混ざるかどうか) は, 非対角要素 $|d_{x^2-y^2}\rangle\langle d_{xy}| - |d_{xy}\rangle\langle d_{x^2-y^2}|$ の異方性を特徴づける $Q_{4b} = \text{Im}(x + iy)^4 = 4xy(x^2 - y^2)$ が有限となるかどうかで決まる. 次章で述べるように, 結晶や原子/ボンド位置での対称性を指定する点群ほどの多極子が有限かと一対一に対応しているので, 系の対称性よりも異方性に注目して考えることで, ある状態間のエネルギーが異なるか, それらが混成するかというより物理的な考察から既約表現を理解することができる. 状態が縮退するしないということに限らず, 様々な異方的な要素から多彩なスカラーを作るという流れは, 多極子を用いて現象を記述したり発見したりすることの根幹にあるため, 色々なことが一つの視点で理解できる, という点では, 既約表現を整理する場合も, スカラーを構成する考え方で理解しておくとも極子を用いた他の解析を首尾よく理解できるだろう.

3 結晶での多極子

本章では結晶中での多極子とその考え方について説明する. 最初に結晶や分子での離散的対称性とその多極子を用いた特徴づけについて説明し, その後結晶中での多極子基底 (対称性適合基底 [12]) について説明する. 多極子や注目する離散対称性 (点群) で物理量を分類するのに必要な仮想クラスター概念が導入される.

*24 ここでの Q_{4a} のように期待値が有限になりうるようなものは全対称表現に属するという.

3.1 結晶中の離散的対称性の多極子による特徴づけ

多極子は任意の異方性を記述する基底であり、全ての連続的な回転操作に対する変換性を表現する。しかし、結晶や分子では回転対称操作が離散的になるため、連続的な回転操作に関する変換性に対する分類が必ずしも良い分類ではなくなる。例えば前章の正方形分子の例では、そもそもサイトが4つしかないため $l_z = 0, 1, 2, 3$ の区別だけが重要であった。そこで述べたように、物理的な基底がテンソルとして不完全な基底を張るとき、いくつかの多極子は区別されない。前章では副格子自由度の異方性を表す四極子 Q_{xy} と磁気双極子 M_z の積 $Q_{xy} \otimes M_z$ が磁気八極子 M_{xyz} と磁気トロイダル四極子 $T_{x^2-y^2}$ を含んだり、 $Q_{xy} \otimes (M_x, M_y)$ が磁気八極子 (M_x^β, M_y^β) と異方的磁気双極子 ($M_x^{\text{ani}}, M_y^{\text{ani}}$) を含むことなどがその例であった。離散的な対称性の下ではいくつかの多極子が期待値をもちうるため、その異方性に対応して様々な物理現象が生じうる。

系の離散的な回転と(時)空間反転の対称性は、通常は対称操作の集合である(磁気)点群で特徴づけられる。一方で、有限の期待値をもちうる多極子の集合(列挙する多極子の集合は完全である必要はなく低次のものを挙げれば対称性が指定される)によっても離散的対称性を特徴づけられる。これは離散的対称性に注目するかわりに異方性の方に注目した特徴づけであると言える(両者は数学的に等価である)。対称性と異方性は相補的な概念であるため、ある系の対称操作の集合(群)と異方性(多極子の集合)は一対一に対応する。対称性・異方性の「集合」は一対一に対応するものの、「個々の」多極子がそれによって生じる物理現象と対応しているため、多極子による解析が有益であることは前述の通りである。ここでは結晶点群 32 個及び磁気点群 122 個の多極子による特徴づけを示す。文献 [5] ではすべての点群、[6] ではすべての磁気点群で全対称表現に属する多極子が列挙されており、群との対応に関心がある場合はそれを参照するとよい。ここでは、点群との対応によらず、多極子とそれらの積によって点群・磁気点群を特徴付ける。点群の名前の付け方などについては International Table [13] や物性向けの群論の教科書(例えば文献 [14] など)を参照されたい。

まず、電気/電気トロイダル多極子の有無で分類される 32 個の結晶点群があることを見る。^{*25}はじめに立方晶を考えよう。立方晶の特徴は三つの直交する軸 x, y, z が等価であることである。立方晶を特徴づける最低次の多極子は、各主軸周りの十六極子 Q_{4a} を足し合わせた

$$Q_4 \propto (x^2 - y^2)^2 - (2xy)^2 + [(x, y, z) \rightarrow (y, z, x), (z, x, y)] \quad (22)$$

となる。より低次の多極子、例えば $Q_{20} \sim 3z^2 - r^2$ や $Q_{2a} \sim x^2 - y^2$ ^{*26}などは $(x, y, z) \rightarrow (y, z, x), (z, x, y)$ として和をとるとゼロとなる。より高次の多極子としては、六十四極子 Q_6 があり、4 種類の $[111]$ 方向 ($[111], [1\bar{1}\bar{1}], [\bar{1}1\bar{1}], [\bar{1}\bar{1}1]$) を主軸とする Q_{6a} の和で表される。

立方晶として可能な異方性を考える。立方晶を特徴づける最低次の多極子はランク 4 の十六極子 Q_4 であるため、さらなる異方性はそれより低次の多極子で特徴付けられる。立方晶では x, y, z が等価であるため、可能な多極子は添字が 0 のスカラーかあるいは xyz の八極子に限られる。電気単極子 Q_0 は異方性を持たない自明なものであり、これ以外には電気トロイダル単極子 G_0 、電気八極子 Q_{xyz} 、電気トロイダル八極子 G_{xyz} があり得る。これら二つの積ではもう片方が作られる ($G_0 \times Q_{xyz} = G_{xyz}$ など) ため、可能な異方性の種類は (G_0, Q_{xyz}, G_{xyz}) が (無, 無, 無) の O_h , (有, 無, 無) の O , (無, 有, 無) の T_d , (無, 無, 有) の T_h , (無, 無, 無) の T の 5 種類となる。

^{*25} 初学でこの内容を理解する必要はなく、結晶ではマクロな秩序変数のパターンが有限個あってそれらが多極子で特徴づけられるのだな、くらいに思えばよい。

^{*26} 本章では四極子を $Q_{x^2-y^2}, Q_{xy}$ でなく Q_{2a}, Q_{2b} と記す。定義は $(x + iy)^l$ の実部が Q_{1a} 、虚部が Q_{1b} である。

次に、一軸異方性 $Q_{20} \sim 3z^2 - r^2$ をもち、面内異方性が $Q_{na} \sim \text{Re}(x + iy)^n$ ($n = 2, 3, 4, 6$) で表される場合を考える。 Q_{na} よりも低次で n 回回転対称を保つ多極子は $l_z = 0$ である電気トロイダル単極子 G_0 、電気双極子 Q_z 、電気トロイダル双極子 G_z となる。これら二つの積ではもう片方が作られる ($G_0 \times Q_z = G_z$ など) ため、可能な異方性の種類は (G_0, Q_z, G_z) が (無, 無, 無) の D_{nh} , (有, 無, 無) の D_n , (無, 有, 無) の C_{nv} , (無, 無, 有) の C_{nh} , (無, 無, 無) の C_n の 5 種類となる。

次に、一軸異方性 Q_{20} をもち、 Q_{na} が無く、面内異方性が G_{na} ($n = 2, 3$) で表される場合を考える ($n = 6(4)$ では 12(8) 回回転して z ミラーの対称性をもつため、結晶では禁じられる^{E27})。 G_0 と G_{na} の積で Q_{na} が、 Q_z と G_{na} の反対称積で Q_{nb} が作られ、(後者の場合軸を取り直す) Q_{na} が無いという仮定と矛盾するため、この場合の異方性は G_z の有無のみで区別され、 G_z が無いのが D_{nd} 、あるのが S_{2n} と呼ばれる。

最後に、双極子が垂直三成分あり、回転対称性が無い場合を考える。 x 成分の双極子と y 成分の双極子の反対称積で z 成分の双極子を作れる ($Q \times Q' \sim G$ など) ため、二成分の双極子を考えればよい。電気双極子が二成分ある場合は C_s 、電気トロイダル双極子が二成分ある場合が C_i 、どちらも二成分ある場合が C_1 となる (電気双極子 Q_x と電気トロイダル双極子 G_y がある場合にはこれらの反対称積で Q_z が作れるため電気双極子が二成分ある場合と同じである)。

32 個の点群が異方性によって特徴づけられた。磁気点群についても同様に多極子で特徴づけられる。磁気点群との対応は省略するが、以下のように 122 種の異方性が多極子で特徴づけられる。

まず、立方晶を考える。立方晶では x, y, z が等価であるため、可能な多極子は添字が 0 のスカラーかあるいは xyz の八極子に限られ、電気トロイダル単極子 G_0 、磁気単極子 M_0 、磁気トロイダル単極子 T_0 、電気八極子 Q_{xyz} 、電気トロイダル八極子 G_{xyz} 、磁気八極子 M_{xyz} 、磁気トロイダル八極子 T_{xyz} があり得る。これら二つの積で別の多極子がつくられる ($G_0 \times M_{xyz} = T_{xyz}$ など) ため、可能な異方性の種類は、これらの多極子が (1) 一つもない (1 通り)、(2) 一つある (7 通り)、(3) 三つある (7 通り)、(4) 全部ある (1 通り) の全 16 通りで特徴づけられる (多極子を二つ選べばその積で 3 つ目ができるから二つだけあるのは不可能である。7 個から 2 つ選ぶパターンは 21 通りあり、それらの積で表される多極子を含めた 3 種の多極子で同じ組み合わせが 3 回ずつ出てくるから異なるものは $21/7 = 7$ 通りである。独立な (互いの積で表せない) 多極子を 3 つ選ぶと、それを A, B, C として 7 つの多極子が A, B, C, AB, BC, CA, ABC で特徴付けられるため、多極子が 4, 5, 6 個だけあるというのは不可能である)。

次に、一軸異方性 $Q_{20} \sim 3z^2 - r^2$ をもち、面内異方性が $Q_{na} \sim \text{Re}(x + iy)^n$ ($n = 2, 3, 4, 6$) で表される場合を考える。 Q_{na} よりも低次で n 回回転対称を保つ多極子は $l_z = 0$ である電気トロイダル単極子 G_0 、磁気単極子 M_0 、磁気トロイダル単極子 T_0 、電気八極子 Q_z 、電気トロイダル八極子 G_z 、磁気八極子 M_z 、磁気トロイダル八極子 T_z があり得る。立方晶の場合と同様に一つの n に対して 16 通りの種類がある。

次に、一軸異方性 Q_{20} をもち、 Q_{na} が無く、面内異方性が $G_{na(b)}, M_{na(b)}, T_{na(b)}$ ($n = 2, 3$) で表される場合を考える。電気トロイダル、磁気、磁気トロイダルのうち、一つが有限なのは 3 通り、 G_{na} のみの場合と G_{nb} もある場合のように二成分あるかでそれぞれ 2 通りある。二つ有限の場合は、 (G_{na}, M_{na}) のように添え字が $a-a$ の場合、 $a-b$ の場合、 $ab-ab$ の場合がそれぞれ 3 通りあり、1 つの n に対して全部で 15 通りある (三つ有限にすると $G_{na(b)}M_{na(b)}T_{na(b)} = Q_{na(b)}$ となるため、最初の仮定と矛盾する)。

最後に、双極子が垂直三成分あり回転対称性が無い場合を考える。電気トロイダル双極子 G_z を含まない場合は、 (Q_x, M_y, T_z) の一通りのみである。 G_z を含む場合は適当な方向を向いた面内ベクトル

*27 結晶では回転対称性は 2, 3, 4, 6 回に限られる。これは次のように示される。基本並進ベクトルを $\mathbf{a} = (1, 0, 0)$ とすると、それに n 回回転操作 C_n を作用させた $C_n\mathbf{a}$ と逆回転 C_n^{-1} を作用させた $C_n^{-1}\mathbf{a}$ も並進ベクトルとなる。これらの和を考えると、 $(C_n + C_n^{-1})\mathbf{a} = (\cos 2\pi/n, \sin 2\pi/n, 0) + (\cos 2\pi/n, -\sin 2\pi/n, 0) = (2\cos 2\pi/n, 0, 0)$ となる。これは並進ベクトルとなる必要があるため、 $2\cos 2\pi/n$ は整数である必要があり、 n は 2, 3, 4, 6 に限られる。

(Q, G, M, T) のうち一つあるのが 4 通り、二つあるのが 6 通り、四つあるのが 1 通りである (三つあればそのベクトル三重積で残りの一つも有限となる)。

これで結晶で可能な 122 個の磁気点群が異方性によって特徴付けられた。序章で述べたように、個々の多極子とそれによって引き起こされ得る物理現象との関係は、それらの積で電気スカラー Q_0 が作れるかどうかで簡単に判断できる。一方で、注目する系でどの多極子が有限かを知るためには、物理的な自由度を多極子基底で表す必要がある。

3.2 結晶中での多極子基底と仮想クラスター

ここでは、結晶中で多極子が演算子として具体的にどう表されるかを議論する。簡単のため系としては格子系を考え、原子位置での自由度とサイトの自由度の直積を多極子で整理した基底を構成する。結晶中での多極子を考える場合、実空間描像と波数空間描像があり、各々利点があるため両方述べておく。両者は当然フーリエ変換で結びつくので、普通は実空間で演算子の基底を構成して、それをフーリエ変換して波数空間の描像が得られる。本節では実空間での多極子基底の構成法を説明する。

実空間での多極子基底の構成は、分子の場合とそれほど変わらない。基本的には、結晶中で対称性が最も高い点を考えて、その周りでサイト自由度の多極子基底を得て、局所自由度との直積から全体の多極子基底を得れば良い。並進対称性で結びつくサイトやボンドは同一の自由度として扱うことに気をつける。注意が必要なのは、結晶では半並進を伴うような操作があるということであり、全ての局所対称性が結晶点群よりも低い対称性しか持たず、最高局所対称点が複数ある場合がある。このような場合には仮想クラスター概念が導入される。

仮想クラスター概念は Mn_3Sn での磁気構造を解析する際にはじめに導入された [11]。図 14 は Mn_3Sn の磁気構造を表している。Mn サイトは単位胞の中に二層あり、それぞれカゴメ格子を形成するが、最近接の正三角形の中心を通る三重回転軸から見ると、上三角の層と下三角の層が交互に (真上に向かって) 並ぶ構造をしており、六重回転対称性をもたないが六重回転してから半並進する対称性をもつ。多極子の言葉でいうと、三回対称の異方性をもつ八極子 $Q_{3b} = \text{Im}(x + iy)^3 = y^3 - 3yx^2$ が各面にあるが、上下の面で逆符号となっており結晶 (単位胞) 全体では零和になっている。このように回転や反転だけの対称性を持たないが並進と合わせた対称性を保つ場合にも、回転操作を含む点群 (結晶点群) で分類したほうが見通しが良い。このとき、対称操作では無い六重回転を作用させて新しいサイトを作り、実際の部分と新しくできた部分の重みを $(+, +)$ と $(+, -)$ の和であるとして、六重回転を含む ($l = \pm 3$ と ± 6 を区別する) 基底で展開を行う。このようにしてあえて導入したサイトを含むクラスターを仮想クラスターという。 Mn_3Sn の例では、図 14 のように 2 つの二重回転軸 (らせん軸) 周りのクラスターに仮想的に分解をすることで、この磁気構造が六重回転を含む点群 D_{6h} の E_{1g} と呼ばれる表現に属する磁気八極子 (あるいは異方的磁気双極子) であり、磁気双極子と同じ表現なので異常ホール効果の原因となる、ということが明らかにされた [11]。

図 14 の磁気構造が異方的磁気双極子 M_y をもつことを確認しよう。図 14 で赤枠の部分は上下の層で同符号で強的に秩序しており、青枠の部分は逆符号で反強的に秩序している。赤枠の部分は、磁気モーメントと中心からの位置ベクトルの内積が $y = 1, 1/2, -1/2, -1$ の順に $1, 1/2, -1/2, -1$ となることから $yM_0 = M_y$ となり、異方的磁気双極子の強的秩序となる。青枠の部分は、磁気モーメントと中心からの位置ベクトルの内積が $x^2 - y^2$ の符号に従うため、磁気四極子 $M_{x^2-y^2}$ となる。上下の正三角形の積層は $y^3 - 3yx^2$ の反強秩序を表すため $(y^3 - 3yx^2)M_{x^2-y^2} \propto M_y + \dots$ が強的に秩序し、これも異方的磁気双極子 M_y に寄与することがわかる。

仮想クラスターを導入することで、物理的な基底がテンソルや注目する点群の既約表現として不完全

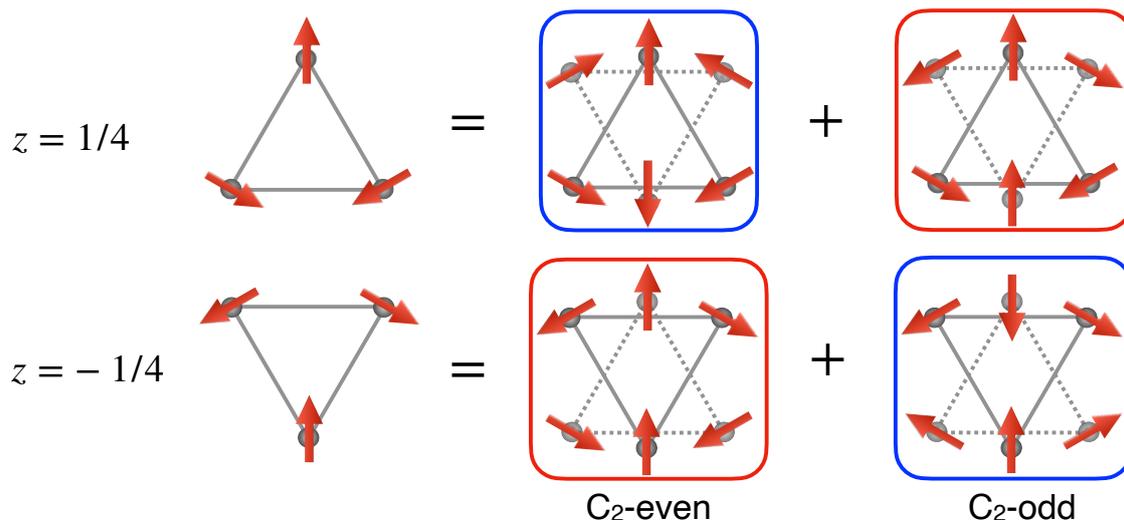


図 14 Mn_3Sn のクラスター多極子展開. 仮想クラスターからなる正三角形を点線で表している. 赤枠の部分の異方的磁気双極子 M_y (磁気八極子 $M_{y(5z^2-r^2)}$) は上下の層で同符号で強的に秩序しており, 青枠の部分の磁気四極子 $M_{x^2-y^2}$ は上下の層で逆符号で反強的に秩序している.

な基底を張る場合にも, 任意の対称性に基づいて分類し多極子基底を構成することができる. 例えば, 前章の正方形分子の例で, サイトのクラスター四極子は Q_{xy} しかないが $Q_{x^2-y^2}$ を仮想的に導入してテンソルとしての変換性を理解したのも, 仮想クラスターの例である. この場合対称性自体は正方形分子の D_{4h} で記述されるが, サイトの数が (D_{4h} の対称操作よりも) 少ないためクラスター部分のみを考えると物理的な基底がテンソルとしての基底とならないため, 余剰な $Q_{x^2-y^2}$ を導入した. これはボンド中心に仮想的にサイトを導入したことになり, 仮想クラスターの例となっている. いずれにしても, 物理的な基底が注目する対称性に応じた多極子基底よりも少ない自由度をもつ場合に, 仮想的に自由度を導入することで注目する基底での分解ができるのである. そのような意味で, 前章で $Q_{xy} \otimes M_z$ が対称部の磁気八極子 M_{xyz} と反対称部の磁気トロイダル四極子 $T_{x^2-y^2}$ を含んでいたことと仮想クラスターの導入は同様の話として理解できる. すなわち, 物理的な自由度の異方性をテンソルやある点群の既約表現として分類したいため, それができるように必要に応じて仮想的な自由度を用いて考える, というわけである. 仮想クラスターの導入は多極子展開の考え方を離散系に対して適用しているだけ, と考えればよい.

仮想クラスターを適切に導入することで結晶中での任意の演算子^{E28}を多極子で分類した基底を構成できる. このような結晶対称性を反映した基底は対称性適合多極子基底 (Symmetry-Adapted Multipole Basis, SAMB) と呼ばれ, 文献 [12] で完成されタイトバインディング模型に関しては MultiPie[15] という Python ライブラリで実装されており, 結晶構造と軌道自由度, 考慮するホッピングの種類 (第何近接など) を指定すると一般的な模型が自動生成される. ハミルトニアンを構成だけでなく, 結晶点群の全対称表現に限らない任意の表現を与えると, それに対応する基底が生成される. 最近では, 第一原理計算から SAMB へのマップもできるようになり, 多極子に関するより定量的な解析ができるようになってきている [16]. SAMB を構成する厳密な規則や具体的な例は原著論文 [12] のほか, 大岩による博士論文 [4] に詳しいため, そちらを参照されたい.

^{E28} 具体的に確立しているのは一体演算子のみである. 多体のハミルトニアンであっても同様に原子位置の自由度とサイトの自由度それぞれで多極子基底で分解するのが便利であるが, 完全基底の構成方法は具体的には得られていない (密度密度相互作用のサイト依存性はボンド多極子で記述されるが, 一般には 3 以上のサイトを含むブラケット演算子などを定義する必要があると思われる).

3.3 波数空間での多極子

波数空間での多極子はボンド多極子をフーリエ変換して得られる。実空間での演算子

$$X = \frac{1}{N} \sum_{ij} \psi_i^\dagger X_{ij} \psi_j \quad (23)$$

に関して (N は単位胞の数. i, j で和をとっているのは並進対称性があるため),

$$\psi_i = \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_i} \psi_{\mathbf{k}}, \quad \psi_j^\dagger = \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_j} \psi_{\mathbf{k}}^\dagger \quad (24)$$

を代入すると,

$$X = \sum_{\mathbf{k}} \psi_{\mathbf{k}}^\dagger X_{\mathbf{k}} \psi_{\mathbf{k}} \quad (25)$$

$$X_{\mathbf{k}} = \sum_{ij} X_{ij} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (26)$$

となり, ボンド多極子のフーリエ変換によって波数空間での多極子が得られる。

波数空間では, 演算子は波数 \mathbf{k} (ただの数) 及び, 原子位置での自由度 \mathbb{X} と副格子自由度 \mathbb{Y} の直積 $\mathbb{X} \otimes \mathbb{Y}$ で表される。ハミルトニアン H は, 基底演算子の線形結合で

$$H = \psi_{\mathbf{k}}^\dagger \sum_{\mathbf{k}} H_{\mathbf{k}} \psi_{\mathbf{k}} \quad (27)$$

$$H_{\mathbf{k}} = \sum_{ij} c_{ij}(\mathbf{k}) \mathbb{X}_i \otimes \mathbb{Y}_j \quad (28)$$

と表される。 i, j は軌道またはスピン (原子位置での自由度), 副格子空間にはたらく各多極子基底のラベルである。

波数空間での多極子は, スピンや軌道などの物理量の波数空間での配置やそれに起因する現象などを記述するために有用である。上記の係数 $c(\mathbf{k})$ は周期関数であるが, $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ の周りで展開して考えてみると簡単にスカラーをつくれる。いくつかの例を挙げよう。^[29]

立方晶で軌道自由度 $\{d_{3z^2-r^2}, d_{x^2-y^2}\}$ があるとき, 軌道空間にはたらくパウリ行列 $\boldsymbol{\tau}$ の異方性は $\tau^z \sim Q_{20} \propto 3z^2 - r^2$, $\tau^x \sim Q_{x^2-y^2} \propto x^2 - y^2$, $\tau^y \sim M_{xyz} \propto M_x M_y M_z$ となる。このとき, 波数で作る四極子 $\{d_z(\mathbf{k}), d_x(\mathbf{k})\} = a\{(3k_z^2 - k^2)/\sqrt{3}, k_x^2 - k_y^2\}$ を用いて, $d_z(\mathbf{k})\tau^z + d_x(\mathbf{k})\tau^x$ の異方性をもつ軌道と方向依存のホッピングが可能となる。この異方性によって各原子位置で縮退していた軌道は波数空間で分裂する。例えば, k_z 方向では τ^z が有限の期待値をもち, $d_{3z^2-r^2}$ と $d_{x^2-y^2}$ の占有数が異なる。また, スピン空間にはたらくパウリ行列 $\boldsymbol{\sigma}$ とスピン軌道相互作用を考えると, $(\tau^y \sigma^x, \tau^y \sigma^y, \tau^y \sigma^z)$ が (Q_{yz}, Q_{zx}, Q_{xy}) の異方性をもつため $(\tau^y \sim T_{xyz}$ の添字 xyz の一つとスピンにはたらくパウリ行列の添字で縮退をとった。磁気と磁気の積なので電気), 波数の四極子 $\boldsymbol{\eta}(\mathbf{k}) = b\{k_y k_z, k_z k_x, k_x k_y\}$ を用いて, ブロツホハミルトニアンに $\boldsymbol{\eta}(\mathbf{k}) \cdot \boldsymbol{\sigma} \boldsymbol{\tau}^y$ が表れる。

^{*29} 本章以下の部分は本稿では最も高度な内容であり, 記述も丁寧ではないため, 初読ではより簡単に具体的な例のある^[第4章]で多極子に関するいくつかの具体例を先に学ぶとよい。

ここで、八極子 τ^y がフェロ秩序すると、波数空間でスピン分裂することを示そう^[E30]。八極子秩序の分子場的な影響は $\Delta\tau^y$ で表される。波数の二次までのブロッホハミルトニアンは

$$H_{\mathbf{k}} = d_0(\mathbf{k})\tau^0\sigma^0 + \mathbf{d}(\mathbf{k}) \cdot \hat{\boldsymbol{\tau}} + \boldsymbol{\eta}(\mathbf{k}) \cdot \boldsymbol{\sigma}\tau^y + \Delta\tau^y \quad (29)$$

と表される。ここで、 $d_0 = ck^2$ とし、 $\mathbf{d} \cdot \hat{\boldsymbol{\tau}}$ は $d_z\tau^z + d_x\tau^x$ とした。スピン分裂するかどうかは、 $\text{Tr}[\boldsymbol{\sigma}H_{\mathbf{k}}^2] \neq 0$ であることで確かめられる^[E31]。スピンを含む項はハミルトニアンの中に $\boldsymbol{\eta} \cdot \boldsymbol{\sigma}\tau^y$ の項しかなく、 τ^y を消すために秩序変数と積をとれば、 $\text{Tr}[\boldsymbol{\sigma}H_{\mathbf{k}}^2] = 8\Delta\boldsymbol{\eta}$ となり、スピン分裂する。

波数空間の多極子基底は感受率や局在モーメントの相互作用の解析にも有用である。例えば、磁気双極子 M_x, M_y, M_z の相互作用あるいは感受率の異方性に同じ $d_{z,x}$ を用いて

$$d_z(\mathbf{q})\{3M_z(-\mathbf{q})M_z(\mathbf{q}) - \mathbf{M}(-\mathbf{q}) \cdot \mathbf{M}(\mathbf{q}) + d_x(\mathbf{q})\{M_x(-\mathbf{q})M_x(\mathbf{q}) - M_y(-\mathbf{q})M_y(\mathbf{q})\}\} \quad (30)$$

のような異方性が許される。例えば、 z 方向の波数では M_z 間の相互作用と M_x, M_y 同士の相互作用の大きさが異なるなど、磁気モーメントが波数に対して平行な状態と垂直な状態の間にエネルギー差が生じる。他にも例えば、系がカイラル結晶で電気トロイダル単極子 G_0 を有限にもつ場合には、Dzyaloshinskii-Moriya 相互作用 $G_0(i\mathbf{q}) \cdot (\mathbf{M}_{-\mathbf{q}} \times \mathbf{M}_{\mathbf{q}})$ が許され、波数と垂直面内で磁気モーメントが回転するヘリカル状態が各波数での相互作用の固有状態となる。これは磁気双極子の外積で電気トロイダル双極子 \mathbf{G} を、ボンド依存性 (波数空間で $i\mathbf{q}$) で電気双極子をつかって、その内積が G_0 になるから結晶中の G_0 との積で電気スカラー Q_0 をつくれると理解できる。また、系がポーラー結晶で電気双極子 \mathbf{Q} を有限にもつ場合には、 $\mathbf{Q} \cdot (i\mathbf{q} \times \mathbf{M}_{-\mathbf{q}} \times \mathbf{M}_{\mathbf{q}})$ が許され、双極子と波数を含む面内で磁気モーメントが回転するサイクロイダル状態が相互作用の固有状態となる。これは、磁気双極子の外積で電気トロイダル双極子 \mathbf{G} を、ボンド依存性 (波数空間で $i\mathbf{q}$) で電気双極子をつかって、その外積が電気双極子 \mathbf{Q} になるから結晶中の \mathbf{Q} との積で電気スカラー Q_0 をつくれると理解できる。なお、結晶がカイラルやポーラーでなくても、ボンド中心に G_0 や \mathbf{Q} があれば、そのボンド (スピンの相対位置を \mathbf{r} として、 $i\mathbf{q} \rightarrow \mathbf{r}$ とする) に関してこのような反対称相互作用が可能となる (結晶がカイラルやポーラーでないなら、複数のヘリカルやサイクロイダル構造があり、ヘリシティが零和となる)。

次に副格子自由度がある例を考えよう。前章から紹介している正方分子が格子を成したものを考える (図 [E4])。ここで、単位胞は4サイトの正方形からなり、この正方形の辺の長さは基本並進ベクトルの長さとは一致しない。簡単のため軌道自由度はないものとする。 Q_{xy} や $Q_{x^2-y^2}$ の部分は $k_x k_y$, $k_x^2 - k_y^2$ の波数依存性をもつ。 Q_{xy} はクラスター部分なので、例えば M_z が最近接ボンドを反強磁性にするように $Q_{xy}M_z$ の形で磁気秩序すると、 $k_x k_y Q_{xy}$ のホッピングがあれば、波数空間でスピン分裂する。カレント部分 (T_x, T_y) は (k_x, k_y) の波数依存性をもつ。 (Q_x, Q_y) , T_{xy} の部分は単軌道スピンレスモデルではハミルトニアンに表れない。スピンがある場合には、ラシュバ型のスピン軌道相互作用 ($\mathbf{k} \times \boldsymbol{\sigma}$) が電気双極子の異方性をもつため、 (Q_x, Q_y) の係数はこの x, y 成分となる (空間二次元を考える場合には k_z の項はない)。磁気トロイダル四極子 T_{xy} 部分は $(k_x^2 - k_y^2)\sigma_z$ の形のスピン依存ホッピングが可能である ($k_x^2 - k_y^2$ と σ_z の対称積は磁気八極子 $M_{z(x^2-y^2)}$ で反対称積が T_{xy} になる)。同じ格子で局在スピン系の磁気モーメント間の相互作用を考えると、副格子にはたらくクラスターやボンドの (Q_x, Q_y) 部分に前述の $\mathbf{Q} \cdot (i\mathbf{q} \times \mathbf{M}_{-\mathbf{q}} \times \mathbf{M}_{\mathbf{q}})$ で表される反対称相互作用が含まれるため、各副格子成分はヘリカルだが全体でヘリシティがキャンセルするような状態が相互作用の固有状態となる。

*30 波数空間での多極子の概念は2018年に確立しており [5]、八極子秩序下で波数空間でスピン分裂するのは極めて当たり前ののだが (文献 [5] で波数空間多極子の例として図付きで例示されている)、2024年にこれが別の者によって「発見」されている [E7]。基底を張るという考えがなければ個別の事象を一々発見しなければならないため非常に見通しが悪いが、「発見」する度に (なぜか) Physical Review Letter や X という雑誌に論文が載っている。これ以外にも同じような例はたくさんある。

*31 詳細は 4.2 節を参照されたい。

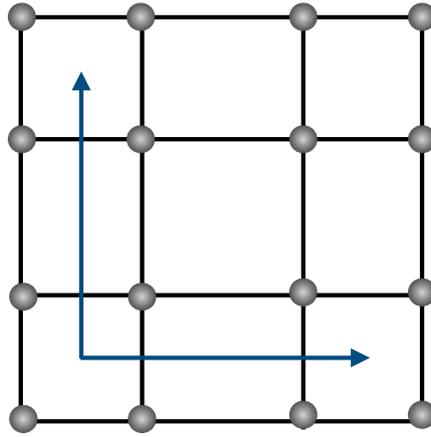


図 15 4 副格子の正方形をユニットとする格子 (ブリージング正方格子).

このように、多極子基底を張るだけでハミルトニアンに表れうる項やその物理的帰結をすばやく判断できる。波数空間での物理量の配置などは従来あまり注目されてこなかったが、近年では波数空間でのスピン構造を中心に関心が高まっている。非磁性の系では、奇パリティの電気/電気トロイダル多極子がスピン分裂を生じ、電気分極 Q と対応するラシュバ型スピン軌道相互作用 $\mathbf{k} \times \boldsymbol{\sigma}$ や、カイラル (G_0) 型スピン軌道相互作用 $\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\sigma}$ などがある。奇パリティに限られるのは、波数は時間反転奇でスピンも奇であるため時間反転偶の結合のためには波数に関して奇関数である必要があり、一方波数は空間反転奇でスピンは偶であるため、空間反転に関しては奇の結合に限られるからである。偶パリティの磁気/磁気トロイダル多極子が波数の偶数次で表されるスピン分裂を生じ、例えば磁気八極子や磁気トロイダル四極子が $k_x k_y \sigma_z$ 型のようなスピン分裂を生む。多極子が異方性を記述する完全基底であることを考えると、実空間でも波数空間でも、多極子を用いて異方性の記述が簡潔にできて物理的な描像もわかりやすい、というのは自然なことである。

4 多極子と物理現象

ここでは、多極子による物理現象の記述の仕方、現象の機構を発見する方法、実験結果から秩序変数を絞り込む方法の具体例について説明する。多極子秩序と種々の交差相関の関係に関しては、速水・楠瀬によるレビュー論文 [11]、同著者らとその共同研究者らによる固体物理誌での連載記事 [2] に詳しいため、それらや原著論文 [5, 6, 18, 19] を参照されたい。

4.1 多極子間結合

多極子は物理量の異方性を記述するが、いくつかの多極子の積でスカラーをつくることで、様々な現象を見つけることができる。単純な例として磁場 \mathbf{H} と磁化 \mathbf{M} の結合 $\mathbf{H} \cdot \mathbf{M}$ があり、磁場と磁化の相関を表している。磁場を印加すると磁化が生じるのは当たり前であり、この結合には系の異方性に関する制約はない。一方で、例えば序章でも触れたように、歪み ϵ の印加で磁化 \mathbf{M} が生じる場合や、電場 \mathbf{E} によって磁化 \mathbf{M} が生じるためには、系が応答の異方性に対応した異方的な秩序変数をもつ必要があり、例えば、磁歪結合 $\epsilon_{xy} M_z$ の積は磁気八極子 M_{xyz} を含むため、これが秩序変数にあれば磁歪が生じて良い ($M_{xyz} \epsilon_{xy} M_z$ の積がスカラーを含む。テンソルの脚を揃えて消せる (縮約をとれる) ことに注意)。電場に

よって磁化が生じる電気磁気効果も同様で、例えば電場に対して平行に磁場が生じる縦応答には $E \cdot M$ の異方性をもつ磁気単極子 M_0 があれば良く、電場に対して垂直な磁化が生じる横応答 $E_x M_y - E_y M_x$ では磁気トロイダル双極子 T_z があれば良い。金属では電流によって磁化が生じる場合があるが、この場合には電氣的な多極子が関与し、縦応答には $j \cdot M$ の異方性をもつ電気トロイダル単極子 G_0 があれば良く、横応答 $j_x M_y - j_y M_x$ では電気双極子 Q_z があれば良い。このような交差相関を見つけるためには、種々の物理量がどのような異方性を持つか多極子の言葉で整理しておけば良く、あとは適当な秩序変数に関してテンソルの脚を消すように物理量で積をとっていけば良い^[E.32]。また、バルクの応答以外にも、表面のみで生じる現象の空間対称性による制約にも同様の考え方が使える。例えばバルクでは磁化を持たないが表面には磁化が出る条件を考えよう。試料表面には表面と垂直な電場が生じうる（これは試料サイズのクラスター単極子があると思えば良い）。電場は電氣的な極性ベクトル（電気双極子）だから、表面でのみ磁化が生じるには電気双極子と磁化の積で表される磁気単極子、磁気トロイダル双極子、磁気四極子がバルクの秩序変数に含まれていれば、秩序変数の脚を消せる方向の表面で磁化が出る。例えば、バルクで磁気四極子 $xM_y + yM_x$ が秩序すれば、 x 方向と垂直な表面で磁化 M_y が生じるし y 方向に垂直な表面では磁化 M_x が生じる。^[E.33] また、前章で副格子依存のヘリシティをもつスピン間反対称相互作用やラシュバ型スピン軌道相互作用の例のように、マクロ応答・相関に限らず微視的な結合の条件も、各位置で秩序している微視的な多極子と物理量の積によってスカラーを作る、というただ一つのルールに沿って考えればよい。

交差相関では外場と応答する物理量と秩序変数に関する結合を考えるが、物理現象を対称性の観点から考察する際に、いくつかの物理量でテンソルの脚をつくってそれを別の物理量で消していく、ということを考えるのはどのような応用にも共通する。以下の節では、まず多極子基底を用いた物理現象の機構の発見法について説明した後、より具体的な問題を議論するため、秩序変数の結合に注目した相転移に関するランダウ理論について簡潔に説明し、具体的な化合物の実験結果に対する多極子を用いたいくつかの解析例を紹介する。

4.2 多極子基底と物理現象の機構

本節では多極子基底を用いた物理現象の機構の発見法について述べる。^[E.34] そのための準備として、まず物理量（演算子）の基底とその重要性について説明する。多極子が物理量の基底の一種であることは広く認識されていないようであるため、これを強調するとともに、ヒルベルト空間上に存在する演算子の性質を理解することが、いかに現象の理解を助けるかを簡単に説明する。

基底とは、物理的な状態 $|n\rangle$ のように書く）や演算子 $(\mathbb{X}, |n\rangle\langle n'|)$ のように書く）を表現するために必要な線形独立な状態や演算子の組のことである。状態に関するある基底 $\{|n\rangle\}$ が完全基底であるとは、注目するヒルベルト空間上の任意の状態 $|\psi\rangle$ が $\{|n\rangle\}$ の線形結合で、

$$|\psi\rangle = \sum_n c_n |n\rangle \quad (31)$$

^{*32} なお、応答テンソルの添字の対称/反対称性に対していくつかの制約があり、時空間対称性に矛盾しないように見えるが自明に禁止される応答があるので、それについては [U, S, U9]などを参照頂きたい。

^{*33} このような考えは多極子の考え方からすれば自明だと思えるが、本稿を書いている間に表面磁化の観測 [U0]とその対称性に基づく解析を主とした論文 [U1]がそれぞれ Physical Review Letter誌と Physical Review Xから出版された。

^{*34} 本節は本章でやや特異な内容であり、基本的ではあるが抽象的な内容となっている。実践的な例を見たい場合は、より具体的な次節以降を先に読むとよい。ちなみに、本稿の初稿では多極子が演算子の基底であることを強調してその利点を先に述べるために本節を序章に置いていたが、査読いただいた方々から序章にしては重たいという至極真つ当な指摘をうけて、序章では異方性の観点の説明に注力することにして本節をこの位置に移動した（3章の最後に置いてよいかもしれない）。

と表されることである。また、基底の各要素が直交し

$$\langle n|n'\rangle = \delta_{n,n'} \quad (32)$$

を満たすとき、規格直交基底であるという(右辺の δ はクロネッカーのデルタ)。

状態の基底に関する完全性については、量子力学の基本的な性質として学ぶことであるから、その概念を知らないという人はいないだろう。また、基底の選択の仕方が重要であること、特に系の対称性を反映した基底を選ぶのが自然であることは、多くの人が認識していることだと思う。これは、ハミルトニアンを対角化したエネルギー固有状態が、自然と対称性を反映するためである。これを簡単に説明する。

ハミルトニアン H がある演算子 R と交換する場合、すなわち

$$[H, R] = HR - RH = 0, \quad R^{-1}HR = H \quad (33)$$

となる場合、時間に依存しないシュレディンガー方程式

$$H|\psi\rangle = E|\psi\rangle \quad (34)$$

の左から R をかけて、 H と交換させると(右辺の E はただの数であるため自明に交換する)、

$$H(R|\psi\rangle) = E(R|\psi\rangle) \quad (35)$$

となり、 $|\psi\rangle$ と $R|\psi\rangle$ は同じ固有値に対する固有状態を与える。 $R^2 = \hat{1}$ で固有値の縮退は無いとすると^[35]、縮退がないため $|\psi\rangle$ と $R|\psi\rangle$ は同一の状態であり、 $|c| = 1$ を用いて $R|\psi\rangle = c|\psi\rangle$ と表される。一方、 $R^2 = 1$ であるから $c = \pm 1$ となる。すなわち、固有状態は R に対して偶か奇かのどちらかであり、偶状態と奇状態の重ね合わせとはなり得ない。具体的な例として、井戸型ポテンシャルのシュレディンガー方程式の解の空間反転に関する偶奇性について見たことがあるだろう。この議論は、ハミルトニアンと交換するどの演算子についても成り立つため、そのような演算子の固有状態を用いてハミルトニアンをあらかじめ対角化しておく(ブロック対角化する)ことができる。例えば、周期系を扱う場合の波数 \mathbf{k} で指定されるブロッホ状態は、任意の並進対称操作 \mathbf{T} に対する固有値 $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{T}}$ の固有状態である。無限個ある並進対称操作の固有状態であるブロッホ状態を基底にとることで、格子点が無限大の系を考える場合でも、無限次元の行列を対角化する必要はなく、各波数 \mathbf{k} でのブロッホハミルトニアン $H_{\mathbf{k}}$ を対角化すればよくなるのである。

以上のような、状態に関する基底とその選び方の重要性については多くの人が認識しているだろうと思う。一方で、演算子の完全直交基底とその選び方の重要性については、それほど認識されていないようである。よくあるのは、わかりやすい(必ずしも対称基底ではない)基底を用いてハミルトニアンなどの演算子を行列表示しておく、というやり方である。完全基底を張り、あるいは張ることを念頭に置き、その基底の各演算子がどのような性質を持っているかについて整理し、それを生かした解析がなされることを目にするのはあまりない。異方性を記述する完全基底としての多極子概念の成立は近年の多極子理論の発展の中でも最も重要な点であるので、ここで詳述しておく。

演算子の基底 $\{\mathbb{X}\}$ が完全であるとは、ヒルベルト空間上の任意のエルミート演算子 \mathbb{H} が、 $\{\mathbb{X}\}$ の線形結合で

$$\mathbb{H} = \sum_{\mathbb{X}} c_{\mathbb{X}} \mathbb{X} \quad (36)$$

^{*35} 一般の場合の議論はだいたい量子力学のどの教科書にも書いてある。J. J. Sakurai [22]などを参照。

と表されることである。H と X がエルミートであるため、係数 c_X は実数である。また、演算子の基底が規格直交するとは、基底の各要素 X, Y が

$$\text{Tr}[X^\dagger Y] = \text{Tr}[XY] = \delta_{X,Y} \quad (37)$$

を満たすことを言う (最左辺はエルミートとは限らない演算子同士の内積の定義)。

これは単に定義であるが、このような話は状態に関する基底の完全規格直交性と比べると耳にすることが少ないだろうと思われる。状態に関しては、ヒルベルト空間上の全ての状態を考えると当然であり、部分空間を考える場合には有効モデルを導入してそのモデル上の全状態を扱う、と考えるくらいに状態の基底の完全性は扱う系の認識と密接に関わっている。一方、ヒルベルト空間上に存在する全ての演算子を考えるということは普通無く、むしろごく一部の演算子のみがはたらく単純なモデルを考えることが多い。最近接格子点上のスピンのみに相互作用がはたらくハイゼンベルグモデルや、最近接ホッピングのみが有限なタイトバインディングモデルなどがその例である。単純なモデルから豊かな物理が出てくるのは望ましく、多くの要素を取り入れて複雑な結果が出てくるがその因果関係が不明瞭なモデルが望ましくないのは言うまでもない。しかし、豊かな物理を生み出す単純なモデルを首尾よく構成するためには、個々の演算子の性質をよく理解する必要がある、重要な演算子の組やそのはたらきによって生じる現象を見落とさないためには、ヒルベルト空間上のあらゆる演算子を素性の知れた基底によって整理することが不可欠となる。^{E36} 演算子の基底としての多極子を考慮すると、時空間対称性だけでは決まらないより詳細な対称性を議論でき、また重要なことに現象に対する機構を発見することができる。これは以下のように考えられる。

任意の物理現象は演算子で表され、与えられた系でどのような物理現象が (どの時間スケールで) 起きるかはハミルトニアンで指定される。ある現象 X が起きるかどうかは、ハミルトニアンがその物理プロセスを含む、すなわちハミルトニアンの適当なべき乗 H^n を用いて $\text{Tr}[X^\dagger H^n]$ が有限になり、その期待値が有限であるかどうかで決まる (通常量子力学の経路積分描像を考えれば良い。図 [16\(a\)](#) を参照)。このとき、 H^n の $\text{Tr}[X^\dagger H^n]$ に寄与する部分はその具体的なプロセス (メカニズム) を与える^{E37}。演算子が多極子基底で表されていれば、ヒルベルト空間上の演算子の組のうち、どれが $\text{Tr}[X^\dagger H^n]$ に寄与するかを簡単に判断できる。適当な (上手でない) 基底を用いると、いくつかの基底の積がトレースをもつが、零和になるという場合が出てくる。極端な例では、あるサイトからあるサイトへのホッピングのみを見ると、これは電流演算子に寄与する (電流演算子との積がトレースをもつ) が、当然逆向きのホッピングと打ち消すため自発的な電流は生じない。多極子基底を用いるとこのようなことは生じず、多極子の観点から電気単極子がつくれる積を考えて、それをヒルベルト空間上の演算子の積として表したときに恒等演算子を含むかどうかを調べればよい。なお、X と Y の相関関数などを求める場合には、 $\text{Tr}[X^\dagger H^n Y H^n]$ などが有限になれば良い [\[19\]](#)。

抽象的な話が続いたので、一つ具体例を挙げておく。例として、近年固体物理のホットトピックになっている、スピン軌道相互作用が無視できる反強磁性体での波数空間におけるスピン分裂について考える^{E38}。話を簡単にするために、ルチル (RuO_2) の反強磁性秩序相を考える^{E39}。図 [16\(b\)](#) に示すのが結晶構

^{*36} 演算子の完全基底を考えることは珍しいが、有限次元の系 (有限次元のプロッホハミルトニアンからなる無限系を含む) では完全基底を得る事自体は特別難しくはない。ヒルベルト空間の次元で必要なエルミート演算子の数が決まるためである。問題は筋の良い基底の取り方が思いつくかどうかであり、状態の完全基底とは違って、とりあえず演算子の完全基底だけ張っておく、ということをしてあまり意味はない。

^{*37} この方法で生じる/生じないが判断できるというのは、ハミルトニアンのもつ対称性 (普通は空間回転及び時空間反転操作の対称性 (空間群や磁気空間群) よりも高い対称性をもつ) に矛盾しないという意味であり、それ以上の定量的なことや相転移の有無などについては、対称性に矛盾する/しない以上のことは言えない。

^{*38} 交替磁性体 (altermagnet) と呼ばれる [\[23\]](#)。発見者 [\[24\]](#) と命名者 [\[23\]](#) が異なるが、その辺りのこと + 物理的な詳しい解説を知りたい方は、発見者らによる固体物理誌の解説記事 [\[25\]](#) を参照されたい。

^{*39} 簡単にするために断ったのは、モデルとしては簡単だが、実際にはルチルにおける磁気秩序の詳細は未解明で、磁気秩序

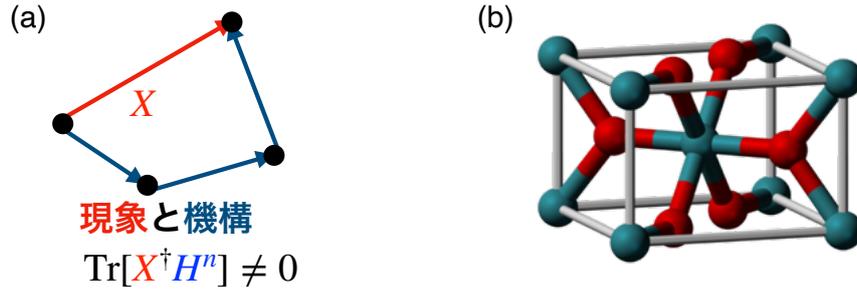


図 16 (a) 現象と機構. 現象はある演算子で表され, その演算子をつくるプロセスがハミルトニアンに含まれればその現象がおきる. (b)RuO₂ の結晶構造 (wikipedia より).

造で, 緑の丸が Ru, 赤の丸が O である. 単位胞に Ru 原子は 2 個あり, これらが c 軸方向に磁気モーメントが向いた反強磁性秩序を示す^[40]. 簡単のため, 軌道自由度を無視し, 副格子とスピンの自由度のみを考える. 副格子にはたらくパウリ行列を τ , スピンにはたらくパウリ行列を σ とする. スピン軌道相互作用を含まない一般的なブロッホハミルトニアン ($H = \sum_{\mathbf{k}} \psi_{\mathbf{k}}^\dagger H_{\mathbf{k}} \psi_{\mathbf{k}}$ の $H_{\mathbf{k}}$ の部分. $\psi_{\mathbf{k}}^\dagger$ ($\psi_{\mathbf{k}}$) は生成 (消滅) 演算子の行 (列) ベクトル. 以下本稿でブロッホハミルトニアンというとき同様に演算子部を省略する) は,

$$H_{\mathbf{k}} = a_{\mathbf{k}}\tau^0\sigma^0 + b_{\mathbf{k}}\tau^x\sigma^0 + c_{\mathbf{k}}\tau^z\sigma^0 + \Delta\tau^z\sigma^z \quad (38)$$

で与えられる (それぞれの基底の異方性や係数の波数依存性は後述する). 最後の Δ の項が反強磁性秩序を表している. 熱平衡状態での演算子 X の期待値 $\langle X \rangle$ は, 逆温度 $\beta = 1/T$ を用いて

$$\langle X \rangle = \text{Tr}[e^{-\beta H} X] / \text{Tr}[e^{-\beta H}] \quad (39)$$

で与えられるので, ブロッホハミルトニアン

$$H = \sum_{\mathbf{k}} \psi_{\mathbf{k}}^\dagger H_{\mathbf{k}} \psi_{\mathbf{k}} \quad (40)$$

を代入し, また,

$$e^{-\beta H_{\mathbf{k}}} = \sum_n (-\beta H_{\mathbf{k}})^n / n! \quad (41)$$

と展開できるから, 波数 \mathbf{k} でスピンの z 成分 σ^z の期待値が有限となるためには,

$$\text{Tr}[H_{\mathbf{k}}^n \sigma^z] \quad (42)$$

が有限になればよい. 今の場合 $n = 2$ で有限の寄与が表れる. スピン部分のトレースを有限とするためにはスピンを含む唯一の項である $\Delta\tau^z\sigma^z$ の項が必須で, この項と σ^z の積で τ^z が余るが, $c_{\mathbf{k}}\tau^z\sigma^0$ の項との積で全体のトレースを有限にできスピン分裂する:

$$\text{Tr}[H_{\mathbf{k}}^2 \sigma^z] = 8\Delta c_{\mathbf{k}}. \quad (43)$$

あとは $c_{\mathbf{k}}$ の波数依存性がわかればよい. 副格子自由度 τ^z がどのような異方性を持つかがわかれば, $c_{\mathbf{k}}$ はそれと同じ異方性をもつはずである. Ru サイトには四回対称性がないが, 四回回転を作用させて四

していないという報告 [26] もあるからである.

*40 示さないのかもしれないが, とりあえずそういう状況を考える.

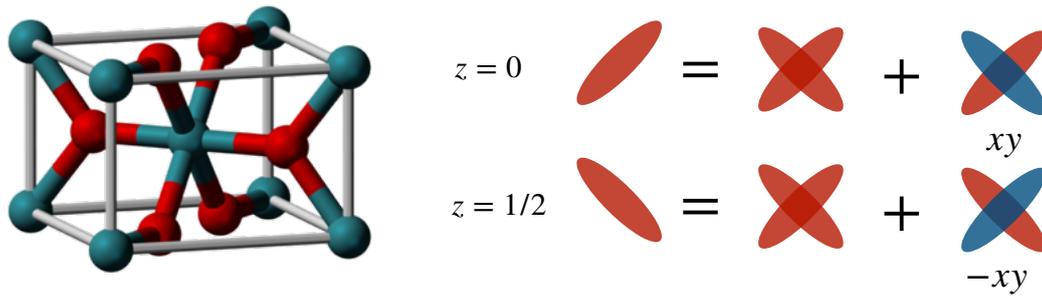


図 17 RuO₂ の結晶構造と局所異方性を特定するための仮想クラスター．右図の赤い楕円は電荷分布の異方性を表している．Ru サイトには 4 回回転対称性が無いため，多極子基底として表すために仮想クラスターを導入し，4 回回転偶部分の Q_0 と奇部分の Q_{xy} に分解される． Q_{xy} の正負は $z = 0$ の Ru サイトと $z = 1/2$ の Ru サイトで逆になっている．

回回転偶の部分と奇の部分の和と考えると，図 17 のように奇の部分が Q_{xy} として振る舞い， $z = 0$ と $z = 1/2$ で逆の符号をもつことがわかる．すなわち Ru サイトでは Q_{xy} が反強秩序しているとみなせ， τ^z は Q_{xy} のように変換する．したがって， $c_{\mathbf{k}}$ として $k_x k_y$ のような形を考えれば，全体でスカラーをつくることができ，スピン σ^z は $k_x k_y$ の符号にしたがってその符号を変える．

結局，重要だったのは結晶構造において Ru サイト上に xy 四極子が反強秩序しているような異方性をもち，そのため副格子に関する演算子 τ^z が xy の異方性を持つということだけである．すなわち結晶構造の異方性と対応する演算子の基底の異方性を理解することが必要なことであり，それ以外に考えることは極めて基本的な量子力学や熱力学の性質であった．議論を振り返ると，(1) スピン分裂するからにはハミルトニアンに σ が含まれてなければならない，(2) 反強磁性を表す項 $\tau^z \sigma^z$ との積では副格子の τ^z が余る，(3) 副格子依存の τ^z を含むホッピングがあれば全体でトレースが有限になり，(4) τ^z は xy の異方性を持つため， $k_x k_y$ の波数依存性を持つホッピングによってスピン分裂が生じる，となっていた．このように見てみると，長い間，スピン分裂にはスピン軌道相互作用が必要だと思われていたことが不思議でならないだろう^[41]．スピン軌道相互作用は軌道角運動量 l を用いて $l \cdot \sigma$ のように表され，(上での議論の副格子自由度の代わりに) 軌道自由度についてトレースをとる必要があるが，それが副格子自由度と比べて特に簡単というわけでもない．^[42]

スピン軌道相互作用が無い反強磁性でのスピン分裂の可能性は，何らかの歴史的な経緯があって見落とされていたのだと思うが，見通しの良い(異方性を記述する)基底を張るという観点からすれば，スピン軌道相互作用はただの基底の一つ(あるいは複数個)であり，これを特別視する必要は特になく，注目したいときに注目しそうでないときには単に基底の一部と思えばいいので，それ以外の重要な要素を見落とすということは考えにくい．演算子の完全基底を張る，あるいは張ることを念頭に考えることの重要性は，性質の良くわかった(異方性で整理された)基底が張れるからには，ある物理的な要素(副格子自由度やスピン軌道相互作用など)に特別注目しなかったからと言って，その重要性を永きにわたって見落と

^{*41} 個人的な回想だが，学部の卒論前後(2017年ごろ)に非共型空間群に属する超伝導のブリルアンゾーン端でのノード構造についての発展があり，日本で最も有名な群論の教科書「応用群論」[44]でほとんど唯一出てくる非共型空間群の例がルチル構造であったため，その構造上で常伝導相の，しかも $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ 周りでのスピン分裂の可否が未知だとは夢にも思わず，中らによる発見[44](ルチルが対象ではない)の後も，最近になって *altmagnet* が話題になるまでは，先行研究があるに決まってるだろうと思っていた．このようなことは珍しくなく，多極子基底の考え方を身につけると，ある現象とその機構や候補物質を思いつくよりも，先行研究があるかどうかを調べることのほうがよっぽど難しい，ということがよくある．ちなみに，明らかに先行研究のある現象が別の人によって発見されるということもよくある．

^{*42} 当たり前に思われる異方性，例えば正方晶では面内成分と面直成分で磁化率が異なる，などを微視的に導出しようとすれば交替磁性の導出よりも多少複雑になるだろう．個人的には，交替磁性の発現は，正方晶では電気抵抗が面内成分と面直成分で異なり，それは面内と面間でホッピングの大きさが異なるから，というくらいの話と変わらないように思う．

す、というようなことがおこりにくい、ということにある。また、今の場合は、注目する現象 (スピン分裂に対応する演算子 σ^z) に対してその機構 ($c_k \tau^z \sigma^0 (\Delta \tau^z \sigma^z)$) を考えたが、ハミルトニアンに含まれる物理プロセス H^n から適当な演算子の組の積 (機構) を選んでそれに対応する新奇現象を探す、ということもできる^[43]。

4.3 ランダウ理論

ランダウ理論は、相転移と自発的対称性の破れの関係に注目し、相転移点近傍で系の自由エネルギー汎関数が対称性の破れを特徴づける秩序変数のべきで展開できるとする理論である。秩序変数に関して低次で展開するため、通常は二次転移を想定する。最も簡単な例は、一成分秩序変数に関する2次と4次の項を考えた、

$$F = \frac{a}{2}\phi^2 + \frac{b}{4}\phi^4 \quad (44)$$

である。秩序変数 ϕ はイジング的な磁気秩序 (強磁性でも反強磁性でもよい) や強誘電転移などの詳細によらず、多くの場合がこの形になる。四次の係数 b は常に正であるとし^[44]、無秩序相では二次の係数 a が正であり自由エネルギーは $\phi = 0$ で最小化されるため、秩序しない。二次転移点直上では、秩序変数の感受率 $\chi_\phi \propto 1/a$ が発散し、二次の係数が0となる。転移温度以下では、 $a < 0$ となり、 $|\phi| > 0$ が最小自由エネルギーを与えるため、秩序変数が有限となる。転移点近傍では、秩序変数は小さいため低次の項がより重要となる。ここで、多くの系で上の自由エネルギー汎関数になる理由を考えよう。自由エネルギーは座標のとり方によらないから、自由エネルギーに表れる項は係数の異方性を含めて電気スカラーになっている必要がある。秩序変数は何らかの対称性を破るため、奇数次の結合は普通禁じられる。例えば、秩序変数が磁化であれば時間反転対称性から奇数次の結合は禁じられるし、分極であれば空間反転対称性から禁じられる。秩序変数が一成分でそれが何らかの対称性を破っている (何らかの操作に関して奇) とすれば、奇数次の結合は禁じられるため、一成分の秩序変数では必ずこの形になる。

一般の多成分秩序変数の場合にはより複雑になるが、やるべきことは異方的な要素を集めてスカラーをつくることだけである。相転移点の近傍では秩序変数が小さいため、様々なスカラーを秩序変数のべきで区別して整理する必要がある。一つ重要なことは、自由エネルギーの二次の係数は様々な秩序変数の候補の二次形式で表され、対称性に依じてそれが対角化されるため、二次の係数が零になる主秩序変数は単一の既約表現に属するということである^[45]。詳細は具体的な例を示しながら説明する。

4.4 いくつかの応用例

多極子の応用としては、交差相関や波数空間でのスピン分裂など巨視的な多極子に関するものが良く知られており、または演算子の完全基底を構成する観点から有効模型を生成できる点も重要である。一方で、多極子は異方性に関するあらゆる物理的考察に有効なはずだから、他も様々な応用があって然るべきである。ここではあまり注目されないが多極子の考え方が非常に役に立ち、簡単な考察で物理的に重要な

*43 このような解析は essential parameter の解析と呼ばれる [4, 19]。

*44 一次転移を考える場合には四次の係数を負にして六次の係数を考える。

*45 ちなみに、二次転移では秩序後の (磁気) 空間群がもとの空間群の極大部分群にならなければならないという誤解がよくあるようだが、そのようなことは全く無い。もしそうだったら、例えば正方晶や六方晶において面内成分の強磁性秩序は生じなくなる (M_x が秩序したら $M_x^2 \sim Q_{x^2-y^2}$ の四極子が誘起される。四極子だけが秩序した場合よりも対称性が低いからといって強磁性秩序が生じないはずがない)。

帰結が得られる例をいくつか紹介する^[46].

4.4.1 局所対称性の解析: URu₂Si₂

ここでは、多極子が局所対称性の解析に有効であること、特に仮想クラスター概念が有用であることの例として、URu₂Si₂の隠れた秩序相に関する応用を紹介する^[47]. URu₂Si₂は $T_0 = 18\text{ K}$ 以下での「隠れた秩序」が40年近くにわたって未解明であることで有名な物質である^[27]. 結晶構造は図18(a)に示すように、Uサイトが体心正方格子を組む比較的単純な構造である. 比熱などの熱力学量は $T = T_0$ で明確な異常を示すにも関わらず、明確な対称性の破れは観測されていない^[48]. ARPES実験から並進対称性が破れており、秩序波数は $\mathbf{q} = (0, 0, 1)$ であるとされている^[29, 30]. これは単純な二副格子秩序であり、一成分秩序変数ではある対称操作か対称操作 + 並進のどちらかが保たれるので、マクロな対称性は破れない. すなわち、マクロな多極子をそれに対応する応答で検出する、ということとはできない. このような場合、多極子による解析は無効だろうか. もちろん、そうではない. 多極子はあらゆる異方性を記述するため、マクロな多極子が出なくても、局所的な異方性を記述するのに有用である. ここでは、URu₂Si₂において、Uサイトを中心に $\mathbf{q} = (0, 0, 1)$ の秩序波数をもつ全ての秩序変数(点群 D_{4h} の全ての既約表現)下でのU, Ru, Siの局所異方性を特定し、どのような実験で秩序変数を特定できるかを解析する.

点群 D_{4h} には24個の既約表現があり、原子位置は3つあるから考える対称性は72個ある. また、実験でそれを検証するには磁場や一軸歪みを印加する必要があり、数百から数千の場合の対称性を知る必要がある. 多極子を用いれば、やるべきことは以下のことだけである.

- Uサイト上の $\mathbf{q} = (0, 0, 1)$ の電荷秩序を考え、U, Ru, Siサイト中心のクラスターを構成する. 必要に応じて仮想クラスターを導入する.

- 局所秩序変数をかけていく. これは多極子の脚を足したり消したりするだけである.

- 実験で検出するために各原子位置での多極子のテンソルの脚を消すように磁場や一軸歪みを印加する.

実際にやってみると、数百の磁気点群および空間群の対称性を考慮したことと等価であるにもかかわらず、一つの秩序変数(電荷秩序)を考えるのとほぼ同程度の労力しかかからない.

まず、各サイト中心のUサイトのクラスターを考えよう. Uサイトは結晶の最高対称点 D_{4h} 中心にあるため、 D_{4h} の対称操作を作用させても新たな仮想サイトは生じない. サイト自由度は1つのみで電気単極子 Q_0 (A_{1g}^+ 表現)の異方性をもつ(点群 D_{4h} の範囲でしか異方性は無い). これは常磁性相に相当する $\mathbf{q} = \mathbf{0}$ でも $\mathbf{q} = (0, 0, 1)$ でも同じである. 次に、Siサイトは四回軸上にあるが、 z ミラー面上にはない(図18(a)). そのため、 z ミラーによって z 方向のクラスターができる. (+, +)としたものは電気単極子 Q_0 (A_{1g}^+ 表現), (+, -)としたものは電気双極子 Q_z (A_{2u}^+ 表現)の異方性をもつ. これも常磁性相と $\mathbf{q} = (0, 0, 1)$ で同じである. Ruサイトは z ミラー面上にあるが、四回対称軸上にはない. RuサイトからUを見ると x 方向に並んでいる層と y 方向に並んでいる層が交互に並んでいる. Ruサイトの異方性を判

^[46] 多極子を用いた解析では、物理的な内容によらず常に色々な多極子の積でスカラーをつくっていく、ということをはたすらやっていくので、すぐに慣れて手際が良くなってくるだろう(少なくとも点群の表を参照しながら解析する場合よりは). 多くの場合では表を参照する必要がないため、会話や他人の発表を聞く間に有益な結論を導くこともできる. 一方、それを他人に説明したり論文を書いたりするにはその何百(千)倍も時間がかかるほか、実験事実が見慣れない群やその既約表現で記述されていた場合、表を参照しないとその真偽や意味を理解することができないことがある. そのため、本稿では多極子を用いた解析の着眼点を共有する必要があるだろうと考え、その考え方の説明に重きを置き、詳細な解析や実験の例は少なめにしている.

^[47] 念の為、隠れた秩序相が実験的に特定できたわけではないことを先に述べておく.

^[48] 回転対称性を破るネマティック秩序だという説があるが^[28], 他の研究で再現されておらず、どうやら試料依存性の問題らしい.

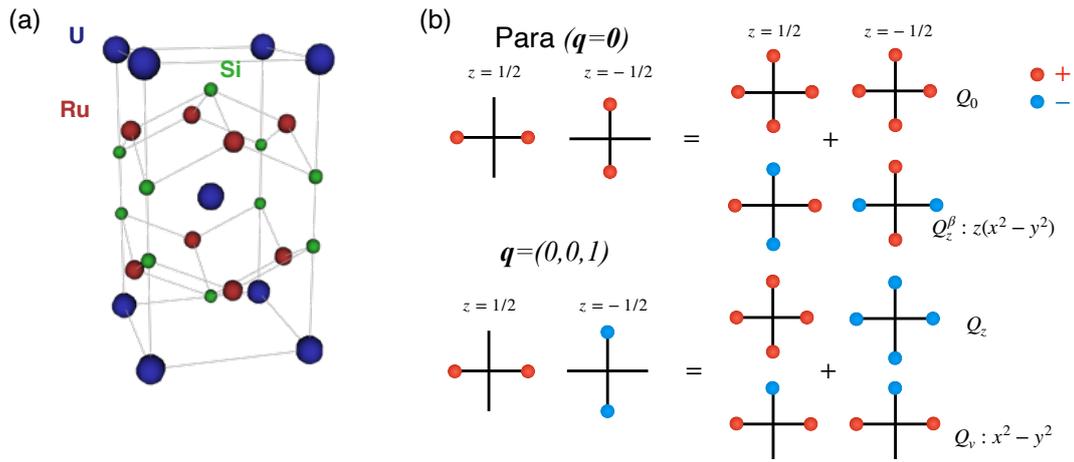


図 18 (a)URu₂Si₂ の結晶構造. U は D_{4h} 中心にあり, Si は四回回転対称性があるが z ミラーがない C_{4v} の対称点に, Ru は四回回転対称性がないが回反 (四回回転して z ミラー) の対称性がある D_{2d} 対称点に位置する. (b)Ru サイトからみた U サイトの分布の異方性をの仮想クラスターを用いた多極子分解. $q = 0$ と $q = (0, 0, 1)$ 成分.

断するため, 図 18(b) に示すように, C₄ 回転で仮想クラスターをつくる. C₄ 偶のクラスターは電気単極子 Q₀ (A_{1g}⁺ 表現) として, 奇のクラスターは各層で x² - y² 型の形をしておりそれが z 方向に反強的に並んでいるから電気八極子 Q_{z(x²-y²)} (B_{2u} 表現) となっている. これは, 結晶構造 (常磁性相) の異方性であり, 波数 $q = (0, 0, 1)$ 成分を考えると, 図 18(b) のように, z = 0 面と z = 1/2 面で符号が変わるから, 常磁性相の異方性に z をかけて, C₄ 偶部分が Q_z (A_{2u}⁺ 表現), 奇数部分は z が縮約され Q_{x²-y²} (B_{1g}⁺ 表現) となる.

あとは, 局所秩序変数をかけていくだけである (今 Q_z をかけたように). 時間・空間反転の偶奇は電気/磁気またはトロイダルでない/トロイダルが変わるだけだから, 24 個の既約表現のうち時間・空間反転偶の 6 個を考えれば残りも自明に得られる. その 6 個の積もテンソルの脚を足したり消したりするだけである. 各 U サイト上の秩序変数に対する各サイトの多極子 ($q = (0, 0, 1)$ 成分) が表 2 (電気) と表 3 (磁気) にまとめられている (実験では四回回転対称性が保たれているとされているので, 二次元表現は省略した).

ここから物理的な帰結や実験との対応を考えよう. ここでは $q = (0, 0, 1)$ 成分を議論しているため, Q₀ となっている原子位置は二種類の非等価なサイトにわかれている. 他のサイトは任意の対称操作かそれと並進をあわせたものの一方が対称操作として保たれるので, サイトは一種類しかない. 核磁気共鳴の実験では全てのサイトが一種類であることが確かめられているので [31], Q₀ を含むものは実験と整合しない. また, Q_{x²-y²}, Q_{xy} を含むサイトは四極子が出ているため二回対称になっているが, 実験では全てのサイトで四回対称となっているため, これらを含むものは可能性として消える. すると, 電氣的な秩序変数としては, U サイトに A_{1u}⁺ 表現の電気三十二極子 Q_{5u} ~ xyz(x² - y²) (あるいは電気トロイダル単極子 G₀) が秩序した場合のみが残る [31]. この秩序変数を直接特定する方法を考えよう. U サイトの Q_{5u} や G₀, Ru や Si サイトの Q_{4u} ~ xy(x² - y²) や G_z となんらかの物理量たちの積で電気スカラーをつくれればよい. Ru や Si サイトの Q_{4u} ~ xy(x² - y²) は磁場 H_xH_y(H_x² - H_y²) と同じ異方性をもつため, これが有限になるように磁場を [1δ0] (0 < δ < 1) に印加すると Q₀ となり, サイトが 2 つにわかれる. これを検証できれば秩序変数は Q_{5u} あるいは G₀ の異方性をもつことがわかる.

次に磁氣的な秩序変数を考えよう. 実験事実として各サイトに内部磁場はないため M_z があるものは消去される. それ以外の 5 つは今のところ実験事実と反しない. この 5 つのうち 4 つ (U サイトで A_{2u}⁻: M_{4z}^α

表2 電気的な秩序変数と各サイト上で $\mathbf{q} = (0, 0, 1)$ で秩序する多極子. 多極子の表記法は文献 [5] による. マゼンタの Q_0 がある原子位置は2つの非等価なサイトにわかれる. 青字の四極子をもつサイトは4回回転対称性を破っており, 黄色で書いた十六極子 Q_{4z}^α (磁気トロイダル双極子 G_z) をもつサイト上では磁場と垂直成分の磁化が $\mathbf{q} = (0, 0, 1)$ で生じる. 電気多極子のみを記載しており, 同じ既約表現に属する電気トロイダル多極子は $Q_{5u} \rightarrow G_0, Q_{4z}^\alpha \rightarrow G_z, Q_{xyz} \rightarrow G_v, Q_z^\beta \rightarrow G_{xy}$ として得られる.

Irrep	U	Ru(Q_z^β)	Si(Q_z)
A_{1g}^+	Q_0	$Q_z, Q_{x^2-y^2}$	Q_0
A_{2g}^+	Q_{4z}^α	Q_{5u}, Q_{xy}	Q_{5u}, Q_{4z}^α
B_{1g}^+	$Q_{x^2-y^2}$	Q_0	$Q_z^\beta, Q_{x^2-y^2}$
B_{2g}^+	Q_{xy}	Q_{4z}^α, Q_{xyz}	Q_{xyz}, Q_{xy}
A_{1u}^+	Q_{5u}	Q_{4z}^α, Q_{xyz}	Q_{4z}^α, Q_{5u}
A_{2u}^+	Q_z	Q_0	Q_0
B_{1u}^+	Q_{xyz}	Q_{xy}, Q_{5u}	Q_{xy}, Q_{xyz}
B_{2u}^+	Q_z^β	$Q_{4z}^\alpha, Q_{x^2-y^2}$	$Q_{x^2-y^2}, Q_z^\beta$

表3 (上) 磁気的な秩序変数と各サイト上で $\mathbf{q} = (0, 0, 1)$ で秩序する多極子. 多極子の表記法は文献 [5] による. 赤色の M_z が秩序しているサイトは z 方向磁場で2つの非等価なサイトに分裂する. 緑色の磁気八極子 (磁気トロイダル四極子) が秩序したサイトは傾けた磁場や一軸歪みと z 方向磁場下で2つの非等価なサイトに分裂する. 磁気多極子のみを記載しており, 同じ既約表現に属する磁気トロイダル多極子は $M_{5u} \rightarrow T_0, M_{4z}^\alpha \rightarrow T_z, M_{xyz} \rightarrow T_v, M_z^\beta \rightarrow T_{xy}$ として得られる. (下) 磁気モーメント M_z が各原子位置にあるかどうかのまとめ. 黒, 赤, 青字はそれぞれ一軸歪み $\sigma = 0, \sigma = [100], \sigma = [110]$ 下で磁気モーメントが生じているかを表している.

Irrep	U	Ru(Q_z^β)	Si(Q_z)
A_{1g}^-	M_{5u}	M_{4z}^α, M_{xyz}	M_{4z}^α, M_{5u}
A_{2g}^-	M_z	M_0, M_z^β	M_0, M_z
B_{1g}^-	M_{xyz}	M_{xy}, M_{5u}	M_{xy}, M_{xyz}
B_{2g}^-	M_z^β	M_z, M_v	M_v, M_z^β
A_{1u}^-	M_0	M_z, M_v	M_z, M_0
A_{2u}^-	M_{4z}^α	M_{5u}, M_{xy}	M_{5u}, M_{4z}^α
B_{1u}^-	M_v	M_z^β, M_0	M_z^β, M_v
B_{2u}^-	M_{xy}	M_{4z}^α, M_{xyz}	M_{xyz}, M_{xy}
A_{1g}^-	—	✓	—
A_{2g}^-	✓	✓	✓
B_{1g}^-	✓	—	✓
B_{2g}^-	✓	✓	✓
A_{1u}^-	—	✓	✓
A_{2u}^-	—	—	—
B_{1u}^-	—	✓	✓
B_{2u}^-	—	✓	✓

or T_z のもの以外) は磁気八極子 $J_z(J_x^2 - J_y^2)$, $J_x J_y J_z$ をもつサイトがある。これは、一軸歪み $\epsilon_{x^2-y^2}$ (ϵ_{xy}) 下で z 方向に磁場をかける、あるいは $H_z(H_x^2 - H_y^2)$ ($H_x H_y H_z$) が有限となるように、 $[\delta 01]$ ($[\delta \delta 1]$) 方向に磁場を印加することで電気スカラー Q_0 がつくれ、2つのサイトに分裂する。一軸歪み中での c 軸磁場あるいは傾けた磁場中でサイトが分裂するかどうかを三通り表 3 の下部にまとめた。異なる秩序変数に関しては、歪み (あるいは磁場の傾き) の方向 ($\sigma = 0, \sigma \parallel [100], \sigma \parallel [110]$) 毎に Ru, Si サイトのうちどれかの分裂する/しないが異なる。したがって、一軸歪みや傾けた磁場中で Ru 及び Si サイトの核磁気共鳴の実験をすれば、秩序変数の異方性が一つに絞り込めることになる。この方法で分裂しない A_{2u}^- 表現 (磁気十六極子 M_{4z}^a または磁気トロイダル双極子 T_z) の秩序変数は z 方向に電流を流しながら核磁気共鳴 (核四極子共鳴でもよい) 測定をすると、U や Si サイトが2つの非等価なサイトに分裂するはずである。磁場を印加するならば、電気磁気効果を用いて $(\mathbf{j} \times \mathbf{B}) \parallel z$ となるように面内に垂直に電流と磁場を配置して、U や Si サイトを2つの非等価なサイトに分裂させるほうが良いかもしれない。

多極子を用いた解析で必要なのは、基本的にここでしたことと同じ流れだけである。すなわち、物理的自由度の異方性を決定するために、サイトと内部自由度を各々多極子基底に整理し、その直積で物理量の多極子基底を得て^{E49}、物理量の多極子のテンソルの脚を消すように物理現象を考える、あるいは逆に望む現象の異方性を多極子で表してそのテンソルの脚を消すように秩序変数や演算子をかけていく、というだけである。多極子を用いて局所対称性を解析することはあまり目にはしないが、異方性とその物理的帰結を特定し、それを検証する実験を考えるのに多極子が当然役に立つということ、仮想クラスターを導入することの利点を示す格好の例であるため、ここで紹介した。

4.4.2 磁気相図の異方性: CeCoSi

ここでは、秩序変数と磁気相図の磁場方向異方性の関係を多極子を用いて整理する例として、CeCoSi の磁気相図の解析を行う。異方性に関することなので、当然多極子による記述が有効となる。以下ではランダウ理論を用いるため、スカラーを作って自由エネルギーを構成した後少し議論が必要だが、自由エネルギーの二次の項が0になるときに秩序が生じる、という以上の観点は必要ない。

CeCoSi についてまとめておこう。CeCoSi は正方晶化合物で、 $T_N = 9.4$ K で Ce の磁気モーメント由来の反強磁気秩序が報告されている他、近年 $T_0 \sim 12$ K での非磁性の秩序相が発見された [32, 33]。X 線散乱による構造解析によって、秩序変数が構造歪みを伴う (Q_{zx}, Q_{yz}) 型強四極子秩序であることがわかり [34]、核磁気共鳴によっても同じ結論が得られている [35]。この非磁性秩序相で特徴的なのは、[100] 磁場中では磁場誘起相が表れて非磁性秩序相が二相にわかれるが、[110] 磁場では磁場誘起相が表れないことである。ここでは、この磁気相図異方性がフェロ (Q_{zx}, Q_{yz}) を含む正方晶での $|z| = 1$ の秩序変数に特徴的なものであることを示す。

正方晶では、四回対称で $Q_{4a} \sim \text{Re}(x + iy)^4$ が有限となり、 $|z| = 4$ の結合が可能になる。したがって、秩序変数の異方的結合として。

$$\text{Re}(Q_{zx} + iQ_{yz})^4 = (Q_{zx}^2 - Q_{yz}^2)^2 - (2Q_{zx}Q_{yz})^2 \quad (45)$$

の形の項が自由エネルギーに表れる (z^4 が出てくる分は Q_{20}^2 で相殺できる)。この項の係数が負の場合には $(Q_{zx}^2 - Q_{yz}^2)^2$ を最大にするために $Q_{zx}(Q_{yz})$ 型の秩序変数が実現する。係数が正の場合には $(2Q_{zx}Q_{yz})^2$ を最大とするために $Q_{zx} \pm Q_{yz}$ 型の秩序変数が実現する。CeCoSi では実験的に $Q_{zx} \pm Q_{yz}$ が実現することがわかっている [34]。

^{*49} 常に完全基底を得る必要はない。実験的に異方性が決まっている場合にはそれと整合するものだけを考えればよい。後で UNi₄B の例で説明する。

磁場との結合を考えよう．秩序変数は非磁性なので磁場とは偶数次で結合する．磁場が面内成分のみの場合は秩序変数に関しても偶数次となる．なお， z 方向磁場を含む場合には秩序変数の一次である $Q_{zx}H_zH_x + Q_{yz}H_yH_z$ の結合があり (Q_{zx} の脚 z, x を磁場の脚で消している)，この結合に注目してフェロ秩序であることが確かめられた [65]．秩序変数と磁場について $|l_z| = 2$ の結合は，

$$(Q_{zx} + iQ_{yz})^2 = (Q_{zx}^2 - Q_{yz}^2) + 2iQ_{zx}Q_{yz} \quad (46)$$

$$(H_x + iH_y)^2 = (H_x^2 - H_y^2) + 2iH_xH_y \quad (47)$$

となり，ここから $|l_z| = 0, 4$ の結合を作れば良く，それぞれ以下ようになる．

$$(H_x^2 - H_y^2)(Q_{zx}^2 - Q_{yz}^2) + 4H_xH_yQ_{zx}Q_{yz} \quad (48)$$

$$(H_x^2 - H_y^2)(Q_{zx}^2 - Q_{yz}^2) - 4H_xH_yQ_{zx}Q_{yz} \quad (49)$$

一行目が $l_z = 0$ ，二行目が $|l_z| = 4$ で $Q_{4a} \propto \text{Re}(x + iy)^4$ の異方性を持つ．それぞれの項の係数は独立だから， $(H_x^2 - H_y^2)(Q_{zx}^2 - Q_{yz}^2)$ の結合と $H_xH_yQ_{zx}Q_{yz}$ の結合があると思えば良い．

ここで，上記の結合は秩序変数に関して二次であることに注意が必要である．自由エネルギーに現れる項のうち，秩序変数に関する二次の係数が 0 になるところで相転移が生じるため，例えば [100] 磁場中では $Q_{zx}^2 - Q_{yz}^2$ が有限となり， Q_{zx} と Q_{yz} は同時に秩序できない．同様に [110] 磁場中では， $4Q_{zx}Q_{yz} = (Q_{zx} + Q_{yz})^2 - (Q_{zx} - Q_{yz})^2$ が有限となるため， $Q_{zx} + Q_{yz}$ と $Q_{zx} - Q_{yz}$ は同時に秩序できない．

この磁場との結合による異方性と秩序変数の四次の異方性との競合の有無によって磁場誘起相の有無が決まる．今，CeCoSi では四次の異方性によって $Q_{zx} \pm Q_{yz}$ 型がゼロ磁場の秩序変数となっているが，[100] 磁場では Q_{zx} と Q_{yz} は同時に秩序できないため，一方のみが先に高温で秩序する磁場誘起相が生じる．一方で，[110] 磁場ではゼロ磁場の秩序変数 $Q_{zx} \pm Q_{yz}$ のうち片方が磁場中の秩序変数となるため，磁場誘起相は生じず，ドメインが選択されるのみである．[100] と [110] の一方の磁場方向のみで磁場誘起相が生じることは四次の異方性の係数によらず，ゼロ磁場で $Q_{zx}(Q_{yz})$ 型の秩序変数が実現する場合には，[110] 磁場で磁場誘起相が生じ [100] では生じない．

ここでの議論には秩序変数の偶数次の結合しか用いてないため，フェロ (Q_{zx}, Q_{yz}) 以外の $|l_z| = 1$ の秩序変数で時空間反転対称性が異なるもの，磁気双極子 (M_x, M_y)，電気双極子 (Q_x, Q_y)，磁気トロイダル双極子 (T_x, T_y) にも適用できる (強磁性では磁場と一次の結合があるため状況が異なる)．さらに，秩序変数に関して偶数次の結合なので強秩序反強秩序問わずに適用できる．これは例えば，URu₂Si₂ [28] や CeRhIn₅ [36] で提案されているネマティック秩序に適用でき，実際にネマティック秩序になっていれば [100] か [110] のどちらかの磁場によって磁場誘起相が生じるはずである．ランダウ理論による現象論では，しばしば秩序変数の詳細によらずに同形の自由エネルギーが得られるため，このように一般性の高い結論を導くことができる．考えるべきことは，今の場合磁場相図の面内異方性に注目するのだから $|l_z|$ で分類し，正方晶だから $|l_z| = 4$ の結合が可能であることがポイントであった．より複雑な場合 (多重 q 秩序など) でも考えるべきことは変わらず，物理量の異方性を整理してそれらの積で (波数 $\mathbf{0}$ の) スカラーをつくり，秩序変数に関する次数に注目するだけである．

4.4.3 秩序変数の絞り込み: UNi₄B

ここでは，マクロ応答関数の測定が秩序変数やその機構の特定に重要となる例として，UNi₄B の triple- q 秩序について紹介する．ある異方的な現象が生じるからには同じ異方性の秩序変数が存在しなければならぬ，という単純な事実から多重 q 秩序の位相因子が決定できるという例となっている．

UNi₄B では，U サイトが三角格子を組み， $T_N = 20$ K での反強磁気転移で図 19(a) に示す渦上の triple- q 磁気構造が実現すると考えられている [37]．この磁気構造はわかりやすくトロイダル双極子

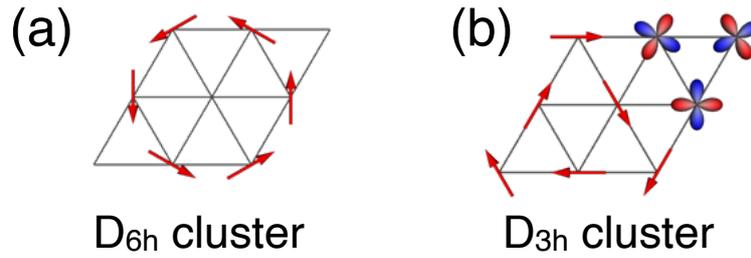


図 19 UNi₄B で提案されている磁気構造. (a) 六回回転中心クラスターの渦型磁気構造 [67]. (b) 三回回転中心クラスターの渦型磁気構造 [43]. 後者では磁気無秩序サイトに三回回転対称性がないので四極子が秩序しており, 前者は無秩序サイトに六回か二回の回転対称性があるため四極子は秩序しない.

$T_z = (\mathbf{r} \times \mathbf{M})_z$ の秩序とみなせる [38]. 拡張多極子の確立の前に電気磁気効果 $(\mathbf{E} \times \mathbf{M})_z$ が予言され [38], バルク金属において初めて電気磁気効果が観測された [39]. UNi₄B の磁気トロイダル秩序と電気磁気効果の観測は, 拡張多極子概念の成立に大きく寄与したようである [50]. しかし, UNi₄B の電気磁気効果においては, 理論と実験が完全に整合しているわけではない. 磁気トロイダル秩序では $(\mathbf{E} \times \mathbf{M})_z$ の結合があるため, 面内の電場 (電流) に対してそれと垂直な面内磁化が生じるはずである. 実験でこの配置での電気磁気効果が観測されたが, それに加えて面直方向の電場 (電流) に対する面内磁化の応答も観測された [51]. 秩序変数と応答関数の異方性は完全に対応しているはずなので, 秩序変数や結晶構造の見直しが必要である. 電気磁気効果の観測以前に結晶構造は完全な六方晶ではなく直方晶である [40] という報告があったことから, 高精度の実験によってこれが検証され, わずかに直方歪みが存在することがわかった [41, 42]. しかし, この直方歪みを考慮しても電気磁気効果の異方性を説明することはできなかった. 面直電場に対する電気磁気効果が生じるためには, 面内成分の磁気トロイダル双極子, あるいは面直電流に対する応答に関する面内の電気双極子が必要である. 磁気トロイダル双極子 T_z に結晶の歪み $\epsilon_{x^2-y^2} \sim Q_{x^2-y^2}$ をかけても磁気トロイダル八極子 $T_{z(x^2-y^2)}$ が出るだけで, 電気磁気効果は生じない.

以上のことから, 結晶構造だけでなく磁気構造も見直す必要があり, 筆者らはこれについて考えた [43]. 問題を整理すると, 微小な結晶の歪み $\epsilon_{x^2-y^2}$ との積で磁気トロイダル双極子か電気双極子が生じるためには, 六方晶の時点で磁気トロイダル八極子 $T_{x^3-3xy^2}, T_{y^3-3yx^2}$ か電気八極子 $Q_{x^3-3xy^2}, Q_{y^3-3yx^2}$ が生じる必要がある. 重要なことに, マクロな多極子として六方晶 D_{6h} の単一な既約表現に属する多極子 T_z だけでなく, 別の既約表現に属する多極子が生じていることになる. 図 19(a) に示すように, クラスター中心が六回対称 D_{6h} 中心にある磁気構造では, 磁気構造は D_{6h} の既約表現で分類されるため既約表現は一つしか出ない. すなわち, 実験事実を説明するためには, クラスター中心が六回対称の D_{6h} 中心ではなく, より低い対称性の点にある必要がある. 磁気秩序は triple- q 秩序である (3 つの三回回転で結びつく波数が同じ重みで同時に秩序している) ため, 三回対称性を保つ必要があり, 可能なクラスター中心は三回対称の D_{3h} 中心ということになる.

そこで, 筆者らは D_{3h} 中心の渦上構造である図 19(b) の構造を提案した [52]. 原点を最近接正三角形の中心に選んで, $(\mathbf{q} \times \mathbf{M}_q)_z$ のようにしてトロイダル型の磁気構造を構成した [53]. この構造は D_{3h} の単一

*50 新学術領域研究「J-Physics: 多極子伝導系の物理」のニュースレターなどを参照.

*51 同じく「J-Physics」のニュースレターでその歴史が垣間見れる.

*52 単位胞の形から「ゼルダの伝説」に登場するアイテムにちなんで「Triforce 秩序」と名付けている. 磁気構造の詳細そのものよりも単位胞の形 (クラスター中心の位置) が重要であることを強調するための命名であったが, hexagonal vortex と trigonal vortex などでもよかった気もする. 磁気的には無秩序なサイトに三回対称性がないため電気四極子が秩序する.

*53 このように, サイト自由度と局所自由度を各々多極子で分解してからその直積の分解で多極子基底を得るよりも, サイト (波数) と局所自由度を合わせて多極子基底を構成する方が簡単な場合がある. 特に, 実験からマクロな多極子が決まっている場

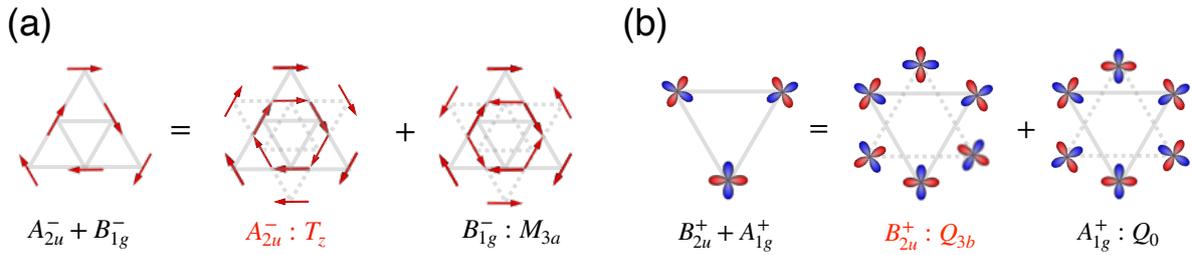


図 20 三回回転中心クラスター上の磁気秩序の仮想クラスターを用いた多極子基底への分解 [43]. 主秩序変数である磁気成分は 6 回回転偶の磁気トロイダル双極子 T_z と奇数の磁気八極子 $M_{x^3-3xy^2}$ を含み、二次的秩序変数である四極子はこれらの積として作れる $Q_{y^3-3yx^2}$ を含む (z と X について反対称積をとった).

の既約表現に属するが、 D_{6h} の既約表現で表すには仮想クラスターが必要で、図 20 に示すように C_2 回転に対応する偶奇に応じて 2 種類の磁気多極子 (磁気トロイダル双極子 T_z と磁気八極子 $M_{x^3-3xy^2}$) を含む. 二次的秩序変数としてこれらの積で電気八極子 $Q_{y^3-3yx^2}$ が生じる (添字 x と z に関して反対称積をとっている). この電気八極子と結晶の歪み $\epsilon_{x^2-y^2}$ が結合することで分極 Q_y が生じ、面直電流に対する電気磁気効果と整合する. 電気双極子 Q_y が出ることは正三角形 Δ ($Q_{y^3-3yx^2}$) を横から押して歪ませると上向き矢印 (Q_y) のようになる、と考えれば理解できる. 一方、正六角形を歪ませても、もともと反転対称だから双極子は生じない [54]. 重要だったのは、マクロ応答テンソルが結晶点群 D_{6h} の 2 つの既約表現を含んでいるため、クラスター中心の対称性がより低い D_{3h} になる必要がある、ということである.

図 19(a) と (b) の構造は、磁気構造因子 M_q が同じで位相因子のみが異なっている. すなわち、ここでの議論ではマクロ応答関数 (電気磁気効果) を二成分測ることで多重 q 秩序の位相因子が決まったことになる. 今の場合秩序波数は既知であったが [37], 具体的な波数が決まっていなくてもマクロ物性の異方性からクラスター中心が決まるので、多重 q 秩序の場合にはその位相因子が決まることになる. 多重 q 秩序の位相因子を決定するのは通常難しく、このように多極子による異方性の解析を駆使して求めることが重要となる. 今の場合直方歪みがあるために電気双極子が引き起こす電気磁気効果で検証できたが、完全な六方晶の場合には電気八極子が出るかどうかを実験的に決めることが位相因子を決める重要な点となる. 圧電効果 (電場をかけると歪む: $E_y \epsilon_{x^2-y^2} + E_x \epsilon_{xy}$) などで電気八極子を検出できる.

なお、ここではマクロ物性とマクロな多極子との整合性から秩序変数を絞り込んだが、さらなる検証には局所対称性の観点が必要である. 図 21 には従来提案されていたトロイダル秩序と新たに提案した Triforce 秩序の磁気構造が、B, Ni を含む結晶構造の上に描かれている. B や Ni サイトは最近接 U が作る三角形の中心にあり、トロイダル秩序では B サイトに内部場が消えるサイトは無いが、Triforce 秩序では C_3 中心の B サイトで内部場が消える. これは、例えば核磁気共鳴のピークのシフトの有無で検証できるはずである. URu₂Si₂ の例で示したように、より詳細な局所異方性の解析も多極子基底を用いて首尾よく実行できる. また、バルク金属での電流誘起磁化測定はこの系が初めてであり、その後も例が少ないことを考慮すると、秩序変数を仮定せずに電気磁気効果の結果と他の実験の整合性を考えるのも重要である. 電気磁気効果の実験結果から面直の磁気トロイダル双極子 T_z と面内の電気双極子 Q_y が生じるため

合 (あるいは望む現象の異方性が決まっている場合) は完全基底を張る必要はなく、サイトと局所自由度を合わせて構成したほうが早い. 多極子 (既約表現) を指定すると考えるべき自由度はかなり減る. 例えば、六回回転偶 (奇) という条件があれば 6 つのサイトが一つの自由度で表される (サイトが回転軸を通る場合には局所自由度が $l_z = 0$ に限られる) し、ある鏡映に対して偶 (奇) という条件があればさらに自由度が半分になる、などのように異方性を具体的に指定していく毎に自由度が減っていく.

*54 UNi₄B の実際の結晶構造は単に三角格子を歪ませただけではない複雑なものとなっているので、ここでの議論ほど単純ではない. 詳細は論文 [43] を参照のこと.

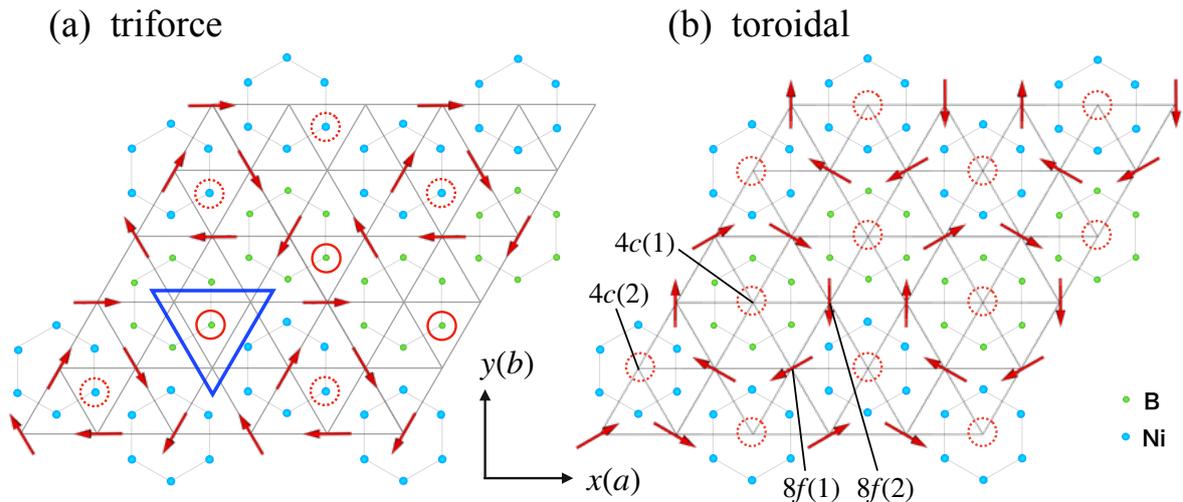


図 21 UNi₄B の結晶構造と磁気構造 [43]. 内部磁場が消える箇所を赤丸で示している. 三回回転中心クラスターの Triforce 秩序では内部磁場が消える B サイトがあるが, 六回回転中心クラスターのトロイダル秩序では全ての B サイトに内部磁場が生じる.

これらの外積で表される磁気双極子 M_x も生じるはずである. 対称性の観点からは自発磁化が生じても良いが, 相互作用が反強的であることを考えると異方的磁気双極子成分が支配的である可能性もあり, この場合 y_z 面内のホール効果の観測などによって検証できるはずである.

本稿では, 秩序変数の対称性の議論に重点を置いたが, 論文 [43] では, 主に秩序の機構に関して解析した. 簡単に結論を述べると, 図 19 のようにトロイダル秩序と Triforce 秩序では四極子の分布が異なる (図中で磁気秩序サイトにも四極子がある. また, 四極子自由度の重要性は弾性定数の測定で明らかになっている [44]). 具体的には, トロイダル秩序では $(Q_{x^2-y^2}, Q_{xy})$ 四極子の波数空間での分布が, 磁気秩序のものと同じ $\mathbf{q} = (1/3, 0, 0)$ の成分のみをもち, Triforce 秩序では磁気秩序とは異なる K 点成分 $\mathbf{q} = (1/3, -1/3, 0)$ をもつ. 磁気双極子は $|l_z| = 1$, 電気四極子は $|l_z| = 2$ であるから, $l_z = 0$ とするように $(M_x^2 - M_y^2)Q_{x^2-y^2} + 2M_xM_yQ_{xy}$ の形で結合するので, 電気四極子の相互作用が磁気秩序の安定性に影響する. 実際に, 四極子相互作用が磁気秩序波数で最大のときにはトロイダル秩序が, K 点で最大のときには Triforce 秩序が実現することを示した. また, 磁気無秩序サイトに四極子が秩序し, そのサイト上のエントロピーを解消することが, 低温での安定性につながることを議論した. これは, 電氣的な自由度と磁氣的な自由度の結合が, 秩序の機構にも秩序下での応答にも重要であることの例となっており, 任意の電氣的/磁氣的異方性を記述できる多極子を用いた解析の有効性を示す例になっていることだろう. また, ここでは磁気双極子と電気四極子間の 3 次結合によって triple- \mathbf{q} 秩序が安定となった (3 次の結合なので波数空間で 3 つの波数間の結合がつかれる) が, 立方晶や六方晶で $|l_z| = 2$ の電気四極子同士の 3 次の結合では $|l_z| = 6$ がつくれ, 平均場やランダウ理論の範囲では無限小の結合で triple- \mathbf{q} 秩序を安定化させることがわかっている [45-47]. これも, 物理的な自由度の異方性を多極子で記述しそれらから (波数 $\mathbf{0}$ の) スカラーを構成するという一貫した方針が, 状態の縮退や交差相関の対称性による整理のみならず, 秩序機構やそれがはたらく典型的な系を発見することもできるということの一つの例になっている.

5 おわりに

本稿では、多極子が異方性を記述する基底であること、解析に必要なことは多極子の結合で電気スカラーを構成することだけであることを強調する形で、近年の多極子理論の発展を紹介した。初見では抽象的に見える記述も多々あったかもしれないが、やるべきことは物理量を異方性で整理してからその積でスカラー作るだけである。対称性に関する考察を100回すれば100回、1000回すれば1000回スカラーを作ることになるため、すぐに慣れるだろう(現象について考えるたびにちゃんとスカラーになっているかを確認めれば100回くらいはすぐに達する。点群や空間群を用いた考え方では、系や秩序変数が変わるたびに違う表を参照する必要があるため、なかなか慣れないしすぐに忘れてしまう)。本稿で解説した重要な点をまとめると、(1)対称性に基づく議論をする際には対称性そのものに注目するよりも異方性に注目したほうがその物理的帰結とのつながりが明確である、(2)異方性の物理的帰結を得るには、秩序変数と物理的現象の積でスカラーをつくれればよく、多極子の脚(添字)を揃えて消すように考えれば良い、(3)演算子の多極子基底を用いて essential parameter 解析を行う(ヒルベルト空間で現象を表す演算子との積で恒等演算子をつくるような物理プロセスをみつける)と、時空間対称性よりも深いレベルで現象が生じる/生じないや現象の機構を発見できる、となる^[55]。

紙面の都合や筆者の力量と怠慢、及び速水・楠瀬らによる固体物理誌における連載記事^[2]や最近のレビュー論文^[4]との大きな重複をさけるため、いくつかの重要な要素を紹介しなかった。交差相関をはじめとする具体的な応用例や実験例に関しては、当該連載記事やレビュー論文を参照いただきたい。また、本稿では簡潔に書きすぎた結晶中での多極子基底の構成方法に関しては、大岩の博士論文^[4]に具体的な例が多くわかりやすい。また、主に紙面の都合から、従来よりの局在多極子についてはほとんど解説しなかった。局在多極子を従来の方法で解説すると、点群や二重群の既約表現の知識を必要とすることから多極子物理の敷居が高くなっていることを考え、本稿では図解しやすい拡張多極子の場合に限定した。局在多極子の自由度が重要となる系では、結晶場スキームの特定や弾性定数の測定などによって感受率が発達する自由度を常磁性相の実験によって知ることができるなどの特色があり^[48, 49]、異方性を直接的に観測できる代表的な実験手法である共鳴 X 線散乱では原子位置での異方性を観測するため^[50]、現在においても多極子物理の基本的な対象である。これら局在多極子(+原子自由度の遍歴多極子)については、倉本らによるレビュー論文^[51]や楠瀬^[52]、久保^[53]、柳^[54]らの講義ノートなどを参照されたい。また、近年は密度汎関数理論に基づいて多極子間相互作用を計算する手法も発展してきており^[55-59]、多極子秩序やゆらぎの定量的な評価ができるようになってきている点も重要な発展である。拡張多極子に関する文献は理論・実験含めて多々あるが、やはり速水・楠瀬によるレビュー論文^[4]を一読されたい。また、(拡張)多極子を含む電子系の物理一般の教科書として楠瀬による「スピンと軌道の電子論」^[60]がある。最近の発展としては、例えばディラック方程式から電子のカイラリティの起源を明らかにする試みがあり、電気トロイダル単極子が基礎方程式においても電子のカイラリティを記述することがわかってきている^[61, 62]。さらに、第一原理計算から多極子基底を張ったタイトバインディングモデルへのマップができるようになってきており^[16]、多極子と現象との関係の定量的理解が進んでいくだろうと思われる。

これまで、多極子理論の応用としてよく知られているのは、交差相関や波数空間でのスピン分裂などが主だったが、完全基底としての多極子概念が確立したからにはさらに急速な発展があって然るべきだろう。本稿が、多極子に関する研究に興味をもった方にとって少しでも助けになれば幸いである。

^{*55} (3)の点は非常に重要なことだが、異方性に注目する観点を強調するという方針のため、紙面の都合により波数空間でのスピン分裂しか具体例を紹介できなかった。他の例については、ここで紹介する固体物理誌における連載記事や最近のレビュー論文を参照されたい。

謝辞

本稿執筆に関して、服部一匡、大岩陸人、楠瀬博明 (敬称略) との多極子に関する議論が大変役立ちました。本稿の執筆の機会を与えてくださった、井澤公一、大槻純也各氏に感謝致します。また、「アシンメトリ量子若手秋の学校」世話人の方々に感謝申し上げます。

参考文献

- [1] S. Hayami and H. Kusunose, [J. Phys. Soc. Jpn. **93**, 072001 \(2024\)](#).
- [2] 速水 賢, 八城 愛美, 柳有起, 楠瀬博明, 「ミクロな多極子による電子物性の表現論 (その 1)」, 固体物理 **54**(3), 131-145 (2019), (その 2) 固体物理 **55**(1), 1-11 (2020), (その 3) 固体物理 **55**(8), 379-396 (2020), (その 4) 固体物理 **56**(1), 1-19 (2021), (その 5) 固体物理 **56**(4), 171-188 (2021), (その 6) 固体物理 **56**(7), 333-353 (2021), (その 7) 固体物理 **56**(10), 507-531 (2021), (その 8) 固体物理 **57**(3), 181-201 (2022), (その 9) 速水 賢, 大岩 陸人, 八城 愛美, 柳 有起, 楠瀬 博明, 固体物理 **58**(1), 11-30 (2023), (その 10: 最終回) 速水賢, 大岩 陸人, 八城 愛美, 柳 有起, 楠瀬博明, 固体物理 **58**(7), 357-376 (2023).
- [3] 八城愛美, [博士学位論文 \(北海道大学, 2022\)](#).
- [4] 大岩陸斗, [博士学位論文 \(明治大学, 2023\)](#).
- [5] S. Hayami, M. Yatsushiro, Y. Yanagi, and H. Kusunose, [Phys. Rev. B **98**, 165110 \(2018\)](#).
- [6] M. Yatsushiro, H. Kusunose, and S. Hayami, [Phys. Rev. B **104**, 054412 \(2021\)](#).
- [7] S. Hayami and H. Kusunose, [J. Phys. Soc. Jpn. **87**, 1 \(2018\)](#).
- [8] H. Kusunose, R. Oiwa, and S. Hayami, [J. Phys. Soc. Jpn. **89**, 1 \(2020\)](#).
- [9] S. Hayami and H. Kusunose, [Phys. Rev. B **103**, L180407 \(2021\)](#).
- [10] S. Nakatsuji, N. Kiyohara, and T. Higo, [Nature **527**, 212 \(2015\)](#).
- [11] M.-T. Suzuki, T. Koretsune, M. Ochi, and R. Arita, [Phys. Rev. B **95**, 094406 \(2017\)](#).
- [12] H. Kusunose, R. Oiwa, and S. Hayami, [Phys. Rev. B **107**, 195118 \(2023\)](#).
- [13] T. Hahn, ed., [International tables for crystallography: Space group symmetry v. A: Space-group symmetry \(Kluwer Academic, Tucson, AZ, 2006\)](#).
- [14] 犬井鉄郎, 田辺行人, 小野寺嘉孝, 「応用群論 - 群表現と物理学 -」 (裳華房, 1976).
- [15] MultiPie: H. Kusunose and R. Oiwa, URL: <https://cmt-mu.github.io/MultiPie/README.html>.
- [16] SymClosestWannier: R. Oiwa, URL: <https://github.com/CMT-MU/SymClosestWannier>.
- [17] S. Bhowal and N. A. Spaldin, [Phys. Rev. X **14**, 011019 \(2024\)](#).
- [18] H. Watanabe and Y. Yanase, [Phys. Rev. B **98**, 245129 \(2018\)](#).
- [19] R. Oiwa and H. Kusunose, [J. Phys. Soc. Jpn. **91**, 014701 \(2022\)](#).
- [20] O. V. Pylypovskiy, S. F. Weber, P. Makushko, I. Veremchuk, N. A. Spaldin, and D. Makarov, [Phys. Rev. Lett. **132**, 226702 \(2024\)](#).
- [21] S. F. Weber, A. Urru, S. Bhowal, C. Ederer, and N. A. Spaldin, [Phys. Rev. X **14**, 021033 \(2024\)](#).
- [22] サクライ J. J., 「現代の量子力学 (上)(下)」 (吉岡書店, 1985).
- [23] L. Šmejkal, J. Sinova, and T. Jungwirth, [Phys. Rev. X **12**, 040501 \(2022\)](#).
- [24] M. Naka, S. Hayami, H. Kusunose, Y. Yanagi, Y. Motome, and H. Seo, [Nat. Commun. **10**, 4305 \(2019\)](#).
- [25] 中 惇, 求幸年, 妹尾仁嗣, 「交替磁性体のスピン分裂と交差相関」, 固体物理 **59**(5) (2024).
- [26] M. Hiraishi, H. Okabe, A. Koda, R. Kadono, T. Muroi, D. Hirai, and Z. Hiroi, [Phys. Rev. Lett. **132**,](#)

- I66702 (2024).
- [27] J. A. Mydosh, P. M. Oppeneer, and P. S. Riseborough, *J. Phys. Condens. Matter* **32**, 143002 (2020).
- [28] R. Okazaki, T. Shibauchi, H. J. Shi, Y. Haga, T. D. Matsuda, E. Yamamoto, Y. Onuki, H. Ikeda, and Y. Matsuda, *Science* **331**, 439 (2011).
- [29] T. Durakiewicz, *Philos. Mag.* **94**, 3723 (2014).
- [30] C. Bareille, F. L. Boariu, H. Schwab, P. Lejay, F. Reinert, and A. F. Santander-Syro, *Nat. Commun.* **5**, 4326 (2014).
- [31] S. Kambe, Y. Tokunaga, H. Sakai, T. Hattori, N. Higa, T. D. Matsuda, Y. Haga, R. E. Walstedt, and H. Harima, *Phys. Rev. B* **97**, 235142 (2018).
- [32] H. Tanida, Y. Muro, and T. Matsumura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **87**, 023705 (2018).
- [33] H. Tanida, K. Mitsumoto, Y. Muro, T. Fukuhara, Y. Kawamura, A. Kondo, K. Kindo, Y. Matsumoto, T. Namiki, T. Kuwai, and T. Matsumura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **88**, 054716 (2019).
- [34] T. Matsumura, S. Kishida, M. Tsukagoshi, Y. Kawamura, H. Nakao, and H. Tanida, *J. Phys. Soc. Jpn.* **91**, 064704 (2022).
- [35] M. Manago, A. Ishigaki, H. Tou, H. Harima, H. Tanida, and H. Kotegawa, *Phys. Rev. B* **108**, 085118 (2023).
- [36] F. Ronning, T. Helm, K. R. Shirer, M. D. Bachmann, L. Balicas, M. K. Chan, B. J. Ramshaw, R. D. McDonald, F. F. Balakirev, M. Jaime, E. D. Bauer, and P. J. W. Moll, *Nature* **548**, 313 (2017).
- [37] S. A. M. Mentink, A. Drost, G. J. Nieuwenhuys, E. Frikkee, A. A. Menovsky, and J. A. Mydosh, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 1031 (1994).
- [38] S. Hayami, H. Kusunose, and Y. Motome, *Phys. Rev. B* **90**, 024432 (2014).
- [39] H. Saito, K. Uenishi, N. Miura, C. Tabata, H. Hidaka, T. Yanagisawa, and H. Amitsuka, *J. Phys. Soc. Jpn.* **87**, 033702 (2018).
- [40] Y. Haga, A. Oyamada, T. D. Matsuda, S. Ikeda, and Y. Ōnuki, *Physica B Condens. Matter* **403**, 900 (2008).
- [41] C. Tabata, H. Sagayama, H. Saito, H. Nakao, and H. Amitsuka, *J. Phys. Soc. Jpn.* **90**, 064601 (2021).
- [42] J. Willwater, S. Stülow, M. Reehuis, R. Feyerherm, H. Amitsuka, B. Ouladdiaf, E. Suard, M. Klicpera, M. Vališka, J. Pospíšil, and V. Sechovský, *Phys. Rev. B* **103**, 184426 (2021).
- [43] T. Ishitobi and K. Hattori, *Phys. Rev. B* **107**, 104413 (2023).
- [44] T. Yanagisawa, H. Matsumori, H. Saito, H. Hidaka, H. Amitsuka, S. Nakamura, S. Awaji, D. I. Gorbunov, S. Zherlitsyn, J. Wosnitza, K. Uhlířová, M. Vališka, and V. Sechovský, *Phys. Rev. Lett.* **126**, 157201 (2021).
- [45] H. Tsunetsugu, T. Ishitobi, and K. Hattori, *J. Phys. Soc. Jpn.* **90**, 043701 (2021).
- [46] K. Hattori, T. Ishitobi, and H. Tsunetsugu, *Phys. Rev. B* **107**, 205126 (2023).
- [47] T. Ishitobi and K. Hattori, *Phys. Rev. B* **104**, L241110 (2021).
- [48] 鬼丸孝博, 「マクロ測定から見た結晶場と多極子自由度～発展「四極子と超伝導の共存」」 (物性研究 **97**, 764, 2012).
- [49] 柳澤達也, 「超音波からみた多極子・ラットリング」 (物性研究 **97**, 791, 2012).
- [50] 松村武, 「共鳴 X 線散乱- f 電子系化合物における多極子秩序の観測-」 (スクッテルダイト若手夏の学校講義ノート, 2006).
- [51] Y. Kuramoto, H. Kusunose, and A. Kiss, *J. Phys. Soc. Jpn.* **78**, 072001 (2009).
- [52] 楠瀬博明, 「多極子入門」 (物性研究 **97**, 730, 2012).
- [53] 久保勝規, 「多極子秩序の微視的理論」 (スクッテルダイト若手夏の学校講義ノート, 2006).

- [54] 柳有起, 「実験家向けの多極子入門」 (物性研究・電子版 **6**, 061201, 2017).
- [55] N. Iwahara and L. F. Chibotaru, [Phys. Rev. B **91**, 174438 \(2015\)](#).
- [56] N. Iwahara, L. Ungur, and L. F. Chibotaru, [Phys. Rev. B **98**, 054436 \(2018\)](#).
- [57] L. V. Pourovskii and S. Khmelevskiy, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. **118**, [10.1073/pnas.2025317118](#) (2021).
- [58] S. Khmelevskiy and L. V. Pourovskii, [Communications Physics **7**, 1 \(2024\)](#).
- [59] J. Otsuki, K. Yoshimi, H. Shinaoka, and H. O. Jeschke, [Phys. Rev. B **110**, 035104 \(2024\)](#).
- [60] 楠瀬博明, 「スピンと軌道の電子論」 (講談社サイエンティフィック, 2019).
- [61] S. Hoshino, M.-T. Suzuki, and H. Ikeda, [Phys. Rev. Lett. **130**, 256801 \(2023\)](#).
- [62] H. Kusunose, J-i. Kishine, and H. Yamamoto, [arxiv:2404.13636](#).

遍歴強相関電子系における多極子秩序の理論

東京大学総合文化研究科 角田峻太郎

1 はじめに

本稿は「アシンメトリ量子 若手秋の学校」(2024年9月開催 @ 北海道・美瑛)のために書き下ろしたものである。この学校に関して、世話人の方には「最近が多体計算をやる人が少ないので、そういうのを含めて多極子のメカニズムなどについてお願いしたい」という風に依頼を頂いた。講義の依頼を頂いたこと自体は光栄に思ったのだが、同時にその内容については「荷が重いな」というのが第一印象だった。というのは、私自身も別に多体計算の経験が豊富な訳ではなく、むしろ大学院生時代は「超伝導ギャップ構造を対称性やトポロジーで分類する」という一体問題の数理解析ばかりやっていたからである。^{*1} 微視的なモデルの数値計算という意味では大学院生のときから取り組んではいたが、まともな(?)多体計算に取り組み始めたのは学位を取って以降というのが自分の中の認識であった。とりあえず、多少は経験がある遍歴磁性について書こうと決めたのだが、既に教科書も多数あり、私より遥かに経験豊富な方もいる中で私が書くべき内容は何だろう…と迷い、なかなか思うように筆が進まなかった。

しかしながら、主に大学院生向けの講義という性質を考えると、よく知られた教科書的な記述であっても、それに最近の研究の知見を織り交ぜながら、あるいは実際の研究で行っている手続きを紹介しながら焼き直しを行うことで教育的な内容にできるのではないかと思うに至った。特に、最近では軌道・副格子を複数もつ多自由度系で発現する、(ときに複雑な)多極子秩序に関する研究も増えてきた。例えば、伝統的にはただのコリニア反強磁性に分類されるものでも、結晶構造の妙によって実際には高次磁気多極子の強的 ($Q = 0$) 秩序とみなせるものが知られつつある; 磁性相で時間・空間反転対称性を同時に破る磁気四極子秩序 [2–4] や、時間反転対称性を破って異方的スピン分裂を引き起こす磁気八極子秩序 [5–11] がその例である。^{*2} これらの磁気秩序も含め、あらゆる磁気構造を結晶の対称性を利用して分類する試みも様々に行われている [15–23]。このような中で、伝統的な教科書にあるような「強磁性と反強磁性のみ(と、少しスピン密度波)」という記述はやや現状とは隔たりがあるように思われる。そこで本稿では、**遍歴磁性体の研究で古くから用いられている多体計算手法を、できる限り一般の多極子秩序へ拡張しながら導入し、またそれによって得られる計算結果を適宜示していくことにする**。^{*3} 具体的には、遍歴電子系の典型的なモデルであるハバードモデルを出発点とし (2節)、それを取り扱う方法として最も基本の近似理論である平均場理論を導入する (3節)。次に、乱雑位相近似や揺らぎ交換近似に基づく動的感受率の計算方法

^{*1} なお、超伝導それ自体は電子相関によって導かれる interacting な現象であるが、平均場近似を仮定して Bogoliubov-de Gennes ハミルトニアンに落としてしまえば、あとは一体のバンド理論の分類問題と等価である。こちらの話題に興味がある人は、別のオンラインワークショップで講師をした際のテキストを公開しているので参照されると良い [1]。当然ながらかなり数学的な内容になっており、本稿の内容とはほとんど関係がない。

^{*2} 秩序相でエネルギーバンド構造に異方的スピン分裂を伴う磁気秩序に関しては、例えば文献 [12] で詳しく解説されているのでそちらを参照するとよい。この磁気秩序は最近では「交替磁性 (altermagnetism)」とも呼ばれ盛んに議論されている [13, 14]。人によって定義が微妙に異なるが、交替磁性と言う場合は d 波や g 波といった偶パリティ型の分裂がスピン軌道相互作用がなくても起きるような磁気状態を指すことが多く、磁気八極子という場合はスピン軌道相互作用がある場合も含めて扱うことが多いように思う。いずれにせよ、同じようなものを指す用語が複数ある状況は初学者には紛らわしい。

^{*3} 私の力不足により、すべてを一般化しきるのは難しかったので、適宜条件を限定して妥協したところがある (そのような場合には明示的に条件を示したつもりである)。

を紹介する (4 節)。*4 もちろん、磁気秩序が多少複雑になったところで計算の枠組みが大幅に変わる訳ではないのだが、初学者にとっては教科書の記述から拡張させるのが意外と難しかったりするもので、そういう方たちの助けに少しでもなれば幸いである。

また、今回のテーマに限った話ではないが、深い理解を得るためには実際に手を動かして計算してみるのが良いと私自身は考えている。そこで、本稿で導入する遍歴磁性体の理論について、**実際に数値計算を行うプログラム**を GitHub で公開することにした [24]。プログラムは全て Julia 言語*5 で書かれており、本稿で紹介するすべての数値計算結果はそれらのプログラムを使用して再現することができる。プログラム本体とは別に、数値計算上の Tips など適宜解説を加えた Jupyter Notebook 形式も用意したので、*6 意欲があればこれらを利用してまた別の模型を解析したり、新たな計算を拡張したりということも可能であるだろうと考えている。*7

本稿の執筆にあたっては、文献 [25–28] を特に参考にした。いざ書き始めてみると、平均場理論と乱雑位相近似についての記述だけで結構な分量になってしまい、揺らぎ交換近似に関する記述が (時間の都合もあって) かなり短くなってしまった。この手法のテクニカルな側面は、先に述べたプログラムのソースコードを参照して補って頂ければと思う。内容の性質上、私自身が研究した訳ではないトピックが多く含まれており、誤った記述をしている可能性がある；そのような場合はひとえに私の浅学によるものである。もし誤りや不十分な点を見つけた際は遠慮なくご指摘を頂ければ幸いである。

2 遍歴電子系の典型的な模型：ハバード模型

本節では準備体操として、遍歴電子系の理論研究においておそらく最もよく用いられる模型と考えられる、強束縛近似のもとでのハバード模型を導入する。ここでは、スピン以外に軌道・副格子の内部自由度を含む場合にも使える一般的な表式で導入しておき、後で具体例を与えることにする。以下、軌道・副格子の内部自由度をまとめて ζ 、スピン自由度を s ($=\uparrow, \downarrow$) で表す。また対象となる物質は結晶、すなわち離散並進対称性をもつ系を考えることにし、模型にはすべて周期境界条件を課すものとする。格子定数はすべて 1 として取り扱う。

いま、単位胞 \mathbf{R} ・内部座標 \mathbf{r}_ζ に位置するサイトに局在した、自由度 (ζ, s) をもつ電子の生成・消滅演算子をそれぞれ $c_{\mathbf{R}, \zeta s}^\dagger, c_{\mathbf{R}, \zeta s}$ と表す。1 電子のハミルトニアンとしては、強束縛近似を採用して

$$\mathcal{H}_0 = \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} \sum_{\zeta, \zeta'} \sum_{s, s'} H_0(\mathbf{R}, \mathbf{R}')_{\zeta s, \zeta' s'} c_{\mathbf{R}, \zeta s}^\dagger c_{\mathbf{R}', \zeta' s'} \quad (2.1)$$

のように表すのが一般的である。ここで $H_0(\mathbf{R}, \mathbf{R}')_{\zeta s, \zeta' s'}$ は、位置 $\mathbf{R} + \mathbf{r}_\zeta$ にある自由度 (ζ', s') の電子から $\mathbf{R}' + \mathbf{r}_{\zeta'}$ にある自由度 (ζ, s) の電子への“遷移積分”を表す。*8 並進対称性から、“遷移積分”は 2 つの座標の差のみに依存する： $H_0(\mathbf{R}, \mathbf{R}')_{\zeta s, \zeta' s'} = H_0(\mathbf{R} - \mathbf{R}')_{\zeta s, \zeta' s'}$ 。実際に解析を行う際には、フーリエ変

*4 数ある多体計算の手法の中で、これらは主に「弱相関側」と呼ばれるアプローチに相当する。揺らぎ交換近似に関しては強相関効果を取り入れた手法と表現されることがあるが、これは「弱相関側の手法の中では強相関寄り」くらいの意味で解釈するのが適切である。なお、「強相関側」で有効な理論とされる動的平均場理論や resonating valence bond 理論などについては筆者の経験が全くないため本稿では記載しない。

*5 <https://julialang.org/>

*6 Jupyter Notebook はコードブロックの他に Markdown 形式で文章を打つこともでき、今回のようにコードの解説を作成したりするには便利である。しかし同時に予期せぬバグの温床にもなりやすいので、実際に研究をする際に Jupyter Notebook 上で開発を行うことは推奨しない。

*7 なお、私自身も数値計算のプロという訳ではないので、必ずしも最適なコーディングにはなっていないかもしれない。ここはもっと効率的に書ける、など気付いたことがあればご指摘頂けると嬉しく思う。

*8 通常、遷移積分という場合はスピンに依存しないものを指す場合が多い。ここでは、ハミルトニアンがスピン軌道相互作用を含む場合も考慮し、スピンにも依存する表式で書いているため、敢えて“遷移積分”と二重引用符付きで表現している。

換を行って実空間表示から運動量空間表示へ移るのが便利である。単位胞の総数を N とし、電子の消滅演算子のフーリエ変換を

$$c_{\mathbf{k},\zeta s} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}+\mathbf{r}_\zeta)} c_{\mathbf{R},\zeta s}, \quad c_{\mathbf{R},\zeta s} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}+\mathbf{r}_\zeta)} c_{\mathbf{k},\zeta s} \quad (2.2)$$

によって導入する (両辺のエルミート共役を取ることによって生成演算子のフーリエ変換も得られる)。*9 これを用いると、式 (2.1) のハミルトニアンは

$$\mathcal{H}_0 = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\zeta, \zeta'} \sum_{s, s'} H_0(\mathbf{k})_{\zeta s, \zeta' s'} c_{\mathbf{k}, \zeta s}^\dagger c_{\mathbf{k}, \zeta' s'} \quad (2.4)$$

のように、運動量について対角化された形式で書くことができる。ここで、

$$H_0(\mathbf{k})_{\zeta s, \zeta' s'} = \sum_{\mathbf{R}} e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}+\mathbf{r}_\zeta - \mathbf{r}_{\zeta'})} H_0(\mathbf{R})_{\zeta s, \zeta' s'} \quad (2.5)$$

は“遷移積分”を運動量空間へフーリエ変換したものである。これを、 ζs 行・ $\zeta' s'$ 列に成分 $H_0(\mathbf{k})_{\zeta s, \zeta' s'}$ をもつ行列 $\hat{H}_0(\mathbf{k})$ として捉え、*10 対角化を行うことでエネルギーバンド構造を得ることができる。

1 電子のハミルトニアンを考えたので、次に電子間の相互作用を考えよう。電子間のクーロン斥力は金属中では遮蔽されて短距離力になるので、第一近似として同一サイト上の電子間にのみ作用すると考える。特に、同一軌道内の相互作用 U_ζ のみを考えることにすると、ハミルトニアンは

$$\mathcal{H}_{\text{int}} = \sum_{\mathbf{R}} \sum_{\zeta} U_\zeta n_{\mathbf{R}, \zeta \uparrow} n_{\mathbf{R}, \zeta \downarrow} = \sum_{\mathbf{R}} \sum_{\zeta} U_\zeta c_{\mathbf{R}, \zeta \uparrow}^\dagger c_{\mathbf{R}, \zeta \uparrow} c_{\mathbf{R}, \zeta \downarrow}^\dagger c_{\mathbf{R}, \zeta \downarrow} \quad (2.6)$$

と書ける。*11 ここで、 $n_{\mathbf{R}, \zeta s} := c_{\mathbf{R}, \zeta s}^\dagger c_{\mathbf{R}, \zeta s}$ は電子数演算子である。式 (2.2) を用いてフーリエ変換を行うと、

$$\mathcal{H}_{\text{int}} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{q}} \sum_{\zeta} U_\zeta c_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{q}, \zeta \uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}_2 - \mathbf{q}, \zeta \downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}_2, \zeta \downarrow} c_{\mathbf{k}_1, \zeta \uparrow} \quad (2.7)$$

となる。一体部分とまとめて、ハバード模型のハミルトニアンは以下のように書くことができる。

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{Hubbard}} &= \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{\text{int}} \\ &= \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\zeta, \zeta'} \sum_{s, s'} H_0(\mathbf{k})_{\zeta s, \zeta' s'} c_{\mathbf{k}, \zeta s}^\dagger c_{\mathbf{k}, \zeta' s'} + \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{q}} \sum_{\zeta} U_\zeta c_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{q}, \zeta \uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}_2 - \mathbf{q}, \zeta \downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}_2, \zeta \downarrow} c_{\mathbf{k}_1, \zeta \uparrow} \end{aligned} \quad (2.8)$$

*9 ここでは、各副格子の内部座標 \mathbf{r}_ζ を含めたフーリエ変換を考えている。副格子が複数ある系の場合、このような定義のもとではハミルトニアンの波数表示 $\hat{H}_0(\mathbf{k})$ が一般にブリルアンゾーンの周期性を満たさない [すなわち、逆格子ベクトルを \mathbf{G} として $\hat{H}_0(\mathbf{k}) \neq \hat{H}_0(\mathbf{k} + \mathbf{G})$]。一方で、別のフーリエ変換の定義として内部座標を含めないものも存在する：

$$c_{\mathbf{k}, \zeta s} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} c_{\mathbf{R}, \zeta s}, \quad c_{\mathbf{R}, \zeta s} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} c_{\mathbf{k}, \zeta s} \quad (2.3)$$

この場合には、任意の逆格子ベクトル \mathbf{G} に対して $\hat{H}_0(\mathbf{k}) = \hat{H}_0(\mathbf{k} + \mathbf{G})$ が成り立つ。数値計算をする際にはブリルアンゾーンの周期性を満たしている方が何かと都合が良いので、実用上は内部座標を含めない定義を採用することが多い (例外もあるが)。ただし、内部座標を含めない定義はハミルトニアンの表示がやや複雑になるので、本講義ノートでは内部座標を含むフーリエ変換を用いて話を進める。なお、両者の定義はユニタリ変換で繋がっているため、いずれを用いても (当然であるが) エネルギーバンド構造は変わらない。

*10 本稿では、行列を表す場合はハット (^) 付きで表現するものとする。

*11 多軌道模型の場合、オンサイト相互作用だけに限定したとしても、軌道内斥力 U_ζ 以外の項が効いてくることがしばしばある。実際、軌道間斥力 $U' \cdot$ フント結合 $J \cdot$ ペアホッピング J' といった相互作用が多軌道模型では許され [29]、これらを考慮した模型解析も数多く行われている。議論が複雑になるのを避けるため、本稿ではこれらの寄与は考えないことにする。

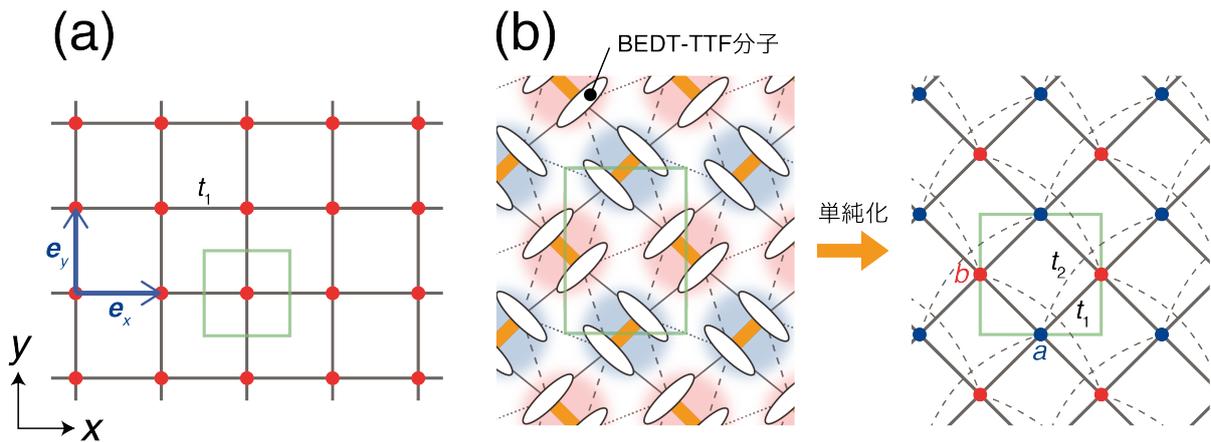


図1 (a) 最近接の遷移積分 (t_1) のみを含む正方格子模型。(b) 異方的な次近接の遷移積分 (t_2) を含む、拡張された正方格子模型。有機導体 κ -(BEDT-TTF) $_2X$ にある種の単純化を行ったものとみなせる。それぞれの図で、緑色の長方形は単位胞を表す。

式 (2.8) はオンサイト・軌道内相互作用を仮定したハバード模型の一般的な表式であるが、やや抽象的なきらいもある。そこで、簡単な具体例を見ておこう。以下で紹介する例 2.1, 2.2 は、この後の節で行う磁性の議論でもデモンストレーションのために繰り返し用いる。

例 2.1 (正方格子ハバード模型) 非常に単純な例として、スピン以外の内部自由度がなく、スピン軌道相互作用も含まない場合のハバード模型について考える (1 軌道・1 副格子)。副格子自由度が 1 つしかないので、内部座標 \mathbf{r}_ζ はゼロに取って良い (各単位胞の原点にサイトが来るように配置する)。このとき一体部分は (真の意味での) 遷移積分 $t(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$ しかなく、ハバードハミルトニアンは次のように書かれる：

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{Hubbard}} &= - \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} \sum_s t(\mathbf{R} - \mathbf{R}') c_{\mathbf{R},s}^\dagger c_{\mathbf{R}',s} + U \sum_{\mathbf{R}} n_{\mathbf{R},\uparrow} n_{\mathbf{R},\downarrow} \\ &= \sum_{\mathbf{k}} \sum_s \varepsilon(\mathbf{k}) c_{\mathbf{k},s}^\dagger c_{\mathbf{k},s} + \frac{U}{N} \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{q}} c_{\mathbf{k}_1+\mathbf{q},\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}_2-\mathbf{q},\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}_2,\downarrow} c_{\mathbf{k}_1,\uparrow} \end{aligned} \quad (2.9)$$

ここで $\varepsilon(\mathbf{k}) = - \sum_{\mathbf{R}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} t(\mathbf{R})$ はエネルギー分散を表す。特に、図 1(a) に示す正方格子を考えると、単位胞の位置は $\mathbf{R} = j_x \mathbf{e}_x + j_y \mathbf{e}_y$ と表すことができる ($\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y$ は x, y 方向の単位ベクトル、 j_x, j_y は整数)。簡単のため最近接サイト間の遷移積分を t_1 、それ以外をゼロとすると、 $\varepsilon(\mathbf{k}) = -2t_1(\cos k_x + \cos k_y)$ となることはすぐに確かめられる。

例 2.2 (異方的な正方格子ハバード模型) 次に、軌道自由度はないが副格子を 2 つ含む模型を考えよう。話を具体的にするために、有機導体 κ -(BEDT-TTF) $_2X$ [BEDT-TTF は bis(ethylenedithio)tetrathia-fulvalene の略・ X は 1 価の陰イオン] を例として取り上げる。この物質は伝導層と絶縁層をもつことが知られているが、伝導面内では図 1(b) 左で示すように単位胞内に 4 つの BEDT-TTF 分子が配列しており、赤丸と青丸で示された 2 つの分子のペアはそれぞれ向きの異なるダイマーを形成する [30]。今回はこれをかなり単純化し、それぞれのダイマーを 1 つのサイトとしてみなす極限を取り、4 回回転対称性も課した模型を考えることにする [図 1(b) 右]。^{*12} これは 2 つの副格子 $\zeta = a, b$ を含む模型であり、内部座標はそれぞれ $\mathbf{r}_a = (1/2, 0), \mathbf{r}_b = (0, 1/2)$ で与えられる。 a と b は結晶学的に等価なサイトなので、式 (2.8) のハバード

^{*12} この物質群ではダイマー極限を取らない模型の解析も数多く行われているが [7, 8, 12, 31-39]、やや複雑なため本稿では扱わない。またダイマー極限を取る場合、正方格子ではなく (異方的) 三角格子にマップした模型の方がメジャーであるが、単純な三角格子の模型では後に議論する交替磁性によるスピン分裂が現れない [12]。

ハミルトニアンについて相互作用を $U_a = U_b = U$ とする。図 1(b) 右は図 1(a) の正方格子を 45° 回転させたような構造になっているが、ここでは最近接の遷移積分 t_1 に加え、次近接の t_2 をさらに考慮する；ここでは元々のダイマーの向きの違いを反映して、副格子 a は $[110]$ 方向、 b は $[1-10]$ 方向のみ t_2 があると仮定している。このように考えると、ハミルトニアンの一体部分は結局次のようになる：

$$\hat{H}_0(\mathbf{k}) = \begin{bmatrix} -2t_2 \cos(k_x + k_y) & -4t_1 \cos \frac{k_x}{2} \cos \frac{k_y}{2} \\ -4t_1 \cos \frac{k_x}{2} \cos \frac{k_y}{2} & -2t_2 \cos(k_x - k_y) \end{bmatrix} \otimes \hat{\sigma}^0 \quad (2.10)$$

この模型に特に名前は付いていないが、 t_2 が各副格子で異方的な形で入っているのので「異方的な正方格子ハバード模型」と本稿では呼ぶことにしよう。^{*13} 当然であるが $t_2 = 0$ とすれば、これは例 2.1 の正方格子ハバード模型の単位胞を 2 倍に広げ (て 45° 回転させ) たものと等しい。

3 平均場理論

前節で導入したハバード模型を解析することで、遍歴電子系のふるまいを捉えることができるはずである。しかしながら式 (2.8) は相互作用を含むハミルトニアンであり、多電子系に対してこの模型をそのまま解くことは不可能であるため、何らかの近似理論が必要になる。そこで本節では、このような多体問題にアプローチする first step として常套的に用いられている、平均場近似に基づく解析を見ていく。^{*14} 以下では話を単純化するため、式 (2.8) のハバード模型に対し、次の 2 点が成り立つ状況を仮定して議論を行う。

- 軌道自由度がない (各サイトが軌道を 1 つだけ持っている)。すなわち、 ζ は副格子自由度のみを表す。
- 副格子が複数ある場合、各サイトは単位胞内で結晶学的に等価な位置にある (同一の Wyckoff letter をもつ)。このとき、オンサイト相互作用の値は副格子自由度に依存せず、任意の ζ に対し $U_\zeta = U$ となる。

3.1 Warm-up: 遍歴強磁性体の平均場理論

まず、最も単純な状況として強磁性体を考えよう。そのために、一様磁場 (強磁性と共役な場) h を印加した状況を想定する。このときハミルトニアンとして現れる項は

$$\mathcal{H}_{\text{ext}} = -\frac{h}{2} \sum_{\mathbf{R}} \sum_{\zeta} (n_{\mathbf{R},\zeta\uparrow} - n_{\mathbf{R},\zeta\downarrow}) \quad (3.1)$$

であるから、これをハバード模型 (2.8) に追加したハミルトニアン

$$\mathcal{H} = \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} \sum_{\zeta, \zeta'} \sum_s H_0(\mathbf{R} - \mathbf{R}')_{\zeta, \zeta'} c_{\mathbf{R}, \zeta s}^\dagger c_{\mathbf{R}', \zeta' s} + U \sum_{\mathbf{R}} \sum_{\zeta} n_{\mathbf{R}, \zeta\uparrow} n_{\mathbf{R}, \zeta\downarrow} - \frac{h}{2} \sum_{\mathbf{R}} \sum_{\zeta} (n_{\mathbf{R}, \zeta\uparrow} - n_{\mathbf{R}, \zeta\downarrow}) \quad (3.2)$$

^{*13} 文献 [40] で扱われている模型がこれに近い。

^{*14} ハートリー・フォック近似と呼ぶこともある。first step と言っているが、実際にはこの first step だけで完結している仕事も数多くあるのが現状である (実際重要な知見を与える仕事も多いので、このようなスタイルを批判する意図はない)。それだけ多体問題が難しいことを表しているのだとも言えるが、一方で遍歴磁性を記述するには平均場近似だけでは不十分であることも知られている (このことは 3.4 節でも簡単に触れる)。「本当に平均場だけで良いのか？」ということ、(筆者を含む)理論家は時に自分に問う必要があるのかもしれない。

を議論する。簡単のため、ここではスピン軌道相互作用を無視し、一体ハミルトニアン \hat{H}_0 はスピンに依存しないものとした。相互作用ハミルトニアンに関して、 $n_{\mathbf{R},\zeta s}$ を平均値 $\langle n_{\mathbf{R},\zeta s} \rangle$ と平均値からのずれ $n_{\mathbf{R},\zeta s} - \langle n_{\mathbf{R},\zeta s} \rangle$ の和として表す：

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_{\text{int}} &= U \sum_{\mathbf{R}} \sum_{\zeta} n_{\mathbf{R},\zeta\uparrow} n_{\mathbf{R},\zeta\downarrow} \\ &= U \sum_{\mathbf{R}} \sum_{\zeta} (\langle n_{\mathbf{R},\zeta\uparrow} \rangle + n_{\mathbf{R},\zeta\uparrow} - \langle n_{\mathbf{R},\zeta\uparrow} \rangle) (\langle n_{\mathbf{R},\zeta\downarrow} \rangle + n_{\mathbf{R},\zeta\downarrow} - \langle n_{\mathbf{R},\zeta\downarrow} \rangle)\end{aligned}\quad (3.3)$$

いま、平均値に対して平均値からのずれ(揺らぎ)を小さいとする仮定が成り立つとし、揺らぎの2次の寄与を無視すると

$$\mathcal{H}_{\text{int}} \simeq U \sum_{\mathbf{R}} \sum_{\zeta} (\langle n_{\mathbf{R},\zeta\downarrow} \rangle n_{\mathbf{R},\zeta\uparrow} + \langle n_{\mathbf{R},\zeta\uparrow} \rangle n_{\mathbf{R},\zeta\downarrow} - \langle n_{\mathbf{R},\zeta\uparrow} \rangle \langle n_{\mathbf{R},\zeta\downarrow} \rangle)\quad (3.4)$$

と一体問題に帰着される。このような近似を**平均場近似**と呼ぶ。平均場近似が正当化されるか否かは、無視した揺らぎの項

$$U \sum_{\mathbf{R}} \sum_{\zeta} (n_{\mathbf{R},\zeta\uparrow} - \langle n_{\mathbf{R},\zeta\uparrow} \rangle) (n_{\mathbf{R},\zeta\downarrow} - \langle n_{\mathbf{R},\zeta\downarrow} \rangle)\quad (3.5)$$

がどれほど重要であるかに依存し、その程度はケースバイケースである。

副格子自由度の合計数を d とすると、1 サイトあたりの電子数の期待値は、全電子数期待値を Nd で割って

$$n_e = \frac{1}{Nd} \sum_{\mathbf{R}} \sum_{\zeta,s} \langle n_{\mathbf{R},\zeta s} \rangle\quad (3.6)$$

と書かれる。同様に、1 サイトあたりの磁化の期待値は

$$m = \frac{1}{2Nd} \sum_{\mathbf{R}} \sum_{\zeta} (\langle n_{\mathbf{R},\zeta\uparrow} \rangle - \langle n_{\mathbf{R},\zeta\downarrow} \rangle)\quad (3.7)$$

で定義される。強磁性状態では並進対称性が保たれており、かつ各サイトは単位胞内で結晶学的に等価であることを仮定しているので、被加関数は各 \mathbf{R}, ζ で同一の値を取り、

$$\begin{aligned}n_e &= \langle n_{\mathbf{R},\zeta\uparrow} \rangle + \langle n_{\mathbf{R},\zeta\downarrow} \rangle, \quad m = \frac{1}{2} (\langle n_{\mathbf{R},\zeta\uparrow} \rangle - \langle n_{\mathbf{R},\zeta\downarrow} \rangle) \\ \therefore \langle n_{\mathbf{R},\zeta\uparrow} \rangle &= \frac{1}{2} n_e + m, \quad \langle n_{\mathbf{R},\zeta\downarrow} \rangle = \frac{1}{2} n_e - m\end{aligned}\quad (3.8)$$

が成り立つ。したがって、式(3.4)は

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_{\text{int}} &\simeq U \sum_{\mathbf{R}} \sum_{\zeta} \left[\left(\frac{1}{2} n_e - m \right) n_{\mathbf{R},\zeta\uparrow} + \left(\frac{1}{2} n_e + m \right) n_{\mathbf{R},\zeta\downarrow} - \left(\frac{1}{2} n_e + m \right) \left(\frac{1}{2} n_e - m \right) \right] \\ &= \frac{U n_e}{2} \sum_{\mathbf{R}} \sum_{\zeta,s} n_{\mathbf{R},\zeta s} - U m \sum_{\mathbf{R}} \sum_{\zeta} (n_{\mathbf{R},\zeta\uparrow} - n_{\mathbf{R},\zeta\downarrow}) + \text{const.}\end{aligned}\quad (3.9)$$

となるから、定数項を無視すると、*15 平均場近似のハミルトニアンは

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_{\text{MF}} &= \sum_{\mathbf{R},\mathbf{R}'} \sum_{\zeta,\zeta'} \sum_s H_0(\mathbf{R} - \mathbf{R}')_{\zeta,\zeta'} c_{\mathbf{R},\zeta s}^\dagger c_{\mathbf{R}',\zeta' s} + \frac{U n_e}{2} \sum_{\mathbf{R}} \sum_{\zeta,s} c_{\mathbf{R},\zeta s}^\dagger c_{\mathbf{R},\zeta s} - \frac{h_{\text{eff}}}{2} \sum_{\mathbf{R}} \sum_{\zeta} (n_{\mathbf{R},\zeta\uparrow} - n_{\mathbf{R},\zeta\downarrow}) \\ &= \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\zeta,\zeta'} \sum_s \left[H_0(\mathbf{k})_{\zeta,\zeta'} + \frac{U n_e}{2} \delta_{\zeta,\zeta'} \right] c_{\mathbf{k},\zeta s}^\dagger c_{\mathbf{k},\zeta' s} - \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\zeta} \frac{h_{\text{eff}}}{2} (c_{\mathbf{k},\zeta\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k},\zeta\uparrow} - c_{\mathbf{k},\zeta\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k},\zeta\downarrow})\end{aligned}\quad (3.10)$$

*15 全エネルギーから安定性などを議論する場合は、当然定数項も残しておく必要がある。

と書かれ、磁場中の一体問題のハミルトニアンに落とし込むことができる。ここで、 $H_0(\mathbf{k})_{\zeta, \zeta'}$ は $H_0(\mathbf{R})_{\zeta, \zeta'}$ をフーリエ変換したものであり、有効磁場

$$h_{\text{eff}} := h + 2Um \quad (3.11)$$

は、外部磁場に相互作用に起因する分子場を加えたものとして表せる。式 (3.10) の第 2 項 ($Un_e/2$ に比例する項) は単位行列の寄与しかなく、化学ポテンシャルに押し込めることができるので以下では無視する。

式 (3.10) において、 h_{eff} に比例する項は副格子自由度 (ζ) に関して単位行列になるので、エネルギーバンドを得るためには結局元の一体ハミルトニアン $\hat{H}_0(\mathbf{k})$ の対角化を行えば良い。すなわち、

$$\hat{V}(\mathbf{k})^\dagger \hat{H}_0(\mathbf{k}) \hat{V}(\mathbf{k}) = \text{diag}[\varepsilon(\mathbf{k})_1, \dots, \varepsilon(\mathbf{k})_d] \quad (3.12)$$

となるユニタリ行列 $\hat{V}(\mathbf{k})$ が存在し、これを用いてバンド α ($= 1, \dots, d$) に対応するブロッホ電子の生成・消滅演算子を

$$d_{\mathbf{k}, \alpha s}^\dagger := \sum_{\zeta} c_{\mathbf{k}, \zeta s}^\dagger V(\mathbf{k})_{\zeta, \alpha}, \quad d_{\mathbf{k}, \alpha s} := \sum_{\zeta} V(\mathbf{k})_{\zeta, \alpha}^* c_{\mathbf{k}, \zeta s} \quad (3.13)$$

によって定義することができる。したがって、平均場ハミルトニアンのバンド表示は

$$\mathcal{H}_{\text{MF}} = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\alpha, s} E(\mathbf{k})_{\alpha s} d_{\mathbf{k}, \alpha s}^\dagger d_{\mathbf{k}, \alpha s}, \quad E(\mathbf{k})_{\alpha s} := \varepsilon(\mathbf{k})_\alpha - s \frac{h_{\text{eff}}}{2} \quad (3.14)$$

で与えられる。この表式は自由フェルミオン系の模型と等価であるので、平衡状態での密度演算子の期待値はフェルミ分布関数で与えられる：

$$\langle d_{\mathbf{k}, \alpha s}^\dagger d_{\mathbf{k}, \alpha s} \rangle = f[E(\mathbf{k})_{\alpha s}] = \frac{1}{e^{\beta[E(\mathbf{k})_{\alpha s} - \mu]} + 1} \quad (3.15)$$

ここで $\beta = 1/(k_B T)$ は逆温度、 μ は化学ポテンシャルである。これを用いると、電子数期待値 (3.6) は次のように計算できる。

$$\begin{aligned} n_e &= \frac{1}{Nd} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\zeta, s} \langle c_{\mathbf{k}, \zeta s}^\dagger c_{\mathbf{k}, \zeta s} \rangle \\ &= \frac{1}{Nd} \sum_{\mathbf{k}} \sum_s \sum_{\alpha, \alpha'} \underbrace{\left[\sum_{\zeta} V(\mathbf{k})_{\zeta, \alpha}^* V(\mathbf{k})_{\zeta, \alpha'} \right]}_{\delta_{\alpha, \alpha'}} \langle d_{\mathbf{k}, \alpha s}^\dagger d_{\mathbf{k}, \alpha' s} \rangle \\ &= \frac{1}{Nd} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\alpha} \left\{ f \left[\varepsilon(\mathbf{k})_\alpha - \frac{h_{\text{eff}}}{2} \right] + f \left[\varepsilon(\mathbf{k})_\alpha + \frac{h_{\text{eff}}}{2} \right] \right\} \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \rho(\varepsilon) \left[f \left(\varepsilon - \frac{h_{\text{eff}}}{2} \right) + f \left(\varepsilon + \frac{h_{\text{eff}}}{2} \right) \right] \end{aligned} \quad (3.16)$$

最終式では、1 サイト・1 スピンあたりの状態密度

$$\rho(\varepsilon) := \frac{1}{Nd} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\alpha} \delta(\varepsilon - \varepsilon(\mathbf{k})_\alpha) \quad (3.17)$$

を用い、 \mathbf{k} に関する和をエネルギー積分に置き換えた。同様にして、磁化 (3.7) は

$$\begin{aligned}
m &= \frac{1}{2Nd} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\zeta} \left(\langle c_{\mathbf{k},\zeta\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k},\zeta\uparrow} \rangle - \langle c_{\mathbf{k},\zeta\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k},\zeta\downarrow} \rangle \right) \\
&= \frac{1}{2Nd} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\alpha} \left\{ f \left[\varepsilon(\mathbf{k})_{\alpha} - \frac{h_{\text{eff}}}{2} \right] - f \left[\varepsilon(\mathbf{k})_{\alpha} + \frac{h_{\text{eff}}}{2} \right] \right\} \\
&= \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \rho(\varepsilon) \left[f \left(\varepsilon - \frac{h_{\text{eff}}}{2} \right) - f \left(\varepsilon + \frac{h_{\text{eff}}}{2} \right) \right]
\end{aligned} \tag{3.18}$$

で与えられる。パラメータ (温度 T 、相互作用 U 、電子数密度 n_e など) を決めると、方程式 (3.16), (3.18) に従って化学ポテンシャル μ および磁化 m が決定される。一般的な電子構造 $\varepsilon(\mathbf{k})_{\alpha}$ では解析的な表式を求めることはできないので、数値的に方程式を解くことになる。これについては後に示す具体例で実際にデモンストレーションを行うことにしよう。

3.1.1 磁化率と磁化

以下では、平均場近似のもとでの磁化率および磁化を求めていく。まずは常磁性相 ($T > T_C$) での磁化率を計算しよう。状態密度が式 (3.17) で与えられる自由電子系の、1 サイトあたりの磁化率を $\chi_0(T)/2$ と書く。いま、バンド表示した平均場ハミルトニアン (3.14) は、この自由電子系に一樣静磁場 h_{eff} をかけたものとみなせるので

$$m = \frac{1}{2} \chi_0(T) h_{\text{eff}} = \chi_0(T) \left(\frac{h}{2} + Um \right) \tag{3.19}$$

の関係が得られる。したがって、ハバード模型を平均場近似で扱った場合の磁化率は

$$\chi(T) = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{m}{h} = \frac{1}{2} \frac{\chi_0(T)}{1 - U\chi_0(T)} \tag{3.20}$$

と求められる。 $k_B T \ll \varepsilon_F$ が成り立つ十分低温における $\chi_0(T)$ の温度変化は、式 (3.18) に対してゾンマーフェルト展開を行うことで

$$\chi_0(T) = \rho(\varepsilon_F) \left[1 - \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 R \right], \quad R := \left(\frac{\rho'(\varepsilon_F)}{\rho(\varepsilon_F)} \right)^2 - \frac{\rho''(\varepsilon_F)}{\rho(\varepsilon_F)} \tag{3.21}$$

で与えられる (導出は付録 A を参照)。いま、状態密度が上に凸の領域にフェルミエネルギーがあると仮定すると $\rho''(\varepsilon_F) < 0$ であり、 T^2 の係数が負になるから $\chi_0(T)$ は $T = 0$ で最大値 $\rho(\varepsilon_F)$ をとる。したがって、有限の温度で磁化率が発散して強磁性が出現するための U の条件は次で与えられる：

$$U\rho(\varepsilon_F) > 1 \tag{3.22}$$

この条件はしばしば**ストナー条件**と呼ばれ、フェルミ準位での状態密度が大きいほど強磁性が実現しやすいと言える。遍歴電子系が式 (3.22) を満たすとき、キュリー温度は $U\chi_0(T_C) = 1$ で求められ、^{*16} 次のようになる：

$$T_C = \left\{ \frac{6[U\rho(\varepsilon_F) - 1]}{\pi^2 k_B^2 U\rho(\varepsilon_F)R} \right\}^{1/2} \tag{3.23}$$

^{*16} キュリー温度 T_C を決める際には、「磁化率が発散する点」あるいは「強磁性が消失する点」という 2 通りの条件が考えられ、平均場近似の場合には両者が一致することが知られている (保存近似という)。これは自明のようにも思われるが、一般の近似で 2 つの条件が一致する保証はない。

これを用いると自由電子系の磁化率は

$$\frac{1}{2}\chi_0(T) = \frac{1}{2}\rho(\varepsilon_F) \left[1 - \frac{U\rho(\varepsilon_F) - 1}{U\rho(\varepsilon_F)} \left(\frac{T}{T_C} \right)^2 \right] \quad (3.24)$$

と書き換えられる。特に、絶対零度では $\chi_0(T)/2 = \rho(\varepsilon_F)/2$ であり、フェルミ面の状態密度に比例する (パウリ常磁性磁化率)。次に、平均場近似のもとでの常磁性相の磁化率 (3.20) を計算しよう。3次元自由電子系の状態密度は $\rho(\varepsilon) \propto \varepsilon^{1/2}$ であるから、式 (3.21) より

$$R = \frac{1}{2\varepsilon_F^2} = \frac{1}{2(k_B T_F)^2} \quad (3.25)$$

である (T_F はフェルミ温度)。これを用いると、 $T_C < T \ll T_F$ という仮定のもとで

$$\begin{aligned} \frac{1}{\chi(T)} &= 2 \left[\frac{1}{\chi_0(T)} - U \right] = 2 \left[\frac{1}{\chi_0(T)} - \frac{1}{\chi_0(T_C)} \right] \\ &= 2 \left\{ \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 \right]^{-1} - \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{T_C}{T_F} \right)^2 \right]^{-1} \right\} \\ &\simeq \frac{2}{\rho(\varepsilon_F)} \frac{\pi^2}{12} \frac{T^2 - T_C^2}{T_F^2} = \frac{2[U\rho(\varepsilon_F) - 1]}{U\rho(\varepsilon_F)^2} \frac{T^2 - T_C^2}{T_C^2} \end{aligned} \quad (3.26)$$

となる。したがって、平均場理論の範囲内では、 $T_C < T \ll T_F$ を満たす比較的広い温度領域^{*17} で磁化率は T^2 の温度依存性によって支配されている。しかし実際には、遍歴・局在を問わず多くの強磁性体でキュリー・ワイス則に従う常磁性磁化率 $[\chi(T)^{-1} \propto (T - T_C)]$ が観測されており、この実験事実は平均場近似が不十分であることを表しているものと考えられる。

強磁性相 ($T < T_C$) での磁化については、外部磁場をゼロとおいた分子場の方程式 $h_{\text{eff}} = 2Um$ を式 (3.16), (3.18) と連立させ、温度について2次までの展開を用いて解けば良い。式 (3.16) では h_{eff} の2次まで、式 (3.18) では h_{eff} の3次までで展開すると次の式が求められる [25, 26] :

$$m(T)^2 = m(0)^2 \left[1 - \left(\frac{T}{T_C} \right)^2 \right] \quad (3.27)$$

$$m(0)^2 = \frac{U\rho(\varepsilon_F) - 1}{U^3\rho(\varepsilon_F) \left[\frac{1}{2} \left(\frac{\rho'(\varepsilon_F)}{\rho(\varepsilon_F)} \right)^2 - \frac{1}{6} \frac{\rho''(\varepsilon_F)}{\rho(\varepsilon_F)} \right]} \quad (3.28)$$

式 (3.27) が示すように、転移温度直下で磁化は $m(T) \propto (T_C - T)^{1/2}$ のふるまいを示し、この臨界指数 $1/2$ は次元などによらない。しかし実際には臨界指数は次元に依存することが知られているので、これは平均場近似の artifact と考えられる。

3.2 一般化：遍歴磁気多極子系の平均場理論

ここまでは強磁性体を例として、平均場近似の範囲内での遍歴電子系の取り扱いを見てきた。しかし現実には強磁性以外にも様々な磁気秩序を示す物質があるため、本節ではより一般の磁気秩序に対して平均

^{*17} 典型的な金属におけるフェルミ温度 T_F が 10^4 – 10^5 K 程度のオーダーであるのに対し、キュリー温度 T_C は 10^2 – 10^3 K 程度である。

場理論を拡張することを考えよう。いま、ある秩序ベクトル \mathbf{Q} をもった磁気配列が転移温度 $T = T_c$ 以下で発現する遍歴磁性体を想定する。^{*18} このように仮定すると、強磁性だけでなく以下のような磁性も議論することができる：

- (通常の) 反強磁性秩序 (2次元正方格子であれば $\mathbf{Q} = (\pi, \pi)$ など)
- スピン密度波 (非整合な場合も含む一般の \mathbf{Q})
- 磁気多極子の強的 ($\mathbf{Q} = \mathbf{0}$) な配列 (例：磁気四極子 [2–4]、磁気八極子 or 交替磁性 [5–14])
- 磁気多極子の有限 \mathbf{Q} の配列 (例：反強的に並んだ磁気四極子 [17])

他方、スキルミオン格子に代表されるような複数の \mathbf{Q} をもつ (multi- \mathbf{Q}) 磁気秩序については一般的な表式で書き下すのが少々困難であるため、本稿では取り扱わない。^{*19} 以下では秩序ベクトル \mathbf{Q} が単一である (single- \mathbf{Q}) ことを仮定して議論を進めることにする。

3.2.1 秩序変数の定義

平均場理論を行う準備として、一般的な磁気秩序の秩序変数を定義しよう。まず、単位胞 \mathbf{R} 内にある副格子 ζ 上の電子スピン演算子、^{*20} およびそれを運動量空間へフーリエ変換した演算子を導入しておく：

$$\mathbf{S}_{\mathbf{R},\zeta} := \frac{1}{2} \sum_{s,s'} c_{\mathbf{R},\zeta s}^\dagger \boldsymbol{\sigma}_{s,s'} c_{\mathbf{R},\zeta s'} \quad (3.30)$$

$$\mathbf{S}_{\mathbf{q},\zeta} = \sum_{\mathbf{R}} e^{-i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{R}+r_\zeta)} \mathbf{S}_{\mathbf{R},\zeta} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{s,s'} c_{\mathbf{k},\zeta s}^\dagger \boldsymbol{\sigma}_{s,s'} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\zeta s'} \quad (3.31)$$

ここで $\hat{\boldsymbol{\sigma}} := [\hat{\sigma}^x, \hat{\sigma}^y, \hat{\sigma}^z]$ はパウリ行列

$$\hat{\sigma}^x = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}, \quad \hat{\sigma}^y = \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix}, \quad \hat{\sigma}^z = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \quad (3.32)$$

を表す。いま、単位胞 \mathbf{R} 内の副格子 $\zeta = 1, \dots, d$ に対する磁気配列を実ベクトル $\mathbf{v}_{\mathbf{R},\zeta}$ で与える。^{*21} このような磁気配列に対応する秩序変数としては、各サイトのスピン期待値 $\langle \mathbf{S}_{\mathbf{R},\zeta} \rangle$ が想定するベクトルと平行になっているときに有限の値を与えるものが良いだろう。すなわち、各サイトで2つのベクトルの内積を取り、その空間平均を取ったものを秩序変数として導入する：

$$m = \frac{1}{Nd} \sum_{\mathbf{R}} \sum_{\zeta} \mathbf{v}_{\mathbf{R},\zeta} \cdot \langle \mathbf{S}_{\mathbf{R},\zeta} \rangle = \frac{1}{N^2 d} \sum_{\mathbf{q}} \sum_{\zeta} \mathbf{v}_{-\mathbf{q},\zeta} \cdot \langle \mathbf{S}_{\mathbf{q},\zeta} \rangle \quad (3.33)$$

ここで、磁気配列ベクトルの運動量空間でのフーリエ成分を $\mathbf{v}_{\mathbf{q},\zeta} = \sum_{\mathbf{R}} e^{-i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{R}+r_\zeta)} \mathbf{v}_{\mathbf{R},\zeta}$ とした。 $\mathbf{v}_{\mathbf{R},\zeta}$ は実ベクトルであるから、 $\mathbf{v}_{\mathbf{q},\zeta} = \mathbf{v}_{-\mathbf{q},\zeta}^*$ が成り立つことに注意する。磁気配列としては single- \mathbf{Q} のものを

^{*18} 強磁性体のキュリー温度 (Curie temperature) は大文字 C を使って T_C と表現し、一般の磁気秩序の転移温度 (critical temperature) は小文字 c を使って T_c と表現している。特に反強磁性の場合は T_c はネール温度 (Néel temperature) T_N を表す。

^{*19} もちろん個別のケースでは理論を展開することができ、実際に多くの研究が行われている。文献を挙げ出すときりが無いが、例えば [41] やそこで引用されている文献などを参照。

^{*20} 各成分を具体的に書き下した次の式もよく用いられる。

$$S_{\mathbf{R},\zeta}^z = \frac{1}{2} (c_{\mathbf{R},\zeta\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{R},\zeta\uparrow} - c_{\mathbf{R},\zeta\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{R},\zeta\downarrow}) \quad (3.29a)$$

$$S_{\mathbf{R},\zeta}^+ = S_{\mathbf{R},\zeta}^x + iS_{\mathbf{R},\zeta}^y = c_{\mathbf{R},\zeta\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{R},\zeta\downarrow} \quad (3.29b)$$

$$S_{\mathbf{R},\zeta}^- = S_{\mathbf{R},\zeta}^x - iS_{\mathbf{R},\zeta}^y = c_{\mathbf{R},\zeta\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{R},\zeta\uparrow} \quad (3.29c)$$

^{*21} ある結晶構造に対して、互いに独立な磁気配列を系統的に得る手段としては、例えばクラスター多極子理論 [17, 18] がある。

考えているので、 $\mathbf{v}_{\mathbf{q},\zeta}$ は一般に複素ベクトル \mathbf{v}_ζ を用いて

$$\mathbf{v}_{\mathbf{Q},\zeta} = \mathbf{v}_{-\mathbf{Q},\zeta}^* = N\eta\mathbf{v}_\zeta, \quad \mathbf{v}_{\mathbf{q},\zeta} = \mathbf{0} \quad (\mathbf{q} \neq \pm\mathbf{Q}) \quad (3.34)$$

と書ける (ただし、 \mathbf{v}_ζ は $\sum_\zeta |\mathbf{v}_\zeta|^2 = d$ を満たすように規格化されているものとする)。 η は $\mathbf{Q} \equiv -\mathbf{Q}$ のとき 1、 $\mathbf{Q} \neq -\mathbf{Q}$ のとき 1/2 と定義しておく ($\mathbf{k} \equiv \mathbf{k}'$ は逆格子ベクトルの整数倍の差を許して \mathbf{k} と \mathbf{k}' が一致することを表す)。このように定義すると、実空間では $\mathbf{v}_{\mathbf{R},\zeta} = \text{Re}[\mathbf{v}_\zeta e^{i\mathbf{Q}\cdot(\mathbf{R}+\mathbf{r}_\zeta)}]$ という配列をもつベクトルを表すことができる。こうして磁気配列および秩序変数の一般的な表式が得られたが、やや抽象的で分かりにくいので、いくつか例を見ておこう。

例 3.1 (1 副格子・スピン密度波) 単位胞内に副格子が 1 つのみあり、 z 方向のモーメントが波数 \mathbf{Q} で変調している状況を考える。すなわち $\mathbf{v} = \mathbf{e}_z$ (副格子のラベルは省略) とすれば良い。このとき、磁気配列は

$$\mathbf{v}_{\mathbf{R}} = \cos(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R})\mathbf{e}_z \quad (3.35)$$

で与えられ、秩序ベクトル \mathbf{Q} のスピン密度波の表式が得られる (副格子が 1 つしかないので $\mathbf{r}_1 = \mathbf{0}$ とした)。当然ではあるが、 $\mathbf{Q} = \mathbf{0}$ では強磁性、 $\mathbf{Q} = (\pi, \pi)$ などでは反強磁性秩序に一致する。

例 3.2 (1 副格子・スパイラル秩序) xy 面内を向いたモーメントが、 \mathbf{Q} に垂直な面内では平行に揃っており、 \mathbf{R} だけ離れた 2 つの面間では互いに角度 $\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}$ だけずれている構造を考える。このような磁気構造をスパイラル秩序などと呼ぶ。^{*22} これを表すには $\mathbf{v} = (\mathbf{e}_x - i\mathbf{e}_y)/\sqrt{2}$ とおけばよく、

$$\mathbf{v}_{\mathbf{R}} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\cos(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R})\mathbf{e}_x + \sin(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R})\mathbf{e}_y] \quad (3.36)$$

と求めることができる。

例 3.3 (2 副格子・反強磁性 or 磁気八極子) 今度は単位胞内に 2 つの副格子 ($\zeta = 1, 2$) がある系を考える。副格子 1 は $+z$ 方向、副格子 2 は $-z$ 方向のモーメントをもつような磁気構造が強磁的 ($\mathbf{Q} = \mathbf{0}$) に並んでいる状況を考える。すなわち、 $\mathbf{v}_1 = \mathbf{e}_z$ 、 $\mathbf{v}_2 = -\mathbf{e}_z$ であり、磁気配列は \mathbf{R} に依存せず

$$\mathbf{v}_{\mathbf{R},\zeta} = \mathbf{v}_\zeta = (-1)^{\zeta-1}\mathbf{e}_z \quad (3.37)$$

で与えられる。通常、この磁気秩序は反強磁性と呼ばれるが、2 つの副格子が並進操作によって結び付かない場合には、バンド構造に異方的な分裂を伴う磁気八極子秩序 (あるいは交替磁性) に分類される。これについては 3.3 節で具体的な計算を行うので、そちらも参照されたい。

例 3.4 (2 副格子・キャント磁性) 上と同様、単位胞内に 2 つの副格子がある系を考え、磁気モーメントの x 成分は揃っているが y 成分は交替的になっているようなキャント磁性を考える。すなわち、 $\mathbf{v}_1 = \lambda_x\mathbf{e}_x + \lambda_y\mathbf{e}_y$ 、 $\mathbf{v}_2 = \lambda_x\mathbf{e}_x - \lambda_y\mathbf{e}_y$ である。 $\mathbf{Q} = \mathbf{0}$ とすると、

$$\mathbf{v}_{\mathbf{R},\zeta} = \lambda_x\mathbf{e}_x + (-1)^{\zeta-1}\lambda_y\mathbf{e}_y \quad (3.38)$$

となる (ただし、 $\lambda_x^2 + \lambda_y^2 = 1$ と規格化しておく)。^{*23}

注目する磁気秩序に対応する秩序変数を式 (3.33) で導入したので、これに基づいて磁気秩序を表す演算子も導入しておこう。例えば強磁性体の場合は、一様磁化を表す演算子を $\mathcal{M}_{\mathbf{R}} := \sum_\zeta S_{\mathbf{R},\zeta}^z = \frac{1}{2} \sum_\zeta (n_{\mathbf{R},\zeta\uparrow} - n_{\mathbf{R},\zeta\downarrow})$ と定義しておく、磁化の平均値 (3.7) を

$$m = \frac{1}{Nd} \sum_{\mathbf{R}} \langle \mathcal{M}_{\mathbf{R}} \rangle \quad (3.39)$$

^{*22} 螺旋磁性、ヘリカル磁性、ヘリカル・スピン密度波などと呼ぶこともあり、あまり統一されていないように思われる。

^{*23} キャント角が (実験などから) 既に決まっている場合は、 λ_x と λ_y の比を given として秩序変数 m だけを自己無撞着に決めれば良いが、角度も計算で求めたい場合はもう一つ方程式を作る必要がある。

と表すことができる。よって、一般の磁気秩序に対しては式 (3.33) との対応から、

$$\mathcal{M}_{\mathbf{R}} := \sum_{\zeta} \mathbf{v}_{\mathbf{R},\zeta} \cdot \mathbf{S}_{\mathbf{R},\zeta} \quad (3.40)$$

を磁気秩序を表す演算子と定義すれば、式 (3.39) と同一の関係が成り立つ。特に、演算子の行列表示を $(O_M)_{\zeta s, \zeta' s'} := \delta_{\zeta, \zeta'} (\mathbf{v}_{\zeta}^* \cdot \boldsymbol{\sigma}_{s, s'}) / 2$ とすると、

$$\begin{aligned} \mathcal{M}_{\mathbf{R}} &= \frac{1}{2} \sum_{\zeta} \left(\mathbf{v}_{\zeta}^* e^{-i\mathbf{Q} \cdot (\mathbf{R} + \mathbf{r}_{\zeta})} + \mathbf{v}_{\zeta} e^{i\mathbf{Q} \cdot (\mathbf{R} + \mathbf{r}_{\zeta})} \right) \cdot \mathbf{S}_{\mathbf{R},\zeta} \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\zeta, \zeta'} \sum_{s, s'} \left[(O_M)_{\zeta s, \zeta' s'} e^{-i\mathbf{Q} \cdot (\mathbf{R} + \mathbf{r}_{\zeta})} c_{\mathbf{R},\zeta s}^{\dagger} c_{\mathbf{R},\zeta' s'} + \text{H.c.} \right] = \frac{1}{2} (\mathcal{M}_{\mathbf{Q}} + \mathcal{M}_{-\mathbf{Q}}) \end{aligned} \quad (3.41)$$

と書くことができる。ここで、

$$\mathcal{M}_{\mathbf{q}} := \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\zeta, \zeta'} \sum_{s, s'} (O_M)_{\zeta s, \zeta' s'} c_{\mathbf{k},\zeta s}^{\dagger} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\zeta' s'} \quad (3.42)$$

とした。行列 \hat{O}_M は後の動的感受率の計算でも用いる。

3.2.2 ハバード模型の平均場理論

前節で導入した磁気秩序に対し、ハバード模型 (2.8) から出発して平均場理論を構築しよう。まず、強磁性の場合と同様に、考えている磁気秩序と共役な“磁場”を表す項をハミルトニアンに追加する。それは前節で導入した演算子を用いて次のように表せる：

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{ext}} &= -h \sum_{\mathbf{R}} \mathcal{M}_{\mathbf{R}} \\ &= -\frac{h}{2} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\zeta, \zeta'} \sum_{s, s'} \left[(O_M)_{\zeta s, \zeta' s'} c_{\mathbf{k},\zeta s}^{\dagger} c_{\mathbf{k}+\mathbf{Q},\zeta' s'} + (O_M)_{\zeta' s', \zeta s}^* c_{\mathbf{k}+\mathbf{Q},\zeta s}^{\dagger} c_{\mathbf{k},\zeta' s'} \right] \end{aligned} \quad (3.43)$$

強磁性の場合は一様磁場であったが、例えば反強磁性の場合は交替磁場 (隣接するサイト間で反平行な磁場) を表す。^{*24}

次に、式 (2.8) の相互作用項に平均場近似を行う。3.1 節ではスピン軌道相互作用がない系の強磁性 (コリニア) 秩序のみを考えていたため、単一スピンの演算子に対する期待値 ($\langle c_{\uparrow}^{\dagger} c_{\uparrow} \rangle$, $\langle c_{\downarrow}^{\dagger} c_{\downarrow} \rangle$) のみを考えていた。他方、ノンコリニアな磁気秩序を考慮する場合にはスピンをフリップする演算子の期待値 $\langle c_{\uparrow}^{\dagger} c_{\downarrow} \rangle$, $\langle c_{\downarrow}^{\dagger} c_{\uparrow} \rangle$ も有限に残りうるため、次のような近似を行う。^{*25}

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{int}} &= U \sum_{\mathbf{R}} \sum_{\zeta} c_{\mathbf{R},\zeta \uparrow}^{\dagger} c_{\mathbf{R},\zeta \uparrow} c_{\mathbf{R},\zeta \downarrow}^{\dagger} c_{\mathbf{R},\zeta \downarrow} \\ &\simeq U \sum_{\mathbf{R}} \sum_{\zeta} \left(\langle c_{\mathbf{R},\zeta \uparrow}^{\dagger} c_{\mathbf{R},\zeta \uparrow} \rangle c_{\mathbf{R},\zeta \downarrow}^{\dagger} c_{\mathbf{R},\zeta \downarrow} + c_{\mathbf{R},\zeta \uparrow}^{\dagger} c_{\mathbf{R},\zeta \uparrow} \langle c_{\mathbf{R},\zeta \downarrow}^{\dagger} c_{\mathbf{R},\zeta \downarrow} \rangle - \langle c_{\mathbf{R},\zeta \uparrow}^{\dagger} c_{\mathbf{R},\zeta \uparrow} \rangle \langle c_{\mathbf{R},\zeta \downarrow}^{\dagger} c_{\mathbf{R},\zeta \downarrow} \rangle \right. \\ &\quad \left. - \langle c_{\mathbf{R},\zeta \uparrow}^{\dagger} c_{\mathbf{R},\zeta \downarrow} \rangle c_{\mathbf{R},\zeta \downarrow}^{\dagger} c_{\mathbf{R},\zeta \uparrow} - c_{\mathbf{R},\zeta \uparrow}^{\dagger} c_{\mathbf{R},\zeta \downarrow} \langle c_{\mathbf{R},\zeta \downarrow}^{\dagger} c_{\mathbf{R},\zeta \uparrow} \rangle + \langle c_{\mathbf{R},\zeta \uparrow}^{\dagger} c_{\mathbf{R},\zeta \downarrow} \rangle \langle c_{\mathbf{R},\zeta \downarrow}^{\dagger} c_{\mathbf{R},\zeta \uparrow} \rangle \right) \\ &= U \sum_{\mathbf{R}} \sum_{\zeta} \left(\langle n_{\mathbf{R},\zeta \uparrow} \rangle n_{\mathbf{R},\zeta \downarrow} + n_{\mathbf{R},\zeta \uparrow} \langle n_{\mathbf{R},\zeta \downarrow} \rangle - \langle S_{\mathbf{R},\zeta}^+ \rangle S_{\mathbf{R},\zeta}^- - S_{\mathbf{R},\zeta}^+ \langle S_{\mathbf{R},\zeta}^- \rangle \right) + \text{const.} \end{aligned} \quad (3.44)$$

^{*24} もちろん実験的にこのような磁場をかけることはほぼ不可能であるが、ここでは強磁性の場合と平行な議論を行うため、あくまで「仮想的な」磁場を考えていると思えば良い。

^{*25} 3.1 節で取り入れていた平均場はハートリー項、本節で新たに取り入れたものはフォック項と呼ばれる。

いま、サイト (\mathbf{R}, ζ) 上でスピン s をもつ電子の数を表す演算子 $n_{\mathbf{R}, \zeta s}$ とスピン演算子 (3.29) に関して

$$\langle n_{\mathbf{R}, \zeta \uparrow} \rangle = \frac{1}{2} \langle n_{\mathbf{R}, \zeta} \rangle + \langle S_{\mathbf{R}, \zeta}^z \rangle, \quad \langle n_{\mathbf{R}, \zeta \downarrow} \rangle = \frac{1}{2} \langle n_{\mathbf{R}, \zeta} \rangle - \langle S_{\mathbf{R}, \zeta}^z \rangle \quad (3.45)$$

が成り立つことに注意すると、相互作用ハミルトニアンは

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{int}} &= U \sum_{\mathbf{R}} \sum_{\zeta} \left[\left(\frac{1}{2} \langle n_{\mathbf{R}, \zeta} \rangle + \langle S_{\mathbf{R}, \zeta}^z \rangle \right) n_{\mathbf{R}, \zeta \downarrow} + n_{\mathbf{R}, \zeta \uparrow} \left(\frac{1}{2} \langle n_{\mathbf{R}, \zeta} \rangle - \langle S_{\mathbf{R}, \zeta}^z \rangle \right) \right. \\ &\quad \left. - \left(\langle S_{\mathbf{R}, \zeta}^x \rangle + i \langle S_{\mathbf{R}, \zeta}^y \rangle \right) \left(S_{\mathbf{R}, \zeta}^x - i S_{\mathbf{R}, \zeta}^y \right) - \left(S_{\mathbf{R}, \zeta}^x + i S_{\mathbf{R}, \zeta}^y \right) \left(\langle S_{\mathbf{R}, \zeta}^x \rangle - i \langle S_{\mathbf{R}, \zeta}^y \rangle \right) \right] \\ &= U \sum_{\mathbf{R}} \sum_{\zeta} \left[\frac{1}{2} \langle n_{\mathbf{R}, \zeta} \rangle n_{\mathbf{R}, \zeta} - 2 \langle \mathbf{S}_{\mathbf{R}, \zeta} \rangle \cdot \mathbf{S}_{\mathbf{R}, \zeta} \right] \\ &= \frac{U}{2} \sum_{\mathbf{R}} \sum_{\zeta} \langle n_{\mathbf{R}, \zeta} \rangle n_{\mathbf{R}, \zeta} - \frac{2U}{N} \sum_{\mathbf{q}} \sum_{\zeta} \langle \mathbf{S}_{-\mathbf{q}, \zeta} \rangle \cdot \mathbf{S}_{\mathbf{q}, \zeta} \end{aligned} \quad (3.46)$$

と書き直せる (定数項は落とした)。

いま、電荷秩序がないと仮定すると、 $\langle n_{\mathbf{R}, \zeta} \rangle$ は \mathbf{R}, ζ によらず n_e と一致する。また磁性に関しては、3.2.1 節で導入した磁気秩序が実現して $\langle \mathbf{S}_{\mathbf{q}, \zeta} \rangle = m \mathbf{v}_{\mathbf{q}, \zeta}$ が成り立っていると仮定する。このとき相互作用ハミルトニアンは

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{int}} &= \frac{U n_e}{2} \sum_{\mathbf{R}} \sum_{\zeta} n_{\mathbf{R}, \zeta} - U m \sum_{\zeta} \left(\mathbf{v}_{\zeta}^* \cdot \mathbf{S}_{\mathbf{Q}, \zeta} + \mathbf{v}_{\zeta} \cdot \mathbf{S}_{-\mathbf{Q}, \zeta} \right) \\ &= \frac{U}{2} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\zeta, \zeta'} \sum_{s, s'} \left\{ n_e \delta_{\zeta, \zeta'} \delta_{s, s'} c_{\mathbf{k}, \zeta s}^\dagger c_{\mathbf{k}, \zeta' s'} - 2m \left[(O_M)_{\zeta s, \zeta' s'} c_{\mathbf{k}, \zeta s}^\dagger c_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}, \zeta' s'} + \text{H.c.} \right] \right\} \end{aligned} \quad (3.47)$$

となる。強磁性の場合と同様、第 1 項は化学ポテンシャルに含めることができるので以下では無視する。

式 (3.43), (3.47) より、ハバード模型の平均場ハミルトニアンは単位胞内の磁気構造に対応する行列 \hat{O}_M を用いて以下のように表せる：

$$\mathcal{H}_{\text{MF}} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \begin{bmatrix} c_{\mathbf{k}}^\dagger & c_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}^\dagger \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \hat{H}_0(\mathbf{k}) & -h_{\text{eff}} \hat{O}_M \\ -h_{\text{eff}} \hat{O}_M^\dagger & \hat{H}_0(\mathbf{k}+\mathbf{Q}) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_{\mathbf{k}} \\ c_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}} \end{bmatrix} \quad (3.48)$$

ただし、

$$\mathbf{c}_{\mathbf{k}} := [c_{\mathbf{k}, 1\uparrow} \quad c_{\mathbf{k}, 1\downarrow} \quad c_{\mathbf{k}, 2\uparrow} \quad c_{\mathbf{k}, 2\downarrow} \quad \cdots \quad c_{\mathbf{k}, d\uparrow} \quad c_{\mathbf{k}, d\downarrow}]^T \quad (3.49)$$

である。有効磁場 h_{eff} は強磁性の場合の式 (3.11) と全く同じ定義で与えられる。平均場ハミルトニアン (3.48) は一体のハミルトニアン

$$\hat{H}_{\text{MF}}(\mathbf{k}) = \begin{bmatrix} \hat{H}_0(\mathbf{k}) & -h_{\text{eff}} \hat{O}_M \\ -h_{\text{eff}} \hat{O}_M^\dagger & \hat{H}_0(\mathbf{k}+\mathbf{Q}) \end{bmatrix} \quad (3.50)$$

の問題に落ちているので、ユニタリ行列 $\hat{V}_{\text{MF}}(\mathbf{k})$ を用いてこの行列の対角化を行う：

$$\hat{V}_{\text{MF}}(\mathbf{k})^\dagger \hat{H}_{\text{MF}}(\mathbf{k}) \hat{V}_{\text{MF}}(\mathbf{k}) = \text{diag}[E(\mathbf{k})_1, \dots, E(\mathbf{k})_{4d}] \quad (3.51)$$

ここでは \mathbf{k} と $\mathbf{k}+\mathbf{Q}$ の状態空間を作ってハミルトニアンに冗長性を持たせているので、自由度の数が $2d$ ではなく $4d$ であることに注意。ユニタリ行列 $\hat{V}_{\text{MF}}(\mathbf{k})$ が $2d \times 4d$ 行列 $\hat{v}_1(\mathbf{k}), \hat{v}_2(\mathbf{k})$ を用いて

$$\hat{V}_{\text{MF}}(\mathbf{k}) = \begin{bmatrix} \hat{v}_1(\mathbf{k}) \\ \hat{v}_2(\mathbf{k}) \end{bmatrix} \quad (3.52)$$

と書けるとき、平均場ハミルトニアンバンド表示は

$$d_{\mathbf{k},\alpha}^\dagger := \sum_{\zeta,s} \left[c_{\mathbf{k},\zeta s}^\dagger v_1(\mathbf{k})_{\zeta s,\alpha} + c_{\mathbf{k}+\mathbf{Q},\zeta s}^\dagger v_2(\mathbf{k})_{\zeta s,\alpha} \right], \quad d_{\mathbf{k},\alpha} := \sum_{\zeta,s} \left[v_1(\mathbf{k})_{\zeta s,\alpha}^* c_{\mathbf{k},\zeta s} + v_2(\mathbf{k})_{\zeta s,\alpha}^* c_{\mathbf{k}+\mathbf{Q},\zeta s} \right] \quad (3.53)$$

を用いて

$$\mathcal{H}_{\text{MF}} = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\alpha=1}^{4d} E(\mathbf{k})_{\alpha} d_{\mathbf{k},\alpha}^\dagger d_{\mathbf{k},\alpha} \quad (3.54)$$

で与えられる。このように対角化まで行ってしまえば、あとは強磁性の場合 (3.1 節) で行った手続きとほとんど平行に計算することができる。以下、電子数期待値や磁気秩序変数について少し見ておこう。

■ **電子数期待値** 式 (3.16) と同様、フェルミ分布関数の和で電子数は計算される。ただし、上に述べたように 2 倍の冗長性を持たせているので、1 サイトあたりの電子数を得るためには分母を Nd から $2Nd$ に変更する必要があることに注意：

$$n_e = \frac{1}{2Nd} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\alpha=1}^{4d} f[E(\mathbf{k})_{\alpha}] \quad (3.55)$$

■ **磁気秩序変数** 式 (3.39) より

$$\begin{aligned} m &= \frac{1}{Nd} \sum_{\mathbf{R}} \langle \mathcal{M}_{\mathbf{R}} \rangle \\ &= \frac{1}{2Nd} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\zeta,\zeta'} \sum_{s,s'} \left[(O_M)_{\zeta s,\zeta' s'} \langle c_{\mathbf{k},\zeta s}^\dagger c_{\mathbf{k}+\mathbf{Q},\zeta' s'} \rangle + (O_M)_{\zeta' s',\zeta s}^* \langle c_{\mathbf{k}+\mathbf{Q},\zeta s}^\dagger c_{\mathbf{k},\zeta' s'} \rangle \right] \\ &= \frac{1}{2Nd} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\zeta,\zeta'} \sum_{s,s'} \sum_{\alpha,\alpha'} \left[v_1(\mathbf{k})_{\zeta s,\alpha}^* (O_M)_{\zeta s,\zeta' s'} v_2(\mathbf{k})_{\zeta' s',\alpha'} \langle d_{\mathbf{k},\alpha}^\dagger d_{\mathbf{k},\alpha'} \rangle \right. \\ &\quad \left. + v_2(\mathbf{k})_{\zeta s,\alpha}^* (O_M)_{\zeta' s',\zeta s}^* v_1(\mathbf{k})_{\zeta' s',\alpha'} \langle d_{\mathbf{k},\alpha}^\dagger d_{\mathbf{k},\alpha'} \rangle \right] \\ &= \frac{1}{Nd} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\alpha=1}^{4d} f[E(\mathbf{k})_{\alpha}] \text{Re} \left[\hat{v}_1(\mathbf{k})^\dagger \hat{O}_M \hat{v}_2(\mathbf{k}) \right]_{\alpha,\alpha} \end{aligned} \quad (3.56)$$

が得られる。磁気秩序が強磁性から一般の形になっているので、式 (3.18) と比べ、バンド基底に変換するユニタリ行列を用いる必要がある。

3.3 具体例：正方格子ハバード模型上の反強磁性とその拡張

ここまで、一般の磁気秩序に対し定式化を行ってきたので、具体的な計算例を示しておくことにする。方法論としては模型と磁気構造を決め、自己無撞着方程式 (3.56) を解いて秩序変数を求めることになる。この方程式は例えば逐次代入法によって解くことができるが、秩序変数の効果で電子数が変化してしまうことがあるので、与えられた電子数が式 (3.55) を満たすように毎回化学ポテンシャルを決めながらイテレーションを行う。実際のソースコードは [24] で公開しているので、詳細についてはそちらを参照されたい。

まずは非常によく知られた例として、正方格子ハバード模型 (例 2.1) の反強磁性秩序について議論を行う。スピン軌道相互作用がない模型なので磁気モーメントの方向は z 軸に固定しても一般性を失わない

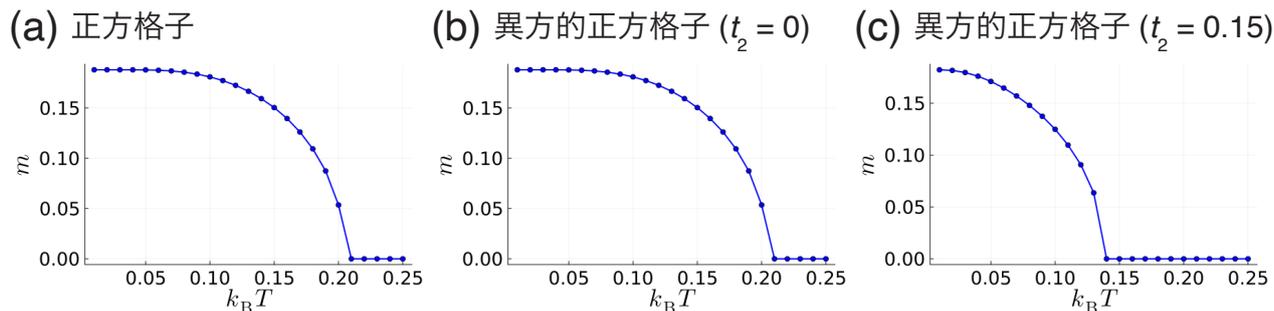


図2 平均場近似のもとで得られた磁気秩序変数の温度依存性。(a) は正方格子ハバード模型における反強磁性秩序、(b, c) は異方的な正方格子ハバード模型におけるスタagger磁気秩序における結果を示している。次近接の遷移積分に関し、(b) は $t_2 = 0$ 、(c) は $t_2 = 0.15$ とおいている [つまり厳密には (b) に異方性は入っていない]。(a-c) のいずれの場合も、最近接の遷移積分とオンサイト相互作用はそれぞれ $t_1 = 1$, $U = 2$ とした。

から、磁気秩序演算子 (の行列表示) は $\hat{O}_M = \hat{\sigma}_z/2$ とし、反強磁性の秩序ベクトル $\mathbf{Q} = (\pi, \pi)$ を仮定する。half-filling ($n_e = 1$) を仮定し、自己無撞着に解いた反強磁性秩序変数 m の温度依存性を見たものが図 2(a) である。強磁性の場合に得た表式 (3.27) と同様に、転移温度直下で $(T_c - T)^{1/2}$ の立ち上がりを示し、低温では定数に収束することが見て取れる。

次に、例 2.2 で導入した異方的な正方格子ハバード模型について考える。磁気秩序としては、副格子 a, b で逆向きの (スタaggerな) モーメントをもった磁気構造が一様に ($\mathbf{Q} = \mathbf{0}$) で起こっている状況を想定する; すなわちコリニア反強磁性を考えていると思えば良い。磁気秩序演算子は $\hat{O}_M = \hat{\tau}_z \otimes \hat{\sigma}_z/2$ で表され、これを用いて同じく half-filling で計算を行った結果を図 2(b, c) に示す。図 2(b) は次近接の遷移積分 t_2 をゼロに取った場合であるが、この場合は当然正方格子ハバード模型の結果 [図 2(a)] とまったく一致する。他方、 $t_2 = 0.15t_1$ とした結果が図 2(c) であり、転移温度が低くなっていることが分かる。この違いはネスティングに起因していると考えられる。ネスティングとは、ある特定の波数 \mathbf{Q} が存在し、フェルミ面を \mathbf{Q} だけシフトしたものが元のフェルミ面と有限の領域にわたって重なる現象のことを指す。実際、最近接の遷移積分しかない場合にはフェルミ面が完全な正方形になり強いネスティングがあるのに対し、次近接の遷移積分が入るとフェルミ面が変形してネスティングが弱まることになる。

最低温での有限の磁気秩序変数を平均場ハミルトニアン (3.50) に代入し、対角化を行ってエネルギーバンド構造を得たものが図 3(a, b) であり、それぞれ図 2(b, c) の結果に対応している。いずれの場合もフェルミエネルギー付近でギャップが開いて絶縁化していることが分かる (スレーター転移)。また、図 3(a) では任意の波数点でバンドがスピン縮退しているのに対し、図 3(b) では Γ - M 線上でバンド構造に分裂が生じている。この理由は実際に磁気構造を図示してみると理解しやすい [図 3(c)]。破線で表される次近接遷移積分 t_2 が入ったことで副格子 a, b が半並進操作で結ばれなくなり、磁性相で時間反転対称性が破れることになる。これによりエネルギーバンドにスピン分裂が生じる。^{*26} このような性質から、異方的な正方格子ハバード模型におけるスタagger磁気秩序は、時間反転対称性をもつ通常反強磁性^{*27} とは区別して磁気八極子秩序あるいは交替磁性などと呼ばれている。この磁気状態の特徴として、等方的な分裂を生む通常 Zeeman 効果とは異なり、異方的な d 波型のスピン分裂を引き起こすという点が挙げられる。このことは、図 3(b) の 2 つの Γ - M 線 ($[110]$ 方向と $[1-10]$ 方向) でアップスピンとダ

^{*26} Γ - X 、 Γ - Y 、 X - M 線上で縮退が残るのは、系のもつ映進対称性に起因している。

^{*27} 厳密に言うと、純粋な時間反転対称性は通常反強磁性体でも保存しないが、時間反転操作と並進操作を組み合わせた対称性は保存している。筆者自身はこのような場合も含めて時間反転対称性と呼んでいるが (トポロジカル物質科学の人はこちらの流儀が多い気がする)、並進を含まない場合のみを時間反転対称性と呼ぶ人もいるので注意が必要である。

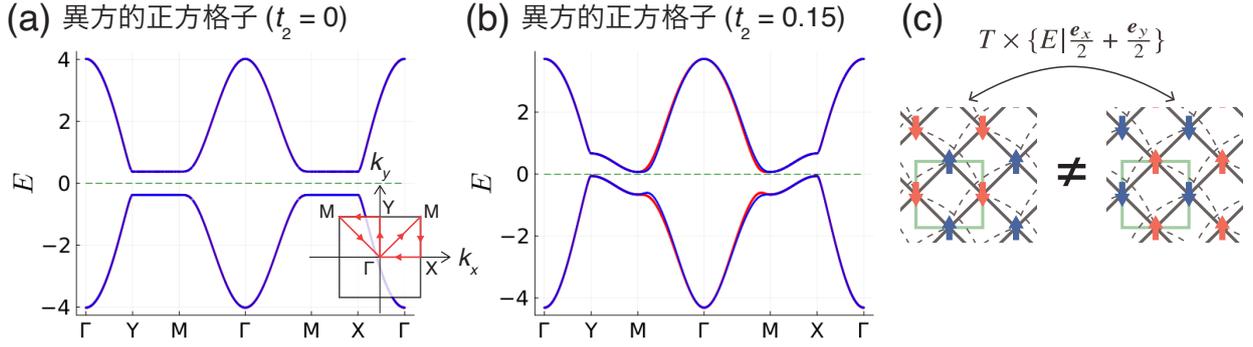


図3 (a, b) 平均場ハミルトニアンを対角化して得られた、高対称パス上のエネルギーバンド構造。それぞれ図2(b, c)における最低温の結果を反映させており、磁気秩序によってフェルミエネルギー（緑破線）付近にギャップが生じている。アップスピン・ダウンスピンのバンドをそれぞれ赤色と青色で示しているが、(a)では任意の波数点でバンドがスピン縮退しているのに対し、(b)では Γ -M線上のバンド構造にスピン分裂が生じていることが分かる。(c) 転移温度以下で実現している磁気八極子秩序（交替磁性）。破線で表される t_2 の遷移積分があることによって時間反転(T)と $[110]$ 方向の半並進($\{E|\frac{e_x}{2} + \frac{e_y}{2}\}$)の合成操作を行った結果は元の状態と一致しない。

ウンスピンのバンドの上下が入れ替わっていることから見て取れるだろう。

$t_2 \neq 0$ のときエネルギーバンド構造にスピン分裂が生じる理由を、微視的な観点からも説明しよう。式(2.10)に反強磁性の分子場を加えたハミルトニアンは次のように表せる。

$$\hat{H}_{\text{MF}}(\mathbf{k}) = -4t_1 \cos \frac{k_x}{2} \cos \frac{k_y}{2} \hat{\tau}^x \hat{\sigma}^0 - 2t_2 \cos k_x \cos k_y \hat{\tau}^0 \hat{\sigma}^0 + 2t_2 \sin k_x \sin k_y \hat{\tau}^z \hat{\sigma}^0 - h \hat{\tau}^z \hat{\sigma}^z \quad (3.57)$$

ここで、 $\hat{\tau}^i, \hat{\sigma}^j$ はそれぞれ副格子空間・スピン空間におけるパウリ行列を表す。いま、 t_2 を含まない項を非摂動ハミルトニアン $\hat{H}^{(0)}(\mathbf{k})$ 、 t_2 を含む項を摂動ハミルトニアン $\hat{H}'(\mathbf{k})$ として扱おう：

$$\hat{H}^{(0)}(\mathbf{k}) = -4t_1 \cos \frac{k_x}{2} \cos \frac{k_y}{2} \hat{\tau}^x \hat{\sigma}^0 - h \hat{\tau}^z \hat{\sigma}^z \quad (3.58a)$$

$$\hat{H}'(\mathbf{k}) = -2t_2 \cos k_x \cos k_y \hat{\tau}^0 \hat{\sigma}^0 + 2t_2 \sin k_x \sin k_y \hat{\tau}^z \hat{\sigma}^0 \quad (3.58b)$$

非摂動部分の対角化を行う。 $\hat{H}^{(0)}(\mathbf{k})$ はアップスピン成分とダウンスピン成分でブロック対角化することができ、

$$\hat{H}^{(0)}(\mathbf{k}) = \hat{H}_\uparrow^{(0)}(\mathbf{k}) \oplus \hat{H}_\downarrow^{(0)}(\mathbf{k}), \quad \hat{H}_\sigma^{(0)}(\mathbf{k}) = -4t_1 \cos \frac{k_x}{2} \cos \frac{k_y}{2} \hat{\tau}^x - h \sigma \hat{\tau}^z \quad (3.59)$$

と表せる。2式目では、左辺の $\sigma = \uparrow, \downarrow$ に対して右辺ではそれぞれ $\sigma = \pm 1$ が対応するものとしている。各ブロックハミルトニアンの固有値 $\varepsilon_{\sigma, \pm}(\mathbf{k})$ と固有ベクトル $|u_{\sigma, \pm}(\mathbf{k})\rangle$ は容易に求めることができ、

$$\varepsilon_{\sigma, \pm}(\mathbf{k}) = \pm \sqrt{16t_1^2 \cos^2 \frac{k_x}{2} \cos^2 \frac{k_y}{2} + h^2} \quad (\sigma \text{ によらない}) \quad (3.60)$$

$$|u_{\sigma, \pm}(\mathbf{k})\rangle = \frac{1}{N_{\sigma, \pm}(\mathbf{k})} \begin{bmatrix} -4t_1 \cos \frac{k_x}{2} \cos \frac{k_y}{2} \\ \varepsilon_{\pm}(\mathbf{k}) + \sigma h \end{bmatrix} \quad (3.61)$$

となる。ただし、 $N_{\sigma, \pm}(\mathbf{k}) := \sqrt{2\varepsilon_{\pm}(\mathbf{k})[\varepsilon_{\pm}(\mathbf{k}) + \sigma h]}$ は規格化定数である。 $\varepsilon_{\pm}(\mathbf{k})$ が σ によらないことから、 $t_2 = 0$ の非摂動ハミルトニアンではエネルギーバンド構造がスピン縮退していることが確認できる。次に、状態空間を負エネルギーの固有状態 $|u_{\sigma, -}(\mathbf{k})\rangle$ のみに制限し、*28 t_2 を含む項 $\hat{H}'(\mathbf{k})$ を1次摂動の

*28 正エネルギー固有状態に対しても全く同様の議論を行うことができる。

範囲で扱おう。式 (3.58b) の右辺第 1 項は単位行列の寄与しかなくスピン分裂には関係しないので無視することにし、第 2 項をスピン成分で分解すると

$$\hat{H}'(\mathbf{k}) = \hat{H}'_{\uparrow}(\mathbf{k}) \oplus \hat{H}'_{\downarrow}(\mathbf{k}), \quad \hat{H}'_{\sigma}(\mathbf{k}) = 2t_2 \sin k_x \sin k_y \hat{\tau}^z \quad (3.62)$$

となるから、スピン σ の状態に関する 1 次摂動によるエネルギー変化は

$$\varepsilon_{\sigma,-}^{(1)}(\mathbf{k}) = \langle u_{\sigma,-}(\mathbf{k}) | \hat{H}'_{\sigma}(\mathbf{k}) | u_{\sigma,-}(\mathbf{k}) \rangle = -\sigma \frac{2t_2 h \sin k_x \sin k_y}{\sqrt{16t_1^2 \cos^2 \frac{k_x}{2} \cos^2 \frac{k_y}{2} + h^2}} \quad (3.63)$$

で与えられる。特に、 $(k_x, k_y) = (0, 0)$ の Γ 点付近では

$$\varepsilon_{\sigma,-}^{(1)}(\mathbf{k}) \sim -\sigma \frac{2t_2 h}{\sqrt{16t_1^2 + h^2}} k_x k_y \quad (3.64)$$

となり、有限の t_2 に起因して確かにスピンのアップ・ダウンに依存した異方的な分裂が発現することが分かる。スピン (磁気双極子) の分裂が d_{xy} 波の四極子型になっているので、磁気八極子状態とみなせることもここから見て取れるであろう。今考えているハミルトニアンはスピン軌道相互作用を含んでおらず、磁性相で正味の磁化も存在しないが、異方的な遷移積分の存在によってスピン分裂が現れるという少し非自明な例になっている。

3.4 平均場近似の問題点

ここまで見てきたように、平均場近似は強磁性のみならず様々な磁気秩序に対して統一的に記述することができ、計算も比較的簡便に行うことができるため、多体相関を取り扱う手法として広く用いられている。他方、平均場近似で得られる結果は実験結果と必ずしも整合しないことが知られており、遍歴磁性体を記述する万能な手段ではないことに注意が必要である。ここでは知られている問題点について簡単に列挙しておく [25, 26, 42]。

- 既に述べたように、遍歴強磁性体ではキュリー・ワイス則 [$\chi(T)^{-1} \propto (T - T_C)$] に従う常磁性磁化率が観測されているが、平均場近似で得られる結果は $\chi(T)^{-1} \propto (T^2 - T_C^2)$ である。
- 平均場近似で得られる磁気転移温度は実験値より高く見積もられる傾向がある。実際、平均場近似に基づき、実験的に観測されている磁化の値に合うように決めたキュリー温度 T_C は、現実の T_C よりも数倍から 1 桁ほど高く見積もられることが知られている [25, 26]。
- 低温 ($T \ll T_C$) における熱力学量 (磁化など) の温度依存性に対して正しい結果を与えない。
- 臨界現象を記述する臨界指数について正しい結果を与えない (分子場近似であるため、ギンツブルク・ランダウ理論と同じ結果を与える)。

4 多極子秩序の揺らぎ (動的感受率)

磁性体の基本的性質は磁化率によって記述される。すなわち、強磁性体であれば一様磁場、反強磁性体であれば交替磁場といったように、その磁性と共役をなす (仮想的な) 磁場をかけたときに生じる磁化率が重要性を担っている。前節では静的な磁場に対する応答を扱ってきたが、本節では時間的に振動する磁場をかけたときの動的磁化率、あるいはより一般の動的感受率を、感受率の一般論である線形応答理論に基づいて考えることにする。実際、本節の計算によって得られる動的感受率は、X 線回折・中性子散乱における微分断面積や核磁気共鳴の緩和時間などと関連付けることができる有用な量である。

4.1 線形応答理論

まず、線形応答理論の一般的な表式を簡単に導入しておこう。いま、考えている系に時間に依存した外力 $F(t)$ が時刻 $t = t_0$ から加えられたとする。すなわち、 $t < t_0$ では $F(t) = 0$ である。このとき、系のハミルトニアンには

$$\mathcal{H}_{\text{ext}}(t) = -BF(t) \quad (4.1)$$

が加わる。ここで B は外力と共役な物理量である。例えば $F(t)$ として時間 (と空間) に依存する磁場が加えられたとすると、 B はそれに共役な磁化を表す。他にも、(本稿では扱わないが) 外場として電場を考える場合、共役な物理量 B は分極となる。

4.1.1 密度行列の時間発展

系のハミルトニアン \mathcal{H} に $\mathcal{H}_{\text{ext}}(t)$ が加わった際の密度行列 $\rho(t)$ の時間発展を考える。それを議論するためには、運動方程式

$$i\hbar \frac{\partial \rho(t)}{\partial t} = [\mathcal{H} + \mathcal{H}_{\text{ext}}(t), \rho(t)] \quad (4.2)$$

を考えれば良い ($[A, B] := AB - BA$ は交換子)。外力が加わり始めた $t = t_0$ では系は熱平衡状態にあるとする：

$$\rho(t_0) = \rho_{\text{eq}} = \frac{e^{-\beta\mathcal{H}}}{Z}, \quad Z = \text{tr} \left(e^{-\beta\mathcal{H}} \right) \quad (4.3)$$

線形応答理論では外力からくる $\mathcal{H}_{\text{ext}}(t)$ を摂動として取り扱う。この摂動に対する相互作用表示

$$\rho(t) = e^{-i\mathcal{H}(t-t_0)/\hbar} \rho_I(t) e^{i\mathcal{H}(t-t_0)/\hbar} \quad (4.4)$$

について、両辺を t で微分して $i\hbar$ をかけ、式 (4.2) を用いると

$$\begin{aligned} [\mathcal{H}, \rho(t)] + [\mathcal{H}_{\text{ext}}(t), \rho(t)] &= i\hbar e^{-i\mathcal{H}(t-t_0)/\hbar} \left(\frac{\partial \rho_I(t)}{\partial t} - \frac{i}{\hbar} \mathcal{H} \rho_I(t) + \frac{i}{\hbar} \rho_I(t) \mathcal{H} \right) e^{i\mathcal{H}(t-t_0)/\hbar} \\ \therefore i\hbar \frac{\partial \rho_I(t)}{\partial t} &= [e^{i\mathcal{H}(t-t_0)/\hbar} \mathcal{H}_{\text{ext}}(t) e^{-i\mathcal{H}(t-t_0)/\hbar}, \rho_I(t)] \end{aligned} \quad (4.5)$$

と書ける。この運動方程式を $t = t_0$ から t まで積分すると

$$\rho_I(t) = \rho_{\text{eq}} + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt' [e^{i\mathcal{H}(t'-t_0)/\hbar} \mathcal{H}_{\text{ext}}(t') e^{-i\mathcal{H}(t'-t_0)/\hbar}, \rho_I(t')] \quad (4.6)$$

$$\begin{aligned} \therefore \rho(t) &= \rho_{\text{eq}} + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt' [e^{-i\mathcal{H}(t-t')/\hbar} \mathcal{H}_{\text{ext}}(t') e^{i\mathcal{H}(t-t')/\hbar}, e^{-i\mathcal{H}(t-t')/\hbar} \rho(t') e^{-i\mathcal{H}(t-t')/\hbar}] \\ &\simeq \rho_{\text{eq}} + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt' [e^{-i\mathcal{H}(t-t')/\hbar} \mathcal{H}_{\text{ext}}(t') e^{i\mathcal{H}(t-t')/\hbar}, \rho_{\text{eq}}] \end{aligned} \quad (4.7)$$

となる。最終式は外場の 1 次までで近似した (線形応答ではここまで考えれば良い)。以下、 $t_0 \rightarrow -\infty$ とおき、十分時間後の時刻 t における物理量 A の期待値を求めると

$$\overline{A(t)} = \text{tr}[\rho(t)A] = \langle A \rangle + \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t dt' \left\langle [B, \tilde{A}(t-t')] \right\rangle F(t') \quad (4.8)$$

が得られる。ここで $\langle \dots \rangle := \text{tr}[\rho_{\text{eq}} \dots]$ は熱平衡状態における期待値、 $\tilde{A}(t) := e^{i\mathcal{H}t/\hbar} A e^{-i\mathcal{H}t/\hbar}$ は演算子 A のハイゼンベルク表示を表す。

4.1.2 感受率と応答関数

外場に対する応答を考えると、実際には時間発展そのものではなく、それをフーリエ変換した振動数表示を見ると便利ことが多い。そこで、周波数 ω で振動する外力をゆっくりと印加した状況を考える： $F(t) = F_0 e^{\delta t} e^{-i\omega t}$ 。^{*29} ここで正の無限小量 δ は、外場が初期状態 ($t = -\infty$) ではゼロであり、そこからゆっくりと印加されることを表す。また、振動外場によって注入されたエネルギーを (何らかの過程で) 散逸させ、非平衡定常状態に留ませるといった物理的に重要な効果も δ によって表現されている。このとき、

$$\Delta A(t) := \overline{A(t)} - \langle A \rangle = \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t dt' \langle [\tilde{A}(t-t'), B] \rangle F_0 e^{-i(\omega+i\delta)t'} \quad (4.9)$$

であるから、摂動 $\mathcal{H}_{\text{ext}}(t) = -BF(t)$ に対する A の感受率 $\chi_{AB}^{(R)}(\omega)$ を

$$\Delta A(t) = \chi_{AB}^{(R)}(\omega) F_0 e^{-i(\omega+i\delta)t} \quad (4.10)$$

で定義すると、

$$\begin{aligned} \chi_{AB}^{(R)}(\omega) &= \frac{i}{\hbar} \int_0^{\infty} dt' \langle [\tilde{A}(t'), B] \rangle e^{i(\omega+i\delta)t'} \\ &= \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dt' \theta(t') \langle [\tilde{A}(t'), B] \rangle e^{i(\omega+i\delta)t'} \end{aligned} \quad (4.11)$$

が得られる。ここで、 $\theta(t) := \begin{cases} 0 & t < 0 \\ 1 & t > 0 \end{cases}$ はヘヴィサイドの階段関数である。いま、

$$\chi_{AB}^{(R)}(t) := \frac{i}{\hbar} \theta(+t) \langle [\tilde{A}(t), B] \rangle \quad (4.12)$$

と定義すると、式 (4.11) はこれをフーリエ変換したものである：

$$\chi_{AB}^{(R)}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt' \chi_{AB}^{(R)}(t') e^{i(\omega+i\delta)t'} \quad (4.13)$$

式 (4.11) を複素感受率、式 (4.12) の $\theta(t)$ を除いた部分を応答関数などと呼ぶ。ヘヴィサイド関数の形を見れば分かるように、これらの式は「外力に対する応答は外力が働き始めた後にのみ現れる」という因果律を表している。^{*30} また、無限小量 δ を導入したことにより感受率が複素数量になり、その虚部はエネルギー散逸を表す。

4.2 動的多極子感受率

4.1 節で導入した線形応答理論を用いて、一般的な磁気秩序に対する動的感受率 (多極子感受率) がどのような表式で与えられるかを見ていこう。式 (3.43) と同様に、考える磁気秩序と共役な場として、仮想

^{*29} 線形応答の範囲では重ね合わせの原理が成り立つので、単一の振動数に対する応答だけを考えておけば、複数の振動数成分が含まれる一般の外力に対してもその応答を求めることができる。

^{*30} $\chi_{AB}^{(R)}(t)$ は因果律を満たすボース系の 1 粒子遅延 (retarded) グリーン関数と類似の性質をもつので、(R) の記号を付している。

的な磁場を導入する。ここでは空間と時間の両方に依存する磁場 $\mathbf{h}_{\mathbf{R},\zeta}(t) = h\nu_{\zeta} e^{i[\mathbf{q}\cdot(\mathbf{R}+\mathbf{r}_{\zeta})-(\omega+i\delta)t]}$ をかける。このとき、ハミルトニアンに加わる項は

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_{\text{ext}}(t) &= -\sum_{\mathbf{R}} \sum_{\zeta} \mathbf{h}_{\mathbf{R},\zeta}(t) \cdot \mathbf{S}_{\mathbf{R},\zeta} \\ &= -h \sum_{\zeta} \nu_{\zeta} \cdot \mathbf{S}_{-\mathbf{q},\zeta} e^{-i(\omega+i\delta)t} = -h\mathcal{M}_{-\mathbf{q}} e^{-i(\omega+i\delta)t}\end{aligned}\quad (4.14)$$

で与えられる。したがって線型応答理論の表式 (4.11) を用いると、磁気多極子 $\mathcal{M}_{\mathbf{q}}$ の動的感受率は次のように与えられる。^{*31}

$$\chi_{\mathcal{M}}^{(\mathbf{R})}(\mathbf{q}, \omega) = \frac{i}{N\hbar} \int_0^{\infty} dt \left\langle [\widetilde{\mathcal{M}}_{\mathbf{q}}(t), \mathcal{M}_{-\mathbf{q}}] \right\rangle e^{i(\omega+i\delta)t} \quad (4.15)$$

$\mathcal{M}_{\mathbf{q}}$ は式 (3.42) で表されるから、

$$\chi_{\mathcal{M}}^{(\mathbf{R})}(\mathbf{q}, \omega) = \sum_{\xi_1, \dots, \xi_4} (\mathcal{O}_{\mathcal{M}})_{\xi_1, \xi_2} \chi^{(\mathbf{R})}(\mathbf{q}, \omega)_{\xi_1 \xi_2, \xi_3, \xi_4} (\mathcal{O}_{\mathcal{M}})_{\xi_4, \xi_3} \quad (4.16)$$

$$\chi^{(\mathbf{R})}(\mathbf{q}, \omega)_{\xi_1 \xi_2, \xi_3, \xi_4} = \frac{i}{N\hbar} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \int_0^{\infty} dt \theta(t) \left\langle [\widetilde{c}_{\mathbf{k}, \xi_1}^{\dagger}(t) \widetilde{c}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \xi_2}(t), c_{\mathbf{k}', \xi_4}^{\dagger} c_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}, \xi_3}] \right\rangle e^{i(\omega+i\delta)t} \quad (4.17)$$

となる。表記を簡潔にするため、内部自由度 ($\zeta_i s_i$) をまとめて ξ_i と書いた。 $\chi^{(\mathbf{R})}(t)_{\xi_1 \xi_2, \xi_3, \xi_4}$ を一般化感受率という。^{*32}

例 4.1 (動的磁化率) $\mathcal{M}_{\mathbf{q}}$ としてスピン密度 $S_{\mathbf{q}}^z$ を取れば、動的磁化率 (スピン感受率) の縦成分が得られる：

$$\chi^{zz}(\mathbf{q}, \omega) = \frac{i}{N\hbar} \int_0^{\infty} dt \left\langle [\widetilde{S}_{\mathbf{q}}^z(t), S_{-\mathbf{q}}^z] \right\rangle e^{i(\omega+i\delta)t} \quad (4.18)$$

同様に、動的磁化率の横成分は次の式で与えられる。

$$\chi^{+-}(\mathbf{q}, \omega) = \chi^{xx}(\mathbf{q}, \omega) + \chi^{yy}(\mathbf{q}, \omega) = \frac{i}{N\hbar} \int_0^{\infty} dt \left\langle [\widetilde{S}_{\mathbf{q}}^+(t), S_{-\mathbf{q}}^-] \right\rangle e^{i(\omega+i\delta)t} \quad (4.19)$$

特にスピン軌道相互作用がなくスピン空間が等方的な場合、 $2\chi^{zz} = \chi^{+-}$ が成り立つ。

4.3 乱雑位相近似

4.3.1 ハバード模型における表式

式 (4.16) で見たように、多極子感受率を計算するためには、一般化感受率を計算した後、多極子を表す行列 $\hat{\mathcal{O}}_{\mathcal{M}}$ を用いて和を取れば良い。以下では、3 節の冒頭で示した条件を満たすハバード模型を仮定し、多極子感受率の計算を具体的に行っていく。いま、ハミルトニアンの一部 $\hat{H}_0(\mathbf{k})$ を対角化するユニタリ行列を $\hat{V}(\mathbf{k})$ とすると、バンド $\alpha (= 1, \dots, d)$ に対応するブロッホ電子の生成・消滅演算子は式

^{*31} 単位胞あたりの量を取り扱うため、 $1/N$ の因子をつけた。

^{*32} 一般化感受率 (4.17) を求めておけば、磁気秩序に限らず電気多極子 (ボンド秩序など) の場合にも、適切に演算子 $\hat{\mathcal{O}}_{\mathcal{M}}$ を定義しておくことで式 (4.16) を用いてその動的感受率を求めることができる。演算子の構成方法については例えば文献 [43, 44] を参照。

(3.13) で与えられるから、^{*33} 一般化感受率 (4.17) のフーリエ成分は

$$\begin{aligned}\chi^{(R)}(\mathbf{q}, t)_{\xi_1, \xi_2, \xi_3, \xi_4} &= \frac{i}{N\hbar} \theta(t) \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \left\langle [\tilde{c}_{\mathbf{k}, \xi_1}^\dagger(t) \tilde{c}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \xi_2}(t), c_{\mathbf{k}', \xi_4}^\dagger c_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}, \xi_3}] \right\rangle \\ &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \sum_{\alpha_1, \dots, \alpha_4} V(\mathbf{k})_{\xi_1, \alpha_1}^* V(\mathbf{k}+\mathbf{q})_{\xi_2, \alpha_2} V(\mathbf{k}'-\mathbf{q})_{\xi_3, \alpha_3} V(\mathbf{k}')_{\xi_4, \alpha_4}^* \\ &\quad \times \frac{i}{\hbar} \theta(t) \left\langle [\tilde{d}_{\mathbf{k}, \alpha_1}^\dagger(t) \tilde{d}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \alpha_2}(t), d_{\mathbf{k}', \alpha_4}^\dagger d_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}, \alpha_3}] \right\rangle\end{aligned}\quad (4.20)$$

である。ここで、被積分関数の演算子部分を

$$\chi(\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}; t)_{\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4} := \frac{i}{\hbar} \theta(t) \left\langle [\tilde{d}_{\mathbf{k}, \alpha_1}^\dagger(t) \tilde{d}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \alpha_2}(t), d_{\mathbf{k}', \alpha_4}^\dagger d_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}, \alpha_3}] \right\rangle\quad (4.21)$$

と定義すると、この時間微分を計算することで与えられる運動方程式は次のようになる：

$$\begin{aligned}i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \chi(\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}; t)_{\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4} &= -\delta(t) \left\langle [d_{\mathbf{k}, \alpha_1}^\dagger d_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \alpha_2}, d_{\mathbf{k}', \alpha_4}^\dagger d_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}, \alpha_3}] \right\rangle \\ &\quad + \frac{i}{\hbar} \theta(t) \left\langle \left[e^{i\mathcal{H}t/\hbar} [d_{\mathbf{k}, \alpha_1}^\dagger d_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \alpha_2}, \mathcal{H}] e^{-i\mathcal{H}t/\hbar}, d_{\mathbf{k}', \alpha_4}^\dagger d_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}, \alpha_3} \right] \right\rangle\end{aligned}\quad (4.22)$$

右辺第1項はデルタ関数があるため、生成・消滅演算子の時間依存性を落とした。 $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{\text{int}}$ に注意すると、右辺に含まれる交換関係として

- $[d_{\mathbf{k}, \alpha_1}^\dagger d_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \alpha_2}, d_{\mathbf{k}', \alpha_4}^\dagger d_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}, \alpha_3}]$
- $[d_{\mathbf{k}, \alpha_1}^\dagger d_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \alpha_2}, \mathcal{H}_0]$
- $[d_{\mathbf{k}, \alpha_1}^\dagger d_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \alpha_2}, \mathcal{H}_{\text{int}}]$

があり、これらを計算する必要があるが、最後の相互作用項との交換関係からは4つの生成・消滅演算子で定義されるグリーン関数が生成される。この高次のグリーン関数の運動方程式を立てると、相互作用項との交換関係からさらに高次のグリーン関数が生成され、運動方程式が閉じず解くことができない。したがって、閉じた運動方程式を求めて解を得るためには何らかの近似を行う必要がある。そこで、最も簡単な近似の方法の一つとして広く用いられている乱雑位相近似 (**random phase approximation**, 以下 **RPA**) をここでは採用しよう。この近似は平均場近似を動的な問題へ拡張したものである。^{*34} これを用いて運動方程式 (4.22) を計算し、実時間 t から周波数 ω へフーリエ変換を行うと、最終的に次の式が得られる (詳細な導出は付録 B を参照)。

$$\begin{aligned}\chi^{(R)}(\mathbf{q}, \omega)_{\xi_1, \xi_2, \xi_3, \xi_4} &= -\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\xi_5, \xi_6} \sum_{\alpha_1, \alpha_2} \frac{f[\varepsilon(\mathbf{k})_{\alpha_1}] - f[\varepsilon(\mathbf{k}+\mathbf{q})_{\alpha_2}]}{\hbar(\omega + i\delta) + \varepsilon(\mathbf{k})_{\alpha_1} - \varepsilon(\mathbf{k}+\mathbf{q})_{\alpha_2}} V(\mathbf{k})_{\xi_1, \alpha_1}^* V(\mathbf{k}+\mathbf{q})_{\xi_2, \alpha_2} V(\mathbf{k})_{\xi_5, \alpha_1} V(\mathbf{k}+\mathbf{q})_{\xi_6, \alpha_2}^* \\ &\quad \times \left[\delta_{\xi_5, \xi_3} \delta_{\xi_6, \xi_4} + \sum_{\xi_7, \xi_8} U_{\xi_5, \xi_6, \xi_7, \xi_8} \chi(\mathbf{q}, \omega)_{\xi_7, \xi_8, \xi_3, \xi_4}^{(R)} \right]\end{aligned}\quad (4.23)$$

ここで、オンサイト相互作用を表す行列 \hat{U} を

$$U_{\xi_1, \xi_2, \xi_3, \xi_4} := \delta_{\xi_1, \xi_2} \delta_{\xi_3, \xi_4} U_{s_1 s_2, s_3 s_4}^{(s)}, \quad U_{s_1 s_2, s_3 s_4}^{(s)} := \begin{cases} U & (s_1 s_2, s_3 s_4) = (\uparrow\downarrow, \uparrow\downarrow) \text{ or } (\downarrow\uparrow, \downarrow\uparrow) \\ -U & (s_1 s_2, s_3 s_4) = (\uparrow\uparrow, \downarrow\downarrow) \text{ or } (\downarrow\downarrow, \uparrow\uparrow) \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases}\quad (4.24)$$

^{*33} ここでは、 d は副格子自由度だけでなく、すべての内部自由度の合計数として考えている。

^{*34} 用語が紛らわしいが、動的平均場理論 (**dynamical mean-field theory**, **DMFT**) とは全く異なるものなので注意が必要。RPA は「動的ハートリー・フォック近似」と呼んだ方が良いかもしれない。

で表した。ユニタリ行列が入っているせいで複雑な式に見えるが、相互作用がないときの感受率 (既約感受率) を

$$\chi_0^{(R)}(\mathbf{q}, \omega)_{\xi_1 \xi_2, \xi_3 \xi_4} := -\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\alpha_1, \alpha_2} \frac{f[\varepsilon(\mathbf{k})_{\alpha_1}] - f[\varepsilon(\mathbf{k} + \mathbf{q})_{\alpha_2}]}{\hbar(\omega + i\delta) + \varepsilon(\mathbf{k})_{\alpha_1} - \varepsilon(\mathbf{k} + \mathbf{q})_{\alpha_2}} V(\mathbf{k})_{\xi_1, \alpha_1}^* V(\mathbf{k} + \mathbf{q})_{\xi_2, \alpha_2} V(\mathbf{k})_{\xi_3, \alpha_1} V(\mathbf{k} + \mathbf{q})_{\xi_4, \alpha_2}^* \quad (4.25)$$

と定義し、これを $d^2 \times d^2$ 行列 $\hat{\chi}_0^{(R)}(\mathbf{q}, \omega)$ の $\xi_1 \xi_2$ 行・ $\xi_3 \xi_4$ 列成分とみなすとすっきりとした表記を得ることができる：

$$\hat{\chi}^{(R)}(\mathbf{q}, \omega) = \hat{\chi}_0^{(R)}(\mathbf{q}, \omega) [\hat{\mathbf{1}} + \hat{U} \hat{\chi}^{(R)}(\mathbf{q}, \omega)] \quad (4.26)$$

これより、

$$\hat{\chi}^{(R)}(\mathbf{q}, \omega) = [\hat{\mathbf{1}} - \hat{\chi}_0^{(R)}(\mathbf{q}, \omega) \hat{U}]^{-1} \hat{\chi}_0^{(R)}(\mathbf{q}, \omega) \quad (4.27)$$

が得られる。

例 4.2 (動的磁化率) 再び動的磁化率の例を見ておこう。簡単のため、軌道・副格子自由度がなくスピン軌道相互作用も含まれていないと仮定する。このとき、任意の \mathbf{k} 点でスピン縮退したエネルギーバンド $\varepsilon(\mathbf{k})$ が得られ、ユニタリ行列 $\hat{V}(\mathbf{k})$ はすべて単位行列で与えられるので、既約感受率 (4.25) は

$$\chi_0^{(R)}(\mathbf{q}, \omega)_{s_1 s_2, s_3 s_4} = -\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{f[\varepsilon(\mathbf{k})] - f[\varepsilon(\mathbf{k} + \mathbf{q})]}{\hbar(\omega + i\delta) + \varepsilon(\mathbf{k}) - \varepsilon(\mathbf{k} + \mathbf{q})} \delta_{s_1, s_3} \delta_{s_2, s_4} =: \chi_0(\mathbf{q}, \omega) \delta_{s_1, s_3} \delta_{s_2, s_4} \quad (4.28)$$

と単位行列の寄与になる。よって、式 (4.24) の定義を用いて、式 (4.27) に含まれる逆行列を計算すると

$$[\hat{\mathbf{1}} - \hat{\chi}_0^{(R)} \hat{U}^{(s)}]^{-1} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & U\chi_0 \\ 0 & 1 - U\chi_0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 - U\chi_0 & 0 \\ U\chi_0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}^{-1} = \begin{bmatrix} \frac{1}{1 - U^2 \chi_0^2} & 0 & 0 & -\frac{U\chi_0}{1 - U^2 \chi_0^2} \\ 0 & \frac{1}{1 - U\chi_0} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{1 - U\chi_0} & 0 \\ -\frac{U\chi_0}{1 - U^2 \chi_0^2} & 0 & 0 & \frac{1}{1 - U^2 \chi_0^2} \end{bmatrix} \quad (4.29)$$

となる [引数の (\mathbf{q}, ω) は省略した]。これより動的磁化率の縦成分は、 $\hat{O}_M = \hat{\sigma}^z / 2$ として式 (4.16) に代入し、式 (4.27) を用いると以下のように計算できる：

$$\begin{aligned} \chi^{zz}(\mathbf{q}, \omega) &= \frac{1}{4} \sum_{s_1, \dots, s_4} \sigma_{s_1, s_2}^z \chi^{(R)}(\mathbf{q}, \omega)_{s_1 s_2, s_3 s_4} \sigma_{s_4, s_3}^z \\ &= \frac{1}{4} [\chi^{(R)}(\mathbf{q}, \omega)_{\uparrow\uparrow, \uparrow\uparrow} + \chi^{(R)}(\mathbf{q}, \omega)_{\downarrow\downarrow, \downarrow\downarrow} - \chi^{(R)}(\mathbf{q}, \omega)_{\uparrow\downarrow, \downarrow\uparrow} - \chi^{(R)}(\mathbf{q}, \omega)_{\downarrow\uparrow, \uparrow\downarrow}] \\ &= \frac{1}{4} \chi_0(\mathbf{q}, \omega) \left[\frac{1}{1 - U^2 \chi_0(\mathbf{q}, \omega)^2} + \frac{1}{1 - U^2 \chi_0(\mathbf{q}, \omega)^2} + \frac{U\chi_0(\mathbf{q}, \omega)}{1 - U^2 \chi_0(\mathbf{q}, \omega)^2} + \frac{U\chi_0(\mathbf{q}, \omega)}{1 - U^2 \chi_0(\mathbf{q}, \omega)^2} \right] \\ &= \frac{1}{2} \frac{\chi_0(\mathbf{q}, \omega)}{1 - U\chi_0(\mathbf{q}, \omega)} \end{aligned} \quad (4.30)$$

特に、 $\omega = 0$ とするとこれは静的磁化率に対応し、平均場近似で得られた磁化率の式 (3.20) を再現する。

4.3.2 リントハルト関数

ここまで動的感受率の表式を導入してきたが、これを解析的に計算できる状況はかなり限られており、実際の研究では数値計算を用いることがほとんどである。しかしながら、その限られた状況の例として、

自由電子系についての計算を見ておくのは教育的であろう。すなわち、ハミルトニアン

$$\mathcal{H} = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\sigma} \varepsilon(\mathbf{k}) c_{\mathbf{k},\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k},\sigma}, \quad \varepsilon(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (4.31)$$

を考え、特に $T = 0$ における感受率 $\chi_0^{(R)}(\mathbf{q}, \omega)$ を求めよう。この感受率をリントハルト関数と呼ぶ。式 (4.28) より、

$$\begin{aligned} \chi_0^{(R)}(\mathbf{q}, \omega) &= -\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{f[\varepsilon(\mathbf{k})] - f[\varepsilon(\mathbf{k} + \mathbf{q})]}{\hbar(\omega + i\delta) + \varepsilon(\mathbf{k}) - \varepsilon(\mathbf{k} + \mathbf{q})} \\ &= -\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{f[\varepsilon(\mathbf{k})]}{\hbar(\omega + i\delta) + \varepsilon(\mathbf{k} - \mathbf{q}) - \varepsilon(\mathbf{k})} - \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{f[\varepsilon(\mathbf{k})]}{-\hbar(\omega + i\delta) + \varepsilon(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - \varepsilon(\mathbf{k})} \\ &=: F(\mathbf{q}, \omega + i\delta) + F(\mathbf{q}, -(\omega + i\delta)) \end{aligned} \quad (4.32)$$

である。自由電子系は完全に等方的な模型なので、 $\chi_0^{(R)}$ および F は $q = |\mathbf{q}|$ のみに依存する関数であることに注意する。以下、 $F(\mathbf{q}, \omega)$ を計算する。 $T = 0$ とすると、 \mathbf{k} についての和はフェルミ球の内部の積分に置き換えることができ、

$$\begin{aligned} F(\mathbf{q}, \omega) &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{f[\varepsilon(\mathbf{k})]}{\hbar\omega + \varepsilon(\mathbf{k} - \mathbf{q}) - \varepsilon(\mathbf{k})} \\ &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int_0^{k_F} dk k^2 \int_{-1}^1 d(\cos\theta) \int_0^{2\pi} d\phi \frac{1}{\hbar\omega - \frac{\hbar^2 k q \cos\theta}{m} + \frac{\hbar^2 q^2}{2m}} \end{aligned}$$

となる。 $\tilde{\omega} := \hbar\omega/\varepsilon_F$, $\tilde{q} := q/k_F$, $\tilde{k} := k/k_F$ として無次元化し、3次元自由電子系における単位体積あたりの状態密度 $\rho(\varepsilon) = mk/(2\pi^2\hbar^2)$ を用いると、

$$\begin{aligned} &= \frac{k_F}{(2\pi\hbar)^2} \int_0^1 d\tilde{k} \tilde{k}^2 \int_{-1}^1 d(\cos\theta) \frac{2m}{\tilde{\omega} - 2\tilde{k}\tilde{q} \cos\theta + \tilde{q}^2} \\ &= \rho(\varepsilon_F) \int_0^1 d\tilde{k} \tilde{k}^2 \cdot \frac{1}{-2\tilde{k}\tilde{q}} \ln \frac{\tilde{\omega} - 2\tilde{k}\tilde{q} + \tilde{q}^2}{\tilde{\omega} + 2\tilde{k}\tilde{q} + \tilde{q}^2} \\ &= \frac{\rho(\varepsilon_F)}{2\tilde{q}} \left[\int_0^1 d\tilde{k} \tilde{k} \ln(2\tilde{q}\tilde{k} + \tilde{\omega} + \tilde{q}^2) - \int_0^1 d\tilde{k} \tilde{k} \ln(-2\tilde{q}\tilde{k} + \tilde{\omega} + \tilde{q}^2) \right] \\ &= \frac{\rho(\varepsilon_F)}{2\tilde{q}} \left\{ \frac{1}{2} \left[1 - \left(\frac{\tilde{\omega} + \tilde{q}^2}{2\tilde{q}} \right)^2 \right] \ln \frac{+2\tilde{q} + \tilde{\omega} + \tilde{q}^2}{-2\tilde{q} + \tilde{\omega} + \tilde{q}^2} + \frac{\tilde{\omega} + \tilde{q}^2}{2\tilde{q}} \right\} \end{aligned} \quad (4.33)$$

が得られる。^{*35} 次の関数

$$Z_{1,2}(\mathbf{q}, \omega) := -\tilde{\omega} \pm 2\tilde{q} + \tilde{q}^2, \quad Z_{3,4}(\mathbf{q}, \omega) := +\tilde{\omega} \mp 2\tilde{q} + \tilde{q}^2 \quad (4.35)$$

^{*35} 最後の等号では次の積分を用いた：

$$\int dx x \ln(ax + b) = \frac{1}{2} \left[x^2 - \left(\frac{b}{a} \right)^2 \right] \ln(ax + b) - \frac{1}{4} x^2 + \frac{b}{2a} x + \text{const.} \quad (4.34)$$

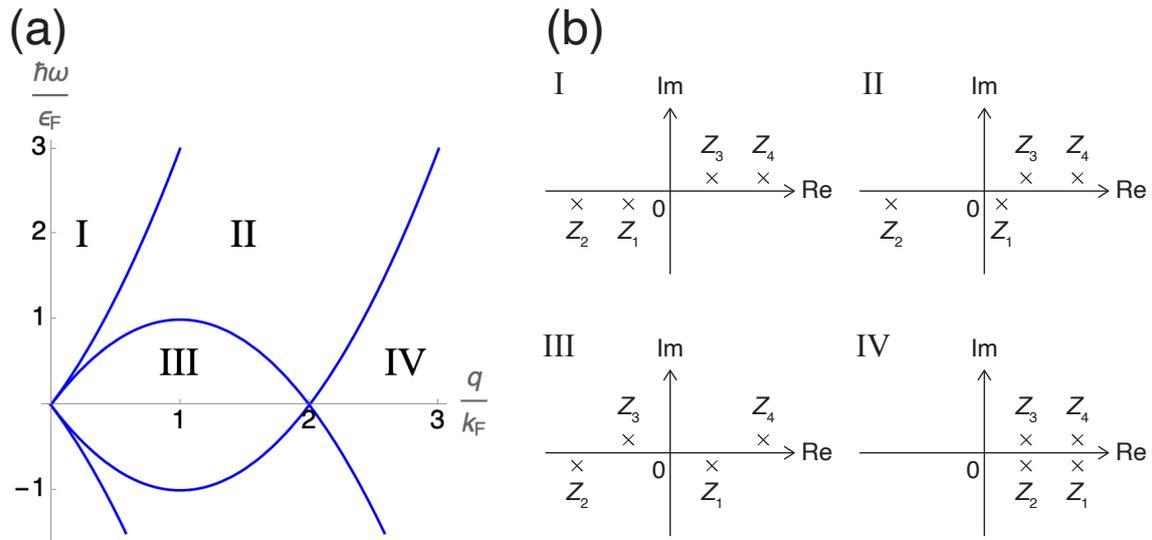


図4 (a) $Z_i(q, \omega) = 0$ ($i = 1, \dots, 4$) によって得られるコーン異常曲線。(b) 各領域 I-IV における $Z_1(q, \omega), \dots, Z_4(q, \omega)$ の複素平面における位置。

を定義すると、リントハルト関数は以下のように書ける。

$$\chi_0^{(R)}(q, \omega) = \rho(\varepsilon_F) \frac{1}{2\tilde{q}} \left\{ \frac{1}{2} \left[1 - \left(\frac{+\tilde{\omega} + \tilde{q}^2}{2\tilde{q}} \right)^2 \right] \ln \frac{Z_4(\tilde{q}, \tilde{\omega})}{Z_3(\tilde{q}, \tilde{\omega})} + \frac{+\tilde{\omega} + \tilde{q}^2}{2\tilde{q}} - \frac{1}{2} \left[1 - \left(\frac{-\tilde{\omega} + \tilde{q}^2}{2\tilde{q}} \right)^2 \right] \ln \frac{Z_2(\tilde{q}, \tilde{\omega})}{Z_1(\tilde{q}, \tilde{\omega})} + \frac{-\tilde{\omega} + \tilde{q}^2}{2\tilde{q}} \right\} \quad (4.36)$$

表記の簡潔さのため省略したが、実際には上式で $\omega \rightarrow \omega + i\delta$ とする必要があり、これによって感受率の解析性が満たされる。

感受率の性質を調べるため、対数関数の引数 $Z_1(q, \omega), \dots, Z_4(q, \omega)$ のふるまいに着目しよう。引数 Z_i がゼロとなる曲線を $(\tilde{q}, \tilde{\omega})$ 空間で描いたものを図 4(a) に示す；これらの曲線は**コーン異常曲線**と呼ばれる [45]。説明のため、上半面 ($\omega > 0$) のうちコーン異常曲線で区切られた 4 つの領域を図 4(a) のように I ~ IV とラベル付けする。各領域における Z_1, \dots, Z_4 の位置は図 4(b) で与えられ、この位置関係によって対数関数の虚部の値が異なってくる。ここからリントハルト関数の虚部を計算すると、結局次のような計算結果を得ることができる：

$$\text{Im}[\chi_0^{(R)}(q, \omega)] = \begin{cases} 0 & \text{(領域 I, IV)} \\ \rho(\varepsilon_F) \frac{\pi}{4\tilde{q}} \left[1 - \left(\frac{-\tilde{\omega} + \tilde{q}^2}{2\tilde{q}} \right)^2 \right] & \text{(領域 II)} \\ \rho(\varepsilon_F) \frac{\pi}{4} \frac{\tilde{\omega}}{\tilde{q}} & \text{(領域 III)} \end{cases} \quad (4.37)$$

他方、実部は静的極限 ($\omega = 0$) を考えると、次のようになる。

$$\text{Re}[\chi_0^{(R)}(\tilde{q}, 0)] = \rho(\varepsilon_F) \frac{1}{2\tilde{q}} \left[\left(1 - \frac{\tilde{q}^2}{4} \right) \ln \left| \frac{2 + \tilde{q}}{2 - \tilde{q}} \right| + \tilde{q} \right] \quad (4.38)$$

この実部を実際にプロットしたものが図 5 である。自由電子系のフェルミ球の直径が $2k_F$ であることを

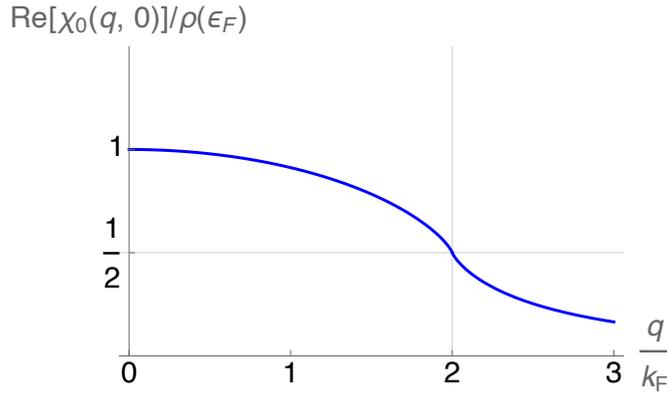


図5 3次元における $\text{Re}[\chi_0^{(R)}(q, 0)]$ のふるまいを示した図。

反映し、 $q = 2k_F$ で異常が現れていることが分かる (Kohn 異常)。*36 また、 $\chi_0^{(R)}(q, \omega)$ の虚部がゼロでないのは図 4(a) の II と III の領域であるが、低温でより重要になるのは低振動数の III の領域である。そこで式 (4.37) と (4.38) より、 $\chi_0^{(R)}(q, \omega)$ を $(q, \omega) = (0, 0)$ 付近で展開すると、長波長かつ低振動数の展開形が得られ

$$\chi_0^{(R)}(q, \omega) \approx \rho(\varepsilon_F) \left[1 - A_0 \left(\frac{q}{k_F} \right)^2 + iC_0 \frac{\hbar\omega}{\varepsilon_F} \frac{k_F}{q} \right] \quad \left(A_0 = \frac{1}{12}, C_0 = \frac{\pi}{4} \right) \quad (4.39)$$

となる。

式 (4.39) より、ハバード相互作用を考慮した場合の感受率を RPA によって求めると

$$\begin{aligned} \chi^{(R)}(q, \omega)^{-1} &= \chi_0^{(R)}(q, \omega)^{-1} - U \\ &\approx \frac{1}{\rho(\varepsilon_F)} \left[\delta_0 + A_0 \left(\frac{q}{k_F} \right)^2 - iC_0 \frac{\hbar\omega}{\varepsilon_F} \frac{k_F}{q} \right] \end{aligned} \quad (4.40)$$

という表式になる。ここで $\delta_0 := 1 - U\rho(\varepsilon_F)$ と定義しており、 $\delta_0 = 0$ が平均場近似における臨界点を決定する条件である [ストーナー条件 (3.22) を思い出そう]。虚部が ω/q の形になっているのは強磁性 ($q = 0$) を仮定して展開した特徴が反映されている。実際、有限の Q をもつ反強磁性やスピン密度波を仮定して $\chi^{(R)}(Q + q, \omega)^{-1}$ を展開した場合、その虚部は ω のみに依存し、 q には依存しない。*37

4.3.3 松原グリーン関数との関係

ここまで、線形応答理論に基づき、一般化感受率は遅延グリーン関数 $\chi^{(R)}(q, \omega)_{\xi_1, \xi_2, \xi_3, \xi_4}$ で与えられることを示した。ここでは、数値計算など実用上も有用な**松原グリーン関数**との関連について簡単に説明しておこう。詳しい導出などは多くの教科書 (例えば [27, 47, 48]) で行われているため、ここでは最低限の紹介に留める。

まず、相互作用のないハミルトニアン $\hat{H}_0(\mathbf{k})$ に対し、1 粒子松原グリーン関数は

$$\hat{G}_0(\mathbf{k}, i\varepsilon_m) := \left[(i\hbar\varepsilon_m + \mu)\hat{1} - \hat{H}_0(\mathbf{k}) \right]^{-1} \quad (4.41)$$

*36 なお、 $\text{Re}[\chi_0^{(R)}(\bar{q}, 0)]$ の関数形は 1 次元や 2 次元の場合にはまた異なる表式で与えられるが、 $q = 2k_F$ で異常が現れることは変わらない [25, 27]。

*37 この違いは、強磁性秩序 = 一様磁化が系の保存量 (運動の恒量) であるのに対し、反強磁性秩序は保存量ではないことに起因している。なお、ハミルトニアンがスピン軌道相互作用を含む場合には強磁性秩序も保存量ではなくなるので、展開形が変わるはずである。スピン軌道相互作用がある場合、感受率の解析的な表式を得るのは一般には難しいが、いくつか限定的なケースでは計算が行われているようである [46]。

で定義される。ここで、 $\varepsilon_m := (2m+1)\pi k_B T/\hbar$ ($m \in \mathbb{Z}$) はフェルミオンの松原振動数である。 $\hat{H}_0(\mathbf{k})$ を対角化するユニタリ行列 $\hat{V}(\mathbf{k})$ を用いると、各成分は

$$G_0(\mathbf{k}, i\varepsilon_m)_{\xi_1, \xi_2} = \sum_{\alpha} \frac{V(\mathbf{k})_{\xi_1, \alpha} V(\mathbf{k})_{\xi_2, \alpha}^*}{i\hbar\varepsilon_m + \mu - \varepsilon(\mathbf{k})_{\alpha}} \quad (4.42)$$

と書くことができる。松原振動数に関しては和の公式があり、フェルミ分布関数 f を用いて以下のような関係式を導くことができる。^{*38}

$$k_B T \sum_{m=-\infty}^{\infty} \frac{e^{i\omega_n 0^+}}{i\hbar\varepsilon_m + \mu - a} = f(a) \quad (4.43a)$$

$$k_B T \sum_{m=-\infty}^{\infty} \frac{1}{(i\hbar\varepsilon_m + \mu - a)(i\hbar\varepsilon_m + \mu - b)} = \frac{f(a) - f(b)}{a - b} \quad (4.43b)$$

これを利用して、天下降り的ではあるが次の量を計算しよう。

$$\begin{aligned} & \chi_0(\mathbf{q}, i\omega_n)_{\xi_1 \xi_2, \xi_3 \xi_4} \\ & := -\frac{k_B T}{N} \sum_{m=-\infty}^{\infty} \sum_{\mathbf{k}} G_0(\mathbf{k}, i\varepsilon_m)_{\xi_3, \xi_1} G_0(\mathbf{k} + \mathbf{q}, i\varepsilon_m + i\omega_n)_{\xi_2, \xi_4} \\ & = -\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\alpha_1, \alpha_2} \frac{f[\varepsilon(\mathbf{k})_{\alpha_1}] - f[\varepsilon(\mathbf{k} + \mathbf{q})_{\alpha_2}]}{i\hbar\omega_n + \varepsilon(\mathbf{k})_{\alpha_1} - \varepsilon(\mathbf{k} + \mathbf{q})_{\alpha_2}} V(\mathbf{k})_{\xi_1, \alpha_1}^* V(\mathbf{k} + \mathbf{q})_{\xi_2, \alpha_2} V(\mathbf{k})_{\xi_3, \alpha_1} V(\mathbf{k} + \mathbf{q})_{\xi_4, \alpha_2}^* \end{aligned} \quad (4.44)$$

これは2つの松原グリーン関数の畳み込み和になっている。ここで $\omega_n := 2n\pi k_B T/\hbar$ ($n \in \mathbb{Z}$) はボソンの松原振動数であり、 $i\omega_n \rightarrow \omega + i\delta$ と解析接続を行うと RPA の既約感受率の式 (4.25) と一致することが分かる。したがって、既約感受率は1粒子松原グリーン関数の畳み込み和として計算することができ、これが数値的に取り扱いやすいことから多くの研究で用いられている。

4.4 揺らぎ交換近似

ハバードハミルトニアンに対して動的感受率を計算する最も簡単な手法の一つとして RPA を紹介してきた。例 4.2 で見たように、RPA では $\omega = 0$ の静的感受率に対し平均場近似と同一の結果が得られ、一般に実験値より高い磁気転移温度を与えることが知られている。この原因の一つとして、モード・モード結合 (異なる波数間の結合) が無視され、同一波数のコヒーレントな揺らぎのみが過大評価されているということが挙げられる。

このモード・モード結合を取り込む最も簡単な近似^{*39} として用いられているのが揺らぎ交換 (fluctuation exchange, 以下 FLEX) 近似 [51, 52] である。^{*40} FLEX 近似では、式 (4.44) の既約感受率を

$$\chi_0(\mathbf{q}, i\omega_n)_{\xi_1 \xi_2, \xi_3 \xi_4} = -\frac{k_B T}{N} \sum_{m=-\infty}^{\infty} \sum_{\mathbf{k}} G(\mathbf{k}, i\varepsilon_m)_{\xi_1, \xi_3} G(\mathbf{k} + \mathbf{q}, i\varepsilon_m + i\omega_n)_{\xi_4, \xi_2} \quad (4.45)$$

^{*38} フェルミ分布関数の定義域を複素平面まで拡張したとき、 $f(z)$ が $z = i\hbar\varepsilon_m + \mu$ に1位の極を持つことから、留数定理を用いると示せる。詳しくは、例えば [49, 50] を参照。

^{*39} モード・モード結合を取り込む近似の中では「簡単」ではあるが、それでも多自由度系で数値計算を行うのはなかなか骨が折れる。

^{*40} renormalized RPA と呼ばれることもある。モード・モード結合を含むか否かを特に区別せずにまとめて RPA と呼ぶケースも時々あるので、注意が必要である。

のように \hat{G}_0 から \hat{G} に変更し、一般化感受率は RPA と同様の表式

$$\hat{\chi}(\mathbf{q}, i\omega_n) = [\hat{\mathbf{1}} - \hat{\chi}_0(\mathbf{q}, i\omega_n)\hat{U}]^{-1} \hat{\chi}_0(\mathbf{q}, i\omega_n) \quad (4.46)$$

によって計算する。 \hat{G} は自己エネルギーを含んだグリーン関数であり、

$$\hat{G}(\mathbf{k}, i\varepsilon_m) = [(i\hbar\varepsilon_m + \mu)\hat{\mathbf{1}} - \hat{H}_0(\mathbf{k}) - \hat{\Sigma}(\mathbf{k}, i\varepsilon_m)]^{-1} \quad (4.47)$$

$$\hat{\Sigma}(\mathbf{k}, i\varepsilon_m)_{\xi, \xi'} = \frac{T}{N} \sum_{\mathbf{q}} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \sum_{\xi_1, \xi_2} V^{(n)}(\mathbf{q}, i\omega_n)_{\xi \xi_1, \xi' \xi_2} G(\mathbf{k} - \mathbf{q}, i\varepsilon_m - i\omega_n)_{\xi_1, \xi_2} \quad (4.48)$$

$$\hat{V}^{(n)}(\mathbf{q}, i\omega_n) = \hat{U} \left[\hat{\chi}(\mathbf{q}, i\omega_n) - \frac{1}{2} \hat{\chi}_0(\mathbf{q}, i\omega_n) \right] \hat{U} \quad (4.49)$$

と定義される；これらは閉じた表式ではないので、数値計算を用いて自己無撞着に決定する必要がある。^{*41} 既約感受率 $\hat{\chi}_0$ の計算に全ての波数(モード)の揺らぎの効果を取り込んだグリーン関数を用いるので、大きな揺らぎが存在する場合には RPA よりも有効であることが期待される。実際、これによって電子間の散乱効果が入り、磁気転移温度は RPA よりも低く抑えられる傾向があることが知られている。

4.5 具体例：正方格子ハバード模型上の反強磁性とその拡張(再)

3.3 節では平均場近似に基づく正方格子ハバード模型の解析結果を紹介したが、ここでは RPA や FLEX 近似の観点からこの例を再訪し、4 節を終えることにしよう。なお、ここで紹介する結果についても [24] にあるソースコードを用いて再現することができる。

図 6(a) は正方格子ハバード模型の spin 揺らぎを RPA または FLEX 近似に基づいて計算したものである。温度は同一の値 ($k_B T = 0.22$) を用いており、平均場近似で得られた転移点より少し高温側である。2 つの近似で波数空間での構造は類似しており、いずれも $\mathbf{q} = (\pi, \pi)$ に強いピークをもっていて反強磁性揺らぎが発達していることが見て取れる。他方、感受率の値は明らかに RPA の方が大きくなっており、両者の近似で定量的に違いがあることが分かる。既に触れたように、RPA では平均場近似と同一の転移点を与えるので、転移点寸前の $k_B T = 0.22$ では静的磁化率のピークが発散に近く、大きい値を取っている。^{*42} しかし FLEX 近似の場合、磁気転移点近くに達していないので発散的なふるまいをせず、値が小さいということになる。同様の傾向は異方的な正方格子ハバード模型のスタガード磁気秩序に対しても見られる [図 6(b)]。

正方格子ハバード模型の多体計算は、銅酸化物高温超伝導体の文脈でよく議論されてきた。本稿では超伝導については立ち入らなかったが、これについて少しだけコメントしておこう。RPA の枠組みで磁気揺らぎを計算し、超伝導ギャップ方程式を解析すると、 $d_{x^2-y^2}$ 波の超伝導が出てくることが知られている。この点では銅酸化物で広く知られている実験結果と整合するが、超伝導転移温度に関しては $U \approx t_1$ 程度の相互作用領域で $k_B T_c = 0.001 t_1$ 程度の値が得られ [54, 55]、これは大雑把に見積もって数 K 程度にしかならず、高温超伝導を説明しない。一方、FLEX 近似を用いて同様の解析を行うと、超伝導対称性はやはり $d_{x^2-y^2}$ 波であるが、転移温度は $k_B T_c \approx 0.01 t_1$ のオーダーになり、これは数十 K から 100K 程度の温度に相当する [51, 52, 55–57]。^{*43} このような定量性の問題は正方格子に限らず起こることがある；

^{*41} 数値計算で松原振動数の無限和を取ることはもちろんできないので、実際には有限和で計算を行う。典型的には、 $|\hbar\varepsilon_m|$ の上限がバンド幅の数倍～10 倍程度になるようにメッシュ数を決めることが多い。低温の方がメッシュの間隔が狭まるので、より多くの和を取る必要が出てくる。

^{*42} いま考えている模型は 2 次元系なので、マーミン・ワグナーの定理 [53] により本来は有限温度の相転移はないはずであるが、RPA (または平均場近似) では有限の T_c が得られる；これは近似の artifact である。

^{*43} ここでは磁気転移温度ではなく超伝導転移温度の議論を行っていることに注意。

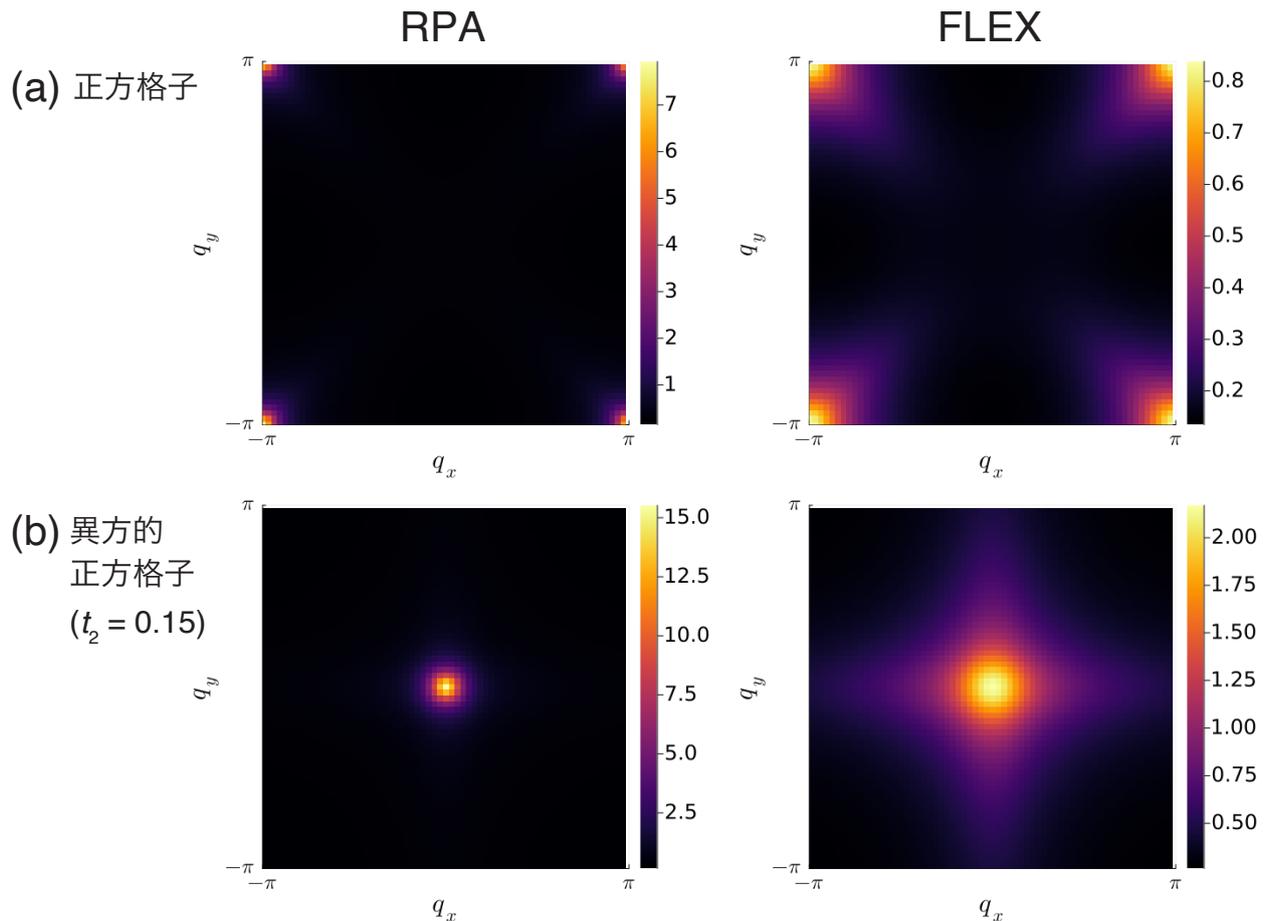


図6 多極子感受率 $\chi_M^{(R)}(\mathbf{q}, 0)$ の、RPA または FLEX 近似に基づく解析結果。(a) は正方格子ハバード模型におけるスピン揺らぎ、(b) は異方的な正方格子ハバード模型におけるスタaggerド磁気揺らぎに対応している。温度は平均場近似で得られた磁気転移点より少し高温の値を入力している [(a) では $k_B T = 0.22$ 、(b) では $k_B T = 0.15$]。その他のパラメータは図2(a, c)と同様である。

実際、私自身も κ -(BEDT-TTF)₂X の計算 [39] を行った際に、RPA の範囲では超伝導転移温度が低すぎたため FLEX 近似で取り扱ってようやくまともな結果が得られた、という経験がある。その他、超伝導理論における FLEX 近似の有用性については例えば [58] が詳しいので、そちらも参照されたい。^{*44}

5 おわりに：まとめと展望

本稿では遍歴磁性体をテーマとし、ハバード模型から出発してそれを扱うための弱相関側からのアプローチについて説明してきた。まとめとして、今回導入した手法がどのような問題に適用されているかを簡単にコメントしておこう。平均場近似や RPA は相互作用の入ったハミルトニアンを取り扱う最も簡便な方法で、強磁性・反強磁性のみならず様々な磁気秩序を取り扱うことができるというのは既に述べた通りである。したがって、例えば「ある物質でいくつかの磁気秩序の候補のうちどれが favor されるか」という問題はこの枠組みで解くことができると考えられる。また、特に強相関電子系では磁気揺らぎに媒介される異方的超伝導が主要なテーマの一つとして長く研究されている。この手の問題に対しては、磁気感

^{*44} もちろん、FLEX 近似が必ずうまくいく訳ではなく、別の近似を用いた方が良いケースもあるので、状況に応じて適切な近似方法を選ぶことが大事である。

受率を RPA で計算し、それに基づいて構成した有効的な電子間相互作用を用いてエリアシュベルグ方程式を解析するといった方法が多く用いられている。

一方で、平均場近似や RPA は転移温度の定量性や強磁性のキュリー・ワイス則の再現といった点に関しては問題点があるということも述べた。したがってこれらの性質を正しく調べたい場合、RPA では考慮されないモード・モード結合を取り込んだ理論が必要になると考えられ、FLEX 近似はその代表的な理論の一つである。^{*45} また、本稿では紹介できなかったが、モード・モード結合を取り込むことでキュリー・ワイス則を導出することに成功した理論として**自己無撞着な揺らぎの理論 (self-consistent renormalization theory, SCR 理論)** [26, 42, 60–63] が知られている。これは FLEX 近似で取り込まれている効果に加えて、バーテックス補正による効果を近似的に考慮している。いくつかのパラメータを現象論的に決める必要があるが、それによって得られた感受率が他の実験結果を統一的に説明できるかということを確認することができる。「はじめに」で述べた通り、近年では対称性に基づく磁性体の分類の整備が進んでおり [15–23]、強磁性・反強磁性の枠組みには収まらない様々な磁気多極子秩序があることが分かってきているので、こうした秩序に絡めて SCR 理論を再訪するというのも一つの研究テーマとして考えるのではないかと思う。

まとまりのない文章になってしまったが、本稿を通じて遍歴系の多体計算に少しでも興味を持ってくださる方がいればこの上ない喜びである。私自身も日々勉強しながら取り組んでいるところでもあるので、様々な方が参入してこのコミュニティがさらに盛り上がっていくことを願う。

謝辞

本稿の内容は主に、中惇、妹尾仁嗣、柳瀬陽一の各氏との共同研究や議論を通じて得られた理解を元にもとめたものであり、これらの方々に感謝申し上げたい。また、秋の学校で講演する機会をくださった大槻純也准教授、大原繁男教授をはじめ、「アシンメトリ量子 若手秋の学校」世話人の方々に特別感謝申し上げます。

付録 A ゾンマーフェルト展開

A.1 一般論

次の形の積分

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \phi(\varepsilon) \left(-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \right) \quad (\text{A.1})$$

を考える。 $\phi(\varepsilon)$ は $\varepsilon = \mu$ の近傍で無限回微分可能であるとし、テイラー展開を行うと

$$\phi(\varepsilon) = \phi(\mu) + \phi'(\mu)(\varepsilon - \mu) + \frac{1}{2}\phi''(\mu)(\varepsilon - \mu)^2 + \dots \quad (\text{A.2})$$

^{*45} 最近では、二層系で FLEX 近似に基づいて磁場誘起超伝導相を明らかにしたという研究もあり [59]、強相関効果を取り入れることによって定量性のみならず定性的にも興味深い物性が現れる可能性がまだまだ隠されているのではないかと個人的には思っている。

である。これを代入し、 $\partial f/\partial \varepsilon$ が $\varepsilon - \mu$ に関して偶関数であることに注意すると、 $\varepsilon - \mu$ の偶数次の項のみが残って

$$\begin{aligned} I &= \phi(\mu) + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\partial^{2n} \phi}{\partial \varepsilon^{2n}} \Big|_{\varepsilon=\mu} 2 \int_0^{\infty} d\varepsilon \frac{(\varepsilon - \mu)^{2n}}{(2n)!} \left(-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \right) \\ &= \phi(\mu) + \sum_{n=1}^{\infty} (k_B T)^{2n} \frac{\partial^{2n} \phi}{\partial \varepsilon^{2n}} \Big|_{\varepsilon=\mu} \underbrace{2 \int_0^{\infty} dx \frac{x^{2n}}{(2n)!} \left(-\frac{d}{dx} \frac{1}{e^x + 1} \right)}_{(*)} \quad x = \beta(\varepsilon - \mu) \text{ と変数変換した} \quad (\text{A.3}) \end{aligned}$$

となる。ここで (*) は

$$\begin{aligned} (*) &= 2 \int_0^{\infty} dx \frac{x^{2n}}{(2n)!} \frac{e^{-x}}{(1 + e^{-x})^2} \\ &= 2 \int_0^{\infty} dx \frac{x^{2n}}{(2n)!} e^{-x} (1 - 2e^{-x} + 3e^{-2x} - 4e^{-3x} + \dots) \\ &= 2 \left(1 - \frac{1}{2^{2n}} + \frac{1}{3^{2n}} - \frac{1}{4^{2n}} + \dots \right) \quad \int_0^{\infty} dx e^{-ax} x^n = \frac{n!}{a^{n+1}} \text{ を用いた} \\ &= 2 \left(1 - \frac{2}{2^{2n}} \right) \zeta(2n) \quad \text{リーマンのゼータ関数 } \zeta(z) := \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^z} \quad (\text{A.4}) \end{aligned}$$

と計算される。ゼータ関数の値は $\zeta(2) = \pi^2/6$, $\zeta(4) = \pi^4/90$ であるから、積分 I は

$$I = \phi(\mu) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \frac{\partial^2 \phi}{\partial \varepsilon^2} \Big|_{\varepsilon=\mu} + \frac{7\pi^4}{360} (k_B T)^4 \frac{\partial^4 \phi}{\partial \varepsilon^4} \Big|_{\varepsilon=\mu} + \dots \quad (\text{A.5})$$

で与えられる。

A.2 式 (3.21) の導出

磁化を与える式 (3.18) から、自由電子系の磁化率の式 (3.21) を導出しよう。式 (3.18) において $U = 0$ (すなわち $h_{\text{eff}} = h$) とし、 $f(\varepsilon \pm h/2)$ を展開して h の 1 次の項まで取る。そこにゾンマーフェルト展開を適用して $k_B T$ の 2 次の項まで取ると、

$$\begin{aligned} m &= \frac{h}{2} \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \rho(\varepsilon) \left(-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \right) \\ &= \frac{h}{2} \left[\rho(\mu) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \rho''(\mu) + \mathcal{O}\left((k_B T)^4\right) \right] \quad (\text{A.6}) \end{aligned}$$

となるから、磁化率は

$$\frac{1}{2} \chi_0(T) := \lim_{h \rightarrow 0} \frac{m}{h} = \frac{1}{2} \left[\rho(\mu) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \rho''(\mu) + \mathcal{O}\left((k_B T)^4\right) \right] \quad (\text{A.7})$$

で与えられる。 $\rho(\mu)$ に含まれる化学ポテンシャル μ は温度 T に依存するので、それを取り出すためにゼロ温度の化学ポテンシャル (すなわちフェルミエネルギー ε_F) まわりでテイラー展開する：

$$\rho(\mu) = \rho(\varepsilon_F) + \rho'(\varepsilon_F)(\mu - \varepsilon_F) + \frac{1}{2} \rho''(\varepsilon_F)(\mu - \varepsilon_F)^2 + \dots \quad (\text{A.8})$$

$\mu - \varepsilon_F$ を具体的に計算するため、電子数密度の式 (3.16) で $U = h = 0$ とし、同様にゾンマーフェルト展開を行うと、

$$\begin{aligned}
n_e &= 2 \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \rho(\varepsilon) f(\varepsilon) \\
&= 2 \int_{-\infty}^{\mu} d\varepsilon \rho(\varepsilon) + \frac{\pi^2}{3} (k_B T)^2 \rho'(\mu) + O((k_B T)^4) \\
&= 2 \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} d\varepsilon \rho(\varepsilon) + 2\rho(\varepsilon_F)(\mu - \varepsilon_F) + \frac{\pi^2}{3} (k_B T)^2 \rho'(\varepsilon_F) + \frac{\pi^2}{3} (k_B T)^2 \rho''(\varepsilon_F)(\mu - \varepsilon_F) + O((k_B T)^4) \\
&= n_e + 2\rho(\varepsilon_F)(\mu - \varepsilon_F) + \frac{\pi^2}{3} (k_B T)^2 \rho'(\varepsilon_F) + O((k_B T)^4)
\end{aligned} \tag{A.9}$$

が得られるから、

$$\mu - \varepsilon_F = -\frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \frac{\rho'(\varepsilon_F)}{\rho(\varepsilon_F)} \tag{A.10}$$

となる。上式と式 (A.8), (A.7) を用いると

$$\chi_0(T) = \rho(\varepsilon_F) - \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \frac{\rho'(\varepsilon_F)^2}{\rho(\varepsilon_F)} + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \rho''(\varepsilon_F) \tag{A.11}$$

となり、式 (3.21) が導かれる。

付録 B RPA での動的感受率の導出

一般化感受率の運動方程式

$$\begin{aligned}
i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \chi(\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}; t)_{\alpha_1 \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4} &= -\delta(t) \left\langle [d_{\mathbf{k}, \alpha_1}^\dagger d_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \alpha_2}, d_{\mathbf{k}', \alpha_4}^\dagger d_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}, \alpha_3}] \right\rangle \\
&\quad + \frac{i}{\hbar} \theta(t) \left\langle \left[e^{i\mathcal{H}t/\hbar} [d_{\mathbf{k}, \alpha_1}^\dagger d_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \alpha_2}, \mathcal{H}] e^{-i\mathcal{H}t/\hbar}, d_{\mathbf{k}', \alpha_4}^\dagger d_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}, \alpha_3} \right] \right\rangle
\end{aligned} \tag{4.22 再}$$

に関し、右辺を計算していこう。^{*46} まず交換関係を処理するため、いくつかの便利な公式

$$[A, BC] = [A, B]C + B[A, C] \tag{B.1a}$$

$$[AB, C] = [A, C]B + A[B, C] \tag{B.1b}$$

$$[AB, CD] = \{A, C\}DB - C\{A, D\}B + A\{B, C\}D - AC\{B, D\} \tag{B.1c}$$

を導入しておく。ここで、反交換子を $\{A, B\} := AB + BA$ で定義した。ブロッホ電子の生成・消滅演算子に対し $\{d_{\mathbf{k}, \alpha_1}, d_{\mathbf{k}', \alpha_2}^\dagger\} = \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \delta_{\alpha_1, \alpha_2}$, $\{d_{\mathbf{k}, \alpha_1}, d_{\mathbf{k}', \alpha_2}\} = \{d_{\mathbf{k}, \alpha_1}^\dagger, d_{\mathbf{k}', \alpha_2}^\dagger\} = 0$ が成り立つから、これらを用いて計算を行うと式 (4.22) の右辺第 1 項は

$$\begin{aligned}
-\delta(t) \left\langle [d_{\mathbf{k}, \alpha_1}^\dagger d_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \alpha_2}, d_{\mathbf{k}', \alpha_4}^\dagger d_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}, \alpha_3}] \right\rangle &= -\delta(t) \delta_{\mathbf{k}', \mathbf{k}+\mathbf{q}} \left(\delta_{\alpha_2, \alpha_4} \left\langle d_{\mathbf{k}, \alpha_1}^\dagger d_{\mathbf{k}, \alpha_3} \right\rangle - \delta_{\alpha_1, \alpha_3} \left\langle d_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \alpha_4}^\dagger d_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \alpha_2} \right\rangle \right) \\
&= -\delta(t) \delta_{\mathbf{k}', \mathbf{k}+\mathbf{q}} \delta_{\alpha_1, \alpha_3} \delta_{\alpha_2, \alpha_4} \left\{ f[\varepsilon(\mathbf{k})_{\alpha_1}] - f[\varepsilon(\mathbf{k}+\mathbf{q})_{\alpha_2}] \right\}
\end{aligned} \tag{B.2}$$

となる。

^{*46} RPA での動的感受率に関しては、グリーン関数およびファインマンダイアグラムを導入して「バブルやラダー型のダイアグラムを取る」と説明されることが多いが、ここでは平均場近似との類似性を見やすくするために敢えてグリーン関数を用いない方法で導出する。

次に、式 (4.22) の右辺第 2 項を計算する。内側の交換子にハミルトニアン $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{\text{int}}$ が入っているので、一体項 \mathcal{H}_0 とハバード相互作用項 \mathcal{H}_{int} を別々に処理していこう。まず一体項に関しては容易に計算することができ、

$$\begin{aligned} [d_{\mathbf{k},\alpha_1}^\dagger d_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\alpha_2}, \mathcal{H}_0] &= \sum_{\mathbf{k}''} \sum_{\alpha''} \varepsilon(\mathbf{k}'')_{\alpha''} [d_{\mathbf{k},\alpha_1}^\dagger d_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\alpha_2}, d_{\mathbf{k}'',\alpha''}^\dagger d_{\mathbf{k}'',\alpha''}] \\ &= -[\varepsilon(\mathbf{k})_{\alpha_1} - \varepsilon(\mathbf{k}+\mathbf{q})_{\alpha_2}] d_{\mathbf{k},\alpha_1}^\dagger d_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\alpha_2} \end{aligned} \quad (\text{B.3})$$

となるから

$$\begin{aligned} &\frac{i}{\hbar} \theta(t) \left\langle \left[e^{i\mathcal{H}t/\hbar} [d_{\mathbf{k},\alpha_1}^\dagger d_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\alpha_2}, \mathcal{H}_0] e^{-i\mathcal{H}t/\hbar}, d_{\mathbf{k}',\alpha_4}^\dagger d_{\mathbf{k}'-\mathbf{q},\alpha_3} \right] \right\rangle \\ &= -\frac{i}{\hbar} \theta(t) [\varepsilon(\mathbf{k})_{\alpha_1} - \varepsilon(\mathbf{k}+\mathbf{q})_{\alpha_2}] \left\langle [\tilde{d}_{\mathbf{k},\alpha_1}^\dagger(t) \tilde{d}_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\alpha_2}(t), d_{\mathbf{k}',\alpha_4}^\dagger d_{\mathbf{k}'-\mathbf{q},\alpha_3}] \right\rangle \\ &= -[\varepsilon(\mathbf{k})_{\alpha_1} - \varepsilon(\mathbf{k}+\mathbf{q})_{\alpha_2}] \chi(\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}; t)_{\alpha_1 \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4} \end{aligned} \quad (\text{B.4})$$

が得られる。

一方、相互作用項に関しては複雑な計算が必要になる。まず、式 (4.24) で定義される行列 \hat{U} を用いると、ハバード相互作用は

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{int}} &= \frac{1}{4N} \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{p}} \sum_{\xi_5, \dots, \xi_8} U_{\xi_5 \xi_6, \xi_7 \xi_8} c_{\mathbf{k}_1+\mathbf{p}, \xi_5}^\dagger c_{\mathbf{k}_1, \xi_6} c_{\mathbf{k}_2, \xi_7} c_{\mathbf{k}_2-\mathbf{p}, \xi_8}^\dagger \\ &= \frac{1}{4N} \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{p}} \sum_{\xi_5, \dots, \xi_8} U_{\xi_5 \xi_6, \xi_7 \xi_8} \sum_{\alpha_5, \dots, \alpha_8} V(\mathbf{k}_1+\mathbf{p})_{\xi_5, \alpha_5}^* V(\mathbf{k}_1)_{\xi_6, \alpha_6} V(\mathbf{k}_2)_{\xi_7, \alpha_7} V(\mathbf{k}_2-\mathbf{p})_{\xi_8, \alpha_8}^* \\ &\quad \times d_{\mathbf{k}_1+\mathbf{p}, \alpha_5}^\dagger d_{\mathbf{k}_1, \alpha_6} d_{\mathbf{k}_2, \alpha_7} d_{\mathbf{k}_2-\mathbf{p}, \alpha_8}^\dagger \end{aligned} \quad (\text{B.5})$$

と書けるから、内側の交換子は次のように計算される。^{*47}

$$\begin{aligned} &[d_{\mathbf{k}, \xi_1}^\dagger d_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \xi_2}, \mathcal{H}_{\text{int}}] \\ &= \frac{1}{4N} \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{p}} \sum_{\xi_5, \dots, \xi_8} U_{\xi_5 \xi_6, \xi_7 \xi_8} \sum_{\alpha_5, \dots, \alpha_8} V(\mathbf{k}_1+\mathbf{p})_{\xi_5, \alpha_5}^* V(\mathbf{k}_1)_{\xi_6, \alpha_6} V(\mathbf{k}_2)_{\xi_7, \alpha_7} V(\mathbf{k}_2-\mathbf{p})_{\xi_8, \alpha_8}^* \\ &\quad \times [d_{\mathbf{k}, \alpha_1}^\dagger d_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \alpha_2}, d_{\mathbf{k}_1+\mathbf{p}, \alpha_5}^\dagger d_{\mathbf{k}_1, \alpha_6} d_{\mathbf{k}_2, \alpha_7} d_{\mathbf{k}_2-\mathbf{p}, \alpha_8}^\dagger] \\ &= \frac{1}{2N} \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{p}} \sum_{\xi_5, \dots, \xi_8} U_{\xi_5 \xi_6, \xi_7 \xi_8} \sum_{\alpha_5, \dots, \alpha_8} \\ &\quad \times \left[-V(\mathbf{k}+\mathbf{p})_{\xi_6, \alpha_6}^* V(\mathbf{k})_{\xi_5, \alpha_5} V(\mathbf{k}_1)_{\xi_8, \alpha_8} V(\mathbf{k}_1-\mathbf{p})_{\xi_7, \alpha_7}^* \delta_{\alpha_1, \alpha_5} d_{\mathbf{k}+\mathbf{p}, \alpha_6}^\dagger d_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \alpha_2} d_{\mathbf{k}_1, \alpha_8} d_{\mathbf{k}_1-\mathbf{p}, \alpha_7}^\dagger \right. \\ &\quad \left. + V(\mathbf{k}+\mathbf{q})_{\xi_6, \alpha_6}^* V(\mathbf{k}+\mathbf{q}+\mathbf{p})_{\xi_5, \alpha_5} V(\mathbf{k}_1)_{\xi_8, \alpha_8} V(\mathbf{k}_1+\mathbf{p})_{\xi_7, \alpha_7}^* \delta_{\alpha_2, \alpha_6} d_{\mathbf{k}, \alpha_1}^\dagger d_{\mathbf{k}+\mathbf{q}+\mathbf{p}, \alpha_5} d_{\mathbf{k}_1, \alpha_8} d_{\mathbf{k}_1+\mathbf{p}, \alpha_7}^\dagger \right] \end{aligned} \quad (\text{B.7})$$

最右辺の被加関数には下線部のように演算子 4 つの積が含まれているので、このままでは閉じた運動方程式を作ることができない。そこで、この演算子積を RPA で取り扱う。1 つ目の下線部に関して、平均

^{*47} 計算過程においては、行列 \hat{U} に関する次の性質を多用している：

$$U_{\xi_5 \xi_6, \xi_7 \xi_8} = U_{\xi_6 \xi_5, \xi_8 \xi_7} = U_{\xi_7 \xi_8, \xi_5 \xi_6} = U_{\xi_8 \xi_7, \xi_6 \xi_5} = -U_{\xi_5 \xi_7, \xi_6 \xi_8} = -U_{\xi_8 \xi_6, \xi_7 \xi_5} \quad (\text{B.6})$$

場近似と同様に以下のような近似を行う：

$$\begin{aligned}
& d_{\mathbf{k}+\mathbf{p},\alpha_6}^\dagger d_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\alpha_2} d_{\mathbf{k}_1,\alpha_8} d_{\mathbf{k}_1-\mathbf{p},\alpha_7}^\dagger \\
& \simeq - \left\langle d_{\mathbf{k}+\mathbf{p},\alpha_6}^\dagger d_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\alpha_2} \right\rangle d_{\mathbf{k}_1-\mathbf{p},\alpha_7}^\dagger d_{\mathbf{k}_1,\alpha_8} + \left\langle d_{\mathbf{k}_1-\mathbf{p},\alpha_7}^\dagger d_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\alpha_2} \right\rangle d_{\mathbf{k}+\mathbf{p},\alpha_6}^\dagger d_{\mathbf{k}_1,\alpha_8} \\
& \quad - \left\langle d_{\mathbf{k}_1-\mathbf{p},\alpha_7}^\dagger d_{\mathbf{k}_1,\alpha_8} \right\rangle d_{\mathbf{k}+\mathbf{p},\alpha_6}^\dagger d_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\alpha_2} + \left\langle d_{\mathbf{k}+\mathbf{p},\alpha_6}^\dagger d_{\mathbf{k}_1,\alpha_8} \right\rangle d_{\mathbf{k}_1-\mathbf{p},\alpha_7}^\dagger d_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\alpha_2}
\end{aligned} \tag{B.8}$$

ここで、常磁性状態を仮定すると右辺第 3, 4 項は和を取った際にキャンセルすることが分かるので、以下では考えない。同様に 2 つ目の下線部も

$$\begin{aligned}
& d_{\mathbf{k},\alpha_1}^\dagger d_{\mathbf{k}+\mathbf{q}+\mathbf{p},\alpha_5} d_{\mathbf{k}_1,\alpha_8} d_{\mathbf{k}_1+\mathbf{p},\alpha_7}^\dagger \\
& \simeq - \left\langle d_{\mathbf{k},\alpha_1}^\dagger d_{\mathbf{k}+\mathbf{q}+\mathbf{p},\alpha_5} \right\rangle d_{\mathbf{k}_1+\mathbf{p},\alpha_7}^\dagger d_{\mathbf{k}_1,\alpha_8} + \left\langle d_{\mathbf{k},\alpha_1}^\dagger d_{\mathbf{k}_1,\alpha_8} \right\rangle d_{\mathbf{k}_1+\mathbf{p},\alpha_7}^\dagger d_{\mathbf{k}+\mathbf{q}+\mathbf{p},\alpha_5}
\end{aligned} \tag{B.9}$$

と近似する。このような近似のもとで交換子は

$$\begin{aligned}
& [d_{\mathbf{k},\xi_1}^\dagger d_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\xi_2}, \mathcal{H}_{\text{int}}] \\
& \simeq \frac{1}{2N} \sum_{\mathbf{k}_1} \sum_{\xi_5, \dots, \xi_8} U_{\xi_5 \xi_6, \xi_7 \xi_8} \sum_{\alpha_5, \dots, \alpha_8} \\
& \quad \times \left\{ -\delta_{\alpha_1, \alpha_5} \left[-\delta_{\alpha_2, \alpha_6} V(\mathbf{k}+\mathbf{q})_{\xi_6, \alpha_6}^* V(\mathbf{k})_{\xi_5, \alpha_5} V(\mathbf{k}_1)_{\xi_8, \alpha_8} V(\mathbf{k}_1-\mathbf{q})_{\xi_7, \alpha_7}^* f[\varepsilon(\mathbf{k}+\mathbf{q})_{\alpha_2}] d_{\mathbf{k}_1-\mathbf{q}, \alpha_7}^\dagger d_{\mathbf{k}_1, \alpha_8} \right. \right. \\
& \quad \quad \left. \left. + \delta_{\alpha_2, \alpha_7} V(\mathbf{k}_1-\mathbf{q})_{\xi_6, \alpha_6}^* V(\mathbf{k})_{\xi_5, \alpha_5} V(\mathbf{k}_1)_{\xi_8, \alpha_8} V(\mathbf{k}+\mathbf{q})_{\xi_7, \alpha_7}^* f[\varepsilon(\mathbf{k}+\mathbf{q})_{\alpha_2}] d_{\mathbf{k}_1-\mathbf{q}, \alpha_6}^\dagger d_{\mathbf{k}_1, \alpha_8} \right] \right. \\
& \quad \left. + \delta_{\alpha_2, \alpha_6} \left[-\delta_{\alpha_1, \alpha_5} V(\mathbf{k}+\mathbf{q})_{\xi_6, \alpha_6}^* V(\mathbf{k})_{\xi_5, \alpha_5} V(\mathbf{k}_1)_{\xi_8, \alpha_8} V(\mathbf{k}_1-\mathbf{q})_{\xi_7, \alpha_7}^* f[\varepsilon(\mathbf{k})_{\alpha_1}] d_{\mathbf{k}_1-\mathbf{q}, \alpha_7}^\dagger d_{\mathbf{k}_1, \alpha_8} \right. \right. \\
& \quad \quad \left. \left. + \delta_{\alpha_1, \alpha_8} V(\mathbf{k}+\mathbf{q})_{\xi_6, \alpha_6}^* V(\mathbf{k}_1)_{\xi_5, \alpha_5} V(\mathbf{k})_{\xi_8, \alpha_8} V(\mathbf{k}_1-\mathbf{q})_{\xi_7, \alpha_7}^* f[\varepsilon(\mathbf{k})_{\alpha_1}] d_{\mathbf{k}_1-\mathbf{q}, \alpha_7}^\dagger d_{\mathbf{k}_1, \alpha_5} \right] \right\} \\
& = -\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}_1} \sum_{\xi_5, \dots, \xi_8} U_{\xi_5 \xi_6, \xi_7 \xi_8} \sum_{\alpha_5, \dots, \alpha_8} \delta_{\alpha_1, \alpha_5} \delta_{\alpha_2, \alpha_6} \{f[\varepsilon(\mathbf{k})_{\alpha_1}] - f[\varepsilon(\mathbf{k}+\mathbf{q})_{\alpha_2}]\} \\
& \quad \times V(\mathbf{k})_{\xi_5, \alpha_5} V(\mathbf{k}+\mathbf{q})_{\xi_6, \alpha_6}^* V(\mathbf{k}_1)_{\xi_7, \alpha_7}^* V(\mathbf{k}_1+\mathbf{q})_{\xi_8, \alpha_8} d_{\mathbf{k}_1, \alpha_7}^\dagger d_{\mathbf{k}_1+\mathbf{q}, \alpha_8}
\end{aligned} \tag{B.10}$$

と計算されるので、

$$\begin{aligned}
& \frac{i}{\hbar} \theta(t) \left\langle \left[e^{i\mathcal{H}t/\hbar} [d_{\mathbf{k},\alpha_1}^\dagger d_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\alpha_2}, \mathcal{H}_{\text{int}}] e^{-i\mathcal{H}t/\hbar}, d_{\mathbf{k}',\alpha_4}^\dagger d_{\mathbf{k}'-\mathbf{q},\alpha_3} \right] \right\rangle \\
& = - \{f[\varepsilon(\mathbf{k})_{\alpha_1}] - f[\varepsilon(\mathbf{k}+\mathbf{q})_{\alpha_2}]\} \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}_1} \sum_{\xi_5, \dots, \xi_8} \sum_{\alpha_5, \dots, \alpha_8} \delta_{\alpha_1, \alpha_5} \delta_{\alpha_2, \alpha_6} \\
& \quad \times V(\mathbf{k})_{\xi_5, \alpha_5} V(\mathbf{k}+\mathbf{q})_{\xi_6, \alpha_6}^* V(\mathbf{k}_1)_{\xi_7, \alpha_7}^* V(\mathbf{k}_1+\mathbf{q})_{\xi_8, \alpha_8} U_{\xi_5 \xi_6, \xi_7 \xi_8} \chi(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}', \mathbf{q}; t)_{\alpha_7 \alpha_8, \alpha_3 \alpha_4}
\end{aligned} \tag{B.11}$$

が得られる。

式 (B.2), (B.4), (B.11) を式 (4.22) に代入し、両辺に $e^{i(\omega+i\delta)t}$ をかけて t に関して積分を行うと

$$\begin{aligned}
& \hbar(\omega+i\delta) \chi(\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}; \omega)_{\alpha_1 \alpha_2, \alpha_3 \alpha_4} \\
& = -\delta_{\mathbf{k}', \mathbf{k}+\mathbf{q}} \delta_{\alpha_1, \alpha_3} \delta_{\alpha_2, \alpha_4} \{f[\varepsilon(\mathbf{k})_{\alpha_1}] - f[\varepsilon(\mathbf{k}+\mathbf{q})_{\alpha_2}]\} \\
& \quad - [\varepsilon(\mathbf{k})_{\alpha_1} - \varepsilon(\mathbf{k}+\mathbf{q})_{\alpha_2}] \chi(\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}; \omega)_{\alpha_1 \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4} \\
& \quad - \{f[\varepsilon(\mathbf{k})_{\alpha_1}] - f[\varepsilon(\mathbf{k}+\mathbf{q})_{\alpha_2}]\} \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}_1} \sum_{\xi_5, \dots, \xi_8} \sum_{\alpha_5, \dots, \alpha_8} \delta_{\alpha_1, \alpha_5} \delta_{\alpha_2, \alpha_6} \\
& \quad \times V(\mathbf{k})_{\xi_5, \alpha_5} V(\mathbf{k}+\mathbf{q})_{\xi_6, \alpha_6}^* V(\mathbf{k}_1)_{\xi_7, \alpha_7}^* V(\mathbf{k}_1+\mathbf{q})_{\xi_8, \alpha_8} U_{\xi_5 \xi_6, \xi_7 \xi_8} \chi(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}', \mathbf{q}; \omega)_{\alpha_7 \alpha_8, \alpha_3 \alpha_4}
\end{aligned} \tag{B.12}$$

が成り立つ。ここで $\chi(\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}; \omega)_{\alpha_1 \alpha_2, \alpha_3 \alpha_4}$ は $\chi(\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}; t)_{\alpha_1 \alpha_2, \alpha_3 \alpha_4}$ の周波数成分である。これを整理すると次のようになる：

$$\begin{aligned} & \chi(\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}; \omega)_{\alpha_1 \alpha_2, \alpha_3 \alpha_4} \\ &= -\frac{f[\varepsilon(\mathbf{k})_{\alpha_1}] - f[\varepsilon(\mathbf{k} + \mathbf{q})_{\alpha_2}]}{\hbar(\omega + i\delta) + \varepsilon(\mathbf{k})_{\alpha_1} - \varepsilon(\mathbf{k} + \mathbf{q})_{\alpha_2}} \left[\delta_{\mathbf{k}', \mathbf{k} + \mathbf{q}} \delta_{\alpha_1, \alpha_3} \delta_{\alpha_2, \alpha_4} \right. \\ & \quad \left. + \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}_1} \sum_{\xi_5, \dots, \xi_8} \sum_{\alpha_5, \dots, \alpha_8} \delta_{\alpha_1, \alpha_5} \delta_{\alpha_2, \alpha_6} V(\mathbf{k})_{\xi_5, \alpha_5} V(\mathbf{k} + \mathbf{q})_{\xi_6, \alpha_6}^* V(\mathbf{k}_1)_{\xi_7, \alpha_7}^* V(\mathbf{k}_1 + \mathbf{q})_{\xi_8, \alpha_8} \right. \\ & \quad \left. \times U_{\xi_5 \xi_6, \xi_7 \xi_8} \chi(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}', \mathbf{q}; \omega)_{\alpha_7 \alpha_8, \alpha_3 \alpha_4} \right] \end{aligned} \quad (\text{B.13})$$

したがって、一般化感受率 (4.17) は

$$\begin{aligned} & \chi^{(\text{R})}(\mathbf{q}, \omega)_{\xi_1 \xi_2, \xi_3, \xi_4} \\ &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \sum_{\alpha_1, \dots, \alpha_4} V(\mathbf{k})_{\xi_1, \alpha_1}^* V(\mathbf{k} + \mathbf{q})_{\xi_2, \alpha_2} V(\mathbf{k}' - \mathbf{q})_{\xi_3, \alpha_3} V(\mathbf{k}')_{\xi_4, \alpha_4}^* \chi(\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}; \omega)_{\alpha_1 \alpha_2, \alpha_3 \alpha_4} \\ &= -\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\alpha_1, \alpha_2} \frac{f[\varepsilon(\mathbf{k})_{\alpha_1}] - f[\varepsilon(\mathbf{k} + \mathbf{q})_{\alpha_2}]}{\hbar(\omega + i\delta) + \varepsilon(\mathbf{k})_{\alpha_1} - \varepsilon(\mathbf{k} + \mathbf{q})_{\alpha_2}} \\ & \quad \times \left[V(\mathbf{k})_{\xi_1, \alpha_1}^* V(\mathbf{k} + \mathbf{q})_{\xi_2, \alpha_2} V(\mathbf{k})_{\xi_3, \alpha_1} V(\mathbf{k} + \mathbf{q})_{\xi_4, \alpha_2}^* \right. \\ & \quad \left. + \sum_{\xi_5, \dots, \xi_8} V(\mathbf{k})_{\xi_1, \alpha_1}^* V(\mathbf{k} + \mathbf{q})_{\xi_2, \alpha_2} V(\mathbf{k})_{\xi_5, \alpha_1} V(\mathbf{k} + \mathbf{q})_{\xi_6, \alpha_2}^* U_{\xi_5 \xi_6, \xi_7 \xi_8} \right. \\ & \quad \left. \times \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}'} V(\mathbf{k}_1)_{\xi_7, \alpha_7}^* V(\mathbf{k}_1 + \mathbf{q})_{\xi_8, \alpha_8} V(\mathbf{k}' - \mathbf{q})_{\xi_3, \alpha_3} V(\mathbf{k}')_{\xi_4, \alpha_4}^* \chi(\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}; \omega)_{\alpha_1 \alpha_2, \alpha_3 \alpha_4} \right] \\ & \quad \underbrace{\hspace{15em}}_{\chi^{(\text{R})}(\mathbf{q}, \omega)_{\xi_7 \xi_8, \xi_3, \xi_4}} \\ &= -\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\xi_5, \xi_6} \sum_{\alpha_1, \alpha_2} \frac{f[\varepsilon(\mathbf{k})_{\alpha_1}] - f[\varepsilon(\mathbf{k} + \mathbf{q})_{\alpha_2}]}{\hbar(\omega + i\delta) + \varepsilon(\mathbf{k})_{\alpha_1} - \varepsilon(\mathbf{k} + \mathbf{q})_{\alpha_2}} V(\mathbf{k})_{\xi_1, \alpha_1}^* V(\mathbf{k} + \mathbf{q})_{\xi_2, \alpha_2} V(\mathbf{k})_{\xi_5, \alpha_1} V(\mathbf{k} + \mathbf{q})_{\xi_6, \alpha_2}^* \\ & \quad \times \left[\delta_{\xi_5, \xi_3} \delta_{\xi_6, \xi_4} + \sum_{\xi_7, \xi_8} U_{\xi_5 \xi_6, \xi_7 \xi_8} \chi(\mathbf{q}, \omega)_{\xi_7 \xi_8, \xi_3 \xi_4}^{(\text{R})} \right] \end{aligned} \quad (\text{B.14})$$

となり、式 (4.23) が得られた。

参考文献

- [1] 角田 峻太郎, 対称性と群の表現論に基づく超伝導ギャップ・ノード構造の分類理論.
- [2] Y. Yanase, *J. Phys. Soc. Jpn.* **83**, 014703 (2014).
- [3] S. Hayami, H. Kusunose, and Y. Motome, *J. Phys. Soc. Jpn.* **84**, 064717 (2015).
- [4] S. Sumita and Y. Yanase, *Phys. Rev. B* **93**, 224507 (2016).
- [5] Y. Noda, K. Ohno, and S. Nakamura, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 13294 (2016).
- [6] T. Okugawa, K. Ohno, Y. Noda, and S. Nakamura, *J. Phys.: Condens. Matter* **30**, 075502 (2018).
- [7] M. Naka, S. Hayami, H. Kusunose, Y. Yanagi, Y. Motome, and H. Seo, *Nat. Commun.* **10**, 4305 (2019).
- [8] M. Naka, S. Hayami, H. Kusunose, Y. Yanagi, Y. Motome, and H. Seo, *Phys. Rev. B* **102**, 075112 (2020).
- [9] K.-H. Ahn, A. Hariki, K.-W. Lee, and J. Kuneš, *Phys. Rev. B* **99**, 184432 (2019).

- [10] S. Hayami, Y. Yanagi, and H. Kusunose, *J. Phys. Soc. Jpn.* **88**, 123702 (2019).
- [11] L. Šmejkal, R. González-Hernández, T. Jungwirth, and J. Sinova, *Sci. Adv.* **6**, eaaz8809 (2020).
- [12] 中 惇, 求 幸年, 妹尾 仁嗣, 固体物理 **59**, 241 (2024).
- [13] L. Šmejkal, J. Sinova, and T. Jungwirth, *Phys. Rev. X* **12**, 031042 (2022).
- [14] L. Šmejkal, J. Sinova, and T. Jungwirth, *Phys. Rev. X* **12**, 040501 (2022).
- [15] H. Watanabe and Y. Yanase, *Phys. Rev. B* **98**, 245129 (2018).
- [16] S. Hayami, M. Yatsushiro, Y. Yanagi, and H. Kusunose, *Phys. Rev. B* **98**, 165110 (2018).
- [17] M.-T. Suzuki, T. Koretsune, M. Ochi, and R. Arita, *Phys. Rev. B* **95**, 094406 (2017).
- [18] M.-T. Suzuki, T. Nomoto, R. Arita, Y. Yanagi, S. Hayami, and H. Kusunose, *Phys. Rev. B* **99**, 174407 (2019).
- [19] P. Liu, J. Li, J. Han, X. Wan, and Q. Liu, *Phys. Rev. X* **12**, 021016 (2022).
- [20] H. Watanabe, K. Shinohara, T. Nomoto, A. Togo, and R. Arita, *Phys. Rev. B* **109**, 094438 (2024).
- [21] Z. Xiao, J. Zhao, Y. Li, R. Shindou, and Z.-D. Song, *Phys. Rev. X* **14**, 031037 (2024).
- [22] X. Chen, J. Ren, Y. Zhu, Y. Yu, A. Zhang, P. Liu, J. Li, Y. Liu, C. Li, and Q. Liu, *Phys. Rev. X* **14**, 031038 (2024).
- [23] Y. Jiang, Z. Song, T. Zhu, Z. Fang, H. Weng, Z.-X. Liu, J. Yang, and C. Fang, *Phys. Rev. X* **14**, 031039 (2024).
- [24] https://github.com/shuntarosumita/asymmetry_autumn_school_2024.
- [25] 上田 和夫, 「磁性物理の基礎概念 強相関電子系の磁性」(内田老鶴圃, 2020).
- [26] 守谷 亨, 「磁性物理学」(朝倉書店, 2006).
- [27] 楠瀬 博明, 「スピンと軌道の電子論」(講談社, 2019).
- [28] 佐久間 昭正, 「磁性の電子論」(共立出版, 2010).
- [29] J. Kanamori, *Prog. Theo. Phys.* **30**, 275 (1963).
- [30] K. Kanoda, *Physica C Supercond.* **282-287**, 299 (1997).
- [31] K. Kuroki, T. Kimura, R. Arita, Y. Tanaka, and Y. Matsuda, *Phys. Rev. B* **65**, 100516(R) (2002).
- [32] K. Kuroki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **75**, 051013 (2006).
- [33] A. Sekine, J. Nasu, and S. Ishihara, *Phys. Rev. B* **87**, 085133 (2013).
- [34] D. Guterding, M. Altmeyer, H. O. Jeschke, and R. Valentí, *Phys. Rev. B* **94**, 024515 (2016).
- [35] H. Watanabe, H. Seo, and S. Yunoki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **86**, 033703 (2017).
- [36] H. Watanabe, H. Seo, and S. Yunoki, *Nat. Commun.* **10**, 3167 (2019).
- [37] S. Hayami, Y. Yanagi, M. Naka, H. Seo, Y. Motome, and H. Kusunose, in *Proceedings of the International Conference on Strongly Correlated Electron Systems (SCES2019)*, Vol. 30 (J. Phys. Soc. Jpn., 2020) p. 011149.
- [38] H. Seo and M. Naka, *J. Phys. Soc. Jpn.* **90**, 064713 (2021).
- [39] S. Sumita, M. Naka, and H. Seo, *Phys. Rev. Res.* **5**, 043171 (2023).
- [40] T. A. Maier and S. Okamoto, *Phys. Rev. B* **108**, L100402 (2023).
- [41] S. Hayami and Y. Motome, *J. Phys.: Condens. Matter* **33**, 443001 (2021).
- [42] 高橋 慶紀, 吉村 一良, 「遍歴磁性とスピンゆらぎ」(内田老鶴圃, 2012).
- [43] H. Kusunose, R. Oiwa, and S. Hayami, *J. Phys. Soc. Jpn.* **89**, 104704 (2020).
- [44] H. Kusunose, R. Oiwa, and S. Hayami, *Phys. Rev. B* **107**, 195118 (2023).
- [45] W. Kohn, *Phys. Rev. Lett.* **2**, 393 (1959).
- [46] S. Verma, A. Kundu, and T. K. Ghosh, *Phys. Rev. B* **102**, 195208 (2020).
- [47] 小形 正男, 「物性物理のための場の理論・グリーン関数」, SGC ライブラリ (サイエンス社, 2018).

- [48] R. A. Jishi, *Feynman Diagram Techniques in Condensed Matter Physics* (Cambridge University Press, 2013).
- [49] 高田 康民, 「多体問題」, 朝倉物理学大系 (朝倉書店, 1999).
- [50] <https://ja.m.wikipedia.org/wiki/松原振動数>.
- [51] N. E. Bickers, D. J. Scalapino, and S. R. White, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 961 (1989).
- [52] N. E. Bickers and S. R. White, *Phys. Rev. B* **43**, 8044 (1991).
- [53] N. D. Mermin and H. Wagner, *Phys. Rev. Lett.* **17**, 1133 (1966).
- [54] H. Shimahara and S. Takada, *J. Phys. Soc. Jpn.* **57**, 1044 (1988).
- [55] 黒木 和彦, 青木 秀夫, 「超伝導」 (東京大学出版会, 1999).
- [56] C.-H. Pao and N. E. Bickers, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 1870 (1994).
- [57] P. Monthoux and D. J. Scalapino, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 1874 (1994).
- [58] Y. Yanase, T. Jujo, T. Nomura, H. Ikeda, T. Hotta, and K. Yamada, *Phys. Rep.* **387**, 1 (2003).
- [59] K. Nogaki and Y. Yanase, [arXiv:2312.07053](https://arxiv.org/abs/2312.07053) .
- [60] T. Moriya and A. Kawabata, *J. Phys. Soc. Jpn.* **34**, 639 (1973).
- [61] T. Moriya and A. Kawabata, *J. Phys. Soc. Jpn.* **35**, 669 (1973).
- [62] A. Kawabata, *J. Phys. F: Met. Phys.* **4**, 1477 (1974).
- [63] H. Hasegawa and T. Moriya, *J. Phys. Soc. Jpn.* **36**, 1542 (1974).

5d 遷移金属の多極子秩序とフラックス法による結晶育成

名古屋大学大学院工学研究科 平井 大悟郎

1 はじめに

遷移金属の d 電子はこれまで、結晶場分裂によって軌道角運動量が消失していると考えられてきた。実際、 $3d$ 化合物の磁性はスピン量子数 S でよくあらわされ、ほとんどの場合、軌道角運動量を考慮する必要がない。しかし、2010 年ごろイリジウム酸化物においてスピンと軌道角運動量が結合した電子状態が明らかにされてから、 $5d$ 電子系では軌道角運動量が部分的に生き残っており、スピン軌道結合 (SOC) の効果が物性に顕わに顔を出すことが認識されるようになった。スピンと軌道の自由度を独立に考えることができた $3d$ 電子系と異なり、 $5d$ 電子系ではスピンと軌道の結合により、スピンだけでなく四極子や八極子といった f 電子系で研究されてきた高次の秩序が形成される。

強相関電子系の二つの大きな舞台である d 電子系と f 電子系はそれぞれに長い研究の歴史があり、研究分野として確立されているが故に相互の理解が難しくなっているように感じる。少なくとも専ら d 電子系の研究を行ってきた私は、 f 電子系の物質の電子状態をきちんと理解できていなかった。 d 電子系と f 電子系両方の特徴をもつ $5d$ 電子系は、両者の橋渡しをするような物質系である。 $5d$ 電子系の基礎的な電子状態を紹介することで、 d 電子系と f 電子系の共通点や異なる点について紹介したい。

本稿は、前半の 2、3 章では $5d$ 電子系の電子状態の特徴とそこであらわれる多極子秩序について、後半の 4 章では多極子物性を調べるうえで不可欠である単結晶の育成について解説する。2 章では特に、 $5d$ 電子系の電子状態を理解するうえで重要である結晶場と SOC の効果が電子状態にどのような影響を及ぼすのかを基本的な内容から解説し、 $3d$, $5d$, $4f$ 電子系の違いを比較する。3 章では最近 $5d$ 電子系で観測されつつある多極子秩序を、さまざまな実験結果を交えて紹介する。 $5d$ 電子系では、 $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ や $\text{Ca}_5\text{Ir}_3\text{O}_{12}$ などで遍歴多極子の形成が議論されているが、本稿では局在電子系における多極子秩序についてのみ紹介する。

4 章ではガラリと内容がかわり、単結晶育成について解説する。局所的な対称性の破れである多極子秩序を検出するには、単結晶を用いた測定が必要不可欠である。本稿では、単結晶育成法のなかでも特に広く実験室系で用いられ、金属間化合物から酸化物まで汎用性の高い手法であるフラックス法について解説する。学生の皆さんのなかには、フラックス法で結晶育成されている方もいるかと思うが、先生や先輩から手順を覚えてもらうだけで、フラックス法に関する講義は受けたことがないのではないだろうか。私自身、体系的な教育を受けたことはない。フラックス法で育成される単結晶は多岐にわたり、条件や注意すべき事柄は物質ごとに異なるが、すべて

の結晶育成で重要となる事柄も存在する。本稿では、できるだけ共通する原理を選び解説した。私自身、本稿を執筆する中でさまざまな書籍、文献を読み、たくさんの気づきがあった。今後みなさんがフラックス法によって結晶育成する際に、少しでもお役に立てれば幸いである。

2 5d 電子系におけるスピン軌道結合状態

物質中の電子状態を決定する重要な相互作用として、1. 原子内のクーロン相互作用、2. スピン軌道結合 (SOC)、3. 周りのイオンとの結晶場の効果 (結晶場) が存在する。これらがどのように作用するかによって、それぞれの電子状態の特徴が現れる。代表的な磁性元素である 3d 遷移金属元素と 4f 希土類元素、そして 5d 遷移金属元素では、三つの相互作用の大小関係が異なっていることが原因で、それぞれ異なる電子状態をとる。

2.1 電子状態を決定する重要な相互作用のエネルギースケール

図 1 には 4f 希土類、3d および 5d 遷移金属元素における、電子状態を決定する重要な相互作用のエネルギースケールを示した。それぞれの元素を含む物質中において、大きなエネルギースケールをもつ相互作用が大局的に電子状態を決定し、その後、小さな相互作用が摂動として作用する。

原子核付近に局在した 4f 電子は内核電子の遮蔽により結晶場 V の効果を受けにくく、その大きさは～数十 meV である。一方、原子番号の大きな希土類元素では比較的大きな 0.3 eV 程度の SOC (λ) がはたらく。このように、SOC が結晶場よりも大きな 4f 希土類化合物では、まず Hund 則が成立して L と S が結合して J を作り、スピント軌道が結合した J で指定された電子状態に結晶場がはたらく。これに対して、軌道の広がりが大きい 3d 軌道を占有する 3d 電子は～3 eV の強い結晶場を受けるが、SOC は～数十 meV と弱い。このため、3d 遷移金属化合物

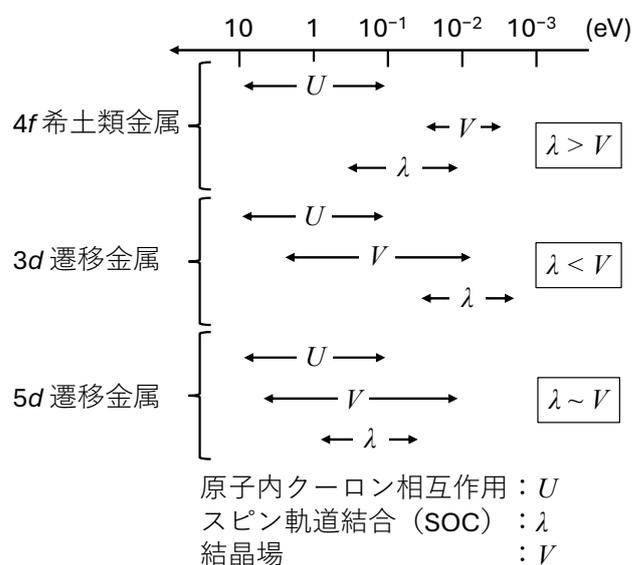


図 1 4f 希土類と 3d および 5d 遷移金属元素において、電子状態に重要な影響を与える相互作用であるクーロン相互作用 (U)、SOC (λ)、結晶場 (V) のエネルギースケールの比較。

物では、Hund 則を満足する電子状態にまず結晶場がはたらいて、軌道のエネルギー準位は分裂する。この結果、軌道角運動量が消失（クエンチ）し、スピン S がよい量子数となる（軌道縮退が残る場合は、残った L との間の LS 結合を考慮する）。軌道の広がりが $3d$ 軌道よりも大きい $5d$ 軌道を占有する $5d$ 電子にはさらに大きな ~ 5 eV もの結晶場がはたらいて、軌道のエネルギー準位が分裂する。しかし、 $3d$ 電子と比較すると λ が十分に大きいため (~ 0.5 eV) 軌道角運動量は完全には消失せず、残った実効的な L_{eff} と S が結合することで J_{eff} であらわされる電子状態を示す。

2.2 スピンと軌道角運動量の結合 (f 電子系)

まず、主に SOC が電子状態を決める f 電子系の場合を考える。SOC は相対論的効果であり、Dirac の方程式を非相対論的な形式に書き換えると、Schrödinger 方程式に対する補正項として現れる、スピン S と軌道量子数 L との内積の形の項を指している。このため、スピン軌道相互作用と呼ばれているのは便宜的なものと思われる。SOC が物質中の電子状態に及ぼす効果についての詳しい解説として、柳瀬氏、播磨氏による固体物理の解説記事 [1] が参考になる。

スピン軌道結合によって実現する電子状態を考えるとき、LS 結合描像と $j-j$ 結合描像がある。LS 結合は $U \gg \lambda$ の場合、 $j-j$ 結合は $U \ll \lambda$ の場合に対応する。このため、LS 結合ではまず U によるエネルギー利得を最大化し、そのうえで SOC によるエネルギー利得を最大化するような電子配置が基底多重項となる。これは固体中で最もよくあらわれ、基底多重項を予測する経験則として Hund 則が知られる。ちなみに、多電子系の Hund 則にしたがう基底状態のスピンと軌道の結合定数を λ ($\lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$)、1 電子のスピン s と軌道角運動量 l との結合定数を ζ ($\zeta \mathbf{l} \cdot \mathbf{s}$) とあらわす。

Hund 則

- 1 電子のスピン s を合成して、合成スピン S のおおきさ S が最大化するように配列する。
- 上の規則を満たしたうえで、 l を合成して L のおおきさ L が最大化するように配列する。
- SOC のエネルギー利得 $\lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ を最大化する $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ が基底多重項となる。最も外側の副電子殻が半数占有以下の場合 $\lambda > 0$ であるため $J = |L - S|$ が、半数より多く占有されていれば $\lambda < 0$ であるため $J = L + S$ が基底多重項の J 値となる。

$j-j$ 結合では、まず SOC によるエネルギー利得が最大化される。このとき、1 電子の全角運動量 $\mathbf{j} = \mathbf{l} + \mathbf{s}$ がよい量子数となり、これら \mathbf{j} が結合することで基底多重項となる。 $j-j$ 結合はアクチノイドなど限られた物質系で実現するため、あまり見かけないように思えるが、1 電子状態を出発点としており遍歴系の模型との接続がよいため、バンド計算や分光実験データを解釈する際にしばしば使われる。

2.3 結晶場の効果と軌道角運動量のクエンチ (d 電子系)

f 電子に比べて局在性の弱い d 電子は、結晶内で隣接原子が作る電場（結晶場）の影響を強く受ける。結晶場理論では隣接原子を負の点電荷として扱い、軌道の広がりを考慮してこの近似を改善したものが配位子場理論である。配位子場理論は突き詰めれば分子軌道理論の拡張であり、中心のイオンの d 軌道の役割および周辺イオン（配位子）の軌道の重なりが考慮される。このため、結晶場効果の大きさと異方性は局所環境の対称性に強く依存する。軌道角運動量が消失していない波動関数では、電子の存在確率は等方的であり、すべての軌道状態が周りの陰イオン（負電荷）からの静電反発を受ける。一方で、軌道角運動量が等しく位相が逆の波動関数が干渉し、角運動量のない実関数の軌道を形成すれば、電子雲の分布は異方的になり、場合によっては陰イオン（負電荷）からの静電反発が軽減される。この結晶場の影響を理解するために、まず軌道角運動量を有する波動関数が干渉によって実関数の波動関数となることをおさらいする。

波動関数は、動径波動関数 $R_{n,l}(r)$ と角波動関数（球面調和関数） $Y_{l,m_l}(\theta, \phi)$ に分離することができる。ここで n, l, m_l はそれぞれ主量子数、方位量子数、磁気量子数である。

$$\mathcal{H} = R_{n,l}(r)Y_{l,m_l}(\theta, \phi) \quad (1)$$

p 軌道を考えると、磁気量子数 $m_l = 0, 1, -1$ の三つが存在する。

$$\begin{aligned} p_0 &= R_{2,1}(r)Y_{1,0}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{1}{4\pi}}R_{2,1}(r)\cos\theta, \\ p_{\pm 1} &= R_{2,1}(r)Y_{1,\pm 1}(\theta, \phi) = \mp\sqrt{\frac{3}{8\pi}}R_{2,1}(r)\sin\theta e^{\pm i\phi} \end{aligned} \quad (2)$$

極座標から直角座標へは次のように変換できる（図 2 a）ことを考慮すると

$$x = r\sin\theta\cos\phi, \quad y = r\sin\theta\sin\phi, \quad z = r\cos\theta \quad (3)$$

p_0 は z に比例することがわかる ($p_0 \propto r\cos\theta \propto z$)。これは $z = 0$ の平面で節を持つ、私たちが p_z 軌道として知る軌道に他ならない（図 2 b）。一方、 $p_{\pm 1}$ の ϕ 依存性を有する二つの波動関数

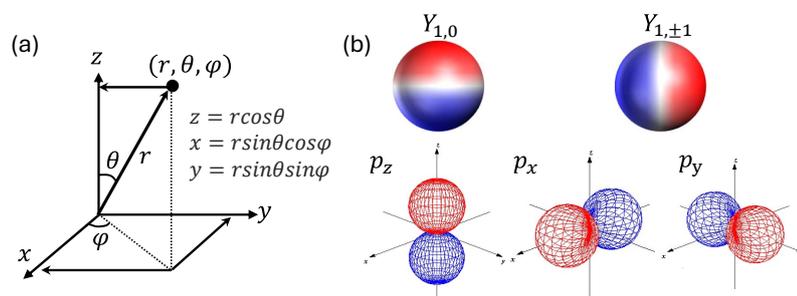


図 2 (a) 極座標から直角座標への変換。(b) 球面調和関数 $Y_{1,0}(\theta, \phi)$ 、 $Y_{1,\pm 1}(\theta, \phi)$ と p_z, p_x, p_y 軌道。

は、 z 軸のまわりに時計（または反時計）周りの角運動量をもつ電子状態に対応する。これらの一次結合は、大きさが等しく符号が反対の m_l から合成されているので、干渉を起こし定在波となるため、 z 軸の周りに正味の角運動量をもたない。オイラーの公式から $e^{i\phi} = \cos \phi + i \sin \phi$ なので

$$\begin{aligned} p_{+1} + p_{-1} &= \sin \theta (-e^{i\phi} + e^{-i\phi}) R_{2,1}(r) \propto r \sin \theta \sin \phi \propto y, \\ p_{+1} - p_{-1} &= \sin \theta (-e^{i\phi} - e^{-i\phi}) R_{2,1}(r) \propto r \sin \theta \cos \phi \propto x \end{aligned} \quad (4)$$

この結果得られた 2 つの軌道はそれぞれ $y = 0$ 、 $x = 0$ 平面で節を持つ、 p_y 、 p_x 軌道である。

以下の d 軌道に対しても同様のことを考える。

$$\begin{aligned} d_0 &= R_{3,2}(r) Y_{2,0}(\theta, \phi), \\ d_{\pm 1} &= R_{3,2}(r) Y_{2,\pm 1}(\theta, \phi), \\ d_{\pm 2} &= R_{3,2}(r) Y_{2,\pm 2}(\theta, \phi) \end{aligned} \quad (5)$$

p 軌道の例でわかるように、角度依存性のみを考えているので角波動関数（球面調和関数） $Y_{l,m_l}(\theta, \phi)$ だけを考慮すればよい。

$$\begin{aligned} Y_{2,0}(\theta, \phi) &= \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1) = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} \frac{1}{r^2} (3z^2 - r^2) \propto (3z^2 - r^2), \\ Y_{2,\pm 1}(\theta, \phi) &= \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \cos \theta \sin \theta e^{\pm i\phi}, \\ Y_{2,\pm 2}(\theta, \phi) &= \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \cos \theta \sin^2 \theta e^{\pm 2i\phi} \end{aligned} \quad (6)$$

p 軌道の時と同様に $Y_{2,\pm 1}(\theta, \phi)$ と $Y_{2,\pm 2}(\theta, \phi)$ をそれぞれ干渉させて定在波を作ると、

$$\begin{aligned} d_{+1} + d_{-1} &\propto \cos \theta \sin \theta (-e^{i\phi} + e^{-i\phi}) = \cos \theta \sin \theta \sin \phi \propto yz, \\ d_{+1} - d_{-1} &\propto \cos \theta \sin \theta (-e^{i\phi} - e^{-i\phi}) = \cos \theta \sin \theta \cos \phi \propto zx, \\ d_{+2} + d_{-2} &\propto \sin^2 \theta (-e^{2i\phi} + e^{-2i\phi}) = \sin^2 \theta \sin 2\theta \propto xy, \\ d_{+2} - d_{-2} &\propto \sin^2 \theta (-e^{2i\phi} - e^{-2i\phi}) = \sin^2 \theta \cos 2\theta \propto x^2 - y^2 \end{aligned} \quad (7)$$

となる。このまま何も相互作用がはたらかず軌道が縮退した状態では、基底の取り方を変えただけなので電子の状態は変わっていない。しかし、SOC や結晶場が作用してエネルギー準位が分裂すると、位相を持つ電子状態と軌道角運動量が消失した実関数の状態のエネルギーに差が生じる。

図 3 のように、 d 軌道を一つの電子が占有している状態を考える。軌道が五重縮退した状態では、基底の取り方が異なるだけで実関数でも軌道角運動量を有する状態でも違いはない。しかし、遷移金属原子の周りを陰イオンが正八面体型に配位し、結晶場が作用すると状況が変わる。図 3 a の軌道角運動量を有し、等方的な電子密度を持つ電子状態では、すべての軌道は同じように静電反発を受け、エネルギーが不安定化する。ここで、軌道角運動量が干渉し、実関数となった場合、図 3 b の $d_{3z^2-r^2}$ 軌道のように配位子の方向に伸び、強く結晶場の影響を受ける軌道と、

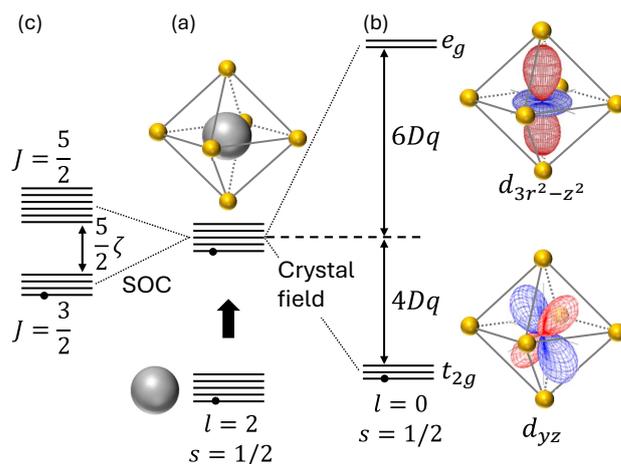


図3 d 軌道を電子が一つ占有している状態を考える。(a) 軌道角運動量を有し、等方的な電子密度を持つ電子状態に正八面体配位の結晶場が作用した場合と (b) 軌道角運動量が消失し結晶場分裂した状態。(c) SOC によって分裂した電子状態。

d_{yz} 軌道のように配位子を避けるように伸び、あまり結晶場の影響を受けない軌道はエネルギーが異なり、軌道の縮退が解ける。具体的には、高エネルギーの二重縮退した e_g 軌道と低エネルギーの三重縮退した t_{2g} 軌道へと分裂する。このように結晶場によって電子のエネルギー準位が分裂することを結晶場分裂とよぶ。電子はエネルギーが低下した t_{2g} 軌道を占有するため、結晶場分裂することで安定化した軌道のエネルギー分 ($4Dq$) だけこの電子状態が安定となる。このように実関数となった軌道のエネルギー準位が分裂してしまうと、軌道角運動量が失われ $l = 0$ の状態となる。ただし、a と b の場合で受ける結晶場は変わらないので、すべての軌道エネルギーの平均は変わらず、 t_{2g} 軌道の安定化と e_g 軌道の不安定化の量は $4Dq : 6Dq = 2 : 3$ である。

図3cでは、結晶場を受けている状態で、仮想的に軌道角運動量の消失が起こらず、SOC がはたらく状況を考えている。この場合、 $l = 2$ と $s = 1/2$ が結合して $J = 3/2$ の基底状態と、 $5/2\zeta$ エネルギーの高い $J = 5/2$ の励起状態が形成される。c ではスピンの結合によりエネルギー利得があるため有限の軌道角運動量が必要であり、軌道角運動量の消失によって静電エネルギーの利得がある結晶場の分裂と競合する。3d 電子系の場合、結晶場による分裂は 3 eV 程度、 $5/2\zeta$ は数十 meV であるため、結晶場による分裂が優先され、軌道角運動量が消失する。

2.4 Jahn-Teller (ヤーン - テラー) 効果

基底状態の電子配置が軌道の縮退を伴うとき、縮退が解けたほうがエネルギー的に安定であるため自発的に格子が歪み対称性が低下する現象を Jahn-Teller 効果とよぶ。Jahn-Teller 効果は 3d および f 電子系の多くの物質でみられる現象であり、スピンと軌道の結合により軌道が縮退した 5d 電子系においても電子状態に影響を与える。

Jahn-Teller 効果を示す典型的なイオンである、八面体配位の Mn^{3+} イオン (電子配置 $3d^4$) を例に説明する。図4aのように Mn^{3+} イオンの周りを酸素が正八面体に配位しているとき、電

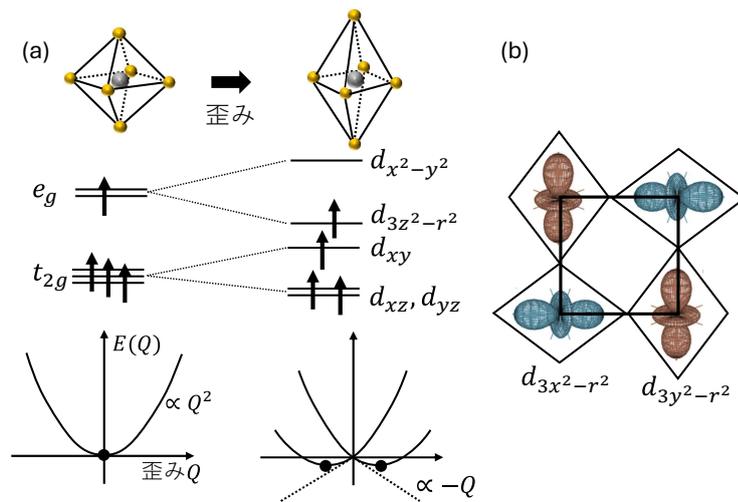


図4 (a) 八面体配位の Mn^{3+} イオン ($3d^4$) の Jahn-Teller 効果。正八面体の配位多面体が歪んで e_g および t_{2g} 準位がともに分裂する。配位子との距離が変化することでエネルギーが低下する軌道と上昇する軌道が存在する。 e_g 準位が部分占有されている場合、電子系のエネルギーは $d_{3z^2-r^2}$ 軌道の低下分だけ低下する。(b) マンガン酸化物 (NdMnO_3) でみられる、協力的 Jahn-Teller 効果の結果生じた軌道秩序の一例。

子は結晶場で分裂した軌道を低エネルギーから埋めてゆき、 t_{2g} 軌道に 3 個 e_g 軌道に 1 個電子が占有した high spin 状態となるとする。正八面体が格子の最も安定な状態であるとき、八面体が歪むためにはエネルギーが必要である。歪みの量を Q というパラメータで表すと、歪むためのエネルギーは Q の 2 次に比例する [$E(Q) \propto Q^2$]。例えば、八面体が縦に引っ張られるように歪むとすると、引っ張られた方向にある配位子からの静電反発が低下し、そちらに伸びる $d_{3z^2-r^2}$ 軌道と d_{xz}, d_{yz} 軌道のエネルギーは低下する。逆に、伸びた方向と垂直方向は八面体の体積を保つために縮み、静電反発が増加することで $d_{x^2-y^2}$ 軌道と d_{xy} 軌道のエネルギーが上昇する。図4のように軌道が部分占有されている場合、電子系のエネルギーは $d_{3z^2-r^2}$ 軌道の低下分だけ低下する。現実には電子系のエネルギーの歪みに対する変化は複雑であるが、微小な歪みに対してはエネルギーを Q でテイラー展開して、1 次の項だけを考えてもよいだろう。歪みにより低下する電子系のエネルギーと歪むことによる弾性エネルギーの増加を考えると、 $E(Q) \propto Q^2 - aQ$ となり、 Q が有限の値のときにエネルギーは最小となる。これは、電子系のエネルギー利得のために、格子が自発的に歪むことを意味する。 $3d^5$ (t_{2g}^3 と e_g^2) の電子配置のように、すべての軌道を電子が占有していれば、歪んで上昇した軌道のエネルギーと低下した軌道のエネルギーは相殺するので、電子系のエネルギー利得はないため Jahn-Teller 効果は起こらない。このように、配位環境と電子配置によって Jahn-Teller 効果が起こるか起こらないかが決まる。

巨大磁気抵抗効果で知られるペロブスカイト型のマンガン酸化物では、臨界温度以下で各配位多面体の Jahn-Teller 歪みが結晶全体にわたって協力的に生じる、協力的 Jahn-Teller 効果と呼ばれる現象が起こる [2]。この時、結晶全体での歪みによるエネルギー不安定化を最小にするために、すべての歪みが一方向にそろうのではなく、多くの場合、互い違いに歪みの方向が向くように八面体が整列する。この結果、特定の軌道状態が秩序する軌道秩序が形成される。図4

b のように NdMnO₃ では、面内で $d_{3x^2-r^2}$ 軌道と $d_{3y^2-r^2}$ 軌道が交互に並ぶ。軌道秩序においては異方的な電荷分布が秩序化しており、現象としては四極子秩序と同じである。軌道角運動量が消失した 3d 電子系における秩序を軌道秩序、f 電子系などにおいてスピンの軌道が結合した全角運動量であらわされる電子状態から発現するものが四極子秩序と呼ばれている。

2.5 5d 電子系の電子状態

以上のように、角運動量を消失させる結晶場の効果と有限の軌道角運動量によってエネルギー利得が生じる SOC は競合する。3d 軌道よりも 5d 軌道のほうが空間的な広がりが大きいため、5d 電子系では配位イオンからの静電場がより強く作用する (~5 eV)。このため、軌道角運動量が消失した電子状態が、3d 電子系よりもさらに有利だと思われるかもしれない。しかし、5d 電子系では 3d 電子系よりも SOC がはるかに大きく、結晶場によって分裂した軌道に対して SOC がはたらく。八面体配位などの対称性の高い配位環境では軌道の縮退が残っているため、縮退した軌道の組み合わせによって軌道角運動量が部分的に復活する。この復活した軌道角運動量がスピンと結合することで、5d 電子系の特徴的な電子物性を生む。

具体的な 5d 電子系の電子状態を考えるために、遷移金属に酸素イオンなどの陰イオンが正八面体配位した場合（立方晶の結晶場）を考える。5d 電子系の多極子物性の研究は主に酸化物を対象に行われており、遷移金属酸化物においては遷移金属イオンと酸素イオンのイオン半径の比率から、八面体配位が最も一般的である。3d 電子系よりも結晶場の効果が強い 5d 遷移金属酸化物において、八面体配位の立方晶結晶場によって分裂した高エネルギーの e_g 軌道と低エネルギーの t_{2g} 軌道との分裂は 4~5 eV にも達する。このため、 d^6 までの電子数では、磁性や伝導性に関係する低エネルギーの状態を考えるには、電子が占有する t_{2g} 軌道のみを考慮すればよい。

p 軌道のように三重に縮退している t_{2g} 軌道は、実効的な角運動量 $L_{\text{eff}} = 1$ を有する。詳しく見ると、 t_{2g} 軌道は d_{xy}, d_{yz}, d_{zx} からなり、このうち d_{yz}, d_{zx} はもともと d_{+1}, d_{-1} の干渉によって形成された軌道であるため、以下のように角運動量が復活する。

$$\begin{aligned} |l_0^z\rangle &= |xy\rangle, \\ |l_{\pm 1}^z\rangle &= -\frac{1}{\sqrt{2}}(i|yz\rangle \pm |xz\rangle) \end{aligned} \quad (8)$$

ただし、この角運動量はいくまで実効的な運動量であり、もともとの d 軌道が持っている角運動量とは振る舞いが異なる。3重に縮退した t_{2g} 軌道の有する実効的な軌道角運動量 L_{eff} と、 d 軌道全体の全軌道角運動量 L は、 $\mathcal{P}_{t_{2g}}L\mathcal{P}_{t_{2g}} = -L_{\text{eff}}$ の関係をもち、両者の符号は逆である。よって SOC の効き方は普通の軌道とは逆の $H = \mp\lambda L \cdot S$ となり、 t_{2g} 軌道が半数占有以下の場合、 $\lambda < 0$ であるため $J = L + S$ が基底多重項となり、半数より多く占有されていれば $\lambda > 0$ であるため $J = |L - S|$ が基底多重項となる。 λ は 1 電子の SOC ζ を用いて $\lambda = \zeta/2S$ とあらわされる。

図 5 には、 $d^1 \sim d^5$ の電子配置の場合に LS 結合と $j-j$ 結合によって形成される電子状態を

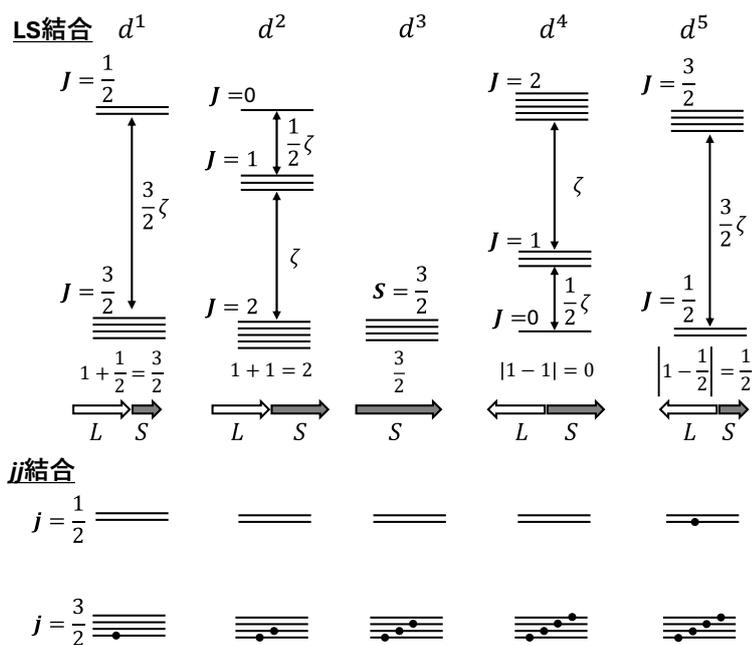


図5 5d 電子系における立方晶結晶場中での低エネルギー準位。 $d^1 \sim d^5$ の電子配置に対して、LS 結合と $j-j$ 結合によって形成される電子状態を示した。

示した。例えば、 d^1 の場合、 t_{2g} 軌道が半数占有以下なので、 $J = L_{\text{eff}} + S = 3/2$ が基底多重項となる。

一方、 t_{2g} 軌道が半数以上占有されている d^5 では、 $J = |L_{\text{eff}} - S| = 1/2$ となる。 $d^1 \sim d^5$ の基底多重項のうち、 d^3 の状態は LS 結合の描像では $L = 0$ なので、 $S = 3/2$ 状態となる、 d^4 は LS 結合と $j-j$ 結合の両方で非磁性、 d^5 は up と down の二自由度しか持たない $J = 1/2$ の Kramers 二重項であるため、双極子の秩序しか示さない。よって、双極子以外の多極子秩序が期待される舞台は d^1 と d^2 となる。

3 5d 電子系における多極子秩序

Sr_2IrO_4 (Ir^{4+} , $5d^5$) において $J = 1/2$ の電子状態が実験的に明らかにされた [3, 4] のをきっかけとして、5d 電子系ではスピンと軌道が結合した電子状態が実現していることが広く認識されることとなり、多極子物性についても研究が進められている。すでに議論したように、d 電子系の多極子物性の舞台は、陰イオンによって八面体配位された d^1 または d^2 の電子配置をもつ 5d 遷移金属イオンを含む化合物である。中でもダブルペロブスカイトと呼ばれる化合物群が中心的な舞台となっている。

ここでは、表 1 に示す Os^{7+} や Re^{6+} などの $5d^1$ の電子配置を有するイオンを含むダブルペロブスカイトで観測された四極子秩序と $5d^2$ の電子配置を有する Os^{6+} イオンを含む Ba_2MOsO_6 ($M = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Ca}$) で実現していると考えられている八極子秩序について紹介する。本稿では、局在電子系の多極子秩序に内容を絞って紹介するが、それ以外の 4d および 5d 電子系の SOC に関連した電子物性に関する総説として [5, 6] などを挙げる。

表 1 多極子秩序を示すと考えられているダブルペロブスカイト

物質	5d イオン	磁気秩序 (T_m)	多極子秩序	文献
$\text{Ba}_2\text{NaOsO}_6$	Os^{7+} ($5d^1$)	傾角反強磁性 (6.8 K)	反強四極子? ($T_q \sim 10$ K)	[10]
$\text{Ba}_2\text{MgReO}_6$	Re^{6+} ($5d^1$)	傾角反強磁性 (18 K)	反強四極子 ($T_q = 33$ K)	[16]
$\text{Ba}_2\text{CdReO}_6$	Re^{6+} ($5d^1$)	傾角反強磁性 (12 K)	反強四極子 ($T_q = 25$ K)	[19]
$\text{Ba}_2\text{CaReO}_6$	Re^{6+} ($5d^1$)	反強磁性 (16 K)	–	[20]
Rb_2TaCl_6	Ta^{4+} ($5d^1$)	反強磁性 (10 K)	強四極子? ($T_q = 45$ K)	[15]
Cs_2TaCl_6	Ta^{4+} ($5d^1$)	反強磁性 (5 K)	強四極子? ($T_q = 30$ K)	[15]
$\text{Ba}_2\text{MgOsO}_6$	Os^{6+} ($5d^2$)	–	強八極子? ($T^* = 51$ K)	[22]
$\text{Ba}_2\text{ZnOsO}_6$	Os^{6+} ($5d^2$)	–	強八極子? ($T^* = 30$ K)	[22]
$\text{Ba}_2\text{CaOsO}_6$	Os^{6+} ($5d^2$)	–	強八極子? ($T^* = 49$ K)	[22]

3.1 多極子物性の舞台：ダブルペロブスカイト

ペロブスカイト構造は、 ABO_3 の組成であらわされる酸化物の多くが有する構造であり、強誘電体 $BaTiO_3$ をはじめとした多くの機能性材料の構造である。ペロブスカイト構造では、アルカリ土類金属などのイオン半径の大きな陽イオンが A サイトを、遷移金属などの小さな陽イオンが B サイトを占有し、B サイトの周りを 6 つの酸素が八面体配位した BO_6 八面体を形成する。そして BO_6 八面体が隣の八面体と頂点を共有し、三次元的な構造を形成する。ダブルペロブスカイト (図 6) は、ペロブスカイトの B サイトを 2 種類の陽イオン (B と B') が岩塩 (NaCl) 中の Na イオンと Cl イオンのように、互いをとり囲み交互に並ぶ。ダブルペロブスカイトが多極子物性を探索する重要な舞台となっているのは、主に二つの特徴が多極子物性実現に有利であるためだと考えられる。一つは、適度な B サイト陽イオン間の距離である。ペロブスカイト構造では遷移金属が占有する B サイト間の距離は 4 \AA 程度であるが、ダブルペロブスカイト化合物では、その距離は約 $\sqrt{2}$ 倍となり 6 \AA 程度となる。5d 元素は軌道の広がりが大きいため、ペロブスカイト構造の B サイトのように元素間の距離が短いと金属的な伝導を示し、電子のスピンや軌道の自由度が物性に現れない。ペロブスカイトの A サイトが欠損した構造を持つ 5d 酸化物 ReO_3 が、最も伝導性の高い酸化物でありパウリ常磁性金属であることがよい例である。このように 5d 化合物は金属的な物質となる傾向が強いので、局在電子が磁性などの電子秩序を示す物質は限られる。この点からダブルペロブスカイトは 5d 電子系の局在電子物性を調べるよい舞台となっている。

もう一つの特徴は、八面体に歪みがないことである。八面体が歪むと t_{2g} 軌道がさらに結晶場分裂して軌道角運動量が消失し、スピンと軌道が結合した電子状態は実現されない。ダブルペロブスカイト化合物では、適切な A、B、B' サイトの陽イオンの組み合わせを選ぶことで立方晶の構造をとることができ、J 基底状態が実現する。構造の柔軟性もダブルペロブスカイト化合物の大きな特徴であり、大きさや価数の異なる様々なイオンが A、B、B' サイトを占有する

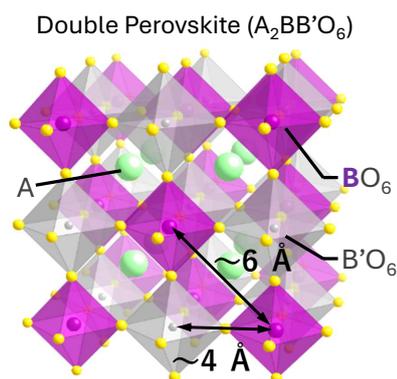


図 6 ダブルペロブスカイト (組成 $A_2BB'O_6$) の結晶構造。B と B' の陽イオンは岩塩 (NaCl) 中の Na イオンと Cl イオンのように、互いをとり囲み交互に並ぶ。B-B' 間距離は 4 \AA 程度で、B'-B' 間距離は 6 \AA 程度となる。

ことができ、1000 を超える化合物がこれまでに報告されている [7]。A、B、B' サイトのイオンの組み合わせによって $5d$ イオン間の距離、つまり電子間の相互作用を調整することが可能である。このため、同じ遷移金属イオンを有するダブルペロブスカイト化合物であっても、異なる電子秩序を形成する場合がある。

3.2 プロトタイプ $\text{Ba}_2\text{NaOsO}_6$ の電子物性

$5d$ 電子系の四極子秩序研究の発端となったのは、 $\text{Ba}_2\text{NaOsO}_6$ において観測された強磁性（後に傾角反強磁性であることが明らかにされた）である [8]。この物質は $5d^1$ の電子配置を有する Os^{7+} イオンが電子物性を担う物質で、磁気転移温度 $T_m = 6.8$ K 以下で飽和磁化 $0.2 \mu_B$ の強磁性的な振る舞いを示す。この物質の特徴は磁気異方性に現れる。通常、立方晶の強磁性体の磁化容易軸は $[100]$ または $[111]$ 方向となるが、この物質は $[110]$ 方位となることから（図 7 a）、複雑な磁気相互作用によって形成される磁気秩序であることが指摘された。

G. Chen らは交換相互作用に加えて電気四極子相互作用を取り入れた理論によって、この奇妙な磁性の起源を説明した [9]。この理論研究では、磁気秩序は強磁性ではなく非常に大きな傾角を持つ非共線的な反強磁性秩序であることを提案した。さらに、この特異な磁気秩序の形成に、より高温に存在する反強四極子秩序が強い影響を与えていることを指摘した。

磁気秩序が反強磁性秩序であることは、単結晶を用いた核磁気共鳴（NMR）実験によって明らかにされた [10]。図 7 b に示すように、A サイトを占有する ^{23}Na 核での NMR スペクトルは磁気秩序相（4.2 K）において二組の三重項のピークを示し、異なる内部磁場を感じる二つの Na サイトが存在することを示す。Os イオンが有する $5d$ 電子の双極子がすべて同じ方向に整列した強磁性ではこのスペクトルは説明できず、2 副格子の反強磁性秩序の形成を示している。解析の結果、最も大きなネットモーメントが生じる $[110]$ 方位から、それぞれ逆方向に 67 度スピンの傾いたスピンの配列によってスペクトルが再現された。多くの傾角反強磁性体の傾角は数度程

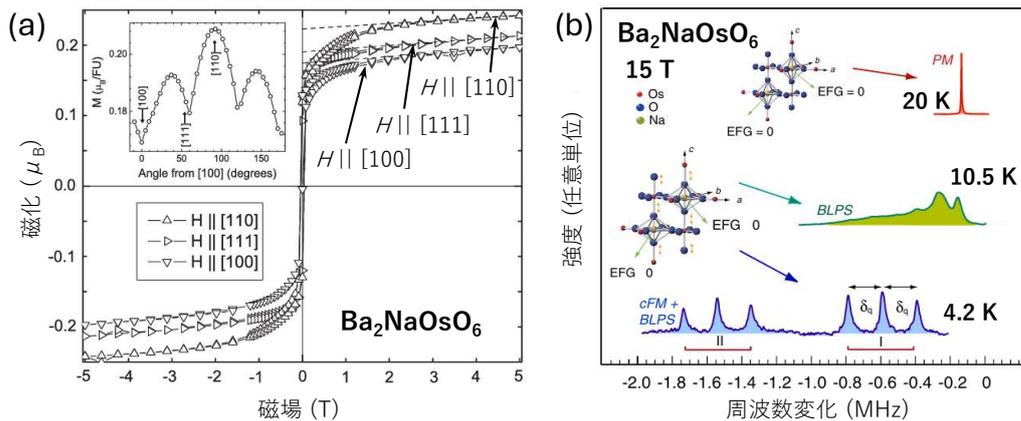


図 7 (a) $\text{Ba}_2\text{NaOsO}_6$ の 1.8 K における磁化の磁場依存性（文献 [8] より）と (b) 三つの異なる温度で観測された ^{23}Na 核での特徴的な NMR スペクトル（文献 [11] より）。

度であるため、Ba₂NaOsO₆ で観測された極めて傾角が大きい磁気秩序は特異な磁気秩序といえる。

さらに面白いことに、磁気転移温度 $T_m \sim 7.5$ K よりも数度高温の $T_q \sim 10$ K 付近で、常磁性とも磁気秩序相とも異なるスペクトルが観測された (図 7 b)。この変化は、Na サイトの電場勾配が変化したことを示唆しており、四極子秩序の形成によって生じた局所的な格子変形に起因していると著者らは主張している。しかし、 T_q において相転移を示唆する明確な比熱のピークは観測されず、 T_q 以上の 15 K までの比熱から得られたエントロピーの変化は $R \ln 2$ 程度である。このためエントロピー変化は磁気秩序の形成だけで説明される。今のところ、Ba₂NaOsO₆ において明確な四極子秩序の形成は観測されていない。

3.3 ダブルペロブスカイト中の $5d^1$ イオンの電子状態

先に紹介したように、 $5d$ 遷移金属イオンの有する電子の $5d$ 軌道は結晶場によって e_g 軌道と t_{2g} 軌道に大きく分裂する (図 8)。この分裂幅は 4~5 eV にも達するので、電子物性を考慮する場合、低エネルギーの t_{2g} 軌道のみを考慮すればよい。 t_{2g} 軌道は実効的に $L_{\text{eff}} = -1$ を持ち、 $S = 1/2$ と結合することによって、4 重に縮退した $J = 3/2$ 状態が基底状態となる。励起状態である $J = 1/2$ とのエネルギー差は $3/2\zeta \sim 0.5$ eV 程度である。Kramers 二重項である $J = 1/2$ 状態では、アップとダウンの自由度しか持たないため、双極子の秩序しか形成しないが、 $J = 3/2$ 四重項からは双極子よりも高次の電子秩序が形成される可能性がある。

$J = 3/2$ 基底多重項は、四極子秩序を示す代表的な f 電子系の物質 CeB₆ 中の Ce³⁺ イオンの

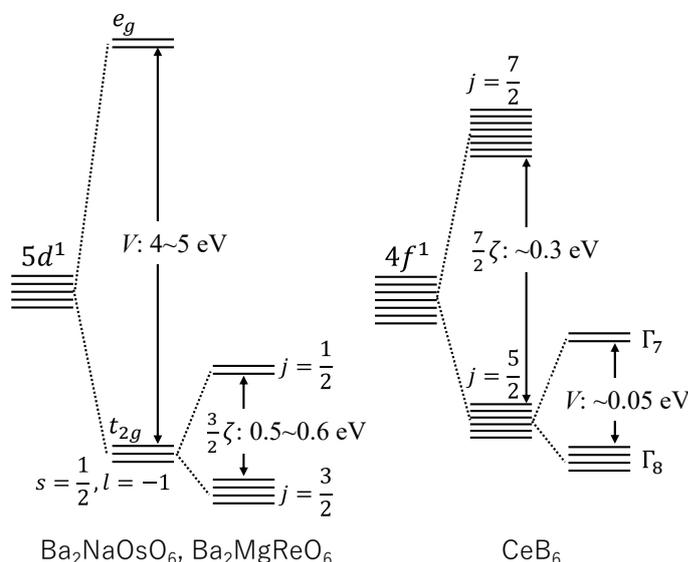


図 8 Ba₂NaOsO₆ (Ba₂MgReO₆) 中の $5d^1$ の電子配置をとる Os⁷⁺ (Re⁶⁺) イオンの電子状態と CeB₆ 中の Ce³⁺ イオンの電子状態の比較。 $5d^1$ の $J = 3/2$ 基底多重項は、Ce³⁺ イオンの Γ_8 基底状態と対称性が等しいため、形成されうる多極子秩序は同じである。

Γ_8 基底状態と対称性が等しい。このため、 $J = 3/2$ 状態から期待される多極子は CeB_6 の電子状態から許される多極子と同じである。具体的には、3 種類の双極子、5 種類の四極子、7 種類の八極子が秩序する可能性がある [9, 12]。対称性の観点からはダブルペロブスカイト中の $5d^1$ イオンと CeB_6 中の Ce^{3+} イオンの有する電子の電子状態は同じであるが、図 8 のようにエネルギー分裂の仕方やそのエネルギースケールは大きく異なる。これらの違いは電子間の交換相互作用の違いをもたらす、秩序状態にも違いをもたらす。

3.4 $J = 3/2$ 状態の実験的証拠

そもそも $5d^1$ の電子配置をとるイオンにおいて、 $J = 3/2$ 状態が実際に物質中で実現しているのかということを確認する。 Ir^{4+} で実現した $J = 1/2$ の検証には、光電子分光や共鳴 X 線散乱実験が必要だったが、 $J = 3/2$ 状態の特徴は磁化や比熱などのマクロ物性にもあらわれ、比較的簡単に検証することができる。最近では、非弾性 X 線散乱実験によって $J = 3/2$ 基底状態と $J = 1/2$ 励起状態の分裂が実験的に確認されている [13]。

磁気モーメントの減少

スピンと軌道の結合状態を示す顕著な特徴として、磁気モーメントの減少があげられる。 $J = 3/2$ 状態は $S = 1/2$ と $L = -1$ が結合してできている。 $M = 2S + L = 0$ となるため、理想的には磁気モーメントが 0 の特異な状態となる。現実には、静電的な相互作用や遷移金属と陰イオン間の軌道の混成によって軌道角運動量が $L = -1$ よりも減少する。このため、モーメントの打ち消しが不完全となるために、不完全性を表すパラメータ γ ($0 \leq \gamma \leq 1$) を用いて磁化は $M = 2S + \gamma L$ と有限の値となる。

$5d^1$ イオンで軌道角運動量が完全に消失している場合、磁化率の温度依存性の Curie–Weiss 則から得られる有効磁気モーメントはスピン ($S = 1/2$) のみの値である $g\sqrt{S(S+1)} = 1.73\mu_B$ となることが期待される。これに対して $\text{Ba}_2\text{NaOsO}_6$ 中の Os^{7+} イオンでは $0.6\mu_B$ [8]、後で紹介する $\text{Ba}_2\text{MgReO}_6$ 中の Re^{6+} イオンでも $0.6\mu_B$ の値が報告されている [14]。さらに顕著なのは、同じく $5d^1$ の電子配置を有する A_2TaCl_6 ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) 中の Ta^{4+} イオンで、 $0.25\text{--}0.30\mu_B$ という 0 に近い値が報告されている [15]。 A_2TaCl_6 におけるスピンと軌道角運動量の補償がダブルペロブスカイト酸化物より完全に近いのは、陰イオンの違いに起因している。酸素の $2p$ 準位は遷移金属の d 準位とエネルギー的に近いため、強く混成し軌道角運動量が孤立電子の状態よりも大きく減少する。一方、酸素よりも電気陰性度の高い塩素と遷移金属間の軌道混成は弱く、軌道角運動量の減少が小さいと考えられる。結果として、孤立電子に期待される 0 に近い値となる。

多くの $5d^1$ の電子配置を持つ磁性体で磁化率の減少が観測されており、これらの物質では $J = 3/2$ 状態が実現していると考えられる。

エントロピーの放出

もう一つの $J = 3/2$ 状態の実験的証拠は、相転移において放出されるエントロピーの大きさである。軌道角運動量が消失している場合、 $5d^1$ の電子配置では $S = 1/2$ であらわされる電子状態となる。 $S = 1/2$ はアップとダウンの二自由度を持つため、常磁性状態から双極子の秩序（磁気秩序）が形成されると、 $R \ln 2$ のエントロピーが放出される。一方、スピンと軌道が結合した $J = 3/2$ 状態では、四つの自由度を有するため、これらの自由度がすべて何らかの秩序の形成で失われると、倍の $R \ln 4$ のエントロピーが放出される。実際、 $\text{Ba}_2\text{MgReO}_6$ や A_2TaCl_6 では、二度の相転移が観測されており、両方の相転移で放出されるエントロピーの合計はおよそ $R \ln 4$ である [14, 15]。ただし、これらの相転移は比較的高温で起こるため、比熱の大部分を占める格子比熱の寄与の差し引きは簡単ではなく、正しい値となっているか注意する必要がある。

3.5 $\text{Ba}_2\text{MgReO}_6$ の電子物性

マクロな物性測定から基底状態が $J = 3/2$ と考えられるダブルペロブスカイトがいくつか報告され、そのうち $\text{Ba}_2\text{MgReO}_6$ において四極子秩序が観測された [16]。 $\text{Ba}_2\text{MgReO}_6$ は $5d^1$ の電子配置を有する Re^{6+} イオンが電子物性を担う物質で、磁気転移温度 $T_m = 18$ K において強磁性的な振る舞いを示す磁気秩序相へと転移する。 $\text{Ba}_2\text{MgReO}_6$ は磁性を担う遷移金属元素が異なるにもかかわらず、 $\text{Ba}_2\text{NaOsO}_6$ と極めてよく似た磁性を示す [14]。例えば、常磁性相での有効磁気モーメントは $0.6\mu_B$ 程度であり、磁気秩序相での飽和モーメントは $0.2\mu_B$ である。また、単結晶を用いた磁気異方性の測定では、[110] 方向が磁化容易軸であることが分かった。この磁気秩序も単純な強磁性でなく、特異的に傾角の大きい反強磁性秩序であることが共鳴 X 線散乱実験によって明らかにされている [16]。

さらに、 $\text{Ba}_2\text{MgReO}_6$ では、磁気転移以外にも $T_q = 33$ K において何らかの相転移を示すことが比熱測定から明らかになった。図 9 a のように、 T_q において逆帯磁率の温度依存性はキン

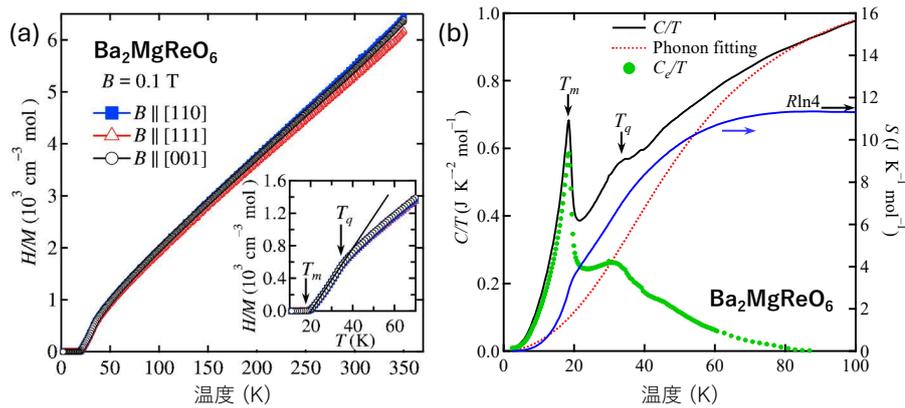


図 9 $\text{Ba}_2\text{MgReO}_6$ の (a) 磁化率の温度依存性と (b) 比熱の温度依存性。(文献 [14] より) T_q において逆帯磁率にはキンクが、比熱にはブロードなピークがあらわれる。 T_q と T_m でのエントロピー変化は合わせて $R \ln 4$ となる。

クを持ち、 T_q 以下で逆帯磁率の傾きが変化することから、電子状態に変化が起きていることがわかる。 T_q から T_m の間で、逆帯磁率は温度に対して線形な変化を示すことから T_q 以下の相は常磁性状態である。比熱では、この相転移において $R \ln 2$ 程度のエントロピー放出が観測されたため (図 9 b)、 $J = 3/2$ と四重項が T_q において二つに分裂し、さらに T_m における磁気秩序で二つに分裂すると考えられる。以上の実験結果を総合して考えると、 T_q における秩序は四極子秩序である可能性が高いと指摘された。

3.6 Ba₂MgReO₆ における四極子秩序の観測

Ba₂MgReO₆ における四極子秩序は、精密な X 線回折実験によって観測された [16]。電荷の異方的な分布である四極子モーメントが秩序すると、電子格子相互作用を通して格子変形を誘起する。それぞれの四極子は八面体の固有な歪みモードと結合するため、構造歪みを詳細に検出することができれば、どのような四極子がどのように配列しているかまで明らかにすることができる。誘起される格子歪みは極めて小さいが、純良な単結晶 (図 10 a) と高強度の放射光 X 線を用いた結晶構造解析によって、Ba₂MgReO₆ の四極子秩序の詳細が明らかになった。室温では Ba₂MgReO₆ は立方晶の空間群 $Fm\bar{3}m$ の構造をとり、ReO₆ 八面体は歪みのない正八面体となっている。試料を冷却すると、 T_q 以下で回折パターンの変化がみられ、基本反射の分裂と非常に弱い超格子反射の出現が観測された。

詳細は割愛するが、反射の分裂は格子の立方晶から正方晶への変化を、超格子反射の出現は対称性の低下を示している。超格子反射の出現パターンから空間群を絞り込むことができ、最終的に T_q 以下では正方晶の空間群 $P4_2/mmm$ の構造であることが明らかになった。この空間群をも

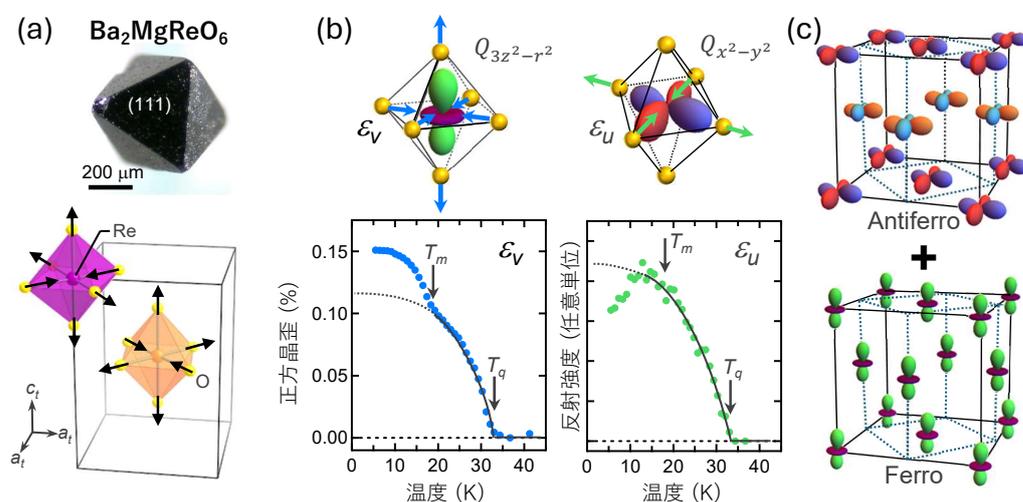


図 10 (a) Ba₂MgReO₆ の単結晶と構造解析によって明らかになった低温での ReO₆ 八面体の歪み。(b) 八面体の基準のモード ϵ_u , ϵ_v と対応する四極子モーメント $Q_{3z^2-r^2}$, $Q_{x^2-y^2}$ 。回折実験から得られた ϵ_u , ϵ_v の温度変化。(c) 回折実験から得られた四極子秩序モーメントの配列。反強的な $Q_{x^2-y^2}$ の秩序と強的な $Q_{3z^2-r^2}$ 秩序の足し合わせとなる。(文献 [16] より)

とに回折強度データから結晶構造解析を行い、それぞれの原子座標が決定された。この結果、 T_g 以上では歪みのなかった ReO_6 八面体が 6 K においては、図 10 a のように c 軸方向に 0.007 Å 伸び、 c 軸と垂直な面内では 0.022 Å ひし形に変形していることが分かった。この歪みは、 ϵ_u 、 ϵ_v という二つの八面体歪みの基準モードへと分解でき、それぞれの強度は 0.044 Å と 0.01 Å と、 ϵ_u が支配的である。 ϵ_u 、 ϵ_v の二つのモードはそれぞれ Γ_3 型の $Q_{x^2-y^2}$ 、 $Q_{3z^2-r^2}$ という四極子モーメントによって誘起される (図 10 b) ので、 $\text{Ba}_2\text{MgReO}_6$ ではこの二つの四極子モーメントが秩序している。両者の配列は異なっており、八面体はすべて同じ方向に伸びているため、対応する $Q_{3z^2-r^2}$ は強的な秩序を形成している。一方、ひし形の変形は c 面内で一様に、一つ下の層では位相が反転しているため、 $Q_{x^2-y^2}$ モーメントは反強的な秩序を形成している (図 10 c)。 $Q_{x^2-y^2}$ モーメントの反強的秩序は G. Chen らの理論で予想された秩序と対応しており、理論で取り入れられた電気四極子相互作用が秩序形成に重要な役割を果たしていることがわかる。一方で、G. Chen らの理論では $Q_{3z^2-r^2}$ の強四極子秩序は再現できない。このため、実験で観測された多極子秩序を完全に再現するためには、理論で取り入れられていない相互作用を考慮する必要がある。最近、この相互作用の候補として電子 - 格子相互作用が提案されており、詳細について 3.9 で紹介する。

最近では、 $\text{Ba}_2\text{MgReO}_6$ の四極子秩序に対して、共鳴 X 線散乱実験によるより直接的な観測が行われている [17]。Re の共鳴エネルギーにおいて (5 5 0) 反射のアジマス角依存性を測定すると、 $\phi = 0$ 度で最小、90 度で最大となる強度の ϕ 依存性が得られた。この依存性は、 $Q_{x^2-y^2}$ の四極子モーメントの存在を明確に示している。さらに、超音波測定では Γ_3 型の四極子秩序の形成に対応する弾性定数 $(C_{11}-C_{12})/2$ のソフト化が観測されており、相互作用を含めた議論ができる状態になりつつある。

3.7 類縁化合物とその基底状態

以上のように $\text{Ba}_2\text{MgReO}_6$ において多面的に四極子秩序の詳細が明らかにされているが、これ以外の物質では四極子秩序の決定的証拠は得られていない。上述したように、 $\text{Ba}_2\text{NaOsO}_6$ は最も多くの研究がなされており、四極子秩序の兆候は観測されているが、いまだ決定的な証拠が得られていない。 A_2TaCl_6 では磁気転移より高温で構造変化が観測されており、 TaCl_6 八面体と同じ方向へ延びることから $Q_{3z^2-r^2}$ 型四極子の強的な秩序が形成されていると指摘されている [15]。一方、最近の単結晶を用いた共鳴 X 線散乱実験では、四極子秩序を示す明確な実験結果は得られていない [18]。

$\text{Ba}_2\text{MgReO}_6$ の Mg サイトにより大きな陽イオンである Cd を入れた類縁物質 $\text{Ba}_2\text{CdReO}_6$ では、磁化、比熱、熱膨張測定から 2 つの相転移が観測されており、低温の磁性も $\text{Ba}_2\text{MgReO}_6$ と同様である。これらの類似性から四極子秩序が形成されていると考えられる [19]。一方、さらに大きな陽イオンである Ca を置換した $\text{Ba}_2\text{CaReO}_6$ では一つの相転移しか起こらず、低温の磁性も自発磁化を持たない反強磁性となる [20]。このように、非磁性の陽イオンによる化学圧力の効果で $5d$ 電子間の相互作用が変化し、電子秩序が変化する。圧力の印可によっても $\text{Ba}_2\text{MgReO}_6$ の基底状態が変化することが明らかにされており、 ~ 5 GPa において四極子秩序

が抑制され、磁気秩序も共線的なものへと変化する。[21] 化学圧力による電子秩序の変化も圧力下での電子相転移も、G. Chen らが示した理論相図 [9] とよく対応しているように見える。圧力効果によって交換相互作用および電気四極子相互作用が変化した結果、電子秩序が変化したと考えると類縁物質の電子秩序を統一的に理解できる。

3.8 $5d^2$ 電子系 (Ba_2MOsO_6) における八極子秩序

d 電子系における八極子秩序の直接的な観測はまだ報告されていないが、 $5d^2$ の電子配置を有する Os^{6+} イオンを含むダブルペロブスカイト Ba_2MOsO_6 ($M = \text{Zn, Mg, Ca}$) において、八極子秩序が形成されている可能性が議論されている [22, 23]。

まず、 Ba_2MOsO_6 について報告された実験結果を紹介する。磁化率測定では、これらの化合物は $T^* = 30\text{--}50\text{ K}$ において異常が観測され、比熱においても対応する温度でピークが現れることから、 T^* になんらかの相転移が存在する。また、素粒子の1つであるミュオンを試料内部に注入しミュオンのもつスピンの感じる内部磁場を計測する μSR 実験では、 T^* 以下で時間反転対称性の破れが確認されている。さらに、 $\text{Ba}_2\text{ZnOsO}_6$ では、非弾性中性子散乱スペクトル (図 11 a) に、 10 meV 程度のスピンギャップに対応する励起が観測されている。以上の結果から、単純な磁気秩序が形成されていると思われるかもしれない。しかし、中性子回折実験では非弾性中性子散乱スペクトルの結果から予想される I 型反強磁性秩序に対応する位置に磁気反射が観測されず (図 11 b)、双極子の秩序が存在したとしてもモーメントの大きさは $0.06\mu_B$ 以下と見積もられている。また、これらの化合物はすべて、 3.5 K における高分解能の中性子回折実験で、立方晶のダブルペロブスカイト構造を有していることが確かめられている [24, 25]。つまり、格子の歪みを伴う四極子秩序の可能性が否定されている。

これらの実験事実を説明するシナリオとして磁気八極子の秩序が提案されている。最初に説明したように、SOC を考慮した場合、 $5d^2$ の電子配置では $J = 2$ の基底状態が実現する。この

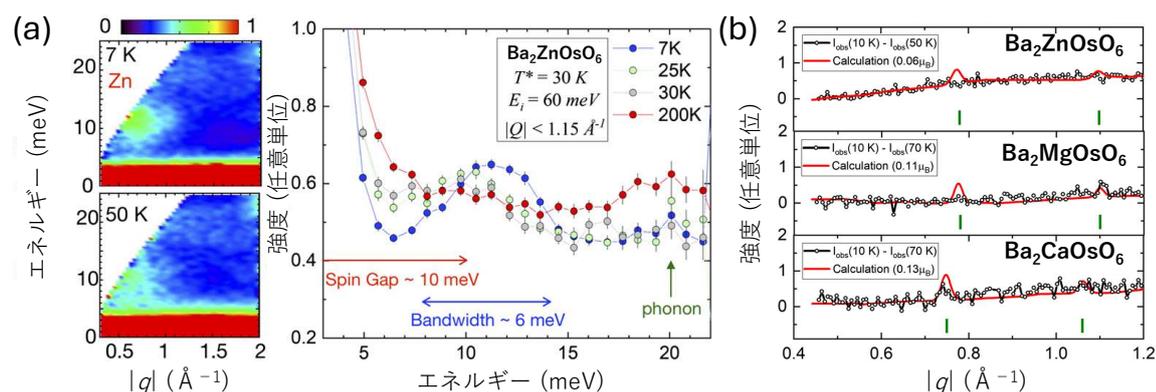


図 11 (a) $\text{Ba}_2\text{ZnOsO}_6$ の非弾性中性子回折スペクトル。10 me 程度のスピンギャップが観測される。(b) Ba_2MOsO_6 ($M = \text{Zn, Mg, Ca}$) $J = 2$ の中性子回折パターン。I 型反強磁性秩序に期待される位置に磁気反射が観測されない。(文献 [22] より)

五重縮退した電子状態は、ちょうど五重縮退した d 軌道 ($l = 2$) と同型になっている。 $J = 2$ 五重項がさらに分裂する二つの可能性が存在する。一つは、 t_{2g} 軌道と e_g 軌道の混成であり、もう一つはクーロン相互作用の球対称からのずれである [26]。どちらかの効果によって、 $J = 2$ の五重項は、 $E_g (\Gamma_3)$ と $T_{2g} (\Gamma_5)$ に分裂する。 J_z を基底として、対応する固有状態 $|J_z\rangle$ は T_{2g} が $|\pm 1\rangle, (|+2\rangle - |-2\rangle)/\sqrt{2}$ 、 E_g が $|0\rangle, (|+2\rangle + |-2\rangle)/\sqrt{2}$ となり、ちょうど d 軌道のように分裂する。

三重項の T_{2g} は実効的な角運動量 $J = 1$ を有している。一方、二重項の E_g は双極子モーメントを持たない non-Kramers 二重項であり、代わりに四極子モーメントと八極子モーメントを有する。この $E_g (\Gamma_3)$ 二重項は、希土類の f^2 イオンの non-Kramers (Γ_3) 基底状態 [27] と対称性が同じであり、四極子または八極子の秩序を形成する可能性がある。ただし、交換相互作用や秩序状態といった物性は異なる [28]。

分裂が図 12 a のように、基底の t_{2g}^2 の状態に $t_{2g}^1 e_g^1$ と e_g^1 の励起状態が SOC によって混ざる効果によって生まれる場合、両者の分裂は $\sim \zeta^2/10Dq$ となる。例えば、 $\zeta = 0.2$ eV と $10Dq = 3$ eV という $4d, 5d$ 遷移金属における典型的な値を使うと、20 meV となる。このエネルギー分裂は、ちょうど非弾性中性子散乱実験で観測されたスピングャップに対応すると考えられている。また、 T^* における相転移でのエントロピーの変化が $J = 2$ に期待される $R \ln 5$ よりもかなり小さく、 $R \ln 2$ 程度しかない [24, 25] ことも、 $J = 2$ 五重項の分裂を支持する実験事実だと考えられている。つまり、 $J = 2$ 五重項が 20 meV 程度分裂しており、秩序直前の T^* 付近では $E_g (\Gamma_3)$ 二重項を電子が占有していると考えると、小さなエントロピー変化が説明できる。理論研究によると強制的八極子秩序が形成されており、 μ SR 実験で観測された小さな内部磁場を説明すること

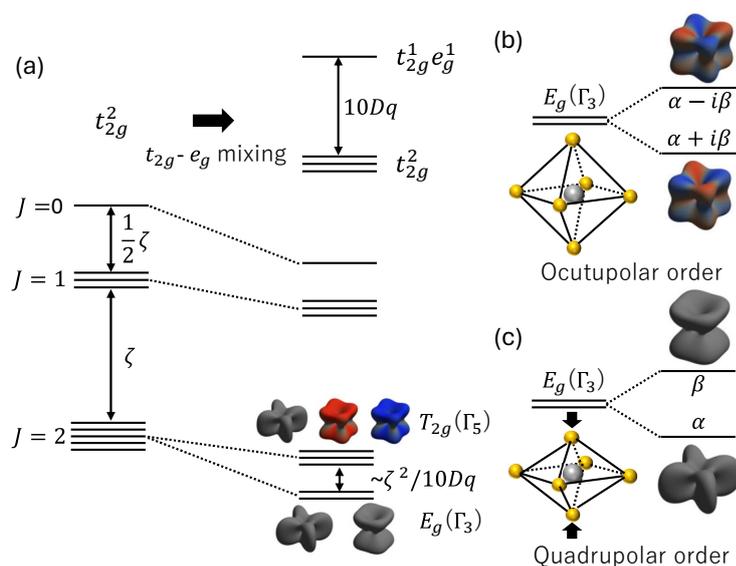


図 12 (a) $5d^2$ の電子配置を有するイオンのエネルギー分裂。 $J = 2$ の五重項がさらに分裂することで non-Kramers 二重項の $E_g (\Gamma_3)$ と実効的な角運動量 $J = 1$ を有する $T_{2g} (\Gamma_5)$ 三重項に分裂する。non-Kramers 二重項である $E_g (\Gamma_3)$ から生じる (b) 八極子モーメントと (c) 四極子モーメント。

ができる [26]。

一方で、 E_g (Γ_3) 二重項が基底状態であると仮定した理論において、Jahn–Teller 効果を考慮すると八極子秩序 (図 12 b) よりも四極子秩序 (図 12 c) のほうが安定化されることが示されている [28]。今後、八極子秩序の直接観測を含めた、さらなる実験研究の進展が待たれる。

3.9 $5d$ 電子系における Jahn–Teller 効果

$\text{Ba}_2\text{MgReO}_6$ で観測された $Q_{x^2-y^2}$ の反強的な四極子秩序や低温の磁気秩序は G. Chen らによる理論 [9] とよく整合する。一方で、同時に形成される $Q_{3z^2-r^2}$ の強的な秩序は再現できない。また、 A_2TaCl_6 では、強的な $Q_{3z^2-r^2}$ の秩序と共線的な反強磁性秩序が示唆されており、上記の理論では説明のつかない秩序状態が物質中で形成されている。この食い違いを説明するために、励起状態の影響 [29] や Jahn–Teller 効果を含めた電子と格子の結合 [30] が考慮されている。軌道の広がりが大きい d 電子系では結晶場の効果を強く受けるため、格子が自発的に歪み準位の縮退を解く Jahn–Teller 効果は多くの物質で見られる。スピンと軌道の結合により縮退度が高い $5d$ 電子系の J 基底状態に対しても、Jahn–Teller 効果ははたらくはずである。

軌道の縮退を解いて角運動量を消失させる Jahn–Teller 効果と有限の軌道角運動量によってエネルギー利得が生じる SOC は一般に競合する。この顕著な例はイリジウム化合物で見られる d^5 の $J = 1/2$ の電子状態である。SOC を考慮しない場合、 t_{2g} 軌道に 5 つ電子が占有する状況は Jahn–Teller 活性であり、八面体が伸びることで d_{yz} と d_{zx} 軌道が安定化される。一方、SOC を考慮することで実現する $J = 1/2$ 状態は軌道の縮退がないので、Jahn–Teller 効果は起こらない。電子数に応じて Jahn–Teller 効果の影響は異なり、電子数によっては SOC が強い極限においても有限の効果がある [31]。

図 13 に示すように、 d^1 の電子配置で SOC を考慮しない場合、 t_{2g} 軌道を 1 つだけ電子が占

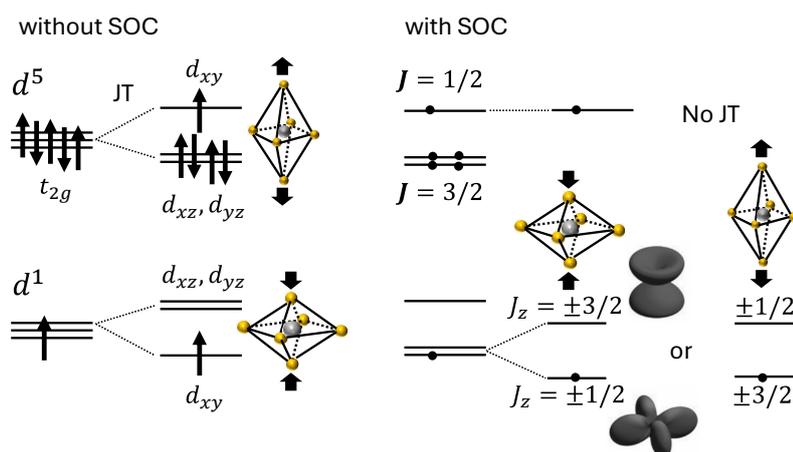


図 13 SOC を考慮しない場合 (without SOC) とする場合 (with SOC) の Jahn–Teller 効果の比較。 d^5 および d^1 の電子配置の場合を示した。

有し、 d^5 とは逆に八面体が縮むことで d_{xy} 軌道が安定する。 d^5 とは異なり、SOC を考慮した $J = 3/2$ 状態は軌道縮退があり、Jahn–Teller 効果が起こりえる。 $J_z = \pm 3/2$ と $J_z = \pm 1/2$ は電荷密度の分布が異なるため、八面体を歪ませることで、電子が占有する状態を安定化することができる。ここで面白いのが、八面体が伸びても縮んでもエネルギー利得は変わらないので、どちらの変形も起こり得る点である。これは SOC を考慮しない場合と大きく異なる。また、歪みの大きさは SOC が強い極限では $1/3$ に抑制される。このように、 $5d$ 電子系の J 基底状態にも Jahn–Teller 効果があらわれるが、SOC の強さによってその発現の仕方は異なる。

以上のような静的な Jahn–Teller 効果以外にも、動的な Jahn–Teller 効果（格子振動と電子系の結合）が存在することが指摘されている [30]。適当な結合パラメータを導入することで、上で挙げた実験結果が再現されている。動的な Jahn–Teller 効果を考慮すると、静的な Jahn–Teller 効果で予想されるよりも格子変形は小さくなる。このことは、 d^1 電子配置のダブルペロブスカイト化合物の多くが最低温まで歪みのない立方晶を維持しているという実験結果と辻褃があう。さらに、動的な Jahn–Teller 効果は共鳴 X 線散乱スペクトルで観測されたピークのブロードニングやサテライトピークの出現によって裏付けられている [13, 32]。

4 フラックス法による単結晶育成

局所的な対称性の破れを伴う多極子物性を明らかにするためには、単結晶が不可欠である。また、多極子秩序に伴う微小な応答を観測するためには、化学的な乱れの少ない純良な単結晶が要求される。以下では、実験室系での単結晶育成で広く用いられるフラックス法について説明する。本章を執筆するにあたり、「フラックス結晶育成法入門」橘信著 [33]、「溶液からの結晶成長」佐藤清隆 責任編集 [34] をはじめとして、いくつかの文献 [35–37] を参考にした。実際にフラックス合成を行う際には、是非購入して参考にしてほしい。

フラックス法の概要

フラックス法では、溶質（結晶を育成しようとする物質）を溶媒（フラックス）に溶解させ、冷却や溶媒の蒸発による過飽和度（溶けきれない割合）の増加を利用して結晶を育成する。これは、理科の実験などで行うミョウバンや硫酸銅の結晶育成をイメージすると理解しやすい。ミョウバン（溶質）は水（フラックス）を使うことで、融点（約 90 度）よりはるかに低温の室温でも溶解させることができる。ある温度で限界までミョウバンが溶けた飽和溶液を冷却すると、溶けきれなくなったミョウバンが結晶として析出し、さらなる冷却で結晶が成長する。同様の結晶育成は、水以外の溶媒（フラックス）を使用してもできる。例えば、ルビーは酸化鉛と酸化ホウ素の混合物をフラックスとして結晶育成できる。ルビーの融点は 2050 度と非常に高温であるが、フラックスを用いると 1200 度で溶解させることができる。溶液の温度をゆっくりと下げていくと、溶けきれなくなった溶質が析出し、ルビーの結晶が得られる。

ある温度において、フラックスに溶かすことのできる溶質の量は、平衡状態図（相図）によって知ることができる。共晶型の相図となる場合、溶質（成分 A）に対して適切なフラックス（成分 B）である（図 14）。A に B を加えていくと液相と固相の境界線（融点）が下がり、はるかに低温で溶解する（凝固点降下）。また、B の増加とともに融点が下がることは溶液中の A の濃度が低下することを意味しており、冷却により A が析出する。一方、A と B が任意の組成で固溶体を形成する場合（全率固溶型）、A と B の混じった液相を冷却すると A と B の固溶体となり、A の結晶を得ることはできない。

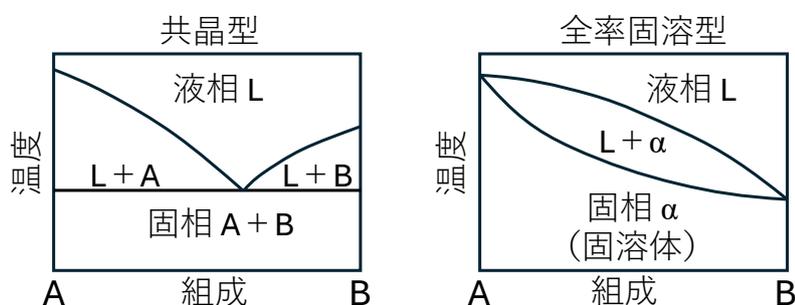


図 14 共晶型と全率固溶型の平衡状態図（相図）。

4.1 さまざまな単結晶育成の方法

フラックス法の特徴を示すために、他の結晶育成手法について簡単に説明し、比較する。結晶育成法は、結晶がどの状態から成長するかによって、1. 融液法、2. 溶液法、3. 気相法に大きく分類できる。この中でフラックス法は2. 溶液法に属する。

1. 融液法：目的とする物質の融液を冷却することで結晶を得る方法。融液をただ冷却するだけでは、普通、多くの結晶核が出現し、多結晶となってしまう。そこで単結晶を得るためにそれぞれの方法での工夫がある。
 - (a) ブリッジマン法：先端を鋭くしたるつぼの中に融液を入れ、温度勾配をつけて冷却する。先端部で少数の結晶核が発生し、低温部に向かって結晶を成長させる。るつぼと密着しているため、冷却時に強い熱歪みを受けやすいという欠点がある。
 - (b) チョクラルスキー（引き上げ）法：先端に種結晶を取り付けた棒を融液に接触させ、回転させながら結晶を引き上げる。結晶とるつぼが接触しないため熱歪みを受けにくい。また、結晶成長を確認しながら成長を制御できる。この方法により、シリコンなど多くの結晶が工業生産されている。
 - (c) フローティング・ゾーン（浮遊帯溶融）法：多結晶の原料棒を鉛直に保持し、その一部を赤外線集光などで加熱して溶融した領域（溶融帯）を作る。溶融帯は融液の表面張力によって保持され、溶融帯を原料棒の一端から他端へとゆっくりと移動させることで結晶成長させる。容器を用いないので、るつぼ材からの汚染がない。
 - (d) ベルヌーイ（火炎溶融）法：粉末原料を酸素炎中に落下させ、溶融させた状態で種結晶の上に降り積もらせて結晶を成長させる。実験室で利用することは少ないが、ルビーやサファイアなど高融点酸化物の工業生産に使われる。
2. 溶液法：結晶原料を何らかの溶媒に溶融させた溶液から結晶を成長させる。
 - (a) フラックス法
 - (b) 水溶液法：水を溶媒として使用する。水溶性の化合物に適用できる。
 - (c) 水熱法：水を数百度、千気圧程度の高圧・高温の超臨界流体にすることで、原料を溶かし、そこから結晶を成長させる。水晶がこの方法で生産されている。
 - (d) 溶液引き上げ（トップシード）法：フラックス溶液から種結晶を使って、結晶を引き上げる。チョコラルスキー法と似た方法。
 - (e) TS フローティング・ゾーン（溶媒移動浮遊帯溶融）法：フローティング・ゾーン法の溶融帯にフラックス成分を加え、フラックス溶液を移動させる方法。分解溶融する化合物をフローティング・ゾーン法によって結晶育成する際に用いられる。
 - (f) 高圧法：高圧プレスによって数万気圧、千度以上の高圧・高温状態をつくり、常圧では得られない結晶を溶液から成長させる。高圧相であるダイヤモンドの結晶成長が有名。

3. 気相法：物質によっては、温度上昇によって固体から液体状態を経ずに気体に変化する。このように昇華する物質は、気相から直接結晶成長させることができる。
- (a) 昇華法：比較的低温で昇華する物質を石英管などに封入し、適切な温度勾配をつけると、高温側で昇華した物質が低温側で結晶化し、成長する。
 - (b) 化学気相輸送法：原料を輸送剤とともに封入して加熱する。化学反応によって揮発性の中間体が生成し、この中間体が分解して結晶が生成する。ニクトゲンやカルコゲンを含む蒸気圧の高い化合物によく用いられ、輸送剤としてはヨウ素、塩素、臭素などのハロゲンやハロゲンの化合物が用いられる。

上記の方法と比較してフラックス法の利点と欠点を指摘する。

利点

- 融液法と比較して、フラックスが結晶の成長温度を低下させ、実験室系で容易に実現可能な条件で結晶育成が可能となる。例えば、ルビーの場合、融点は 2050 度と非常に高温であるが、フラックスを用いることで 1250 度と、実験室でも比較的容易に実現できる環境で合成できる。
(実験室においてフラックス法に必要な高温は一般的に抵抗加熱炉で実現され、利用できる温度の上限は使用する発熱体によって異なる。代表的な発熱体の最高温度は以下の通り。ニクロム (Ni-Cr 合金)：1000 度、カンタル (Fe-Cr-Al 合金)：1200 度、炭化ケイ素：1400 度、ケイ化モリブデン：1700 度)
- 融液法は分解溶解や結晶相の変化、高い蒸気圧などの問題がある場合使えず、気相法は昇華性を持つ物質または、揮発性のある中間物質を生成する物質に適用可能な物質に限られるなど制約がある。一方で、フラックス法は適切なフラックスの選択によって、分解溶解や結晶相の変化、高い蒸気圧などの問題を回避することができ、もっとも汎用性の高い結晶育成法といえる。
- フラックス法においては、フラックス中でゆっくりと結晶成長が進むため、結晶面がよく発達した、転移や構造欠陥が少ない良質な結晶が得られやすい。

欠点

- 数 mm を超える大型の結晶育成が難しい。
- フラックスやるつばからの汚染の可能性がある。
- 化合物によっては、結晶中の組成分布を一様にするのが難しい場合がある。

4.2 結晶の成長メカニズム

溶液中でどのように結晶が成長するかを理解することで、より大きく、質のよい結晶の育成が可能となる。ここでは、溶液中の結晶成長メカニズムについて解説する。溶液中の結晶の成長には大きくわけて以下の3つの過程が存在する。

1. 過飽和状態の出現
2. 結晶核の形成
3. 結晶核からの結晶成長

溶質が完全に溶解した溶液から温度の低下などで溶解度が下がると、過飽和状態となり、溶質の一部が凝集して結晶核を形成する。この結晶核の表面にさらに溶質が取り込まれ、巨視的な結晶へと成長する。結晶の成長とともに溶液中の溶質は減少するため、フラックス法は溶液の濃度変化をともなう結晶育成方法である。

1. 過飽和状態の出現

溶解度曲線は溶質が溶媒（フラックス）に溶け込める量（溶解度）の温度依存性を示す（図15）。通常、溶解度は溶媒 100 g 中の溶質の質量として定義される。溶解度曲線上の濃度を有する溶液が飽和溶液である。大きな結晶が飽和溶液と接している状態を考えると、結晶から溶け出る溶質の量と、溶液から結晶に取り込まれる溶質の量は等しく、飽和溶液は平衡状態にある。

飽和溶液よりも濃度の高い溶液が過飽和溶液、濃度の低い溶液が不飽和溶液である。過飽和状態でなければ結晶成長はおこらないが、溶液が過飽和になっても、そこからただちに結晶が生成するわけではない。溶解度曲線を越えた領域（10~50 度の温度幅の領域）には自由エネルギーが高い準安定領域（Ostwald-Miers 領域）が存在する。

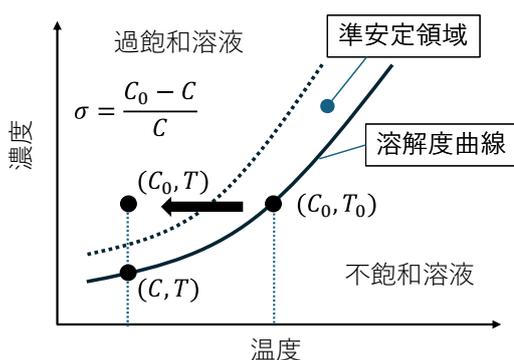


図 15 溶解度曲線の模式図。溶解度曲線よりも溶質の濃度が低い領域が不飽和溶液、濃い領域が過飽和溶液である。溶解度曲線よりも溶質の濃度がわずかに濃い領域では、過飽和溶液でありながら結晶が生成しない準安定領域が存在する。

過飽和の度合いを過飽和度 σ として次のように定義する。ある温度 T_0 の飽和溶液（濃度 C_0 ）を冷却して温度 T にしたとき、 T における飽和濃度 C を用いて過飽和度は $\sigma = (C_0 - C)/C$ とあらわされる。 σ が大きいほど平衡状態から離れており、結晶を成長させる駆動力が大きい。つまり、同じ温度だけ冷却する場合、溶解度曲線の傾きが大きいほど低温での過飽和度 σ は大きくなり、結晶成長の速度が大きくなる。

2. 結晶核の形成

結晶核形成は、熱力学的に不安定な過飽和溶液のなかから、安定な結晶核が現れる現象である。結晶核の半径を r 、液相と固相とのギブスの自由エネルギーの差を $\Delta\mu$ とすると、結晶核が形成されると体積に比例した結晶の自由エネルギー（ $\propto \frac{4\pi r^3}{3} \Delta\mu$ ）分が安定化される（ここでは簡単のため球を仮定している）。しかし、結晶核の表面は不安定であり、表面積に比例した表面エネルギー（ $\propto 4\pi r^2$ ）分、エネルギーに損も生じる。

結晶核が形成されることによるギブスの自由エネルギーの変化 ΔG は両者の差で与えられる。 ΔG の結晶核の半径に対する依存性（図 16）を見てわかるように、形成された結晶核があるサイズ（臨界半径 r^* ）よりも小さいと体積に対する表面の割合が大きく、再び溶液に溶解する確率が高い。よって、結晶核がそのまま成長するためには、エネルギー障壁 ΔG^* を超え臨界半径 r^* 以上の大きさを持つ結晶核が形成される必要がある。このエネルギー障壁の存在が、過飽和でありながら結晶成長が起こらない準安定相が現れる起源である。

過飽和度が高いほど、溶液と結晶との自由エネルギーの差 $\Delta\mu$ が大きくなり、エネルギー障壁と臨界半径の両方が小さくなるため、結晶核は形成されやすくなる。ただし、実際の結晶育成の場合には、るつぼの壁面、溶液の界面など異物質の表面が下地になることでエネルギー障壁が低下し、結晶核形成が促進されることが多い。

3. 結晶核からの結晶成長

結晶核ができると、そこに溶質原子が加わり大きく成長することで、さらに自由エネルギーが減少する。結晶成長の機構は飽和度により異なっており、低飽和度と高飽和度において結晶成長

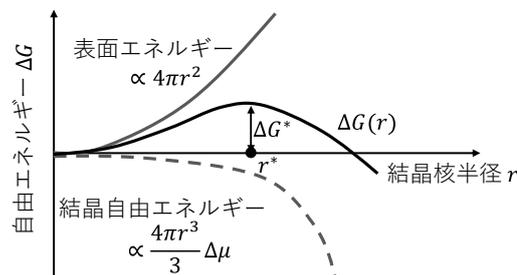


図 16 過飽和溶液から析出する結晶核の半径 r と自由エネルギー ΔG の関係。表面エネルギーによる不安定性のため、結晶核半径 r^* よりも小さい結晶核は出現しても再び溶解してしまう可能性が高い。

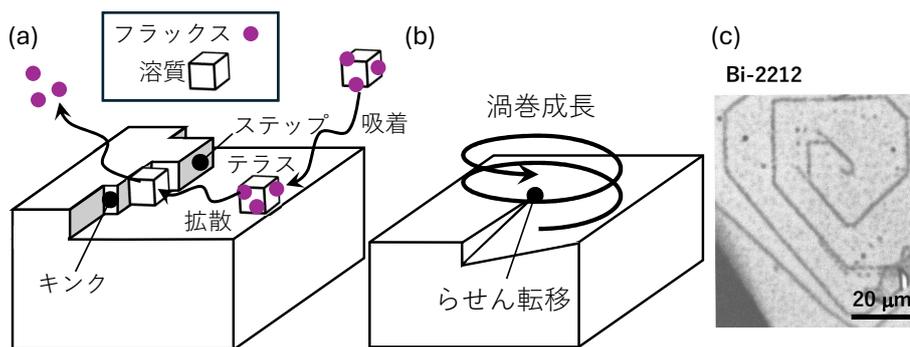


図 17 (a) 溶液中の層成長機構の模式図。平坦な結晶面（テラス）に到達した溶質分子が表面拡散し、ステップやキンクに到達した際に結晶に組み込まれる。(b) らせん転移からの渦巻成長の模式図。(c) KCl フラックスで育成された Bi-2212 結晶で観測された渦巻成長で形成された結晶面。(文献 [38] より)

を説明する。

低飽和度での結晶成長

結晶面が原子スケールで平坦面と考え、1 原子層の成長層が二次元的に広がり積層していくという層成長機構（図 17 a）が 1930 年ごろから検討されるようになった。図 17 a のように結晶表面に到達した溶質原子は、すぐに結晶に取り込まれるのではなく、表面に弱く吸着し、表面拡散によって結晶表面上を動き回る。そして、ステップ（段差）やキンク（折れ曲がり）に到達して露出している表面が減少すると、表面エネルギーの損が減少して安定化するため結晶に組み込まれる。これは、ステップやキンクが存在する限り続く。

この層成長機構では、1 層がすべて形成されステップやキンクがなくなるとそれ以上の結晶成長が起こらない。このため、新たな層の核が形成されなければ結晶はそれ以上成長しない。しかし現実には、新たな層の核が形成されるよりも低い過飽和度でも結晶成長が起こることから、渦巻成長機構（図 17 b）が 1949 年に提唱された。この機構では、単位格子の厚さだけ結晶が上下にずれているらせん転移を中心として層成長がおこる。表面に現れたらせん転移を中心として層成長が起こると、渦巻状に成長が起こり、ステップはいつまでも完成せず成長し続ける。実際の結晶で、この成長機構を裏付けるように渦巻模様が観測されている。図 17 c には、KCl フラックスで育成された銅酸化物高温超伝導体 Bi-2212 の結晶で観測された、渦巻成長で形成された結晶面を示した。

高飽和度での結晶成長

飽和度が高くなると、新たな二次元核の形成が起こり、渦巻成長よりも二次元核形成によって層成長が進むようになる。図 18 a のように、結晶成長が起こる結晶の周りでは、中心に近いほど溶液濃度が低くなる（Berg 効果）。これは、溶質が結晶核に取り込まれ消費されるため、結晶に近いほど濃度が低下するからである。このため、新しい二次元核は溶液中に突き出した結晶の角や稜で発生しやすく、成長層は結晶面の中心に向かって広がっていく。過飽和度が高い場合、

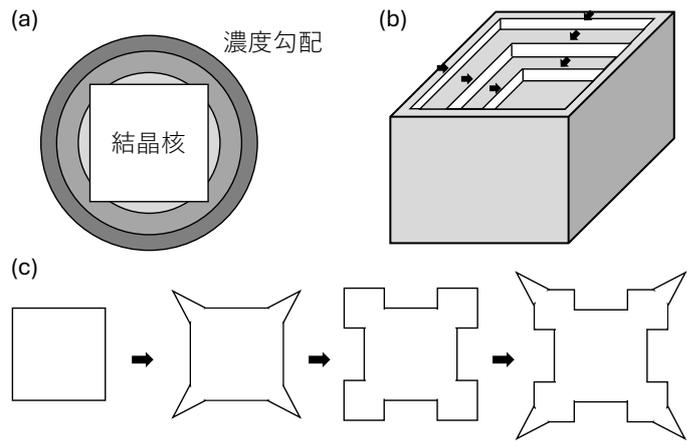


図 18 (a) 結晶核のまわりの等濃度曲線。溶質が結晶化して消費されるため、結晶に近いほど溶質濃度が低下する。(b) 骸晶の成長の模式図。濃度の高い結晶核の稜から二次元核成長が起こり、その後、層成長するが、二次元核成長の速度が速すぎると層成長がおいつかず、中央に向かって階段状に凹んだ骸晶が形成される。(c) 樹枝状結晶の成長過程の模式図。過飽和度がかなり高い状態では、結晶の角や稜で現れた成長層が結晶面に広がる前に溶液中へと突き出していく。この結果、樹木の枝のような形状の樹枝状結晶が形成される。

成長層が結晶面を埋め尽くすよりも早く二次元核が発生するため、成長層が完成する前に新たな成長層が形成される。この結果、中央に向かって階段状に凹んだ骸晶と呼ばれる結晶が形成される (図 18 b)。

さらに過飽和度が高くなると、二次元核からさらに二次元核が形成され、溶液中に伸びることになる (図 18 c)。このように成長した結晶は枝分かれした樹木のような形状になり、樹枝状結晶 (dendrite) と呼ばれる。フラックス法では、結晶成長の初期段階で過飽和度が高く、樹枝状結晶が成長しやすい。

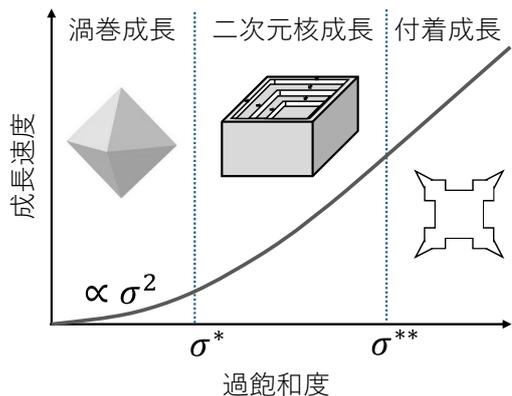


図 19 過飽和度と成長速度の関係。低過飽和度領域 (σ^* 以下) では、層成長機構によって平らな結晶面をもつ欠損の少ない結晶が得られるが、過飽和度が大きくなる (σ^* 以上) と二次元核成長しやすくなり、骸晶や樹枝状結晶が形成されやすくなる。

以上を過飽和度と成長速度の関係でまとめると図 19 のようになる。低過飽和度の領域では渦巻成長し、成長速度は過飽和度の 2 乗に比例する。過飽和度がある閾値を σ^* 超えると、二次元核成長が支配的になり、さらに過飽和度が上がると σ^{**} 以上では、表面に吸着した溶質がすぐに結晶に取り込まれ樹枝状結晶となる。表面が平坦で質の高い結晶は、 σ^* 以下の渦巻成長の領域で成長するため、冷却速度を十分に落とし、低過飽和度を実現する必要がある。結晶育成の際の溶質濃度は、溶解度曲線や平衡状態図（相図）があれば決定しやすい。一般に、最高保持温度において、溶解度の 90% 程度の溶質量の融液を徐冷すれば、大きな結晶が成長することが多い。これは、最高保持温度においてすべての溶質が溶けた均一な溶液になっており、徐冷した際に比較的少数の結晶核が生成するためである。過飽和の溶液からは多数の結晶核が生成し、小さな結晶にしか成長しない。逆に、溶質濃度が低すぎると溶質自体が少なく、大きな結晶は成長しない。

4.3 平衡状態図（相図）の利用

フラックス法では、適切な出発組成、育成温度域、冷却速度が結晶育成のカギとなる。これらの条件を決定するうえで平衡状態図（相図）は非常に重要な情報となる。本章では、典型的な 3 つのタイプの相図（1. 共晶系、2. 分解溶融、3. 部分固溶）を紹介し、フラックス法への利用について説明する。

1. 共晶系

まず、共晶系（eutectic system）の平衡状態図（相図）を例にその特徴を説明する。図 20 のように溶質を成分 A、フラックスを成分 B とする。両者の融点はそれぞれ T_A と T_B で、他成分が混じることで融点が低下する（凝固点降下）。両者が特定の組成のとき融点は最低温（共晶温度 T_E ）となり、この点は共晶点（eutectic point）と呼ばれる。 T_E から温度を下げると、成分

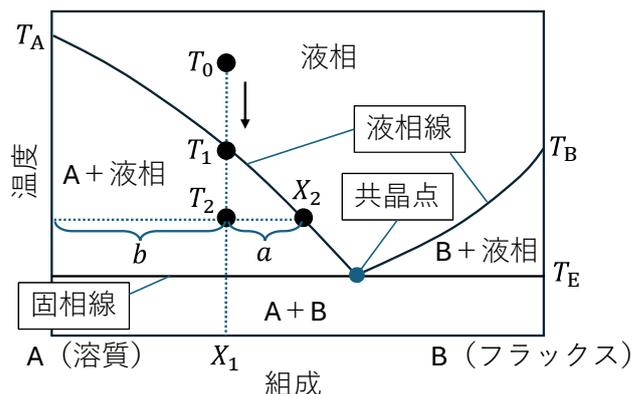


図 20 二成分共晶系の平衡状態図（相図）。成分 A（溶質）に成分 B（フラックス）を加えていくと融点が低下（凝固点降下）し、共晶点（eutectic point）において融点は最低温（共晶温度 T_E ）となる。

A と B が同時に結晶化する。液相では成分 A と B が混じりあった液体、A + 液相 (B + 液相) では A (B) の固体と A と B が混じりあった液体、A + B は成分 A と B 二つの固相からなる不均一な状態である。これらの境界線は液相線と固相線と呼ばれる。

T_0 においてフラックス B に溶質 A が完全に溶解した液体 (組成 X_1) を冷却することを考える。この液体は、さらに溶質 A を溶かすことができる不飽和溶液である。冷却していくと、液相線に達する温度 T_1 において飽和溶液になり、さらに冷却すると固相の A が析出を始める。つまり、液相線は溶解度曲線に対応する。A が析出したすと、当然液相から溶質 A の量が減り、組成は変化していく。さらに冷却すると、液相の組成は液相線に沿って A の濃度が減少し、ある温度 T_2 では組成 X_2 の液相中に A が析出した状態となっている。この時、析出した A の量は組成 X_1 と X_2 の組成変化分に対応する。析出した固相の重量を s 残った液相の重量を l とすると、成分 A の総重量は $l \times X_2 + s$ であり、もとの液相を考えると $(s+l) \times X_1$ である。これを整理すると $s : l = X_1 - X_2 : 1 - X_1$ となり、析出した結晶と溶液の重さの比率は図 20 中の $a : b$ に対応する。さらに温度を下げていくと、固相の量が増加、液相の量が減少し、A の固相と共晶点の組成を持つ液相となったのち、共晶温度 T_E 以下ですべてが固化する。 T_E 以上で液相を除去することで、成長した A の結晶を得ることができる。このようにしてフラックス法では、液相の濃度が液相線に沿って変化し、成分 A と B が混じりあった液体中から液相の濃度変化に応じた量の A の結晶を成長させることができる。一方、共晶点よりも B が多い組成では B が析出するので B の結晶を得ることができる。溶液の冷却によって得られる結晶は溶液の組成によって決定され、成分 A、B の融点の大小関係などとは関係ないことが、相図をみれば理解できる。

この相図から、フラックス法を行う条件について考える。 X_1 よりも溶質 A を多く含む組成から出発したほうが、析出する A の量が増え、より大きなサイズの結晶が期待される。一方で、出発温度を高温にする必要がある。また、液相線の傾きの変化にも注意が必要である。傾きが小さいと少しの温度変化で溶液の組成が大きく変化するため、結晶の成長が不安定となり、欠損や不均一な結晶となりやすくなる。一方、傾きが急すぎると、温度を変えても組成変化が小さく大きな結晶を得るのは難しい。

2. 分解溶融

化合物によっては、ある温度で別の組成の固相と液相に分解 (分解溶融 incongruent melting) するものがある。例えば、図 21 a において分解溶融化合物 A_2B を加熱すると A と液相に分解する。このような分解溶融化合物の融液を冷やしても結晶は得られない。 A_2B の組成の融液を冷却すると、液相線以下の温度では A の結晶が析出する。 A_2B の分解温度では、A と組成 X_1 の液相の混合物となっている。ここからさらに冷却していくとようやく A_2B の結晶が析出するが、この結晶はすでに析出している A の結晶を包むように結晶化する。このため分解溶融化合物は包晶系 (peritectic system) と呼ばれる。

A_2B の結晶を成長させるためには、組成 X_2 のように A_2B の結晶が初晶として現れる組成から出発する必要がある。この場合フラックスとなっているのは成分 B で、一般に結晶中の低融点成分が自己フラックスとして使われることが多い。銅酸化物超伝導体の母物質として有名な La_2CuO_4 は分解溶融化合物として知られており、CuO を自己フラックスとして用いることで

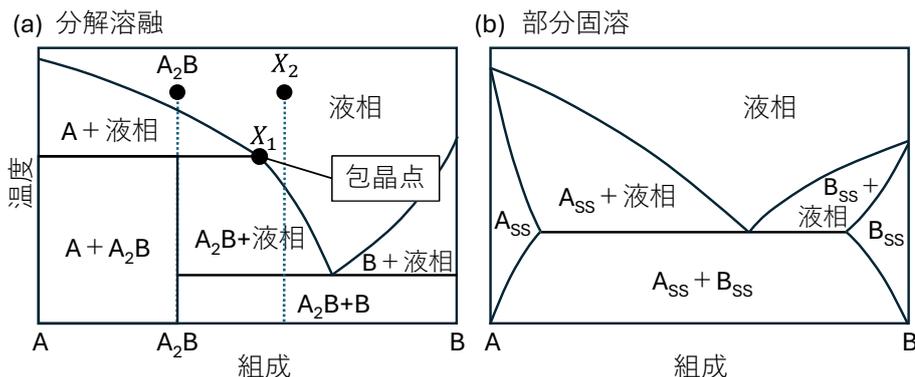


図 21 (a) 分解溶融 (incongruent melting) する化合物 A_2B を含む二成分系の平衡状態図 (相図)。 A_2B を加熱すると A と液相に分解する。組成 X_1 の液相線と固相線の交点を包晶点とよぶ。(b) 部分固溶域をもつ二成分共晶系の平衡状態図 (相図)。 A_{SS} の領域では、A にわずかに B が溶けた組成 $A_{1-x}B_x$ の固溶体相が安定に存在する。

結晶が育成されている。

3. 部分固溶

2 成分間の化学的性質が大きく異なると、限られた割合でのみ固溶体を作る場合がある。図 21 b において A 近傍の A_{SS} の領域では、A にわずかに B が溶けた組成 $A_{1-x}B_x$ の固溶体相が安定となる。このような相図をもつ溶質とフラックスを用いて結晶育成を行うと、必ず A に B が固溶してしまい、純粋な A の結晶を得ることはできない。よって A の結晶成長のためには B は不適切なフラックスということになる。

4.4 フラックスの選択

結晶成長は有限の速度で、過飽和や過冷却という非平衡状態で進行するため、平衡状態図 (相図) で示される相平衡論の範囲を超えている。このため、一般化した議論が困難である。一方で、良質かつ大型の単結晶育成は使用するフラックスによって大部分が決まるという事実がある。つまり、フラックス法成功のカギは適切なフラックスを見つけることにある。以下では理想的なフラックスの条件を紹介する。

理想的なフラックスの性質

1. 目的物質に対する溶解度が大きい
2. 溶解度の温度変化が大きい
3. 目的物質以外の固溶体や化合物を作らない
4. 融点が低い
5. 育成温度における蒸気圧が低い

6. 育成温度における粘度が小さい
7. るつぼを腐食しない
8. 成長した結晶の取り出しが容易である
9. 毒性が低い
10. 高純度の試薬が安価で手に入る

1. 目的物質に対する溶解度が大きい

フラックスの最も重要な性質として、溶質を十分に溶かす溶媒能が求められる。例えば酸化物の場合、金属イオン（陽イオン）と酸素イオン（陰イオン）の間にはイオン結合がはたらいっている。この静電引力を弱め、溶液中にこれらのイオンを溶かすためには、フラックスもイオン結合性の化学結合をもつ必要がある。イオン結合性の尺度である電気陰性度を比較すると、酸素(3.5)と同程度の電気陰性度を有する元素は、フッ素(4.0)、塩素(3.2)、窒素(3.0)となっている。このことから酸化物のフラックスとして、酸化物、フッ化物、塩化物がフラックスとして利用されるのがわかる。溶質が金属間化合物の場合は、金属結合や共有結合によって物質が形成されているため、フラックスとしても金属元素がおもに使われる。

高い溶解度のためには、溶質とフラックスとの間に十分な相互作用が必要であるが、相互作用が強すぎると安定な化合物を形成してしまう。このため、溶質の周りでフラックスイオンが絶えず入れ替わる程度の強さが好ましい。

2. 溶解度の温度変化が大きい

溶液を徐冷して結晶成長させる場合、溶解度の温度変化が大きい必要がある。通常 100g のフラックスに対して数 g 程度以上の溶解度の温度変化がなければ 1 mm 角以上の結晶を得ることは困難である。

3. 目的物質以外の固溶体や化合物を作らない

フラックスと溶質が化合物を形成してしまうと、目的物質の結晶成長が行えない。化合物の形成を避けるための一つの方法として、溶質と同じ元素を含むフラックスを選択する。セルフフラックスがその最たる例である。もう一つの方法が、化学的性質の異なるフラックスを用いる方法で、例えば、イオン半径が大きく異なる元素が入っていると、元素の固溶が抑えられる。この観点から酸化物のフラックスとして、イオン半径が大きい Pb や Bi、イオン半径の小さい B が使われる。価数が大きく異なる元素も用いられ、 V^{5+} 、 Mo^{6+} 、 W^{6+} などのイオンを含む酸化物もフラックスとしてよく使われる。

4. 融点が低い

フラックスの融点が低いほうが、結晶成長を低温で行うことができる。結晶成長をより低温で

行うことは、結晶の質の点で有利である。低温での成長ほど、欠陥の数が減少し、るつぼからの汚染が避けられる。

5. 育成温度における蒸気圧が低い

蒸気圧が高いフラックスを使用する場合、反応容器を密閉する必要がある。また、蒸発が激しい場合、結晶成長速度が大きくなりすぎて質の悪い結晶が育成される可能性が高い。

6. 育成温度における粘度が小さい

フラックスの粘度は結晶成長において重要である。室温において水の粘度は約 0.01 P (ポワズ) であり、はちみつの粘度は約 50 P である。粘度の大きい溶液中では、対流やイオンの拡散速度が小さくなるため、均一な液体状態が得られにくい。結晶が安定に成長できる速度には限界があり、溶質イオンが結晶表面に到達し、フラックスイオンが結晶表面から排除される輸送速度に制限されている。溶液の粘度が大きいと結晶成長は不安定になりやすく、結晶に欠陥やフラックスの内包物が導入されやすくなる。フラックスの粘度の理想値は 0.1 P 以下であり、10 P が限界値とされている。

一般に酸化物に比べ金属間化合物の粘度は小さく、比較的早い冷却速度で結晶育成が可能である。例えば、5 °C/h の冷却速度は酸化物の結晶育成には早すぎるが、金属間化合物には十分であることが多い。

7. るつぼを腐食しない

8. 成長した結晶の取り出しが容易である

9. 毒性が低い

10. 高純度の試薬が安価で手に入る

7 ~ 10 は実験上の理由から、フラックスに要求される条件である。例えばるつぼを腐食するフラックスを使用すると、るつぼ材が結晶中へ不純物として取り込まれる可能性がある。さらに、るつぼに穴があいて高温の融液を漏出してしまう危険もある。また、フラックスからの結晶の取り出しや、毒性、純度や価格の問題もフラックスの選択に際し考慮すべき点である。

以上のような条件のもと、試行錯誤の結果、多くの化合物の単結晶がフラックス法によって得られている。計算科学が発達し、多くの物性値の予測がなされるようになった現代においても、ある化合物の単結晶を育成する際にどのフラックスが最適かを理論的に予測することは難しい。そこで、便宜的なフラックスの選択方法として、目的物質の類縁物質の結晶育成などを参考に、過去の多くの実験結果から経験的にフラックスを決定することが広く行われている。数多くの結晶育成例がまとめられており、文献調査に役立つ文献を以下に二つ挙げる。この他にも物質ごとに結晶育成の総説論文が出版されており、例えば、文献 [40] では金属フラックスを用いた P や Si、Ge などを含む化合物についてまとめられている。

1. 「Crystal Growth from High-Temperature Solutions」 D. Elwell and H.J. Scheel 著 [39] には金属間化合物や酸化物を含め 1975 年までの報告が多数掲載されている。
2. 「フラックス結晶育成入門」 橘信著 [33] には、酸化物結晶および金属間化合物の育成例が個別にまとめられており、1975~2018 年までに Journal of Crystal Growth 誌で発表されたフラックス法の論文が巻末にまとめられている。

また、化合物の結晶化学知見に着目してフラックスを選定するという試みもなされている。化学結合、イオン半径、イオンの価数、化合物や固溶体の形成、共通の構成成分などに着目してフラックスが選定されている。

フラックスの改良

酸化物のフラックス法による結晶育成においては、フラックスに第二成分を加えることでフラックスの性能を改良することがしばしば行われる。以下にはフラックスの改良の例を挙げる。

1. **融解温度の低下** PbO フラックスに PbF_2 を加えると、共晶温度は約 490 度となり、PbO の融点を約 400 度下げることができる。
2. **粘度の低下** B_2O_3 の粘度は 1000 度で約 100 P であるが、 Na_2O を添加し $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ にすると同じ温度で粘度が約 1 P まで低下する。
3. **蒸気圧の低下・溶媒能の向上** PbO は高温において蒸気圧が高いため単独ではあまりフラックスとして使用されない。 B_2O_3 を混合することで蒸気圧がおさえられ、さらに B_2O_3 や PbF_2 などを添加することで溶媒能が向上する場合が多い。
4. **密度の調整** 溶質とフラックスの大きな密度差は結晶育成に悪影響を及ぼすことが多い、 Na_2O (2.27 g/cm^3) - WO_3 (7.15 g/cm^3) フラックスでは、組成によって密度の調整ができる。
5. **るつぼ材との反応性の改良** るつぼ材として多く用いられる白金は高温で他の金属と合金を形成し、破損することがある。 Bi_2O_3 は高温で容易に Bi へと還元されて白金るつぼを侵す。 V_2O_5 を添加すると、 Bi_2O_3 よりも V_2O_5 が優先的に VO_2 や V_2O_3 に還元され、放出された酸素が Bi_2O_3 の還元を抑え、るつぼとの反応を防ぐ。

4.5 特徴のあるフラックス法の紹介

フラックス法は無機化学および物性研究において、新物質の開発や新規物性の開拓に大きな役割を果たしている。現在でもフラックス法を用いた結晶育成や育成された単結晶を使った物性研究が日々報告されており、適用できる物質の幅は広がっている。この中で、皆様の物質合成の幅を広げるのではないかとと思われる特徴ある研究例を二つご紹介したい。

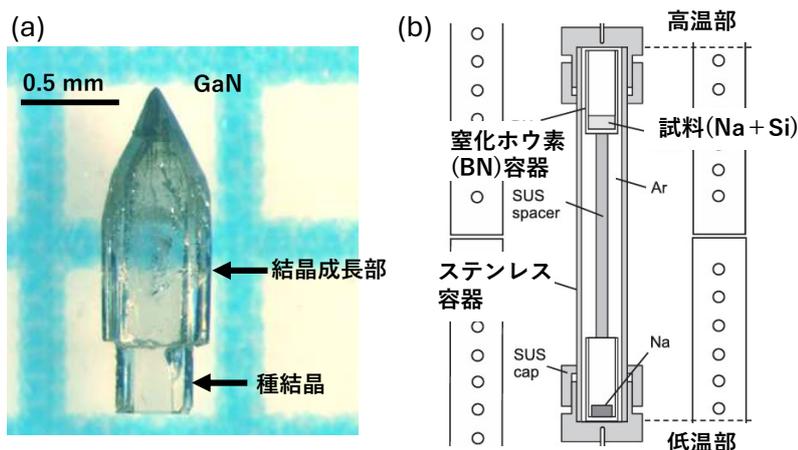


図 22 (a) Na フラックス法により育成された GaN の単結晶。(文献 [42] より) (b) Na フラックスの蒸発による Si の単結晶育成の模式図。高温部の原料から Na が蒸発し、Na 蒸気が低温部に凝結することで、るつぼ内の Na を徐々に蒸発させ結晶育成を行う。(文献 [43] より)

1. 活性金属フラックス (Na) を用いた単結晶育成

金属間化合物のフラックス法による単結晶育成では、スズ (融点 232 度) などの低融点の金属が使用される。アルカリ金属はすべて低融点の金属であるが、反応性が高いため皆さんはフラックスとして認識されていないのではないだろうか。ナトリウムは融点が 98 度、沸点が 883 度で、空気中では水蒸気との反応で表面がすぐに水酸化物で覆われる。水とは激しく反応して水素が発生し、反応熱で水素が発火する。このように非常に高い反応性を有するが、窒化物の単結晶育成において 1995 年頃からフラックスとして用いられるようになってきている。例えば、数十気圧の窒素ガス中で 700~900 度の温度範囲で GaN の高品質な単結晶 (図 22 a) が育成できる [42]。Ga と窒素だけを原料とする場合、約 1500 度の高温と 1~2 GPa の窒素ガス圧が必要であるため、Na フラックスによって育成条件が大きく緩和されている。Na フラックスによる窒化物の結晶育成については総説にまとめられている [41]。

特徴的なのは Na の高い蒸気圧を利用した結晶育成で、一般的な徐冷ではなく蒸発法によって Si の結晶育成がなされている。図 22 b のように、ステンレス容器に原料の Na と Si を入れた窒化ホウ素の容器を封入し、温度勾配のついた電気炉に設置する。高温部の原料から Na が蒸発し、Na 蒸気が低温部に凝結することで、るつぼ内の Na を徐々に蒸発させ溶解度を上げて結晶育成を行っている。この方法で、融点が 1414 度の Si を 900 度において結晶成長させている [43]。Na の高い蒸気圧を利用すると、ロータリーポンプで到達可能な 1 Pa 程度の減圧下 300 度で Na を蒸発させることができ、育成した結晶から容易にフラックスの Na を除去することができる。Si、Ge、Al、Sn などを含むさまざまな化合物の結晶育成に適用されており、今後も、Na を用いた合成法は新規化合物や新材料の開拓において有効な手段の一つとして利用されると思われる。最近の結晶育成について、文献 [44] で紹介されている。

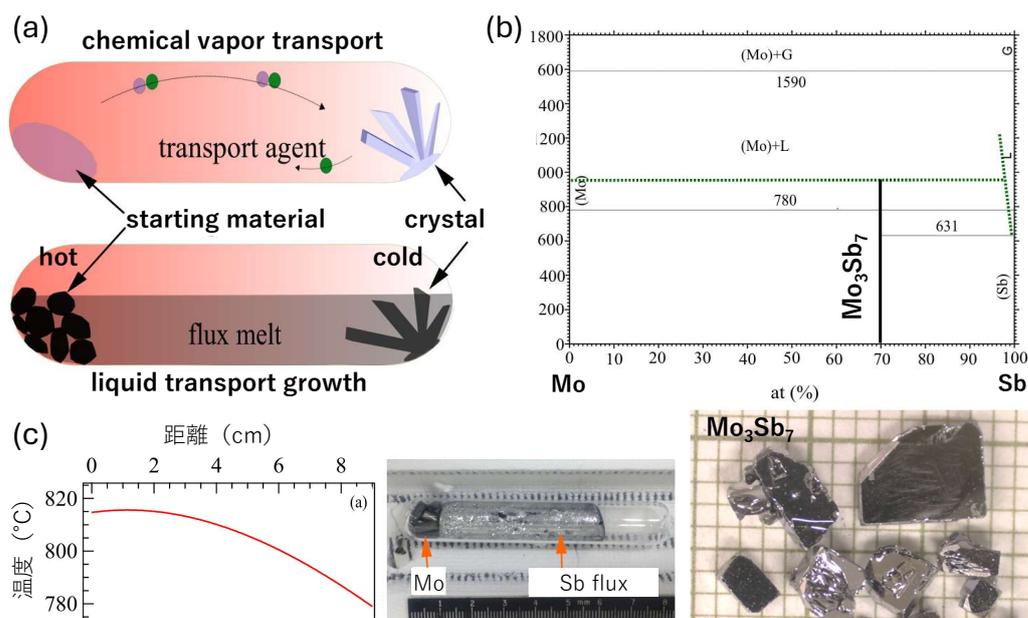


図 23 (a) 液相輸送育成法と化学気相輸送法の模式図。それぞれフラックスと輸送剤によって目的物質が高温側から低温側へと輸送され結晶が育成される。(b) Mo-Sb の平衡状態図。(c) 液相輸送育成法での Mo₃Sb₇ 単結晶育成の温度勾配、育成前の反応容器の様子、育成された単結晶。(文献 [45] より)

2. 液相輸送育成法：温度勾配を利用したフラックス法

フラックス法では通常、核生成を抑え大型の単結晶を育成するために、るつぼ内の温度不均一性を抑えることに注意が払われる。これに対して、あえて温度勾配をつけ、反応容器内で溶質を輸送することで通常のフラックス法では育成が困難な大型の単結晶を育成する手法が近年考案された [45]。著者らによって Liquid transport growth (液相輸送育成) と名づけられたこの手法は、図 23 a のように気相育成法の 1 つである化学気相輸送法に着想を得ている。高温部に原料を配置し、フラックスに溶解した溶質の濃度勾配によって溶質は低温側へと輸送され、過飽和になると結晶化する。

超伝導体であり、よい熱電性能を示すことで知られる Mo₃Sb₇ の育成を例にとり、液相輸送育成の利点について解説する。図 23 b に示す Mo-Sb 系の平衡状態図をみてわかるように、Mo は Sb フラックスにほとんど溶融しないため、通常のフラックス法では Sb に溶解した約 2% の Mo からしか Mo₃Sb₇ の単結晶は得られない。このため大型の単結晶育成が困難な物質といえる。液相輸送育成では、図 23 c のように約 15% もの Mo を高温部にフラックスと別に配置する。育成温度の 800 度に達すると Mo は Sb に 2% ほどしか溶融しないので、高温部は溶け残った Mo と飽和状態の Sb フラックスとなる。容器内の溶質濃度を均一にしようと溶質が低温へと輸送されると、温度勾配によって低温側の溶液は過飽和となり結晶化が始まる。原料の Mo の溶け残りがなくなるまで結晶育成に必要な Mo が供給されるため、通常よりもはるかに大型の単結晶が得られる。Mo₃Sb₇ の場合、同じようなサイズの容器を使用したフラックス法では最大

0.2 g 程度の単結晶が得られているが、液相輸送育成では最大 15 g もの非常に大きい単結晶が得られており、結晶構造や物性に差は見られなかったと報告されている。著者らは Mo_3Sb_7 以外にも、異なるフラックスを用いて IrSb_3 、 MnBi 、 FeSe 、 CrTe 、 NiPSe_3 、 CuInP_2S_6 など、幅広い結晶の育成を報告しており [45]、フラックスへの溶解度が小さく大型の単結晶育成が困難な物質に対して大型単結晶を育成する有効な手法であると思われる。

おわりに

f 電子系を研究されている方は d 電子系のことを、 d 電子系を研究されている方は f 電子系のことを考えるきっかけになっただろうか？ 本稿で紹介したように、 $5d$ 電子系で実現されるスピンと軌道が結合した電子状態が広く認識されるようになったのは比較的最近のことである。これをきっかけとして Kitaev スピン液体という新たな研究領域が生まれ、急速に発展している。Kitaev スピン液体の研究に比べるとゆっくりとだが、 d 電子系の多極子物性の研究も徐々に進展している。理論研究が先行しており、さまざまな多極子物性の発現が予想されているが、実験研究ではまだまだ基本的なことも検証しきれていない。例えば、多極子の秩序状態が確立されている物質は $\text{Ba}_2\text{MgReO}_6$ くらいだが、 $\text{Ba}_2\text{MgReO}_6$ の示す磁気秩序の双極子の向きやモーメントサイズはわかっていない。今後 d 電子系の多極子物性の特徴を明らかにするには、物質合成と精密な物性測定の両方がより一層必要となる。本稿を読んだ学生の皆さんが d 電子系の多極子物性に興味をもち、新たに参入してくださることで、 d 電子系における新たな多極子物性が見つかれば望外の喜びである。 $5d$ 電子系の研究が d 電子系と f 電子系の架け橋となり、それぞれの研究領域が融合的に発展することを期待する。

謝辞

本稿で紹介した私自身が関わった研究成果は、東京大学物性研究所の廣井研究室在籍時に行った研究です。廣井善二、有馬孝尚、佐賀山基、大隅寛幸、Shang Gao、Gang Chen 各氏に深く感謝いたします。また、私が大学院の際に在籍した東京大学新領域創成科学研究科の高木英典研究室での研究が、 $5d$ 電子系における多極子物性研究を始めるきっかけとなりました。高木英典先生をはじめ研究室の皆様が大変お世話になりました。本稿を執筆するにあたり、中村翔太、草ノ瀬優香、澁谷輝規、戸田琉太、平野瞳羽の各氏から有益なコメントをいただきました。また、閲読いただいた先生方から示唆に富んだ多くのコメントをいただきました。心よりお礼申し上げます。最後に、本稿執筆の機会を与えていただいた大原先生をはじめとする「アシンメトリ量子秋の学校」関係者の皆様我心より感謝いたします。

参考文献

- [1] 柳瀬陽一, 播磨尚朝, 「固体物理 スピン軌道相互作用と結晶中の電子状態」(その 1) 46, 229-239 (2011), (その 2) 46, 283-292 (2011), (その 3) 47, 101-111 (2012).

- [2] Y Tokura, Rep. Prog. Phys. 69, 797 (2006).
- [3] B.J. Kim, H. Jin, S.J. Moon, J.-Y. Kim, B.-G. Park, C.S. Leem, J. Yu, T.W. Noh, C. Kim, S.-J. Oh, J.-H. Park, V. Durairaj, G. Cao, and E. Rotenberg, Phys. Rev. Lett. 101, 076402 (2008).
- [4] B. J. Kim, H. Ohsumi, T. Komesu, S. Sakai, T. Morita, H. Takagi, and T. Arima, Science 323, 1329 (2009).
- [5] W. Witczak-Krempa, G. Chen, Y. B. Kim, and L. Balents, Annu. Rev. Condens. Matter Phys. 5, 57 (2014).
- [6] T. Takayama, J. Chaloupka, A. Smerald, G. Khaliullin, and H. Takagi, J. Phys. Soc. Japan 90, 062001 (2021).
- [7] S. Vasala and M. Karppinen, Prog. Solid State Chem. 43, 1 (2015).
- [8] A. S. Erickson, S. Misra, G. J. Miller, R. R. Gupta, Z. Schlesinger, W. A. Harrison, J. M. Kim, and I. R. Fisher, Phys. Rev. Lett. 99, 016404 (2007).
- [9] G. Chen, R. Pereira, and L. Balents, Phys. Rev. B 82, 174440 (2010).
- [10] L. Lu, M. Song, W. Liu, A. P. Reyes, P. Kuhns, H. O. Lee, I. R. Fisher, and V. F. Mitrović, Nat. Commun. 8, 14407 (2017).
- [11] W. Liu, R. Cong, A. P. Reyes, I. R. Fisher, and V. F. Mitrović, Phys. Rev. B 97, 224103 (2018).
- [12] R. Shiina, O. Sakai, H. Shiba, and P. Thalmeier, J. Phys. Soc. Japan 67, 941 (1998).
- [13] F. I. Frontini, G. H.J. Johnstone, N. Iwahara, P. Bhattacharyya, N. A. Bogdanov, L. Hozoi, M. H. Upton, D. M. Casa, D. Hirai, Y.-J. Kim, Phys. Rev. Lett. 133, 036501 (2024).
- [14] D. Hirai and Z. Hiroi, J. Phys. Soc. Japan 88, 064712 (2019).
- [15] H. Ishikawa, T. Takayama, R. K. Kremer, J. Nuss, R. Dinnebier, K. Kitagawa, K. Ishii, and H. Takagi, Phys. Rev. B 100, 045142 (2019).
- [16] D. Hirai, H. Sagayama, S. Gao, H. Ohsumi, G. Chen, T. Arima, and Z. Hiroi, Phys. Rev. Res. 2, 022063 (2020).
- [17] J.-R. Soh et al., ArXiv2312.01767 (2023).
- [18] A. Mansouri Tehrani, J.-R. Soh, J. Pásztorová, M. E. Merkel, I. Živković, H. M. Rønnow, and N. A. Spaldin, Phys. Rev. Res. 5, L012010 (2023).
- [19] D. Hirai and Z. Hiroi, J. Phys. Condens. Matter 33, 135603 (2021).
- [20] H. Ishikawa, D. Hirai, A. Ikeda, M. Gen, T. Yajima, A. Matsuo, Y. H. Matsuda, Z. Hiroi, and K. Kindo, Phys. Rev. B 104, 174422 (2021).
- [21] H. Arima, Y. Oshita, D. Hirai, Z. Hiroi, and K. Matsubayashi, J. Phys. Soc. Japan 91, 013702 (2022).
- [22] D. D. Maharaj, G. Sala, M. B. Stone, E. Kermarrec, C. Ritter, F. Fauth, C. A. Marjerson, J. E. Greedan, A. Paramekanti, and B. D. Gaulin, Phys. Rev. Lett. 124, 087206 (2020).
- [23] A. Paramekanti, D. D. Maharaj, and B. D. Gaulin, Phys. Rev. B 101, 054439 (2020).

- [24] C. M. Thompson et al., *J. Phys. Condens. Matter* 26, 306003 (2014).
- [25] C. A. Marjerrison, C. M. Thompson, A. Z. Sharma, A. M. Hallas, M. N. Wilson, T. J. S. Munsie, R. Flacau, C. R. Wiebe, B. D. Gaulin, G. M. Luke, and J. E. Greedan, *Phys. Rev. B* 94, 134429 (2016).
- [26] S. Voleti, D. D. Maharaj, B. D. Gaulin, G. Luke, and A. Paramakanti, *Phys. Rev. B* 101, 155118 (2020).
- [27] Y. Kuramoto, H. Kusunose, and A. Kiss, *J. Phys. Soc. Japan* 78, 072001 (2009).
- [28] G. Khaliullin, D. Churchill, P. P. Stavropoulos, and H.-Y. Kee, *Phys. Rev. Res.* 3, 33163 (2021).
- [29] H. Kubo, T. Ishitobi and K. Hattori, *Phys. Rev. B* 107, 235134 (2023).
- [30] N. Iwahara and L. F. Chibotaru, *Phys. Rev. B* 107, L220404 (2023).
- [31] S. V. Streltsov and Daniel I. Khomskii, *Phys. Rev. X* 10, 031043 (2020).
- [32] S. Agrestini et al., *ArXiv*2401.12035 (2024).
- [33] 橘信, 「フラックス結晶育成法入門」(コロナ社, 2020).
- [34] 佐藤清隆 (編集), 「溶液からの結晶成長」(共立出版, 2002).
- [35] 大石修治, 穴戸統悦, 手嶋勝弥, 「フラックス結晶成長のはなし」(日刊工業新聞社, 2010).
- [36] 吉川彰, 横田有為, 我田元, 「液相からの結晶成長入門」(日刊工業新聞社, 2021).
- [37] 高須新一郎, 「結晶育成基礎技術」(東京大学出版会, 1980).
- [38] X.L. Wang, J. Horvat, H.K. Liu, S.X. Dou, *Journal of Crystal Growth* 173, 380 (1997).
- [39] D. Elwell and H. J. Scheel, 「Crystal growth from high-temperature solutions」(Academic Press, 1975).
- [40] M. G. Kanatzidis, R. Pöttgen, and W. Jeitschko, *Angew. Chem. Int. Ed.* 44, 6996 (2005).
- [41] H. Yamane, and F. J. DiSalvo, *Prog. Solid State Chem.* 51, 27 (2018).
- [42] T. Yamada, H. Yamane, Y. Yao, M. Yokoyama, T. Sekiguchi, *Mater. Res. Bull.* 44, 594 (2009).
- [43] H. Morito, T. Karahashi, H. Yamane, *J. Cryst. Growth*, 355, 109 (2012).
- [44] 山根 久典, 山田 高広, 「固体材料開発のフロンティア (CSJ カレントレビュー: 49) 日本化学会 編 5章 金属ナトリウムを利用した非酸化物, 金属間化合物の合成」(化学同人, 2024) .
- [45] J.-Q. Yan, B. C. Sales, M. A. Susner, and M. A. McGuire, *Phys. Rev. Mater.* 1, 023402 (2017).

「アシンメトリ量子 若手秋の学校」(大雪青少年交流の家)

テキスト編集委員会

鬼丸孝博, 大原繁男, 小林達生,
田端千紘, 柳澤達也, 大槻純也, 吉田紘行, 網塚浩

大原繁男 名古屋工業大学大学院工学研究科
TEL:052-735-5156 e-mail:ohara@nitech.ac.jp