

# 多極子入門

愛媛大学 大学院理工学研究科

楠瀬 博明

## 多極子の記述

- ・ 基底多重項
- ・ 波動関数, 多極子
- ・ 多極子演算子
- ・ 結晶場と活性多極子

## 多極子の秩序

- ・ 平均場近
- ・ ランダウ理論
- ・ 集団励起

最近の研究:  $\text{URu}_2\text{Si}_2$

[http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Hydrogen\\_Density\\_Plots.png?uselang=ja](http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Hydrogen_Density_Plots.png?uselang=ja)

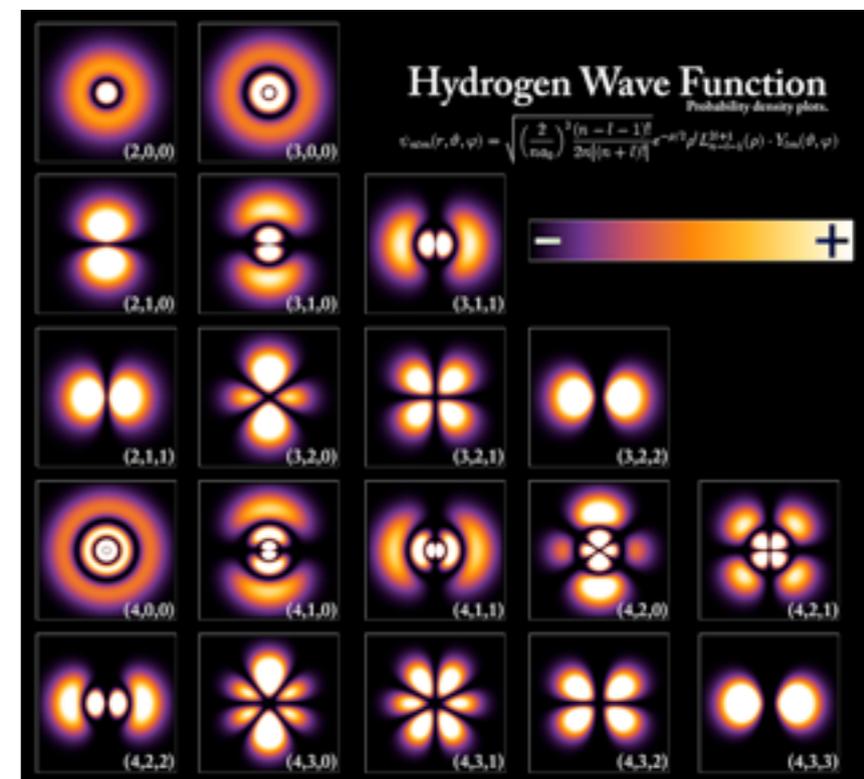
原子軌道  $(n, \ell, m) + \sigma$

$\ell$ : 角度方向の節の数 4f (n=4,  $\ell=3$ )  
5f (n=5,  $\ell=3$ )

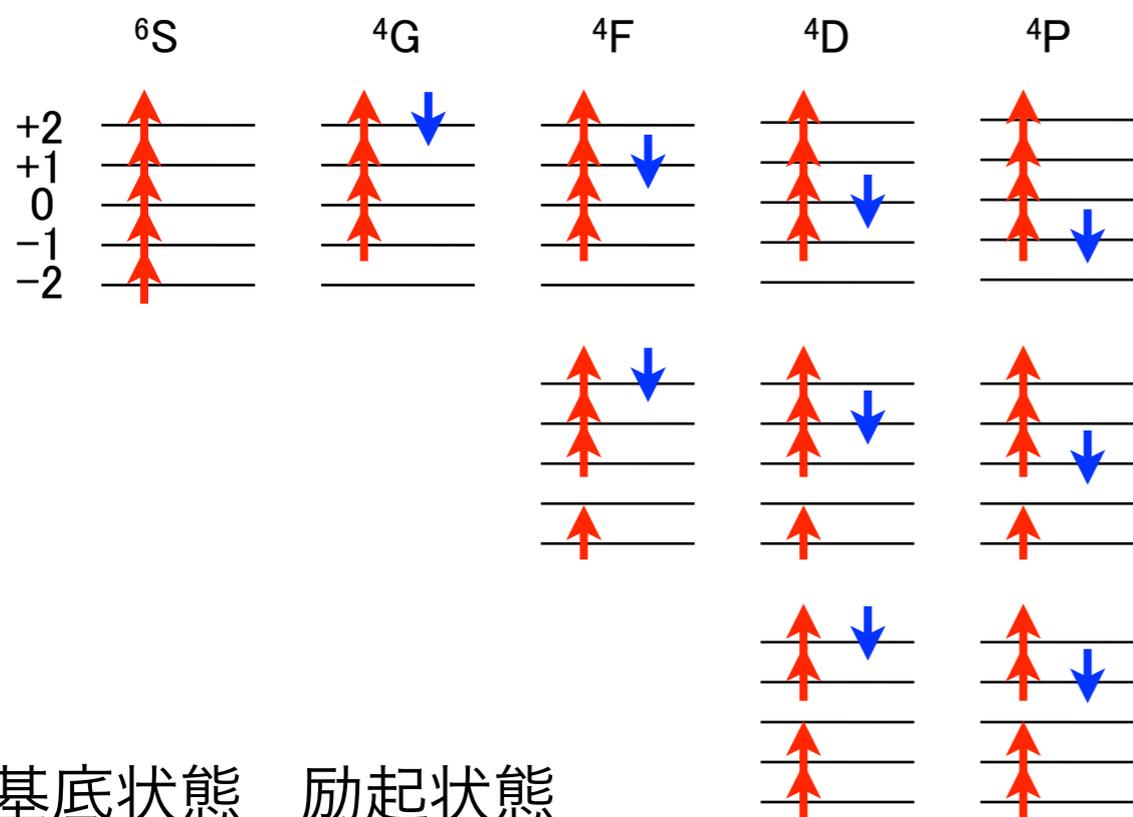
不完全殻に複数の電子

電子間クーロン相互作用エネルギーを下げる配置

全軌道角運動量  $L = \sum_j \ell_j$     全スピン角運動量  $S = \sum_j s_j$



d<sup>5</sup> 配置



フントの規則

1. 全スピン  $S$  を最大にする配置
2. 1.の配置のうち全軌道  $L$  を最大にする配置

$L=0(S), 1(P), 2(D), 3(F), 4(G), 5(H), \dots$

多重項の記号

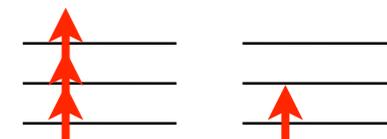
$(2S+1)L_J$

基底状態    励起状態

# 基底多重項 (全角運動量)

d電子系 クーロン斥力 ~ 結晶場 > スピン軌道相互作用

高スピン状態    低スピン状態

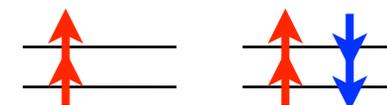


f電子系 クーロン斥力 >> スピン軌道相互作用 > 結晶場

1~10 eV

0.1~0.3 eV

1~100 K



全角運動量  $J = L + S$

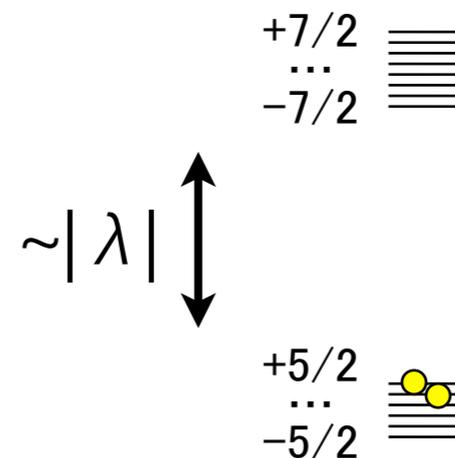
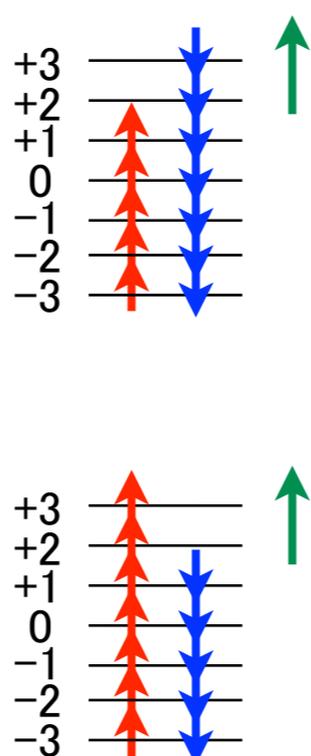
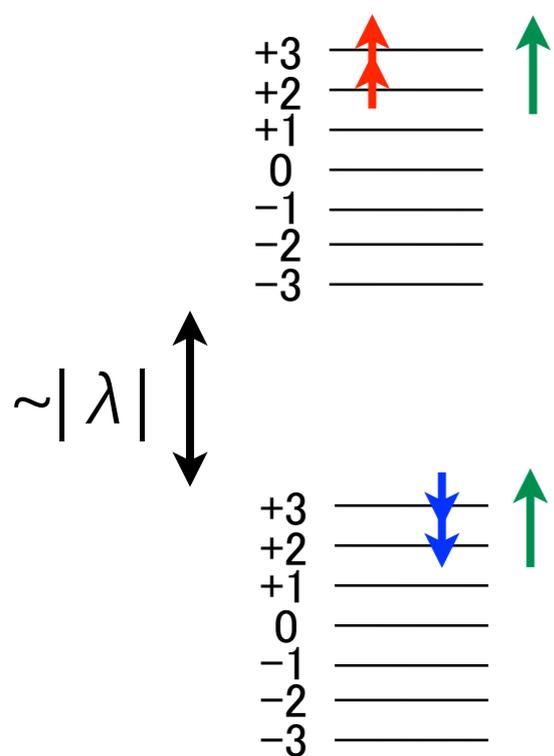
LS (Russell-Saunders) 結合

j-j 結合

クーロン斥力 << スピン軌道相互作用

f<sup>2</sup> 配置 less than half-filled

f<sup>12</sup> 配置 more than half-filled



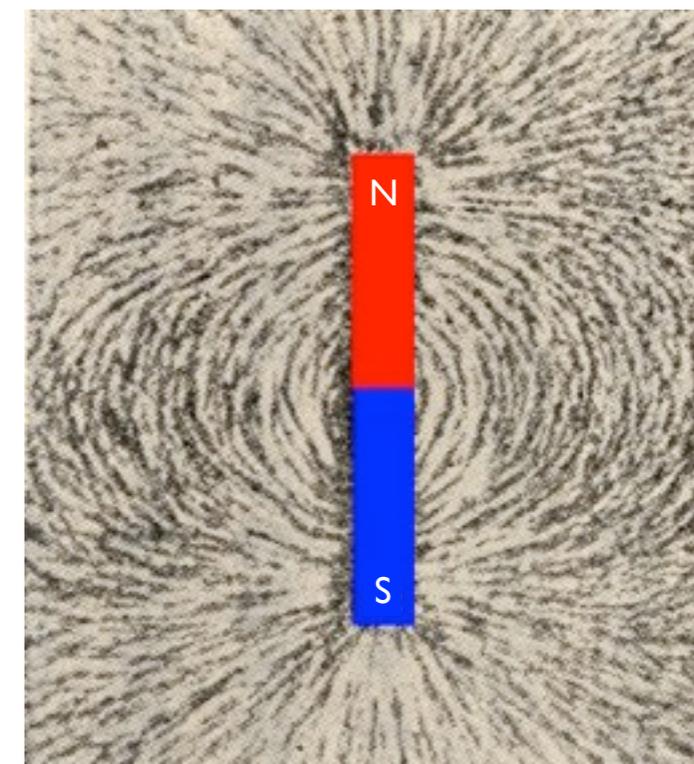
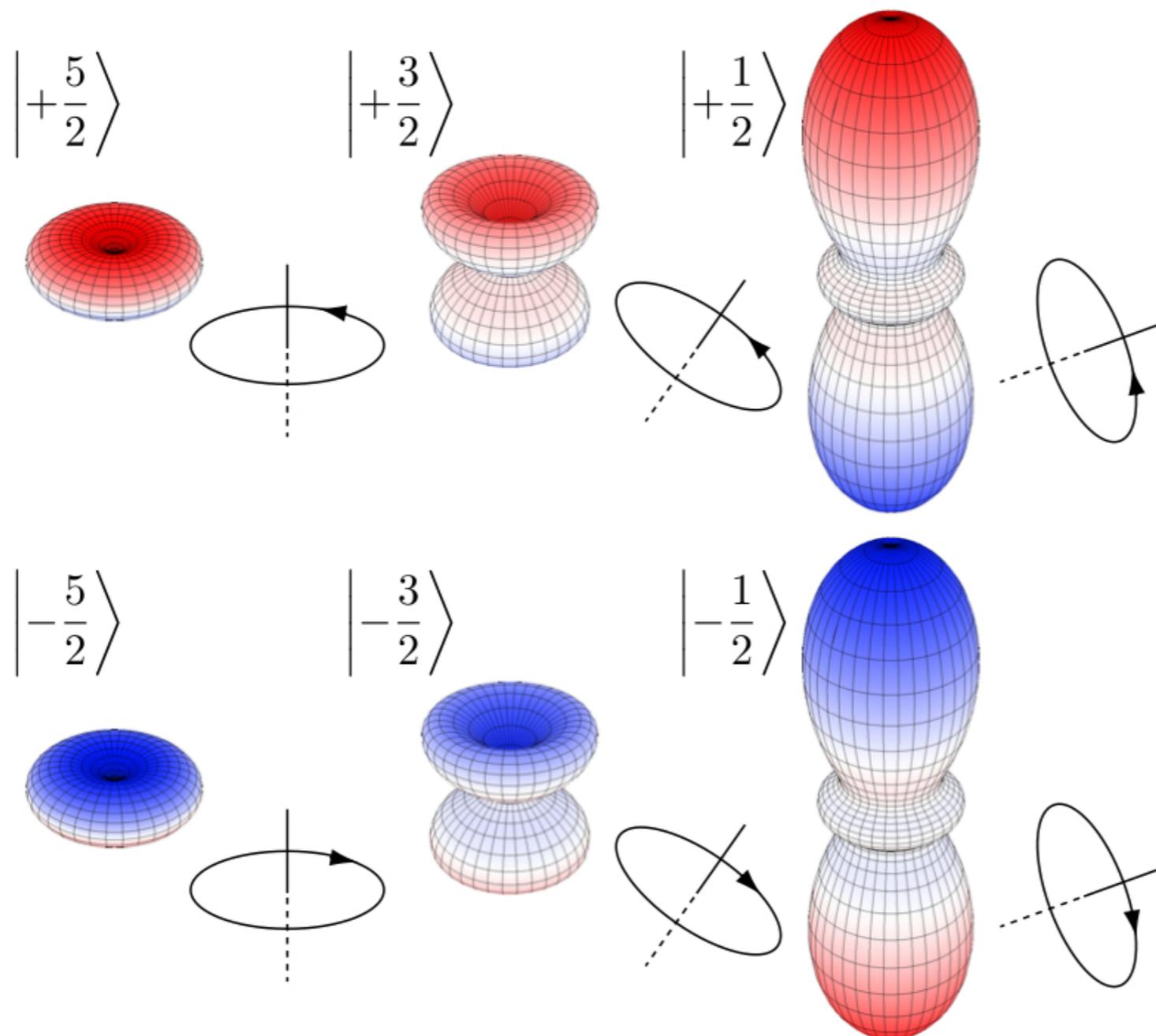
多体摂動論の基底として有用

電子・・・電荷、スピン、軌道

形状：電荷分布  $\rho_e(\mathbf{r})$

色：磁荷分布  $\rho_m(\mathbf{r})$

$f^1$  波動関数 ( $J=5/2$ )

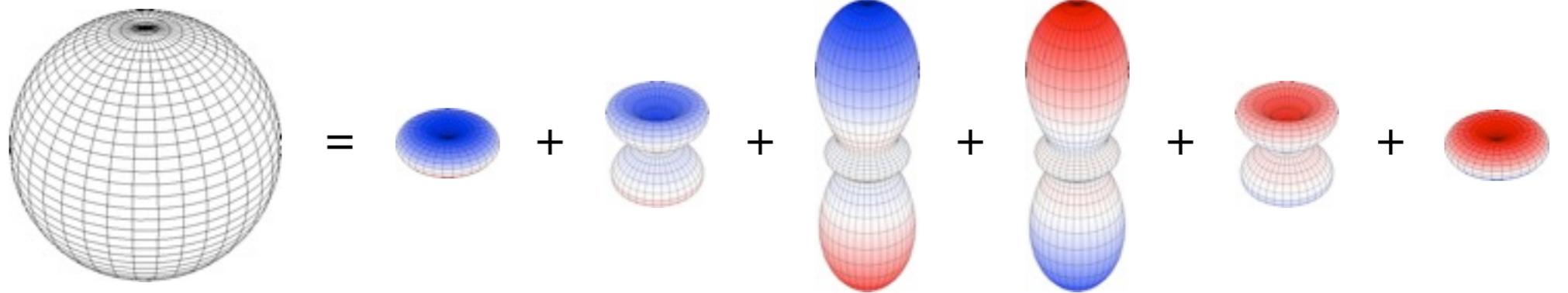


$|J_z|$  が大きいほど平たい波動関数

熱平均

$$J=5/2 \quad \equiv \equiv \equiv \equiv \quad \rho(\mathbf{r}) = \sum_{j_z} \rho(\mathbf{r}; j_z)$$

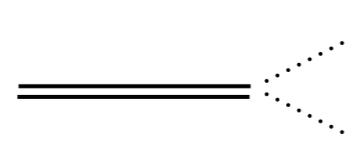
球対称



(自発的)対称性の破れ...外場、分子場

$$H_{mf} = - \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} h$$

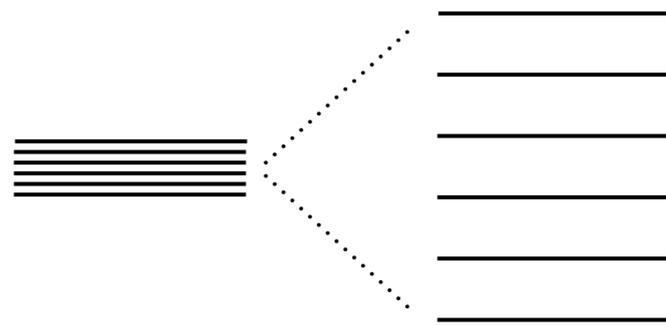
$s = 1/2$



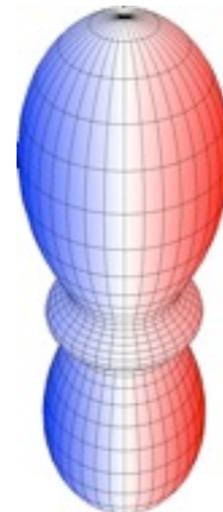
$$|\leftarrow\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|\uparrow\rangle - |\downarrow\rangle]$$

$$|\rightarrow\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|\uparrow\rangle + |\downarrow\rangle]$$

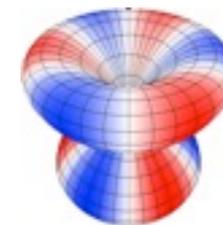
$J=5/2$



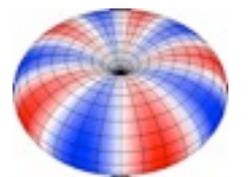
$|1\rangle_c$



$|3\rangle_c$



$|5\rangle_c$



$$|m\rangle_c = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \left| +\frac{m}{2} \right\rangle + \left| -\frac{m}{2} \right\rangle \right]$$

## 波動関数の歪みを特徴づける量

球面調和関数への射影  $Z_{lm}(\hat{\mathbf{r}}) = \sqrt{\frac{4\pi}{2\ell+1}} Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}})$

位相の定義

$$Z_{\ell,m}(\hat{\mathbf{r}})^* = (-1)^m Z_{\ell,-m}(\hat{\mathbf{r}})$$

電気多極子  $Q_{lm} = \int d\mathbf{r} r^\ell Z_{lm}^*(\hat{\mathbf{r}}) \rho_e(\mathbf{r})$

時間反転：偶, 空間反転： $(-1)^\ell$

反転対称  $\rightarrow \ell = 0, 2, 4, 6$

cf. E-H対応

$$\text{div} \mathbf{E} = 4\pi \rho_e(\mathbf{r}) \quad \text{電荷密度}$$

$$\text{div} \mathbf{H} = 4\pi \rho_m(\mathbf{r}) \quad \text{磁荷密度}$$

磁気多極子  $M_{lm} = \int d\mathbf{r} r^\ell Z_{lm}^*(\hat{\mathbf{r}}) \rho_m(\mathbf{r})$

時間反転：奇, 空間反転： $(-1)^{\ell+1}$

反転対称  $\rightarrow \ell = 1, 3, 5$

$$\mathbf{H} = \mathbf{B} - 4\pi \mathbf{M}$$

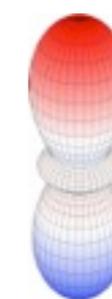
$$\rho_m = -\text{div} \mathbf{M}$$

磁気=円電流  $\mathbf{j}_m = \text{rot} \mathbf{M}$

逆に解くと

$$\rho_e(\mathbf{r}) \propto \sum_{lm} (2\ell+1) Q_{lm} Z_{lm}(\hat{\mathbf{r}})$$

$$\rho_m(\mathbf{r}) \propto \sum_{lm} (2\ell+1) M_{lm} Z_{lm}(\hat{\mathbf{r}})$$



形状：電荷分布

色：磁荷分布(赤:N, 青:S)

## スカラー・ベクトルポテンシャル

$$\phi(\mathbf{r}) = \sum_{lm} \frac{Q_{lm}}{r^{l+1}} Z_{lm}(\hat{\mathbf{r}})$$

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \sum_{lm} \frac{M_{lm}}{r^{l+1}} \mathbf{Z}_{lm}^{(0)}(\hat{\mathbf{r}})$$

$$\mathbf{Z}_{lm}^{(0)}(\hat{\mathbf{r}}) = \frac{\ell}{i\ell} Z_{lm}(\hat{\mathbf{r}}), \quad \ell = -i\mathbf{r} \times \nabla$$

$$\mathbf{Z}_{lm}^{(1)}(\hat{\mathbf{r}}) = \sum_{q=-1}^1 (-1)^q \sqrt{\frac{(\ell+1+m-q)!(\ell+1-m+q)!}{(\ell+m)!(\ell-m)!(1+q)!(1-q)!}} Z_{\ell+1,m-q}(\hat{\mathbf{r}}) \mathbf{e}_{1q}$$

$$\mathbf{e}_{1\pm 1} = \mp \frac{1}{\sqrt{2}} (\mathbf{e}_x \pm i\mathbf{e}_y), \quad \mathbf{e}_{10} = \mathbf{e}_z$$

## 電場・磁場

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = -\nabla\phi(\mathbf{r}) = \sum_{lm} \frac{Q_{lm}}{r^{l+2}} \mathbf{Z}_{lm}^{(1)}(\hat{\mathbf{r}})$$

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}) = \nabla \times \mathbf{A}(\mathbf{r}) = \sum_{lm} \frac{M_{lm}}{r^{l+2}} \mathbf{Z}_{lm}^{(1)}(\hat{\mathbf{r}})$$

## 実数化 (m>0)

$$A_{lm}^{(c)} = \frac{(-1)^m}{\sqrt{2}} (A_{lm} + A_{lm}^*)$$

$$A_{lm}^{(s)} = \frac{(-1)^m}{\sqrt{2}i} (A_{lm} - A_{lm}^*)$$

$$A_{\ell 0}$$

ランク $\ell$	名称
0	単極子 (monopole)
1	双極子 (dipole)
2	四極子 (quadrupole)
3	八極子 (octupole)
4	十六極子 (hexadecapole)
5	三十二極子 (dotriacontapole)
6	六十四極子 (tetrahexacontapole)

量子力学的演算子  $\hat{Q}_{\ell m} \equiv \int d\mathbf{r} r^\ell Z_{\ell m}(\hat{\mathbf{r}})^* \hat{\rho}_e(\mathbf{r}) = e \sum_{j=1}^n r_j^\ell Z_{\ell m}(\hat{\mathbf{r}}_j)^*$

熱平均  $f^n$  多電子状態  $|\psi_{nJM}(\{\mathbf{r}_j\})\rangle$  複雑なスレーター行列式

$$\hat{\rho}_e(\mathbf{r}) = e \sum_{j=1}^n \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)$$

$$Q_{\ell m} = \frac{1}{Z} \text{Tr} e^{-\beta E_{JM}} \times \left\langle \psi_{nJM'}(\{\mathbf{r}_j\}) \left| \hat{Q}_{\ell m} \right| \psi_{nJM}(\{\mathbf{r}_j\}) \right\rangle \delta_{MM'}$$

多重積分

例：電気四極子  $\hat{Q}_{xy} = \sqrt{3}e \sum_{j=1}^n x_j y_j$

## 等価演算子 (Wigner-Eckart定理)

比例係数は  $M, M'$  に依らない

反転対称性が必要!

全角運動量の固有状態

$$\left\langle \psi_{nJM'}(\{\mathbf{r}_j\}) \left| \hat{Q}_{\ell m} \right| \psi_{nJM}(\{\mathbf{r}_j\}) \right\rangle = e \langle r^\ell \rangle g_n^{(\ell)} \left\langle JM' \left| \hat{J}_{\ell m} \right| JM \right\rangle, \quad (\ell = \text{偶数})$$

$$\left\langle \psi_{nJM'}(\{\mathbf{r}_j\}) \left| \hat{M}_{\ell m} \right| \psi_{nJM}(\{\mathbf{r}_j\}) \right\rangle = \mu_B \langle r^{\ell-1} \rangle g_n^{(\ell)} \left\langle JM' \left| \hat{J}_{\ell m} \right| JM \right\rangle, \quad (\ell = \text{奇数})$$

$$\hat{Q}_{xy} = \sqrt{3}e \sum_{j=1}^n x_j y_j \quad \longrightarrow \quad \hat{J}_{xy} = \sqrt{3} \cdot \frac{1}{2} (J_x J_y + J_y J_x)$$

多極子 ( $x, y, z$  の多項式)  $\rightarrow$  ( $J_x, J_y, J_z$ ) の対称和で置き換える

等価演算子と対応する多極子の  
角度依存性は同じ!

$$r^l Z_{lm}(\hat{r}) \longrightarrow \hat{J}_{lm}$$

$$x^k y^m z^n \longrightarrow \frac{k!m!n!}{(k+m+n)!} \sum_{\mathcal{P}} \mathcal{P}(\hat{J}_x^k \hat{J}_y^m \hat{J}_z^n) \quad J_x, J_y, J_z \text{ の積}$$

$J_x, J_y, J_z$  の  
行列要素

$$\langle JM' | \hat{J}_{10} | JM \rangle = \langle JM' | \hat{J}_z | JM \rangle = M \delta_{M'M},$$

$$\langle JM' | \hat{J}_{11} | JM \rangle = \langle JM' | -\frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{J}_x + i\hat{J}_y) | JM \rangle = +\frac{1}{\sqrt{2}}\sqrt{(J-M)(J+1+M)}\delta_{M',M+1},$$

$$\langle JM' | \hat{J}_{1,-1} | JM \rangle = \langle JM' | +\frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{J}_x - i\hat{J}_y) | JM \rangle = -\frac{1}{\sqrt{2}}\sqrt{(J+M)(J+1-M)}\delta_{M',M-1},$$

Mathematica 等を用いて機械的に実行可

## Stevens演算子

$$\hat{O}_{20} = 2\hat{J}_{20}, \quad \hat{O}_{22} = \frac{2}{\sqrt{3}}\hat{J}_{22}^{(c)},$$

$$\hat{O}_{40} = 8\hat{J}_{40}, \quad \hat{O}_{42} = \frac{4}{\sqrt{5}}\hat{J}_{42}^{(c)}, \quad \hat{O}_{43} = \frac{4}{\sqrt{70}}\hat{J}_{43}^{(c)}, \quad \hat{O}_{43}(s) = \frac{4}{\sqrt{70}}\hat{J}_{43}^{(s)}, \quad \hat{O}_{44} = \frac{8}{\sqrt{35}}\hat{J}_{44}^{(c)}, \quad \hat{O}_{44}(s) = \frac{8}{\sqrt{35}}\hat{J}_{44}^{(s)},$$

$$\hat{O}_{60} = 16\hat{J}_{60}, \quad \hat{O}_{62} = \frac{32}{\sqrt{210}}\hat{J}_{62}^{(c)}, \quad \hat{O}_{63} = \frac{16}{\sqrt{210}}\hat{J}_{63}^{(c)}, \quad \hat{O}_{64} = \frac{16}{3\sqrt{7}}\hat{J}_{64}^{(c)}, \quad \hat{O}_{66} = \frac{32}{\sqrt{462}}\hat{J}_{66}^{(c)}.$$

多極子	磁気双極子	電気四極子	磁気八極子	電気 16 極子
手段・場	磁場	1 軸性圧力	局所磁場	X 線散乱 (格子歪み)
	中性子散乱	弾性定数 (超音波)	$\mu$ SR	非弾性中性子散乱 (結晶場)
	NMR	NMR, NQR	NMR	
	$\mu$ SR	偏極中性子散乱	共鳴 X 線散乱	
	...	共鳴 X 線散乱	中性子散乱	

磁気双極子：内部磁場

$$M_\alpha = \chi_{\alpha\beta} H_\beta$$

磁化          磁化率          磁場

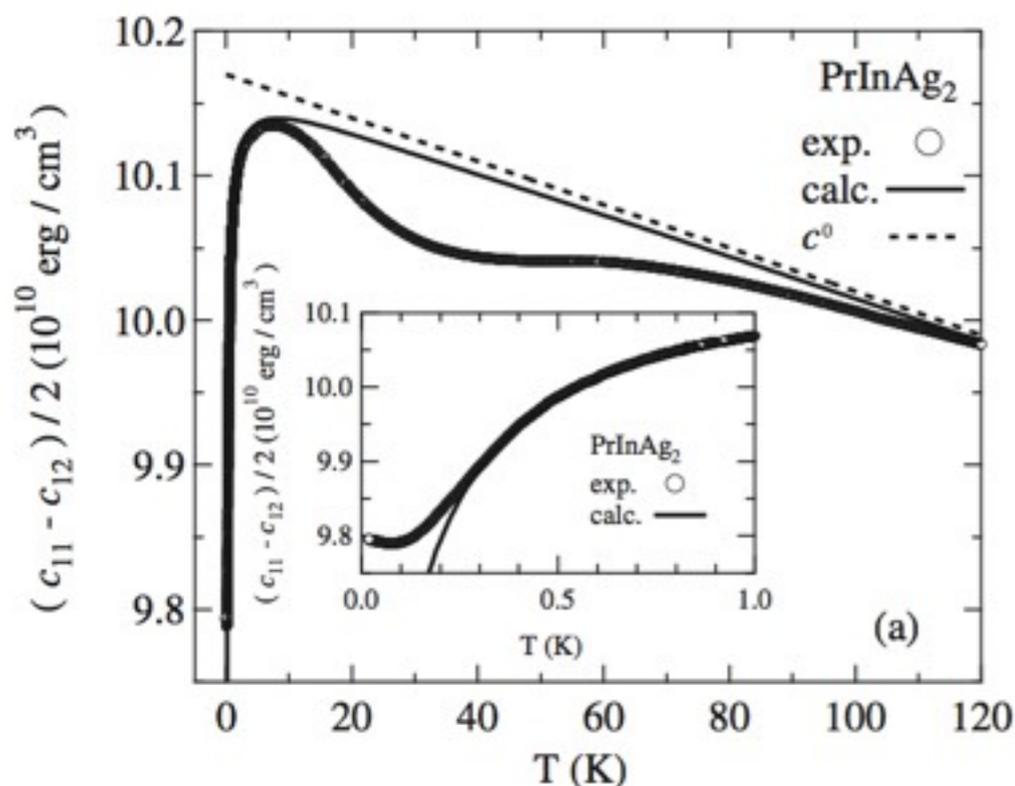
電気四極子：内部歪み

$$T_{\alpha\beta} = C_{\alpha\beta;\gamma\delta} \epsilon_{\gamma\delta} \quad (\text{フックの法則})$$

応力          弾性定数          歪み

$$C_i = C_0(T) - g_i^2 \chi_{\text{quad}}^i(T)$$

四極子感受率



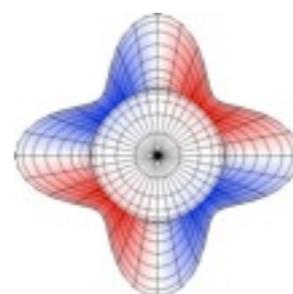
超音波の音速 ( $q \sim 0$ )

ソフト化 ( $C \downarrow$ ): 四極子感受率の増大 (軌道縮退)

例) PrInAg2 : 立方晶 軌道縮退基底 ( $\Gamma_3$ )  
10 K以下のソフト化:  $x^2-y^2$  四極子のキュリー項

O. Suzuki et al.: JPSJ 75 013704 '06

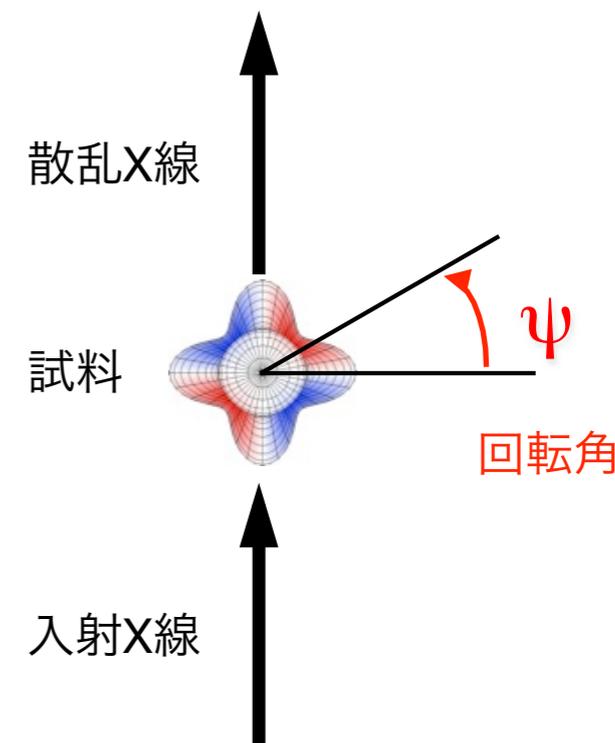
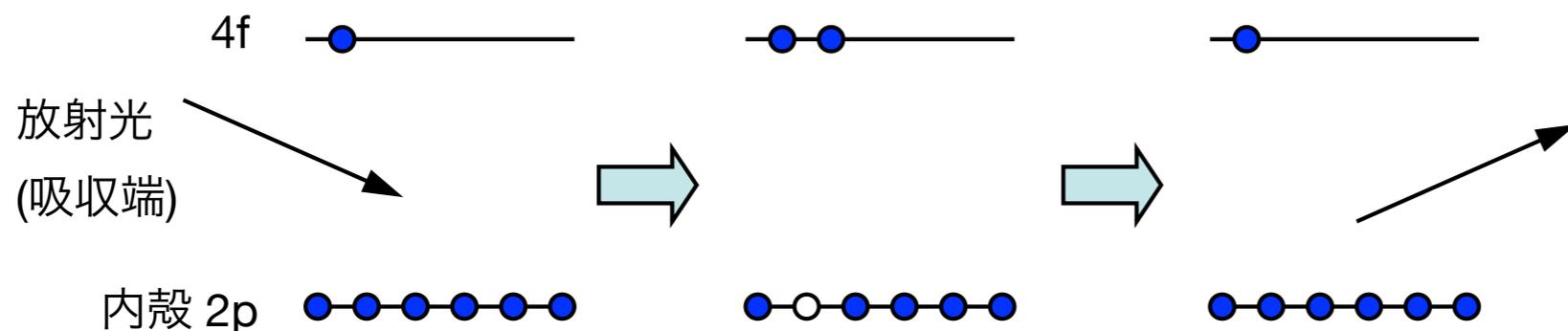
通常のX線、中性子散乱・・・強度が微弱



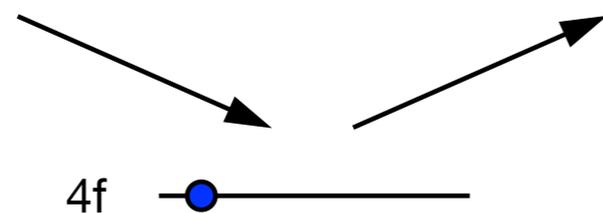
散乱振幅の角度依存性  
・・・形を見る

共鳴過程を利用したX線散乱 (村上ら1998年)

共鳴散乱過程・・・信号を増幅



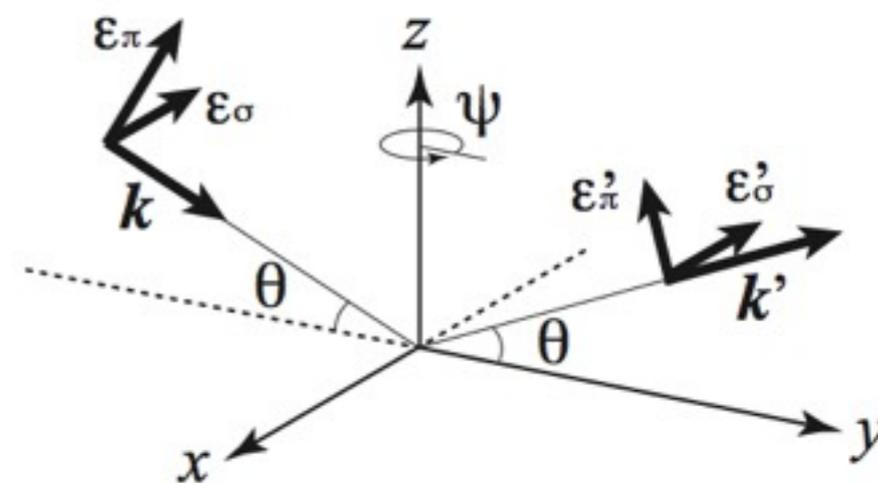
cf. 通常のX線



E1遷移：双極子, 四極子

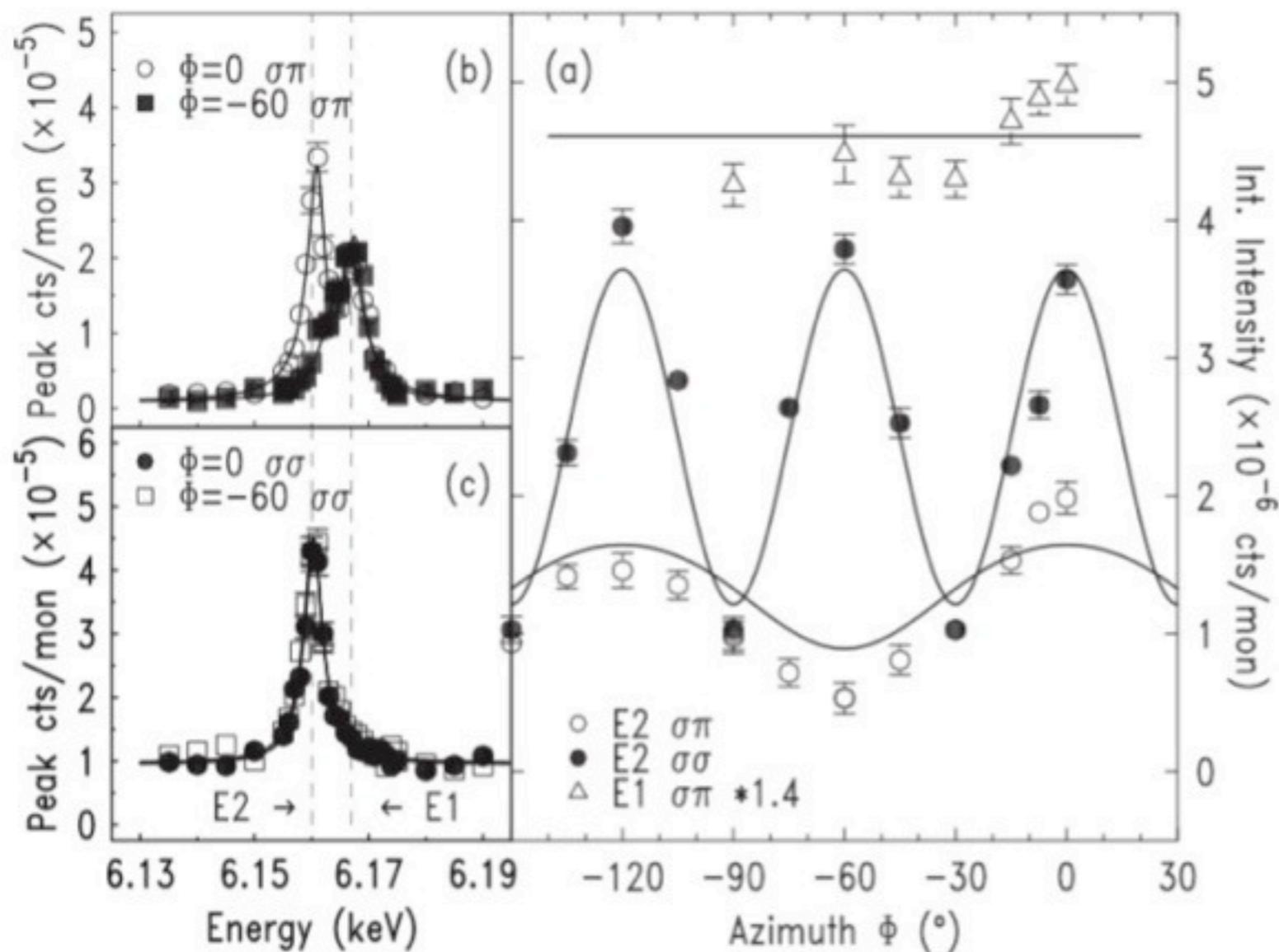
E2遷移：双極子, 四極子, 八極子, 十六極子

E1遷移より数 eV 低いエネルギーにあり, 強度が極端に弱い



## Ce<sub>0.7</sub>La<sub>0.3</sub>B<sub>6</sub> (IV相)

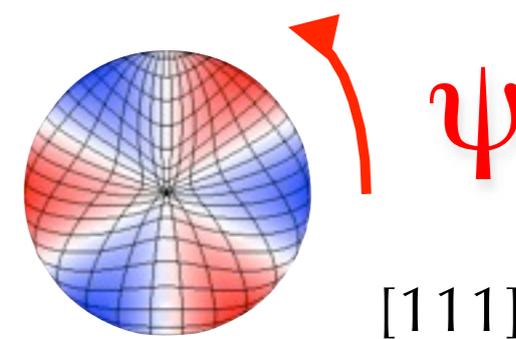
Mannix et al. PRL **95** 117206 '05



L<sub>2</sub> 端 : 2p-5d (E1), 2p-4f (E2)

T = 1 K, Q=(3/2,3/2,3/2)

反強磁気八極子 ( $\Gamma_{5u}$ 型)



HK and Y. Kuramoto JPSJ **74** 3139 '05

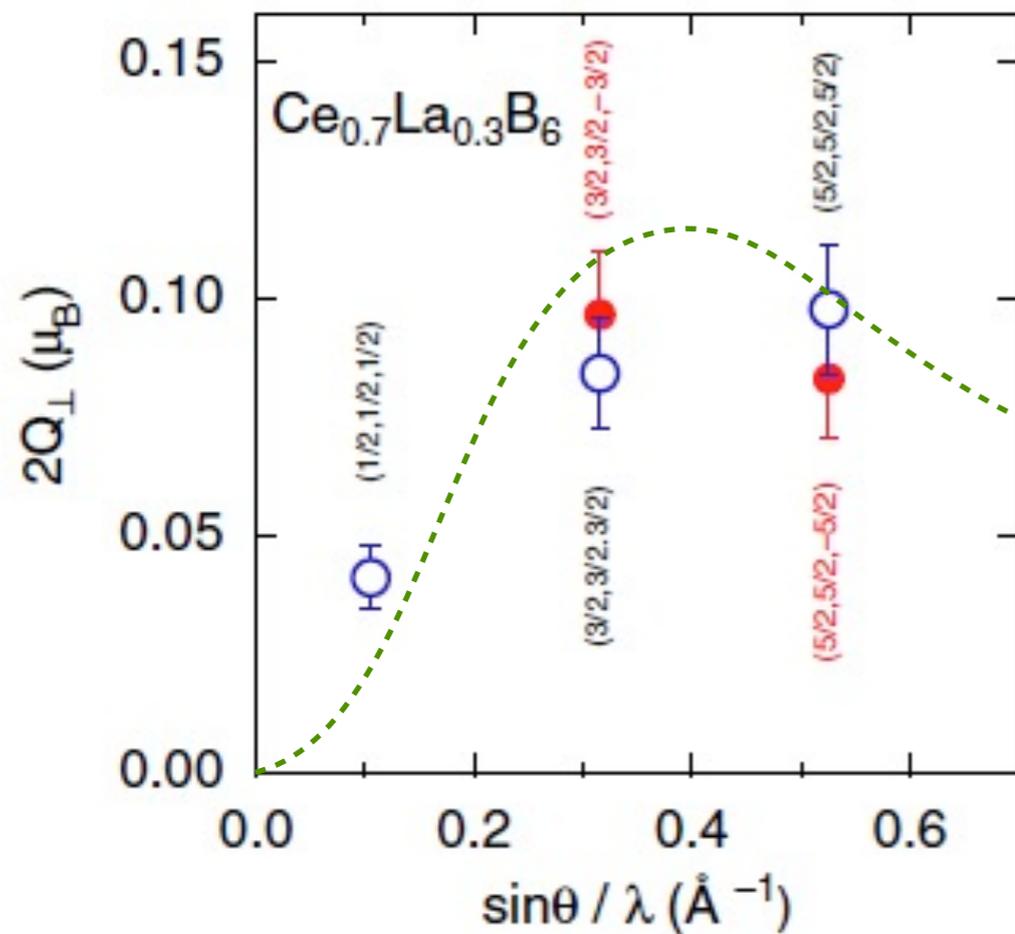
$\sigma$ - $\sigma'$  チャンネル : 6回振動

$$I \propto \langle X_{5u} \rangle^2 \sin^2(2\theta) \cos^2(3\psi)$$

注) E2遷移は強度が弱すぎて観測できない場合が多い

K. Kuwahara et al. JPSJ **76** (2007) 093702

R. Shiina et al. JPSJ **76** (2007) 094702



- ・短波長ソース
- ・高角

散乱断面積の散乱演算子

$$Q^\perp = \boldsymbol{\kappa} \times \mathbf{Q}(\boldsymbol{\kappa}) \times \boldsymbol{\kappa}$$

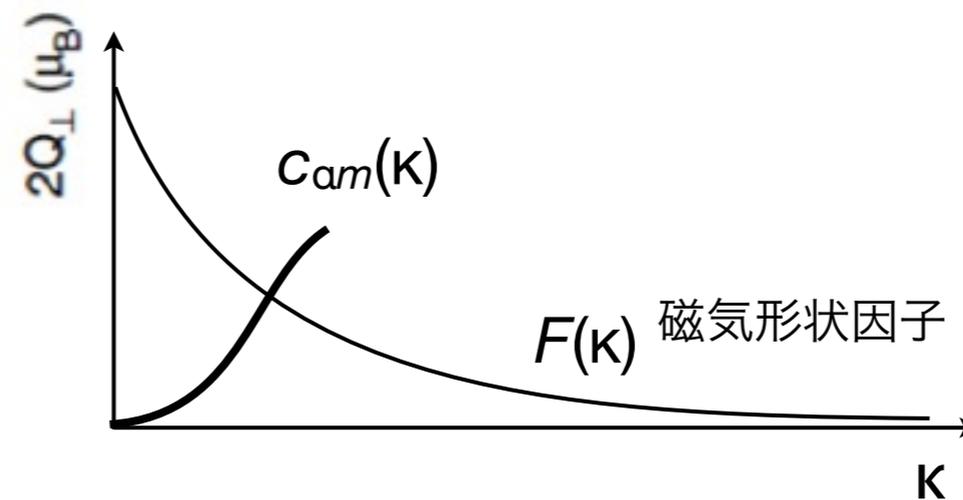
$$\boldsymbol{\kappa} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$$

$$Q_\alpha(\boldsymbol{\kappa}) = \frac{g_n^{(1)}}{2} F(\boldsymbol{\kappa}) \left( \underbrace{J_\alpha}_{\text{双極子}} + \underbrace{\sum_m c_{\alpha m}(\boldsymbol{\kappa}) J_{3m}}_{\text{八極子の寄与}} \right)$$

$$Q_\alpha(0) = M_\alpha$$

双極子  
近似

八極子の  
寄与



- ・  $Q^\perp$  が有限の(大きな)  $\kappa$  で最大値
- ・ 選択則

直接観測はまだまだ難しい

- ・ 数種のプローブによる相補的観測
- ・ 磁場、歪みによる誘起多極子も利用

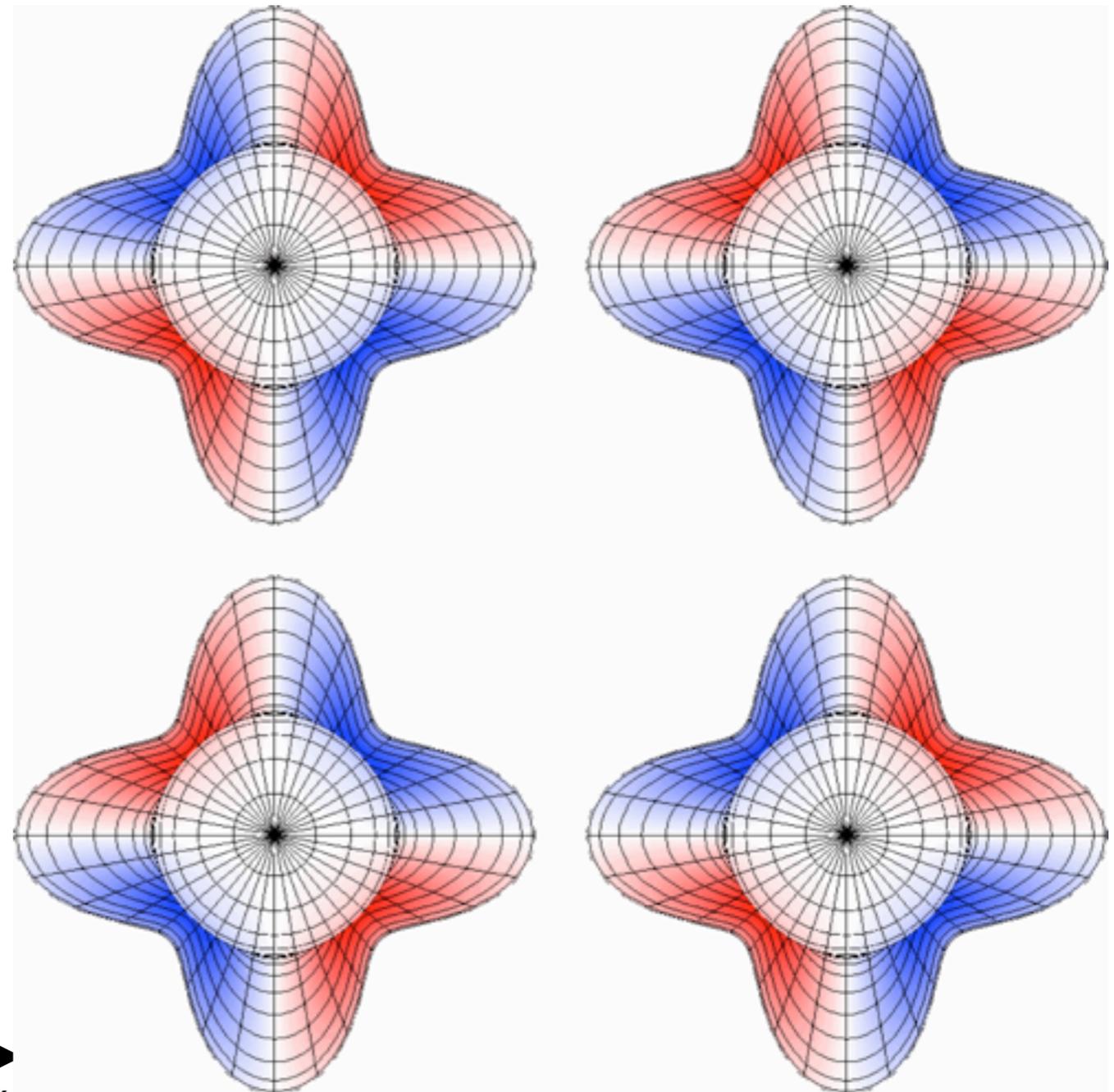
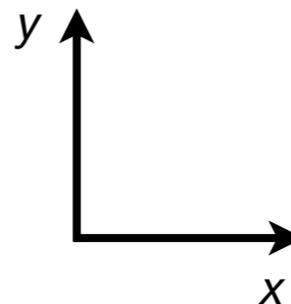
cf. NMR/NQR 内部磁場, 電場勾配, ...

例

反強  $xyz$  八極子秩序に  
 $z$  方向の磁場を加えると



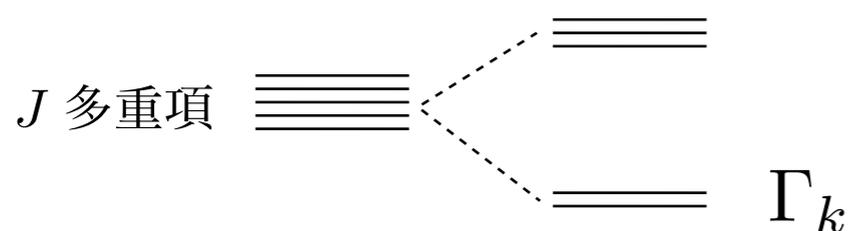
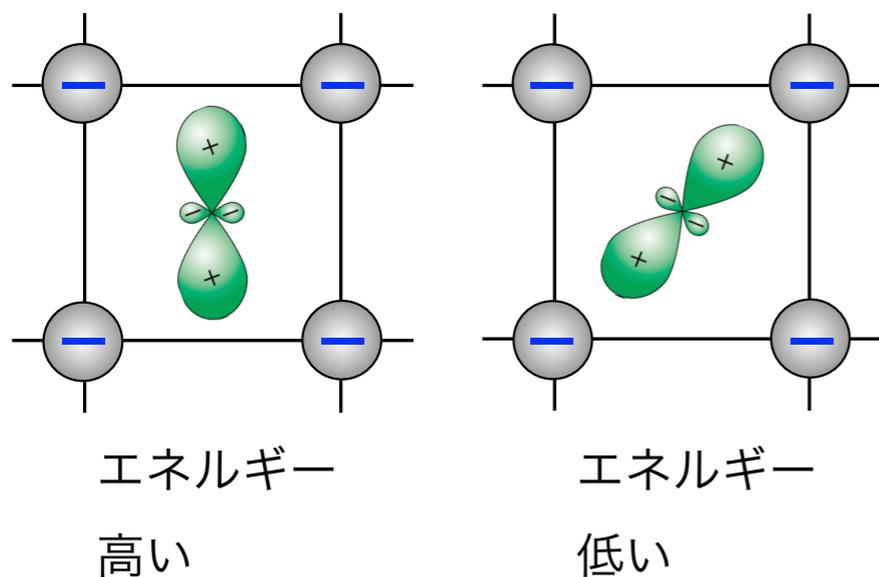
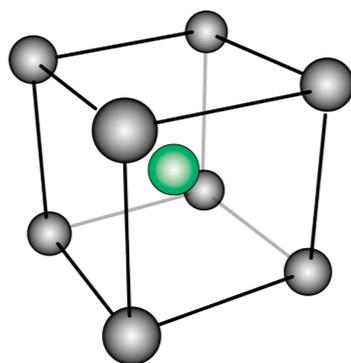
反強  $xy$  四極子が  
誘起される



## 多重項の分裂

結晶場  $H_{\text{CEF}}$

結晶中の  
磁性イオン



摂動の順序

$$H_c > H_\lambda > H_{\text{CEF}}$$

J多重項が結晶場によって分裂

点電荷モデル

f 電子が  $r$  に作るポテンシャル

$$\phi(\mathbf{r}) = \sum_{lm} \frac{Q_{lm}}{r^{\ell+1}} Z_{lm}(\hat{\mathbf{r}})$$

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{CEF}} &= \sum_k q_k \phi(\mathbf{R}_k) = \sum_{lm} \left[ \sum_k \frac{q_k Z_{lm}(\hat{\mathbf{R}}_k)}{R_k^{\ell+1}} \right] \hat{Q}_{lm} \\ &= \sum_{lm} \left[ e \langle r^\ell \rangle g_n^{(\ell)} \sum_k \frac{q_k Z_{lm}(\hat{\mathbf{R}}_k)}{R_k^{\ell+1}} \right] \hat{J}_{lm} \equiv \sum_{lm} A_{lm}^* \hat{J}_{lm} \\ &= \sum_\ell \left[ A_{\ell 0} \hat{J}_{\ell 0} + \sum_{m=1}^\ell \left( A_{\ell m}^{(c)} \hat{J}_{\ell m}^{(c)} + A_{\ell m}^{(s)} \hat{J}_{\ell m}^{(s)} \right) \right] \end{aligned}$$

または

$$\hat{H}_{\text{CEF}} = \sum_{lm} B_{lm} \hat{O}_{lm} \quad \hat{O}_{lm} \text{ は点群の恒等表現}(\Gamma_{1g})\text{のみ}$$

結晶場 = 恒等表現多極子にかかる一様な外場

$$H_{\text{CEF}} = B_{40} (O_{40} + 5O_{44}) + B_{60} (O_{60} - 21O_{64})$$

$$O_{40} + 5O_{44} \Leftrightarrow x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5}r^4$$

$$O_{60} - 21O_{64} \Leftrightarrow x^2y^2z^2 + \frac{r^2}{22} \left( x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5}r^4 \right) - \frac{r^6}{105}$$

$O_h$  の恒等表現基底

$J=5/2$ の場合

4だけ離れている:  $O_{44}$

$$H_{\text{CEF}} = 60B_{40} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{5} & 0 \\ 0 & -3 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{5} \\ 0 & 0 & 2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2 & 0 & 0 \\ \sqrt{5} & 0 & 0 & 0 & -3 & 0 \\ 0 & \sqrt{5} & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{matrix} +5/2 \\ +3/2 \\ +1/2 \\ -1/2 \\ -3/2 \\ -5/2 \end{matrix}$$

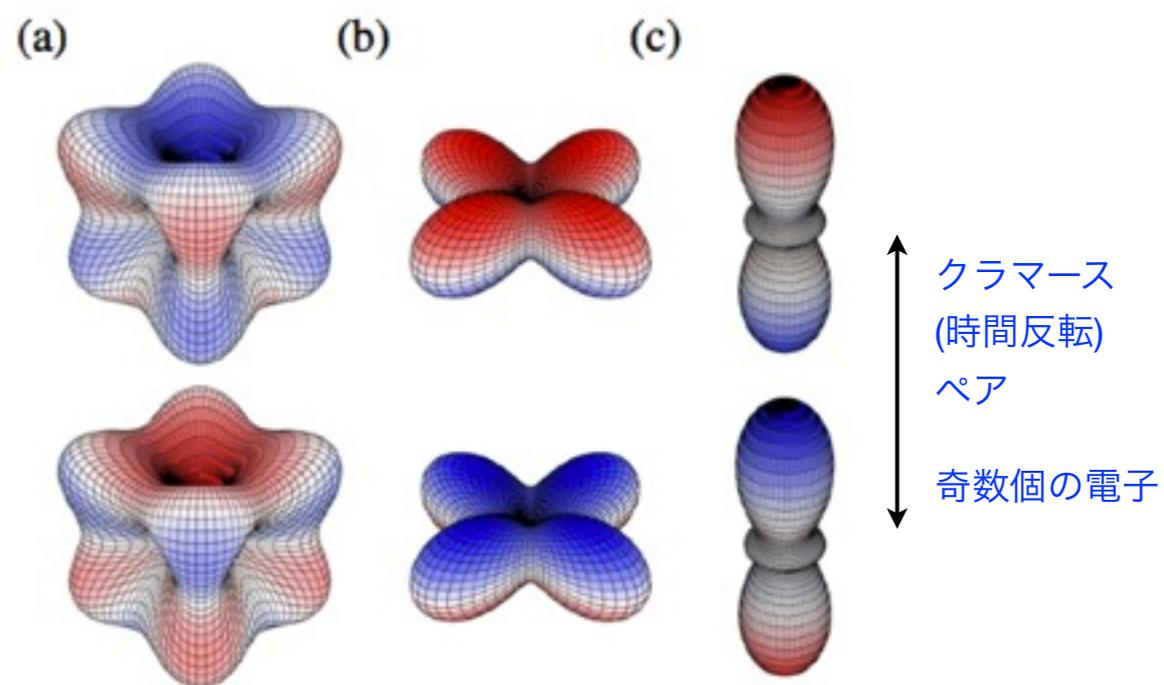


図 5:  $O_h$  結晶場中の  $\text{Ce}^{3+}$  の固有波動関数. (a)  $\Gamma_7$ , (b)  $\Gamma_8;a$ , (c)  $\Gamma_8;b$ .

固有状態

$$|\Gamma_7; \pm\rangle \equiv \sqrt{\frac{1}{6}} \left| \pm \frac{5}{2} \right\rangle - \sqrt{\frac{5}{6}} \left| \mp \frac{3}{2} \right\rangle, \quad E_7 \equiv -240B_{40},$$

$$|\Gamma_8; a\pm\rangle \equiv \sqrt{\frac{5}{6}} \left| \pm \frac{5}{2} \right\rangle + \sqrt{\frac{1}{6}} \left| \mp \frac{3}{2} \right\rangle, \quad |\Gamma_8; b\pm\rangle \equiv \left| \pm \frac{1}{2} \right\rangle, \quad E_8 \equiv +120B_{40}$$

$$D_{5/2} = \Gamma_7 \oplus \Gamma_8$$

結晶の対称性を反映していない (基底が混ざっている)

$$Z_{44}^{(c)}(\hat{r}) \Leftrightarrow x^4 - 6x^2y^2 + y^4$$

$$Z_{40}(\hat{r}) \Leftrightarrow 35z^4 - 30z^2r^2 + 3r^4$$

線形結合により既約表現の基底を作る

$$Z_{4,1g}(\hat{r}) \equiv \sqrt{\frac{5}{12}} Z_{44}^{(c)}(\hat{r}) + \sqrt{\frac{7}{12}} Z_{40}(\hat{r}) = \frac{5\sqrt{21}}{12} \left( x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5}r^4 \right)$$

同じ既約表現に属する基底はランクが異なっても混ざる

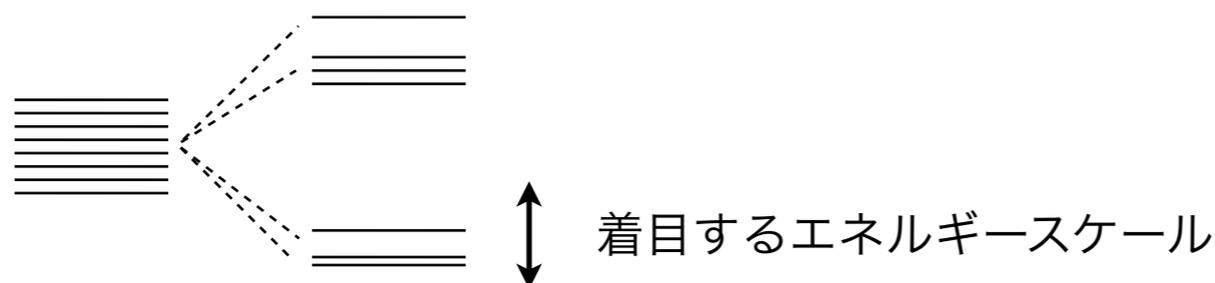
$$H_{\text{CEF}} = B_{40} (O_{40} + 5O_{44}) + B_{60} (O_{60} - 21O_{64})$$



点群の既約表現  $\Gamma_k$  が正しい名称

通常, 重みの最も大きい成分 (または最も小さいランク) を用いて, 四極子, 八極子などと呼ばれている

独立な多極子の数 =  $(2J+1)^2 \dots$  多すぎる!



この中で活性な多極子のみ考える

縮重度<sup>2</sup>: 許容範囲

$J=4$ ：結晶場基底

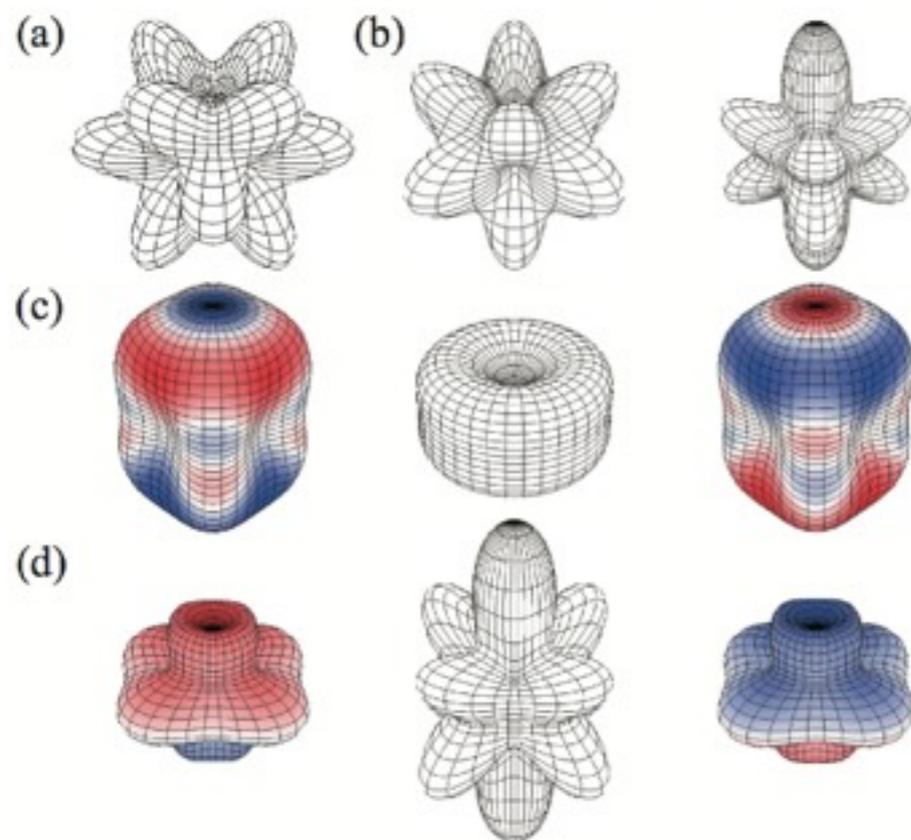
$$D_4 = \Gamma_1 \oplus \Gamma_3 \oplus \Gamma_4 \oplus \Gamma_5$$

$$|\Gamma_1\rangle = \frac{\sqrt{15}}{6\sqrt{2}} [ |+4\rangle + |-4\rangle ] + \frac{\sqrt{21}}{6} |0\rangle, \quad E_1 = 1680(B_{40} - 60B_{60}),$$

$$|\Gamma_3; 1\rangle = \frac{\sqrt{21}}{6\sqrt{2}} [ |+4\rangle + |-4\rangle ] - \frac{\sqrt{15}}{6} |0\rangle, \quad |\Gamma_3; 2\rangle = -\frac{1}{\sqrt{2}} [ |+2\rangle + |-2\rangle ], \quad E_3 = 240(B_{40} + 336B_{60}),$$

$$|\Gamma_4; \pm\rangle = \mp \frac{\sqrt{2}}{4i} |\mp 3\rangle \mp \frac{\sqrt{14}}{4i} |\pm 1\rangle, \quad |\Gamma_4; 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}i} [ |+4\rangle - |-4\rangle ], \quad E_4 = 840(B_{40} + 6B_{60}),$$

$$|\Gamma_5; \pm\rangle = \pm \frac{\sqrt{14}}{4i} |\pm 3\rangle \mp \frac{\sqrt{2}}{4i} |\mp 1\rangle, \quad |\Gamma_5; 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}i} [ |+2\rangle - |-2\rangle ], \quad E_5 = -120(13B_{40} + 210B_{60})$$



- ・ 非磁性状態および縮退の存在：偶数個電子系の特徴
- ・ 非磁性状態の波動関数は実数になるように選べる

図 6:  $O_h$  結晶場中の  $f^2$  配置の固有波動関数. (a)  $\Gamma_1$ , (b)  $\Gamma_3$ , (c)  $\Gamma_4$ , (d)  $\Gamma_5$ .

# 活性多極子の例：立方対称 $O_h$ の $\Gamma_3$ 二重項

$$\Gamma_{4u} : z \rightarrow \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{2\sqrt{15}i}{3} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{2\sqrt{21}i}{3} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2i & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{\sqrt{7}}{2} \\ \frac{2\sqrt{15}i}{3} & \frac{2\sqrt{21}i}{3} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{7}}{2} & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{\sqrt{7}}{2} & \frac{5}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -2i & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{\sqrt{7}}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{5}{2} \end{pmatrix}$$

$\Gamma_1$   
 $\Gamma_3; 1$   
 $\Gamma_3; 2$   
 $\Gamma_4; +$   
 $\Gamma_4; 0$   
 $\Gamma_4; -$   
 $\Gamma_5; +$   
 $\Gamma_5; 0$   
 $\Gamma_5; -$

不活性

$$\Gamma_{3g} : \frac{1}{2}(3z^2 - r^2) \rightarrow \begin{pmatrix} 0 & 2\sqrt{35} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 2\sqrt{35} & 4 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -4 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & -7 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{3\sqrt{7}}{2} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 14 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -7 & \frac{3\sqrt{7}}{2} & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{3\sqrt{7}}{2} & 2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -4 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{3\sqrt{7}}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 2 \end{pmatrix},$$

活性： $4\sigma_z$

実数行列：電気多極子

( $\Gamma_3$ の波動関数は実数)

$$\frac{\sqrt{3}}{2}(x^2 - y^2) \rightarrow \begin{pmatrix} 0 & 0 & -2\sqrt{35} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 4 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -2\sqrt{35} & 4 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -7\sqrt{3} & -\frac{\sqrt{21}}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{21} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -7\sqrt{3} & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{\sqrt{21}}{2} \\ \hline 0 & 0 & 0 & -\frac{\sqrt{21}}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 2\sqrt{3} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{21} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{\sqrt{21}}{2} & 2\sqrt{3} & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

活性： $4\sigma_x$

実数行列：電気多極子

# 活性多極子の例：立方対称 $O_h$ の $\Gamma_3$ 二重項

$$\Gamma_{2u} : \sqrt{15}xyz \rightarrow \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 18\sqrt{5}i & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -18\sqrt{5}i & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -3\sqrt{105}i & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -3\sqrt{105}i & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -3\sqrt{105}i \\ 0 & 0 & 0 & 3\sqrt{105}i & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 3\sqrt{105}i & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 3\sqrt{105}i & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

活性： $-18 \sqrt{5} \sigma_y$

虚数行列：磁気多極子  
( $\Gamma_3$ の波動関数は実数)

$$\Gamma_{3g} : \frac{7\sqrt{15}}{6} \left[ z^4 - \frac{x^4 + y^4}{2} - \frac{3r^2}{7}(3z^2 - r^2) \right] \rightarrow \begin{pmatrix} 0 & -5\sqrt{21} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -5\sqrt{21} & 40\sqrt{15} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -40\sqrt{15} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{35\sqrt{15}}{4} & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{45\sqrt{105}}{4} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{35\sqrt{15}}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{35\sqrt{15}}{4} & -\frac{45\sqrt{105}}{4} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{45\sqrt{105}}{4} & -\frac{25\sqrt{15}}{4} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{25\sqrt{15}}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{45\sqrt{105}}{4} & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{25\sqrt{15}}{4} \end{pmatrix}$$

活性： $40\sqrt{15} \sigma_z$

ランク2の $\Gamma_{3g}$  多極子と従属関係  
(同じ既約表現だから)

単位行列    磁気    電気

$$\Gamma_3 \otimes \Gamma_3 = \Gamma_{1g} \oplus \Gamma_{2u} \oplus \Gamma_{3g}$$

$2 \times 2$

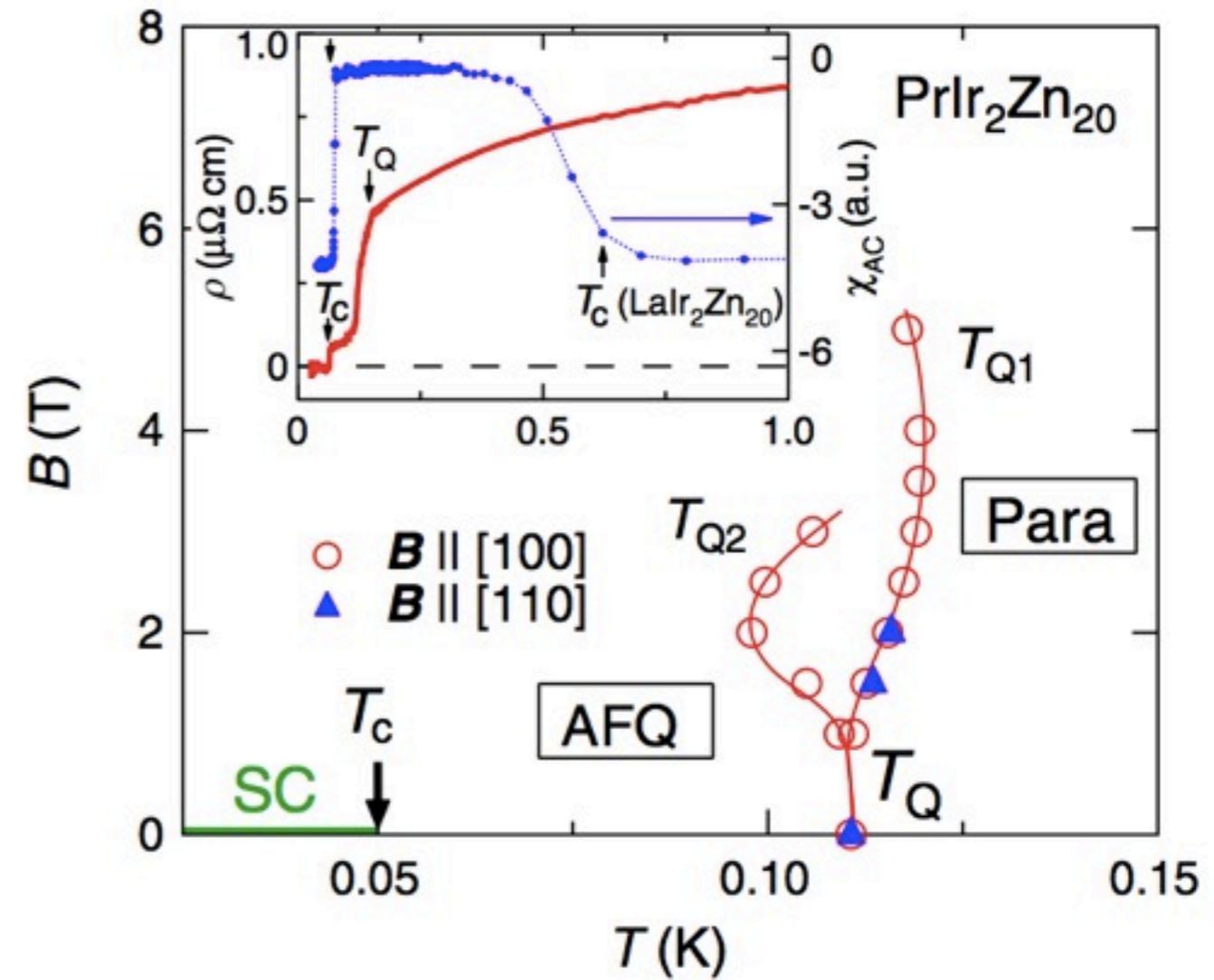
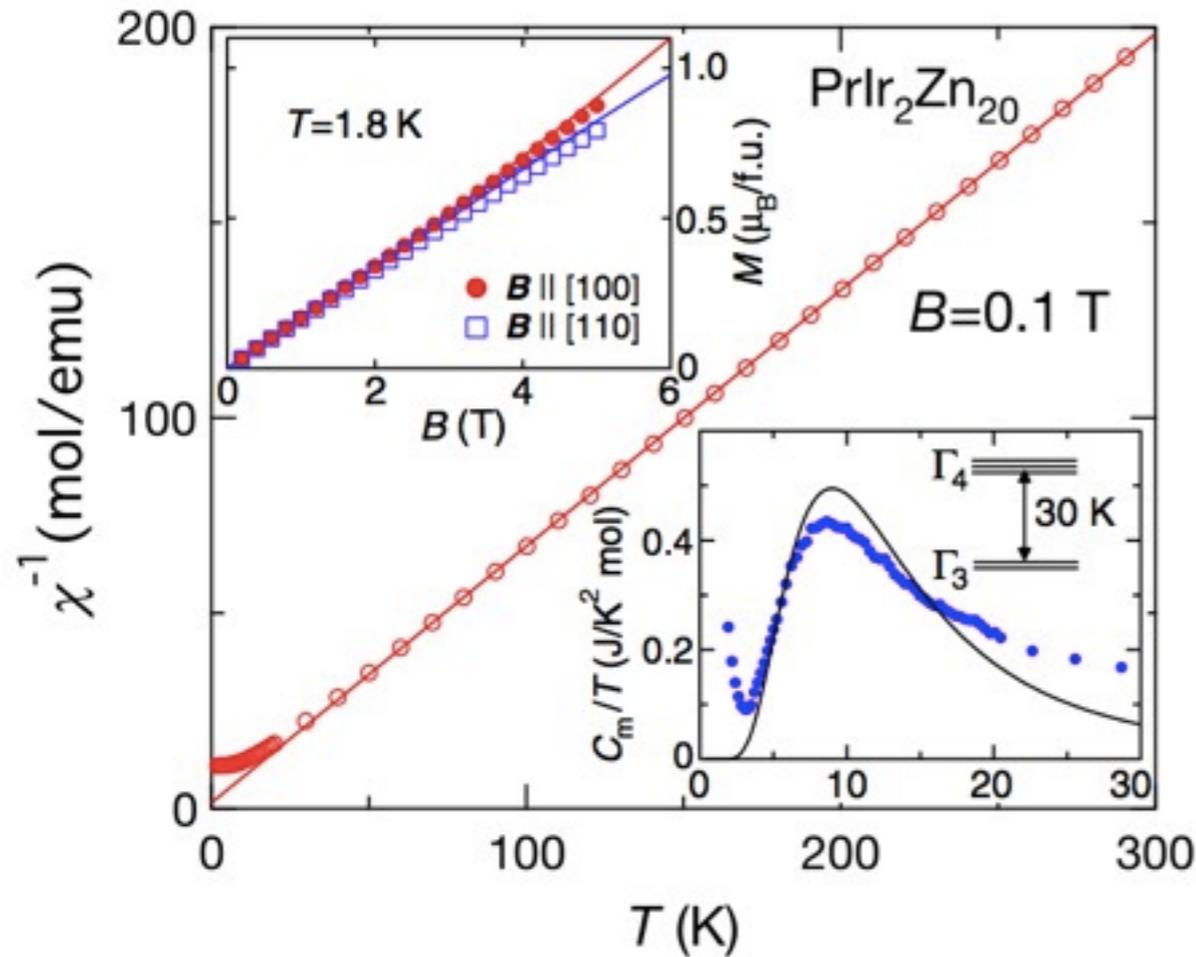
$1 + 1 + 2$

$\Gamma_3$  結晶場準位内では

$\Gamma_{2u}$  磁気多(八)極子と $\Gamma_{3g}$  電気多(四)極子が活性

パウリ行列で書けても、物理的性質は異なる！

T. Onimaru et al.: PRL **106** 177001 '11



- $\Gamma_3$  基底二重項
- 四極子秩序と超伝導の共存
- 四極子近藤効果 (非フェルミ液体) ?

# 活性多極子の例：正方対称D<sub>4h</sub>の一重項x3

U<sup>4+</sup> (J=4) : UX<sub>2</sub> (X=P, As, Sb, Bi), PrRu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>, UPt<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>, URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> (?) 等

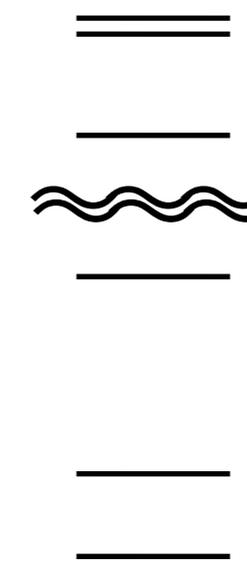
$$D_4 = 2\Gamma_1 \oplus \Gamma_2 \oplus \Gamma_3 \oplus \Gamma_4 \oplus 2\Gamma_5$$

J=4 : 結晶場基底

$$|\Gamma_1^{(1)}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \sin\theta [ | +4\rangle + | -4\rangle ] + \cos\theta | 0\rangle, \quad E_1^{(1)} = \frac{\Delta}{2} \left[ \frac{1}{3} + \frac{1}{\cos 2\theta} \right],$$

$$|\Gamma_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}i} [ | +4\rangle - | -4\rangle ], \quad E_2 = -\frac{\Delta}{3},$$

$$|\Gamma_1^{(2)}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \cos\theta [ | +4\rangle + | -4\rangle ] - \sin\theta | 0\rangle, \quad E_1^{(2)} = \frac{\Delta}{2} \left[ \frac{1}{3} - \frac{1}{\cos 2\theta} \right]$$



一重項 x 3

活性多極子  $(2\Gamma_1 + \Gamma_2) \otimes (2\Gamma_1 + \Gamma_2) = 3\Gamma_{1g} \oplus 2\Gamma_{1u} \oplus 2\Gamma_{2g} \oplus 2\Gamma_{2u}$

$\Gamma_{1u}$  :  $r^5 Z_{54}^{(s)}(\hat{r}) \propto xyz(x^2 - y^2) \rightarrow -630\eta$ , 三十二極子

$\Gamma_{2g}$  :  $r^4 Z_{44}^{(s)}(\hat{r}) \propto xy(x^2 - y^2) \rightarrow 105\xi$  十六極子

$\Gamma_{2u}$  :  $z \rightarrow 4\sigma$ ,  $r^5 Z_{54}^{(c)}(\hat{r}) \propto z(x^4 - 6x^2y^2 + y^4) \rightarrow 630\zeta$  双極子, 三十二極子

$$\eta = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \xi = \begin{pmatrix} 0 & c & 0 \\ c & 0 & -s \\ 0 & -s & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma = \begin{pmatrix} 0 & -is & 0 \\ is & 0 & ic \\ 0 & -ic & 0 \end{pmatrix}, \quad \zeta = \begin{pmatrix} 0 & -ic & 0 \\ ic & 0 & -is \\ 0 & is & 0 \end{pmatrix} \begin{matrix} \Gamma_1^{(1)} \\ \Gamma_2 \\ \Gamma_1^{(2)} \end{matrix}$$

$$c = \cos\theta, \quad s = \sin\theta$$

多極子秩序を起こすと結晶場エネルギーは損, 交換相互作用で損を上回る利得が必要

URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> の隠れた秩序と関連あり

# 活性多極子の例：立方対称 $O_h$ の $\Gamma_8$ 四重項

$Ce^{3+} (J=5/2) : Ce_{1-x}La_xB_6$

$$\Gamma_8 \otimes \Gamma_8 = \Gamma_{1g} \oplus \Gamma_{2u} \oplus \Gamma_{3g} \oplus 2\Gamma_{4u} \oplus \Gamma_{5g} \oplus \Gamma_{5u}$$

$$\Gamma_{1g} : I = \frac{2}{5\sqrt{21}} J_{4,1g},$$

$$\Gamma_{2u} : \xi \equiv \tau^y = \frac{2}{9\sqrt{5}} J_{3,2u},$$

$$\Gamma_{3g} : \tau' \equiv (\tau^z, \tau^x) = \frac{1}{4} J_{2,3g,(1,2)},$$

$$\Gamma_{4u}^{(1)} : \sigma \equiv (\sigma^x, \sigma^y, \sigma^z) = \frac{14}{15} (J_x, J_y, J_z) - \frac{4}{45} J_{3,4u,(1,2,3)},$$

$$\Gamma_{4u}^{(2)} : \eta \equiv (\eta^+ \sigma^x, \eta^- \sigma^y, \tau^z \sigma^z) = -\frac{2}{15} (J_x, J_y, J_z) + \frac{7}{45} J_{3,4u,(1,2,3)},$$

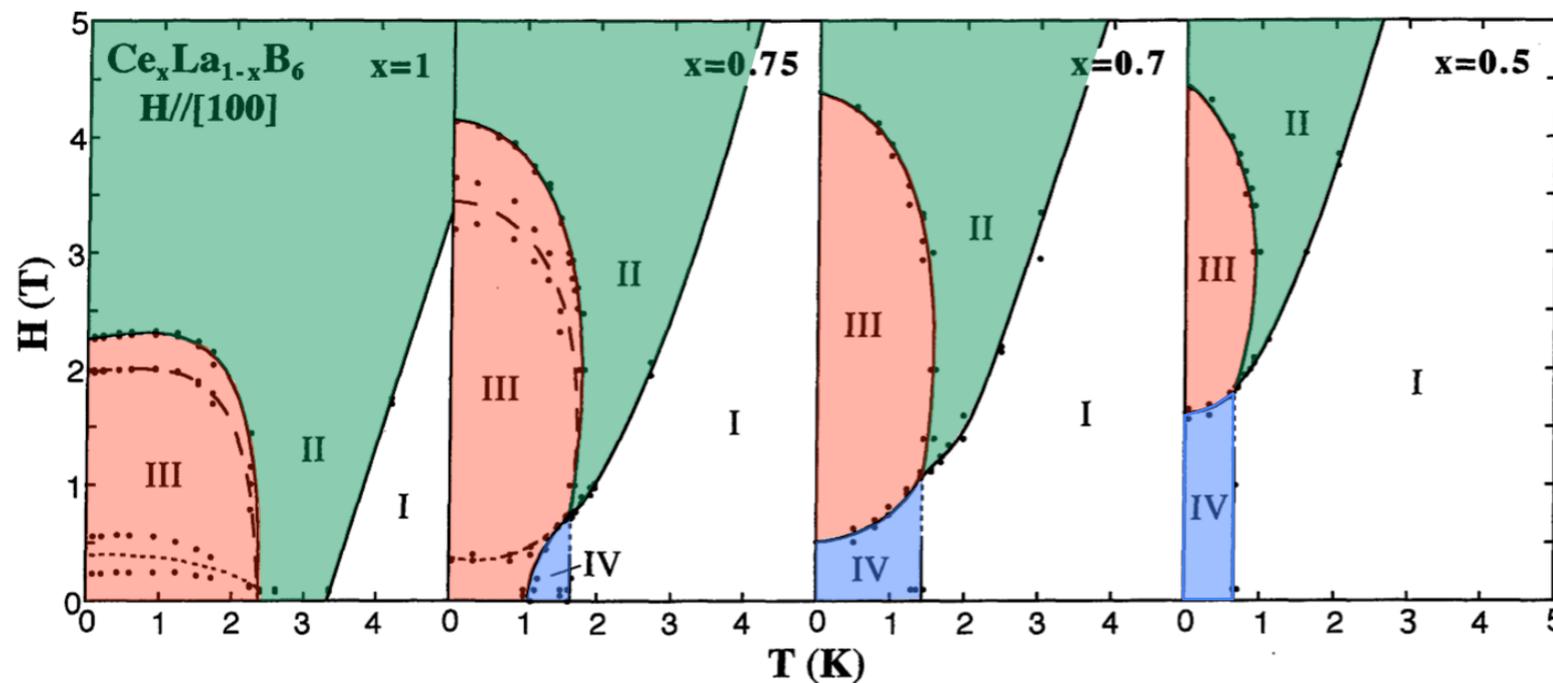
$$\Gamma_{5g} : \mu \equiv (\tau^y \sigma^x, \tau^y \sigma^y, \tau^y \sigma^z) = J_{2,5g,(1,2,3)},$$

$$\Gamma_{5u} : \zeta \equiv (\zeta^+ \sigma^x, \zeta^- \sigma^y, \tau^x \sigma^z) = \frac{1}{3\sqrt{5}} J_{3,5u,(1,2,3)}$$

$$\tau^+ |\Gamma_8; b\sigma\rangle = |\Gamma_8; a\sigma\rangle, \quad \sigma^+ |\Gamma_8; \tau-\rangle = |\Gamma_8; \tau+\rangle$$

$$\eta^\pm = -\frac{1}{2} (\tau^x \pm \sqrt{3}\tau^z), \quad \zeta^\pm = -\frac{1}{2} (\tau^z \mp \sqrt{3}\tau^x)$$

~ 540 K  
理想的な  
四重項

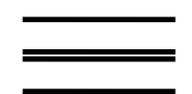
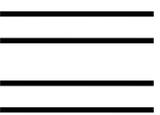


I. para

II. AFQ ( $\Gamma_{5g}$ )

III. AFQ ( $\Gamma_{5g}$ ) + AFM ( $\Gamma_{4u}$ )

IV. AFO ( $\Gamma_{5u}$ )



スクッテルダイト：PrOs<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>

$T_h$ ：4回軸がなく， $O_h$ の $\Gamma_4$ と $\Gamma_5$ は共に $\Gamma_4^{(t)}$ となって混ざる

$$|\Gamma_1^{(t)}\rangle = |\Gamma_1\rangle \quad \theta \gtrsim 0$$

$$|\Gamma_4^{(t)}; \gamma\rangle = \sin \theta |\Gamma_4; \gamma\rangle + \cos \theta |\Gamma_5; \gamma\rangle, \quad (\gamma = \pm, 0)$$

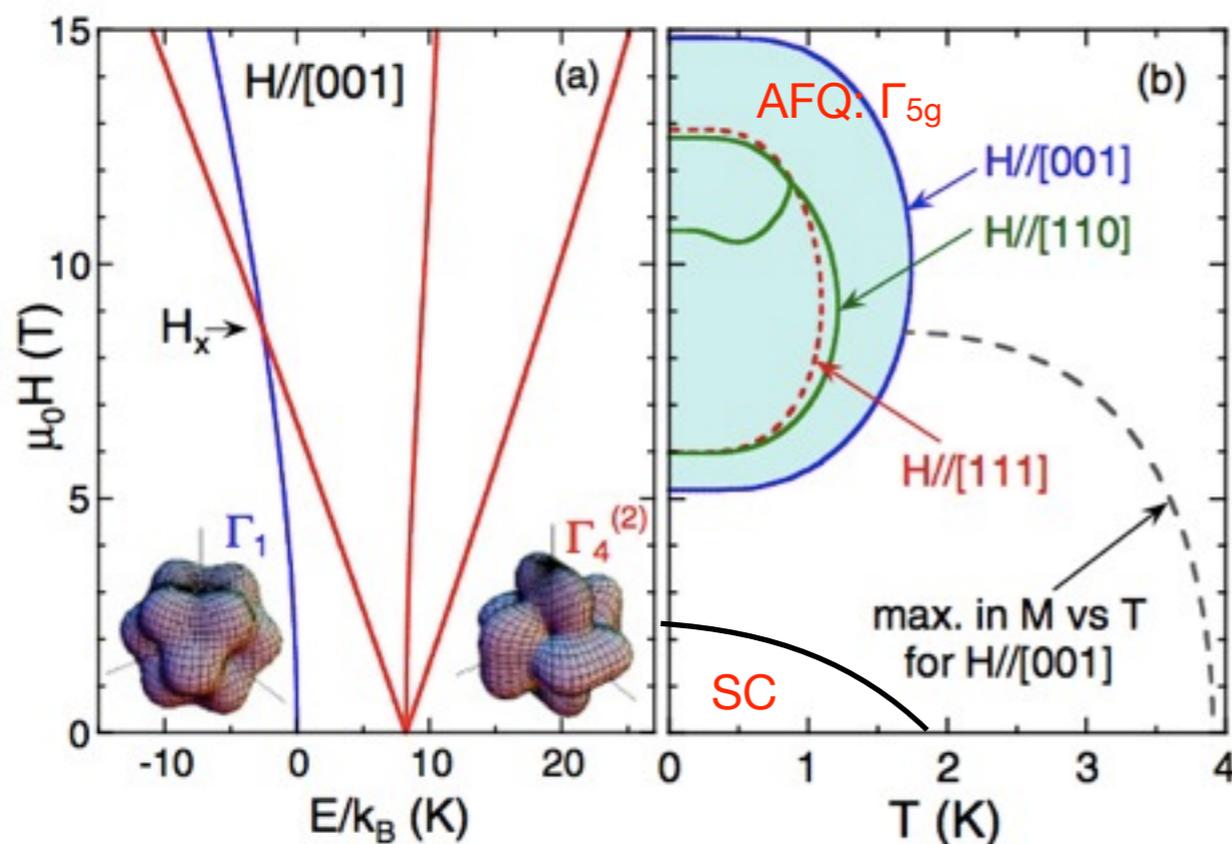
≡≡≡ 擬四重項  
~ 10 K  
—

活性多極子

$$(\Gamma_1 + \Gamma_k) \otimes (\Gamma_1 + \Gamma_k) = \Gamma_{1g} \oplus \Gamma_{kg} \oplus \Gamma_{ku} \oplus (\Gamma_{1g} \oplus \Gamma_{3g} \oplus \Gamma_{4u} \oplus \Gamma_{5g}), \quad (k = 4, 5)$$

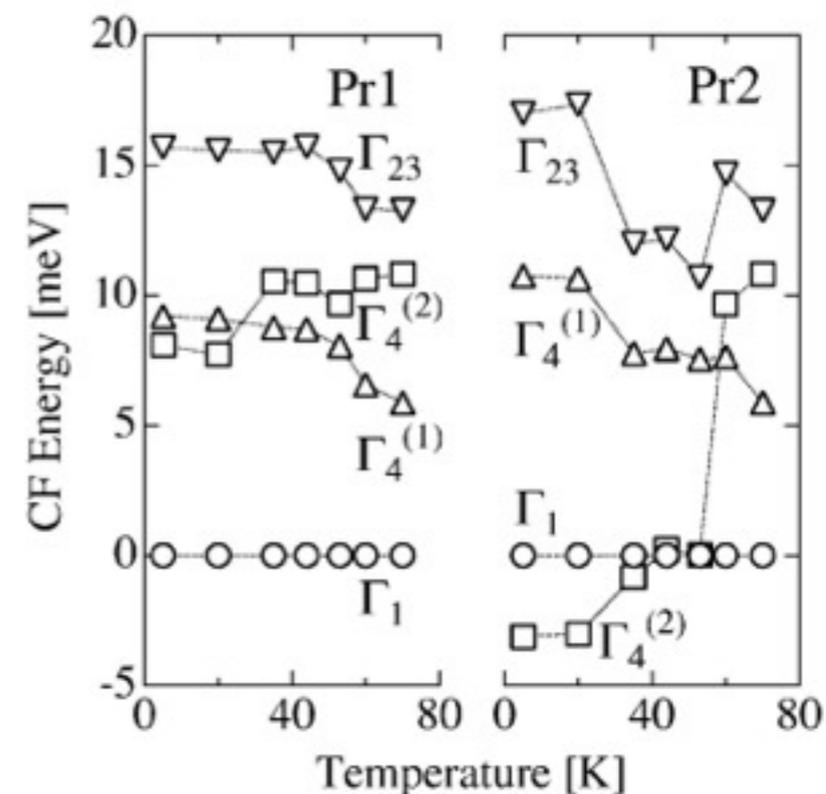
ほとんど  $k=5$  ( $\theta \sim 0$ )

Y. Aoki et al.: JPSJ 76 051006 '07



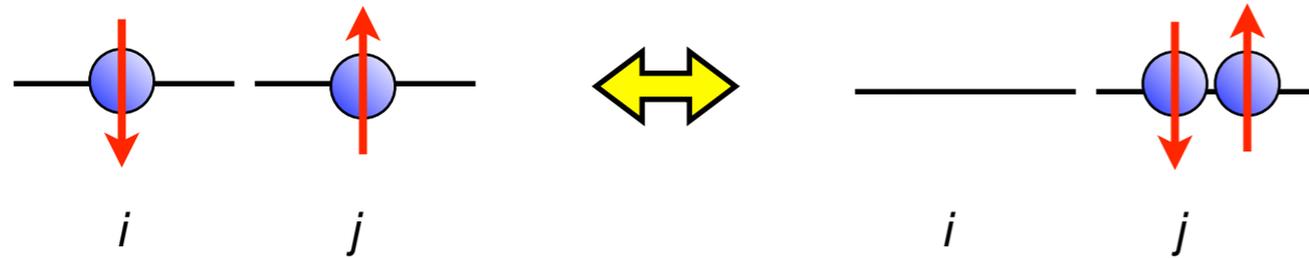
PrRu<sub>4</sub>P<sub>12</sub>

K. Iwasa et al.: PRB 72 024414 '05



AFH:  $\Gamma_{1g}$  (scalar, hexadeca)

## 超交換相互作用 (絶縁体)



2次摂動によるエネルギーの低下

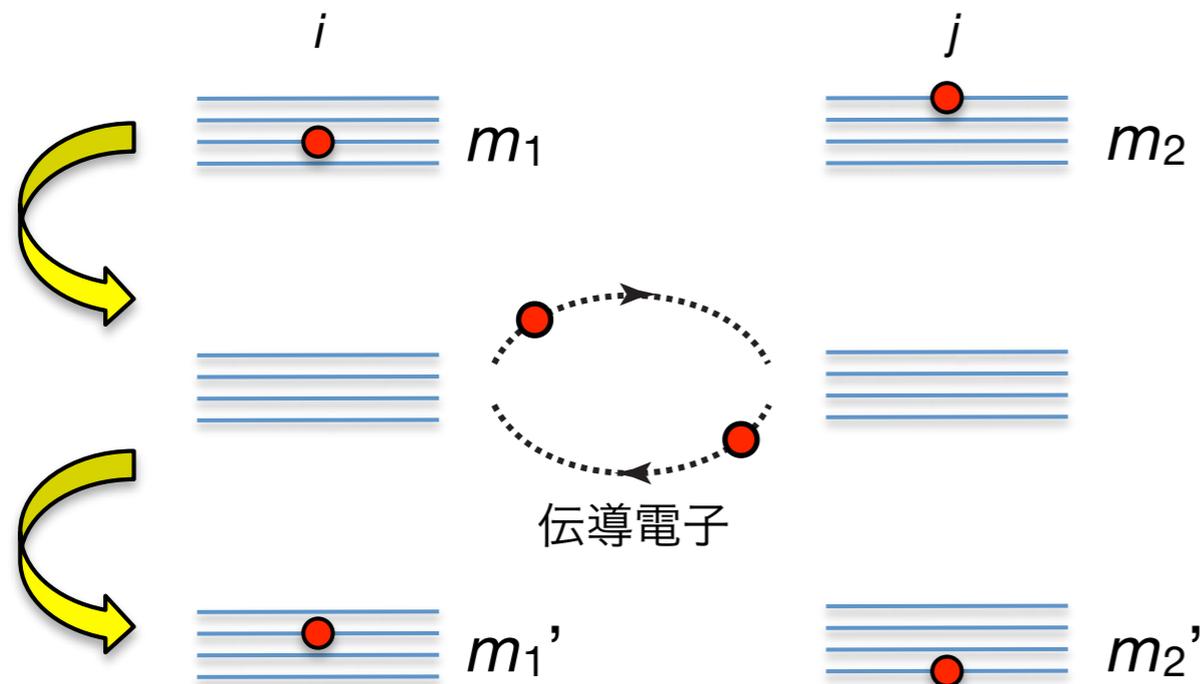
$$E_0^{(2)} = E_0 - \sum_m \frac{\langle 0 | H_1 | m \rangle \langle m | H_1 | 0 \rangle}{E_m - E_0}$$

$$H_{\text{ex}} = J \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j = J [S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y + S_i^z S_j^z]$$

各成分の相互作用:

$J \sim t^2 / U$  程度の大きさ

## RKKY相互作用 (金属)



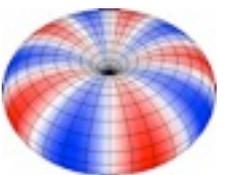
$$H_{\text{ex}} = J_{\text{RKKY}} [X_i^1 X_j^1 + X_i^2 X_j^2 + \dots + X_i^k X_j^k]$$

すべての多極子間の相互作用: 同程度!

$$J_{\text{RKKY}} \sim \left( \frac{V^2}{U} \right)^2$$

微視的な導出は難しい

$$|5\rangle_c = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \left| +\frac{5}{2} \right\rangle + \left| -\frac{5}{2} \right\rangle \right]$$

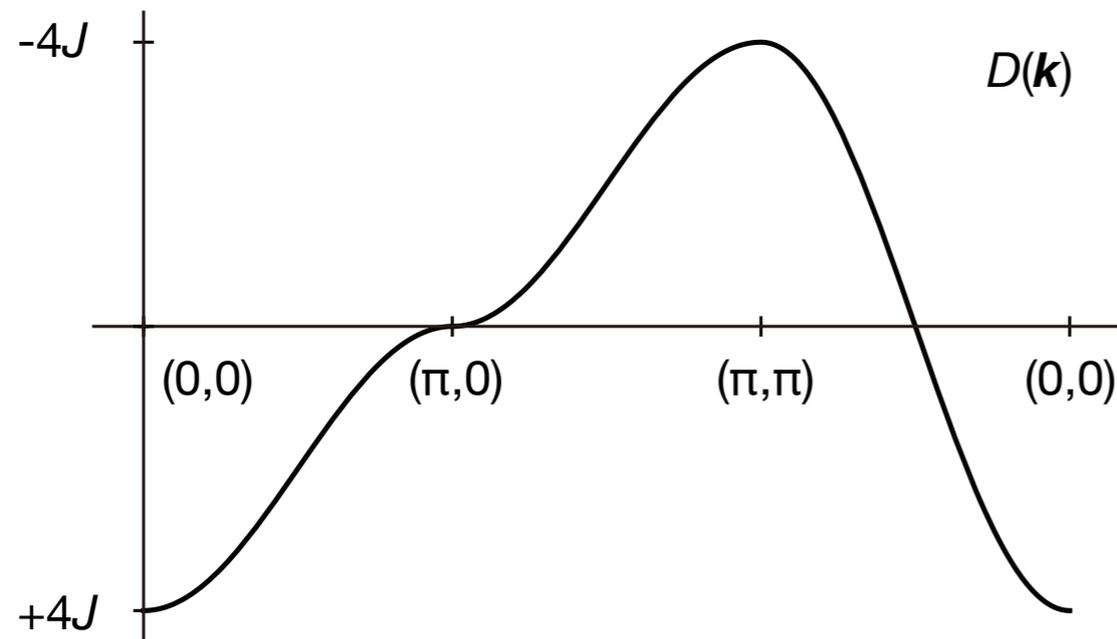


## 一般的な形

$$\begin{aligned}
 \hat{H} &= -\frac{1}{2} \sum_{ij}^{i \neq j} \sum_{\alpha\beta} D_{ij}^{\alpha\beta} \hat{X}_i^\alpha \hat{X}_j^\beta - \sum_{i\alpha} h_i^\alpha \hat{X}_i^\alpha + \sum_i \hat{H}_i^{\text{CEF}} \\
 &= -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\alpha\beta} D^{\alpha\beta}(\mathbf{k}) \hat{X}^\alpha(\mathbf{k}) \hat{X}^\beta(-\mathbf{k}) - \sum_{i\alpha} h_i^\alpha \hat{X}_i^\alpha + \sum_i \hat{H}_i^{\text{CEF}}
 \end{aligned}$$

2次元正方格子：最近接反強相互作用 ( $J < 0$ )

$D(\mathbf{k})$  が最大となる  $\mathbf{k} (= \mathbf{Q})$  の秩序が最初にかかる



平均場の感受率： $\chi(\mathbf{Q})$  が転移温度で発散

$$\chi(\mathbf{k}) = \frac{\chi_0(T)}{1 - \chi_0(T)D(\mathbf{k})}$$

$\chi_0(T)$  局所感受率

$$D(\mathbf{k}) = 2J \{ \cos(k_x a) + \cos(k_y a) \}$$

平均場近似：対称性が自動的に考慮される

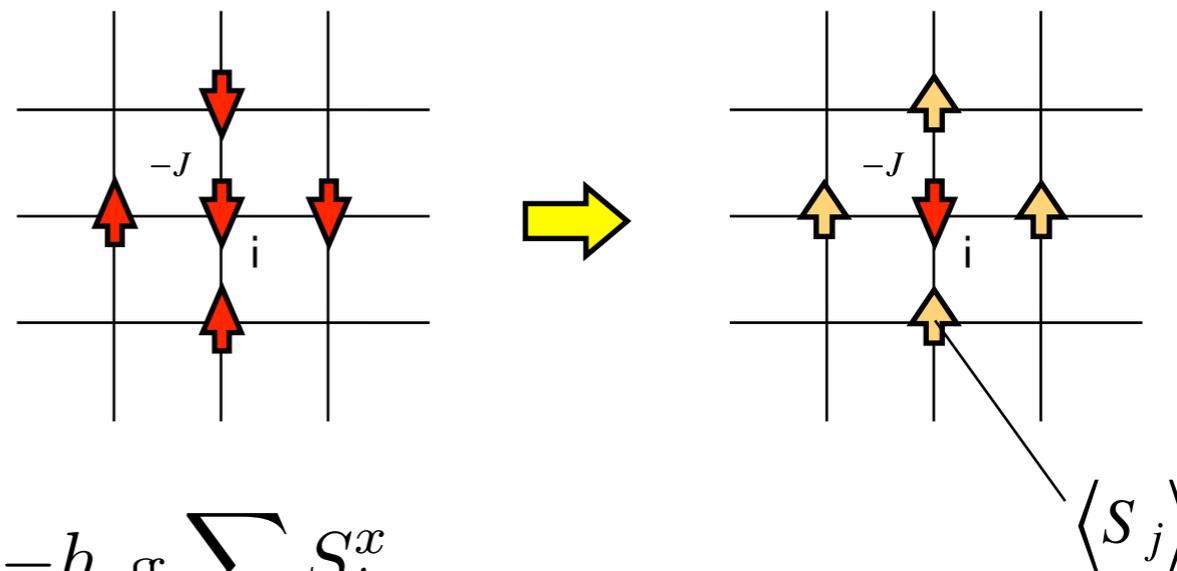
## ハイゼンベルグ模型の平均場近似

$$H = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - h \cdot \sum_i \mathbf{S}_i, \quad (S = 1/2, J > 0)$$

平均場近似 ( $i$  サイト, 平均磁化  $\parallel x$ )

$$-J \mathbf{S}_i \cdot \sum_j^{\text{n.n.}} \mathbf{S}_j \rightarrow -J S_i^x z \langle S_j^x \rangle$$

$z$ : 最近接格子点の数



$$H = -(h^x + Jz \langle S_j^x \rangle) \sum_i S_i^x \equiv -h_{\text{eff}} \sum_i S_i^x$$

有効磁場

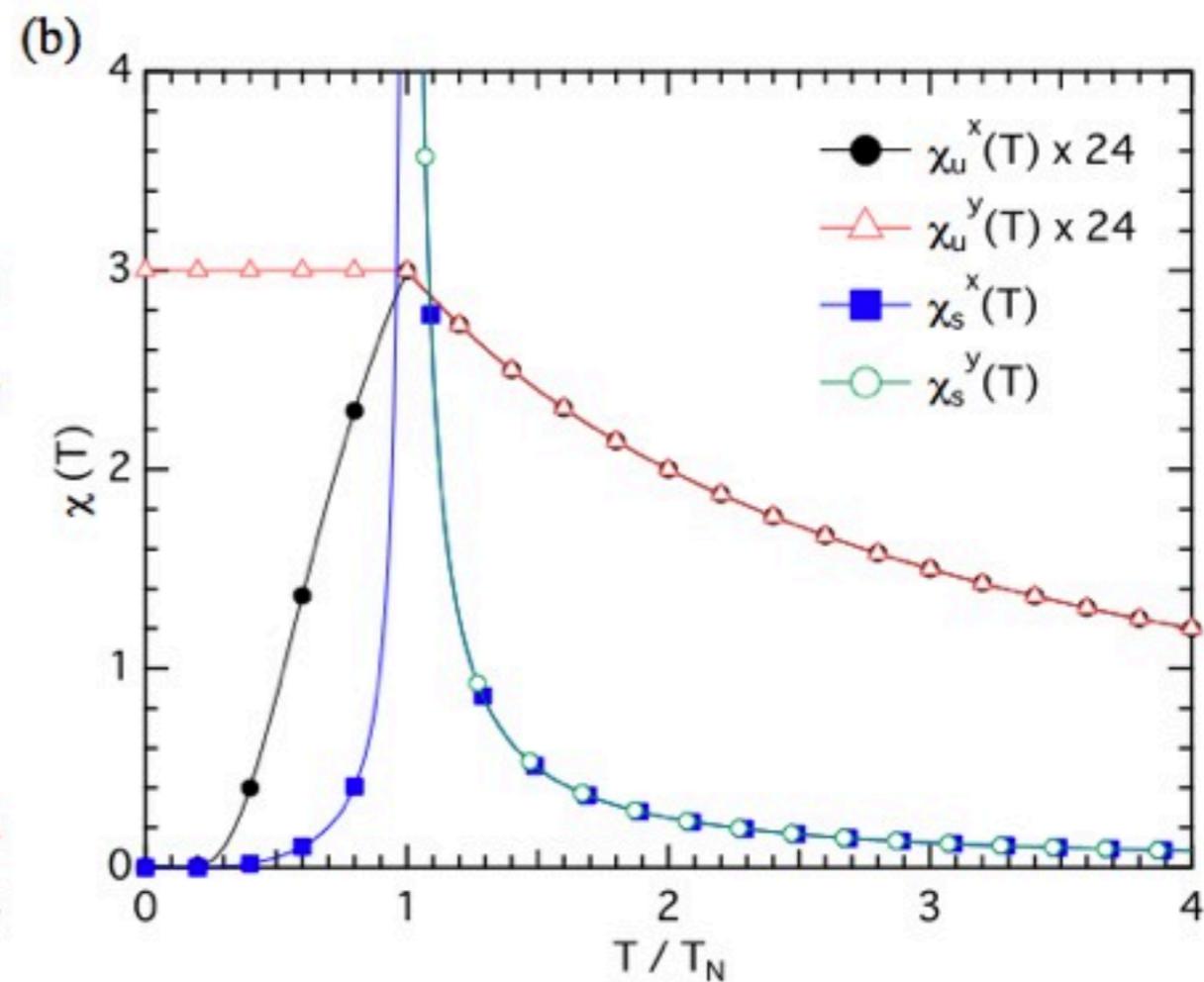
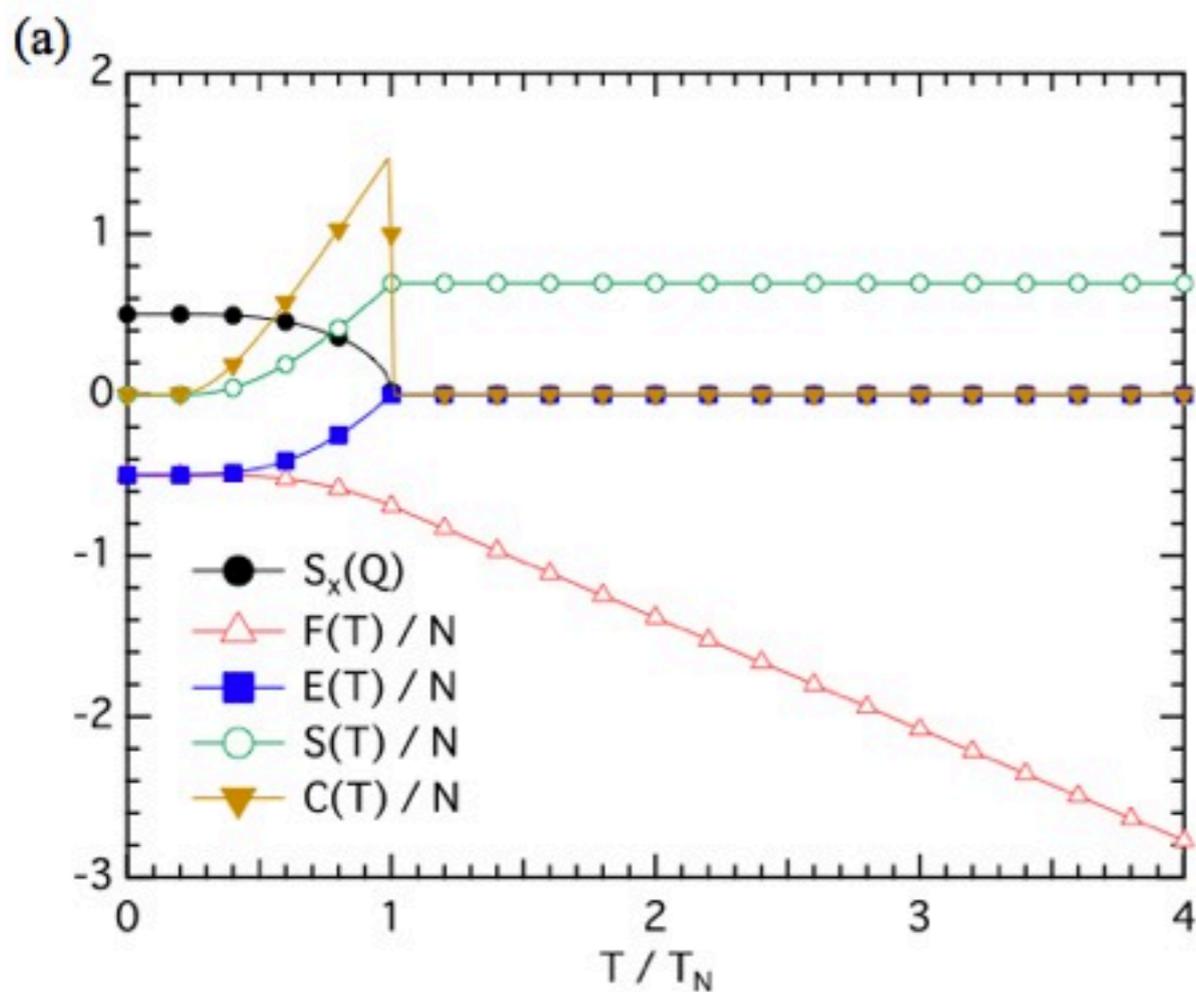
$$h_{\text{eff}} = h^x + Jzm, \quad (m = \langle S_i^x \rangle)$$

平均磁化

$$m = \sum_{\sigma} \frac{\pm 1/2}{2} \frac{e^{\sigma h_{\text{eff}}/2T}}{\sum_{\sigma} e^{\sigma h_{\text{eff}}/2T}} = \frac{1}{2} \tanh \left( \frac{h^x + Jzm}{2T} \right)$$

平均場方程式

(つじつまの合うように  $m$  を決める)

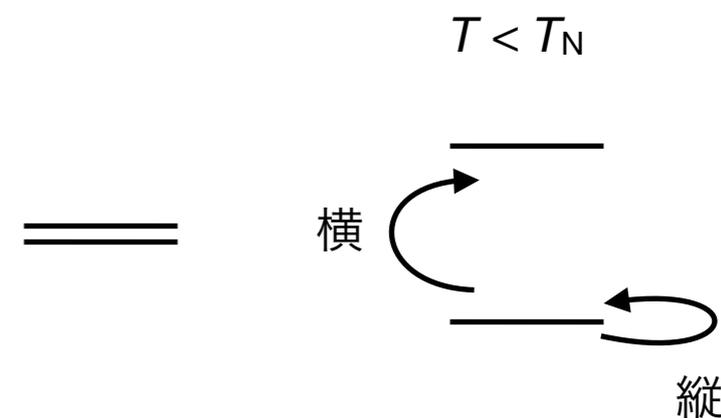


・ 比熱の跳び, 縦感受率( $\mathbf{Q}$ )の発散

$$T < T_N$$

・ 縦感受率(0)の減少 [縮退が解けた], 横感受率(0)一定 [ヴァンブレック]

・ 横感受率 ( $\mathbf{Q}$ )の発散 [ギャップレスモードの存在]



$$H = D \sum_{\langle i,j \rangle} (\tau'_i \cdot \tau'_j + \mu_i \cdot \mu_j + \sigma_i \cdot \sigma_j + \eta_i \cdot \eta_j + \zeta_i \cdot \zeta_j + \xi_i \cdot \xi_j) + H_Z.$$

$\Gamma_{3g}$        $\Gamma_{5g}$        $\Gamma_{4u}$        $\Gamma_{4u}$        $\Gamma_{5u}$        $\Gamma_{2u}$       ゼーマン項

自由エネルギー

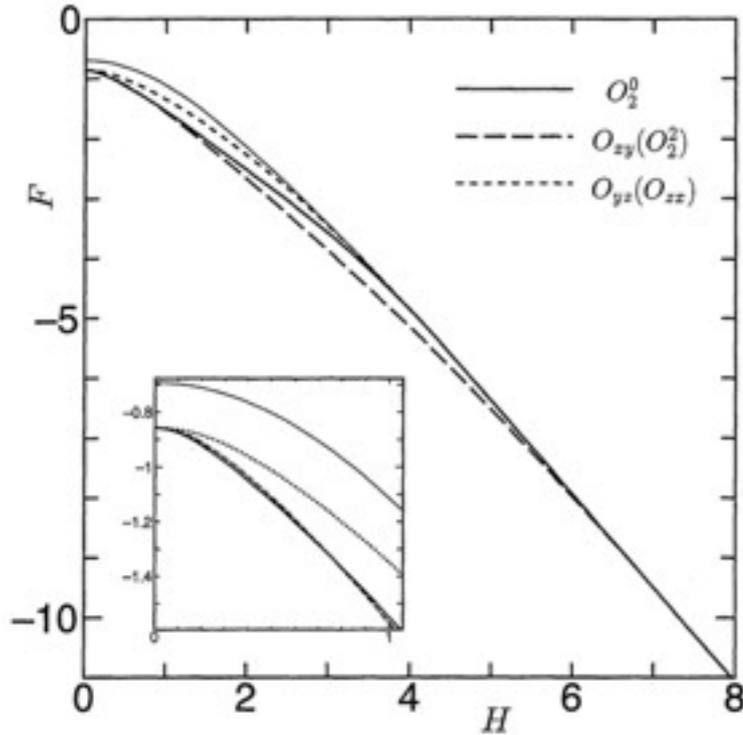


Fig. 2. Free energies of possible ordered phases at  $T = 0.5$  as functions of the field strength with the direction  $(0, 0, 1)$ : The thin solid line represents the free energy of the paramagnetic phase. The inset shows the low-field region.

温度・磁場相図

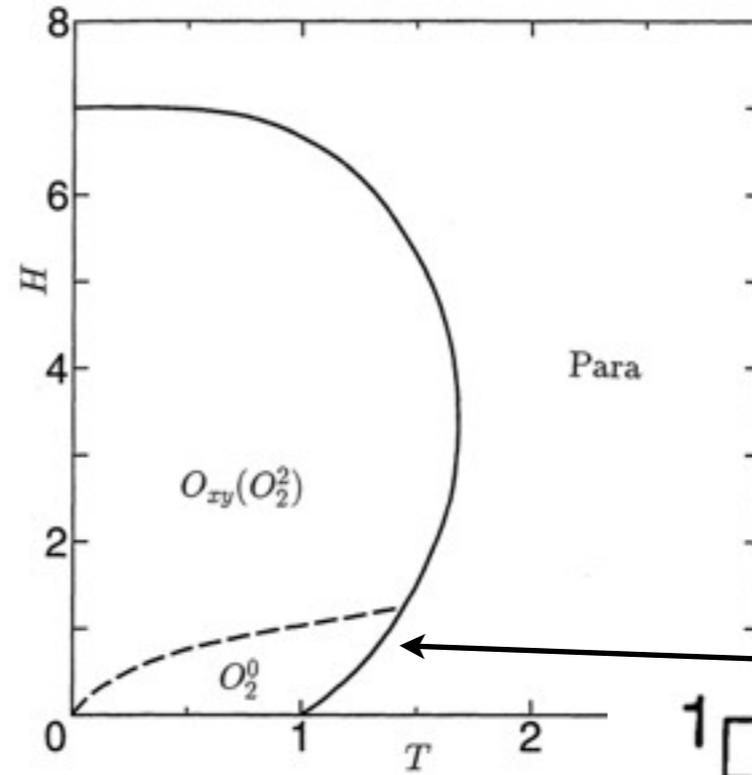


Fig. 3. Phase diagram for the field direction  $(0, 0, 1)$ : the solid line represents a second-order-transition line between paramagnetic and quadrupolar phases, and the quadrupolar phases are separated by a first-order transition given by the dashed line.

NMRで内部磁場を観測

M. Takigawa et al.: JPSJ **52** 728 '83  
O. Sakai et al.: JPSJ **66** 3005 '97

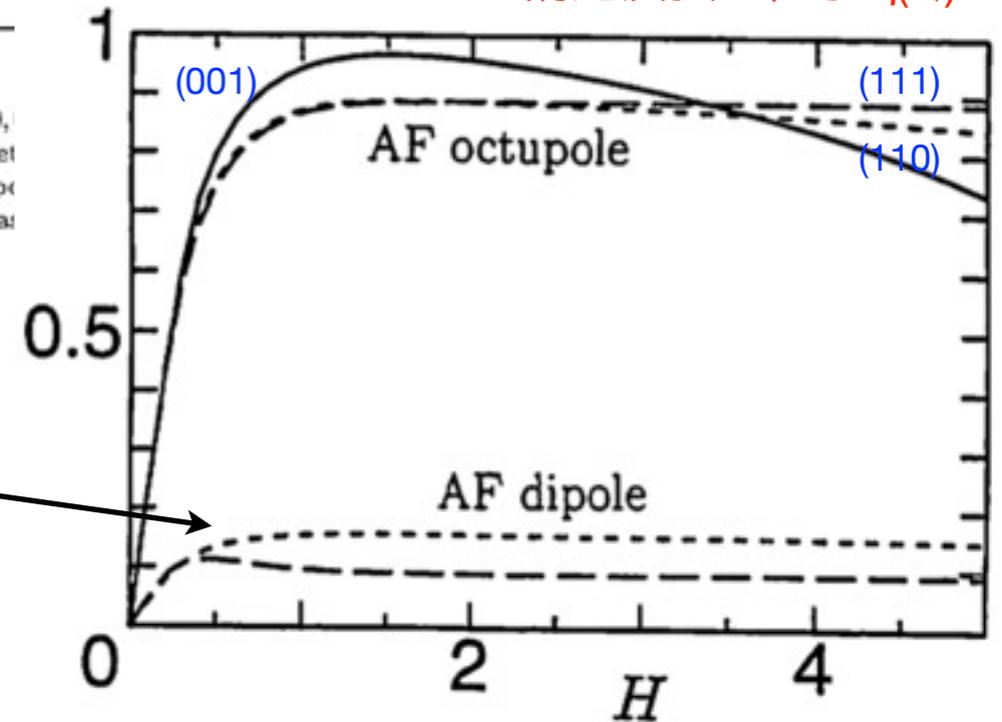
共鳴X線で直接観測

T. Matsumura et al.: PRL **103** 017203 '09

誘起反強八極子  $\xi(Q)$

誘起反強双極子  $\sigma(Q), \eta(Q)$

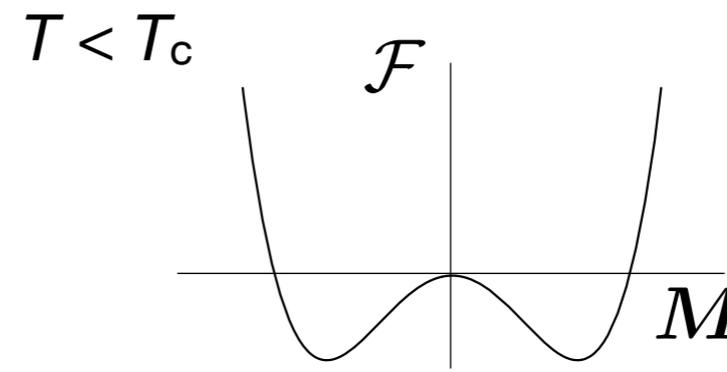
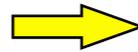
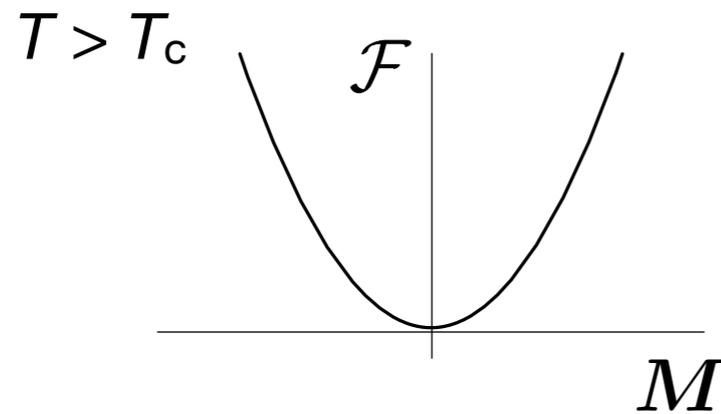
中性子散乱で観測



## 「自由エネルギー」

可能な秩序変数から、点群の恒等表現、時間反転偶になる組み合わせを作る

$$\mathcal{F} = \underbrace{a(T - T_c)}_{\text{感受率の逆数}} (M_x^2 + M_y^2 + M_z^2) + b(M_x^2 + M_y^2 + M_z^2)^2 - hM_z + \dots$$



## 一般形

$$F = - \sum_i \sum_{\alpha} h_i^{\alpha} X_i^{\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{ij} \sum_{\alpha\beta} g_{ij}^{\alpha\beta} X_i^{\alpha} X_j^{\beta} + \frac{1}{3} \sum_i \sum_{\alpha\beta\gamma} g^{\alpha\beta\gamma} X_i^{\alpha} X_i^{\beta} X_i^{\gamma} + \frac{1}{4} \sum_i \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} g^{\alpha\beta\gamma\delta} X_i^{\alpha} X_i^{\beta} X_i^{\gamma} X_i^{\delta}$$

時間反転：磁気多極子は偶数個

恒等表現：既約分解が $\Gamma_{1g}$ を含む

$$\Gamma_{\alpha} \otimes \Gamma_{\beta} \otimes \Gamma_{\gamma} = \Gamma_a \oplus \Gamma_b \oplus \dots$$

状態方程式  $\partial F / \partial X^\alpha(-\mathbf{k}) = 0$

$$h^\alpha(\mathbf{k}) = \sum_{\beta} g^{\alpha\beta}(\mathbf{k}) X^\beta(\mathbf{k}) + \sum_{\mathbf{p}} \sum_{\beta\gamma} g^{\alpha\beta\gamma} X^\beta(\mathbf{p}) X^\gamma(\mathbf{k} - \mathbf{p}) \\ + \sum_{\mathbf{p}, \mathbf{q}} \sum_{\beta\gamma\delta} g^{\alpha\beta\gamma\delta} X^\beta(\mathbf{p}) X^\gamma(\mathbf{q}) X^\delta(\mathbf{k} - \mathbf{p} - \mathbf{q})$$

例：O<sub>h</sub>群の3次項

$\Gamma_{1g}$ を含む組み合わせ  $\Gamma_{4u} \otimes \Gamma_{4u} \otimes \Gamma_{5g}, \quad \Gamma_{4u} \otimes \Gamma_{4u} \otimes \Gamma_{3g},$   
 $\Gamma_{4u} \otimes \Gamma_{3g} \otimes \Gamma_{5u},$   
 $\Gamma_{5g} \otimes \Gamma_{4u} \otimes \Gamma_{5u}, \quad \Gamma_{2u} \otimes \Gamma_{4u} \otimes \Gamma_{5g}$

$\alpha = \text{dipole } (z), \mathbf{k}=0$  として

運動量の和がゼロ

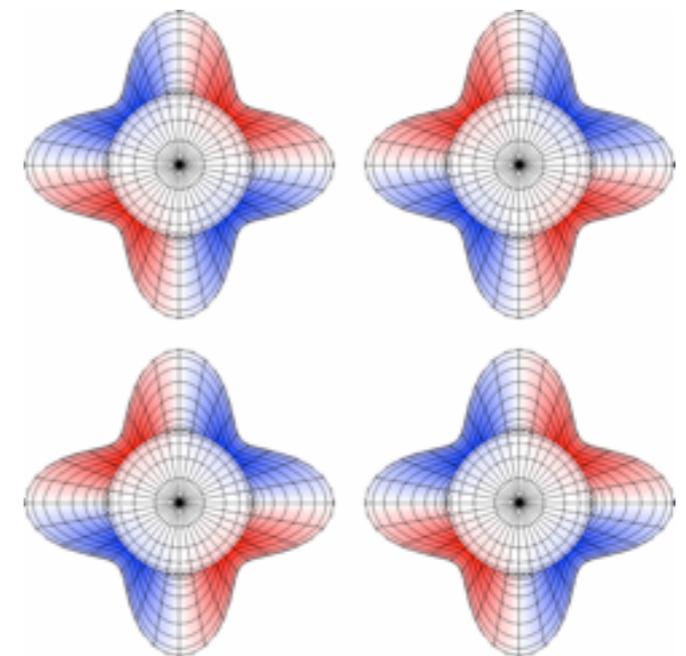
$$H_z = g_1 J_z + \underline{g_2 O_{20} J_z} + \underline{g_3 O_{xy} T_{xyz}} + g_4 O_{22} T_x^\beta + g_5 (O_{yz} T_y^\beta - O_{zx} T_x^\beta) + g_6 (J_y O_{yz} + J_x O_{zx})$$

磁化

誘起四極子(一様)

$O_{20}(\mathbf{Q})$  秩序：誘起  $J_z(\mathbf{Q})$

$O_{xy}(\mathbf{Q})$  秩序：誘起  $T_{xyz}(\mathbf{Q})$



磁場下では対称性が低下し，全て同じ既約表現 (C<sub>4v</sub>群のΓ<sub>4</sub>) になった

## Ce<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>B<sub>6</sub>のIV相：反強八極子秩序

秩序変数  $T_\beta(\mathbf{Q}) \equiv \frac{1}{\sqrt{3}} [T_x^\beta(\mathbf{Q}) + T_y^\beta(\mathbf{Q}) + T_z^\beta(\mathbf{Q})] \rightarrow \propto (x - y)(y - z)(z - x)$

誘起秩序変数  $O(\mathbf{0}) \equiv \frac{1}{\sqrt{3}} [O_{yz}(\mathbf{0}) + O_{zx}(\mathbf{0}) + O_{xy}(\mathbf{0})] \rightarrow \propto yz + zx + xy$

### 自由エネルギー

$$F = \frac{a}{2}(T - T_{\text{IV}})T_\beta(\mathbf{Q})^2 + \frac{b}{4}T_\beta(\mathbf{Q})^4 + \frac{a'}{2}O(\mathbf{0})^2 + gT_\beta(\mathbf{Q})^2O(\mathbf{0})$$

$a, a', b > 0$

### 秩序変数の温度依存性

歪み発生

$$T_\beta(\mathbf{Q}) = \sqrt{A(T_{\text{IV}} - T)}, \quad O(\mathbf{0}) = -\frac{g}{a}A(T_{\text{IV}} - T) \propto T_\beta(\mathbf{Q})^2 \quad A = aa'/(a'b - 2g^2) > 0$$

### 感受率

$$\chi_{5u}(\mathbf{Q}) = \begin{cases} \frac{1}{2a(T_{\text{IV}} - T)} & (T < T_{\text{IV}}) \\ \frac{1}{a(T - T_{\text{IV}})} & (T > T_{\text{IV}}) \end{cases}, \quad \chi_{5g}(\mathbf{0}) = \begin{cases} \frac{bA}{qa'} & (T < T_{\text{IV}}) \\ \frac{1}{a'} & (T > T_{\text{IV}}) \end{cases}$$

C<sub>44</sub>弾性定数に

不連続な(急激な)ソフト化

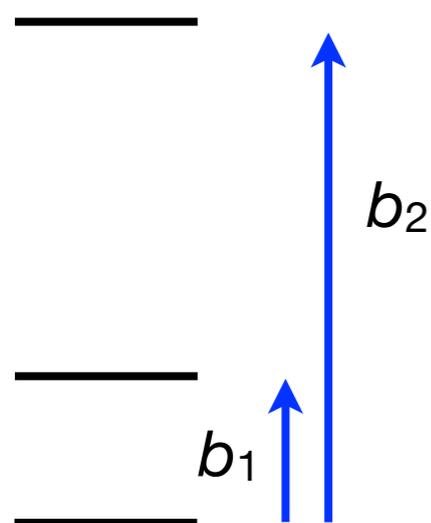
## 自発的対称性の破れ (2次転移)

剛性の獲得：

対称性が破れる前に連続対称性があれば， $\mathbf{k} \rightarrow 0$  でギャップレスな励起が存在する (南部・ゴールドストーンモード)

## スピン波 (Holstein-Primakoff法)

HK and Y. Kuramoto JPSJ **70** 3076 '01  
R. Shiina et al. JPSJ **72** 1216 '03  
HK et al. JPSJ **78** 094713 '09



平均場の  
固有状態

低温：ほとんど基底状態 (励起状態の占有確率は小さい)

$b_i$  : HP ボゾン

$$\hat{X}_i^\alpha = (X_{00}^\alpha)_i + \sum'_m \left[ (X_{m0}^\alpha)_i b_{mi}^\dagger + (X_{0m}^\alpha)_i b_{mi} \right] + \sum'_{mn} (W_{mn}^\alpha)_i b_{mi}^\dagger b_{ni} + \dots,$$

$$W_{mn}^\alpha = X_{mn}^\alpha - X_{00}^\alpha \delta_{mn}$$

自由ボゾン近似・・・ボゾンの分散関係が集団励起を表す

$$\hat{H} = \sum_{ij} \sum'_{mn} \left[ A_{ij}^{mn} b_{mi}^\dagger b_{nj} + \frac{1}{2} \left( B_{ij}^{mn} b_{mi}^\dagger b_{nj}^\dagger + \text{h.c.} \right) \right] + H_0,$$

$$A_{ij}^{mn} = \epsilon_{0m}^{(i)} \delta_{ij} \delta_{mn} - \sum_{\alpha\beta} D_{ij}^{\alpha\beta} (X_{m0}^\alpha)_i (X_{0n}^\beta)_j = (A_{ji}^{nm})^*,$$

$$B_{ij}^{mn} = - \sum_{\alpha\beta} D_{ij}^{\alpha\beta} (X_{m0}^\alpha)_i (X_{n0}^\beta)_j = B_{ji}^{nm}$$

## 相関関数

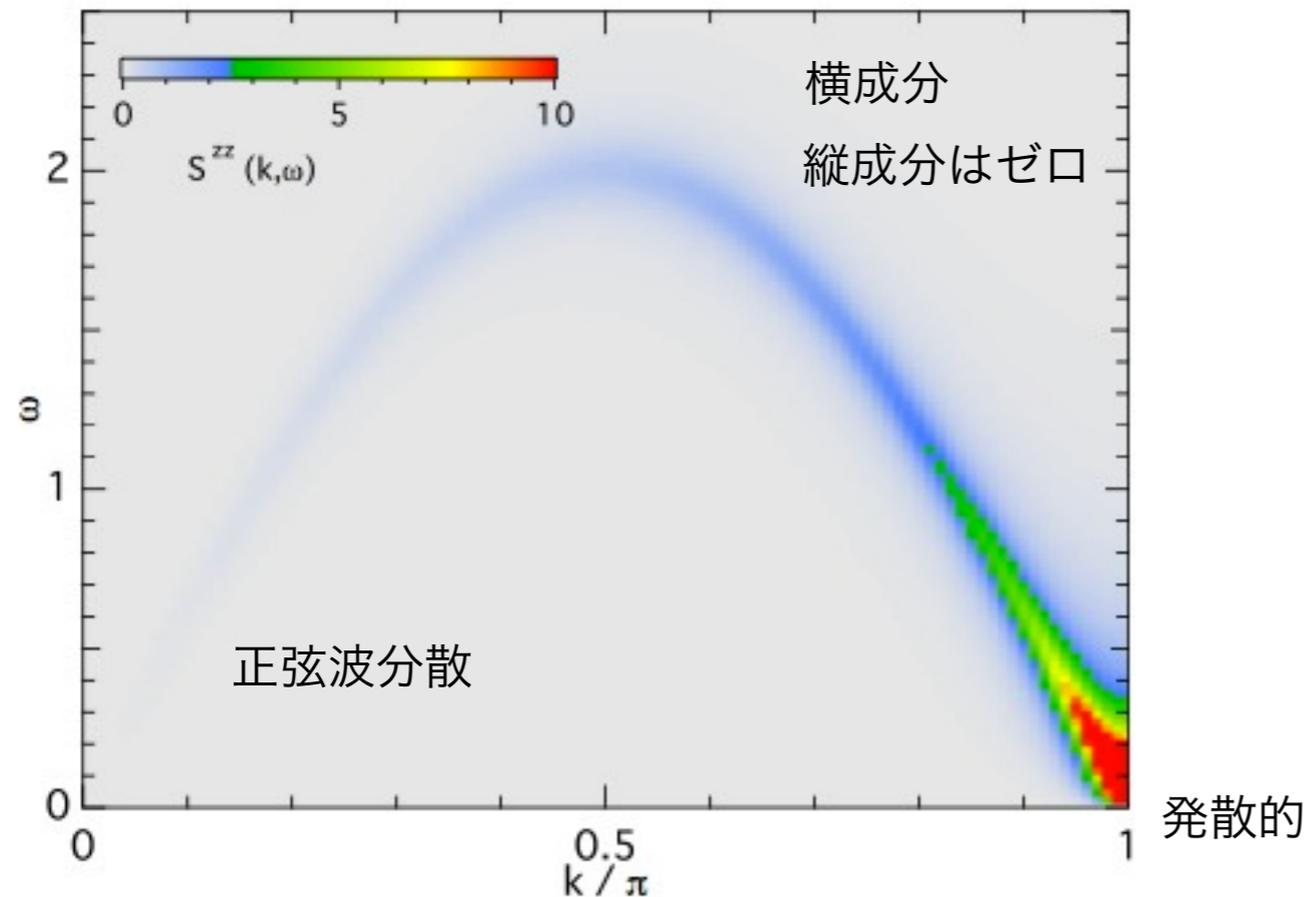
$$\chi^{\alpha\beta}(\mathbf{k}, \omega) \equiv i \int_0^{\infty} dt e^{i\omega t} \left\langle \left[ \delta \hat{X}^{\alpha}(\mathbf{k}, t), \delta \hat{X}^{\beta}(-\mathbf{k}) \right] \right\rangle$$

ボゾンの励起エネルギーと行列要素から求められる

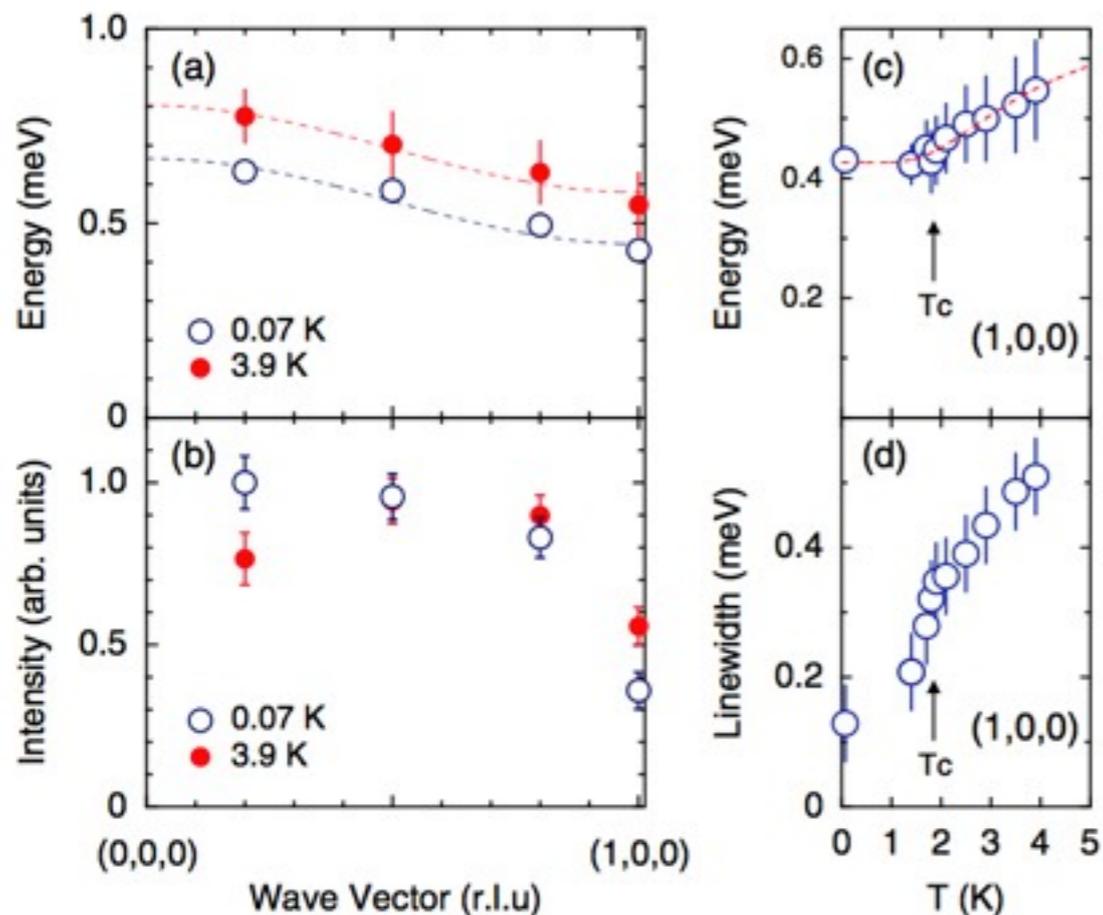
$T=0$  の動的構造関数  $\alpha =$  双極子成分：中性子散乱強度

$$S^{\alpha\beta}(\mathbf{k}, \omega) = \frac{1}{\pi} \text{Im} \chi^{\alpha\beta}(\mathbf{k}, \omega)$$

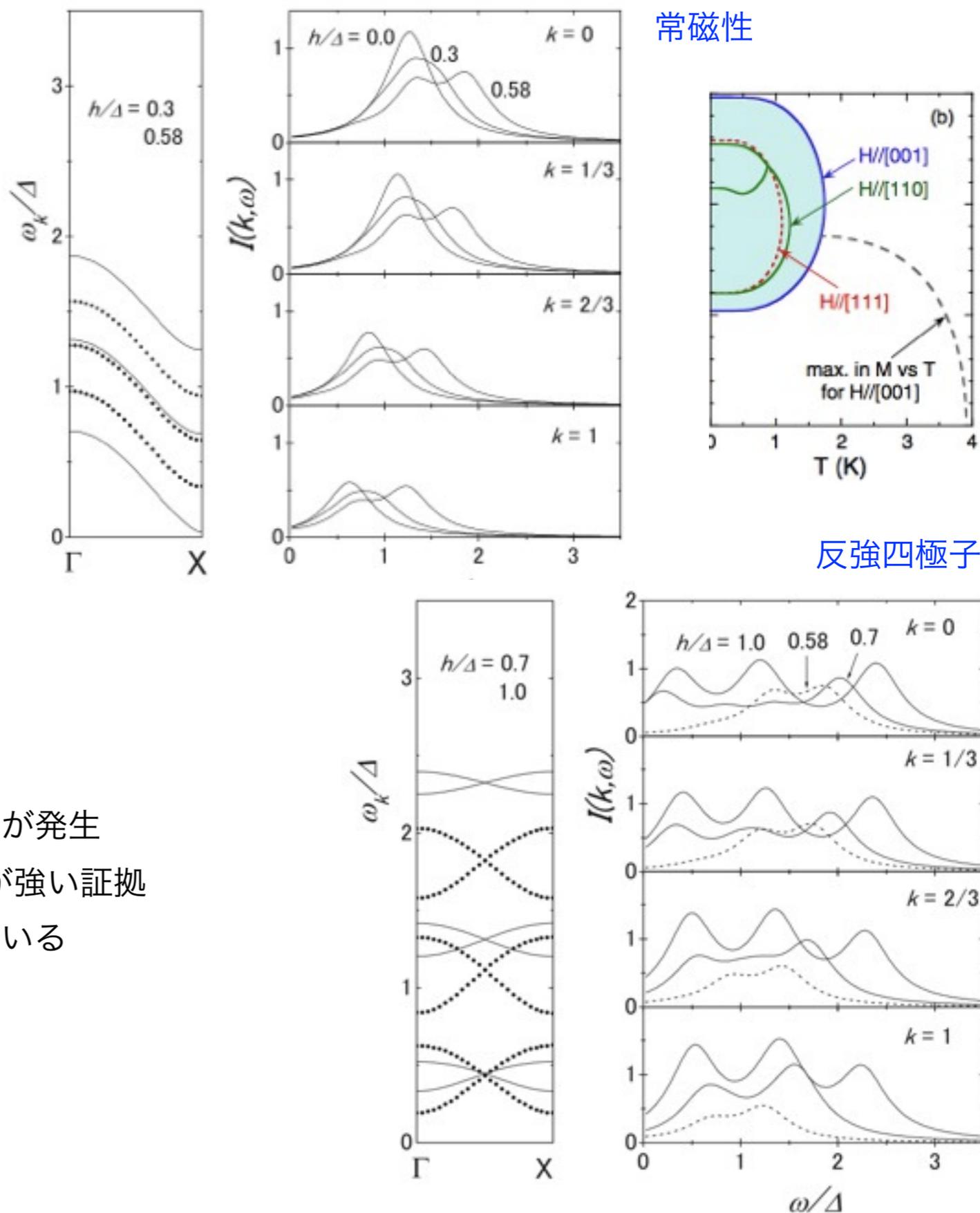
1次元反強磁性ハイゼンベルグ模型の場合



Y. Aoki et al.: JPSJ **76** 051006 '07



R. Shiina et al.: JPSJ **73** 3453 '04



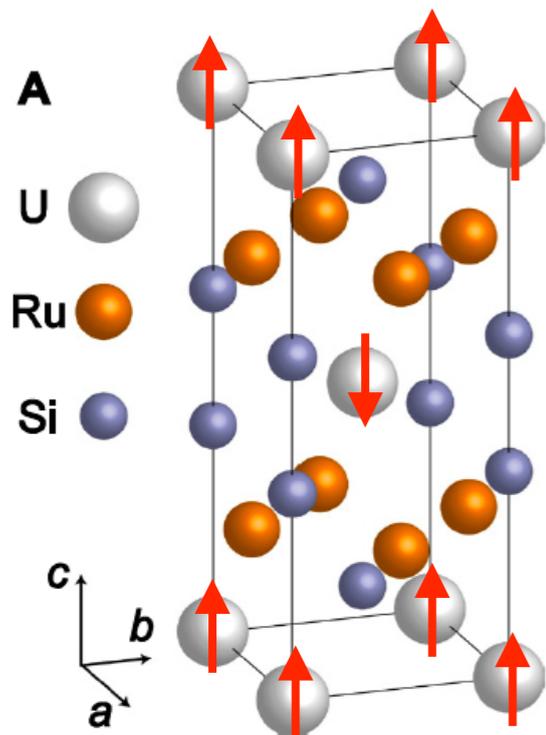
常磁性

反強四極子

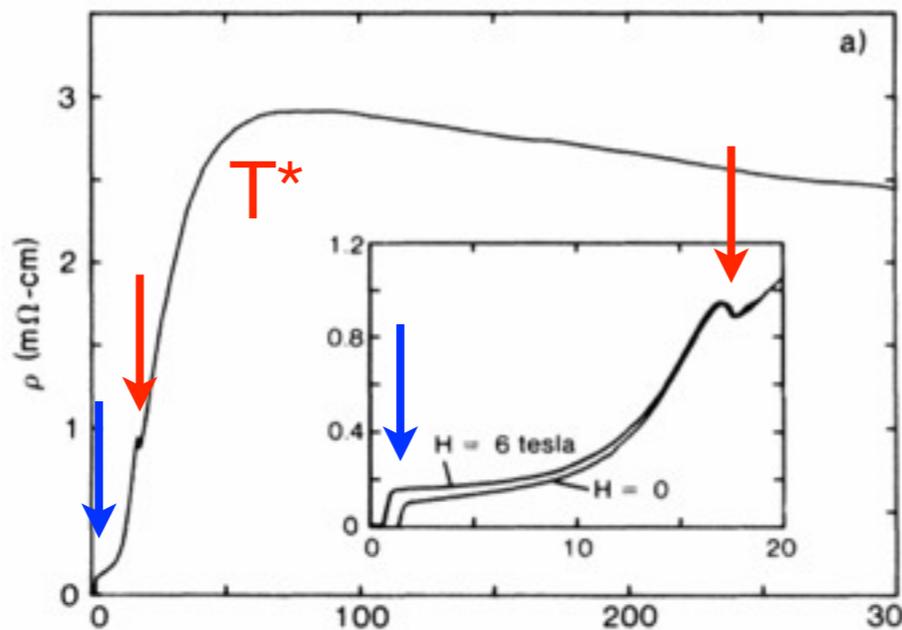
- ・ 結晶場励起に分散
- ・ 磁場による励起のソフト化により反強四極子相が発生
- ・ 励起強度は **Q** で最も小さい：四極子相互作用が強い証拠
- ・ 磁場下での励起エネルギーの分裂も観測されている

## 結晶構造

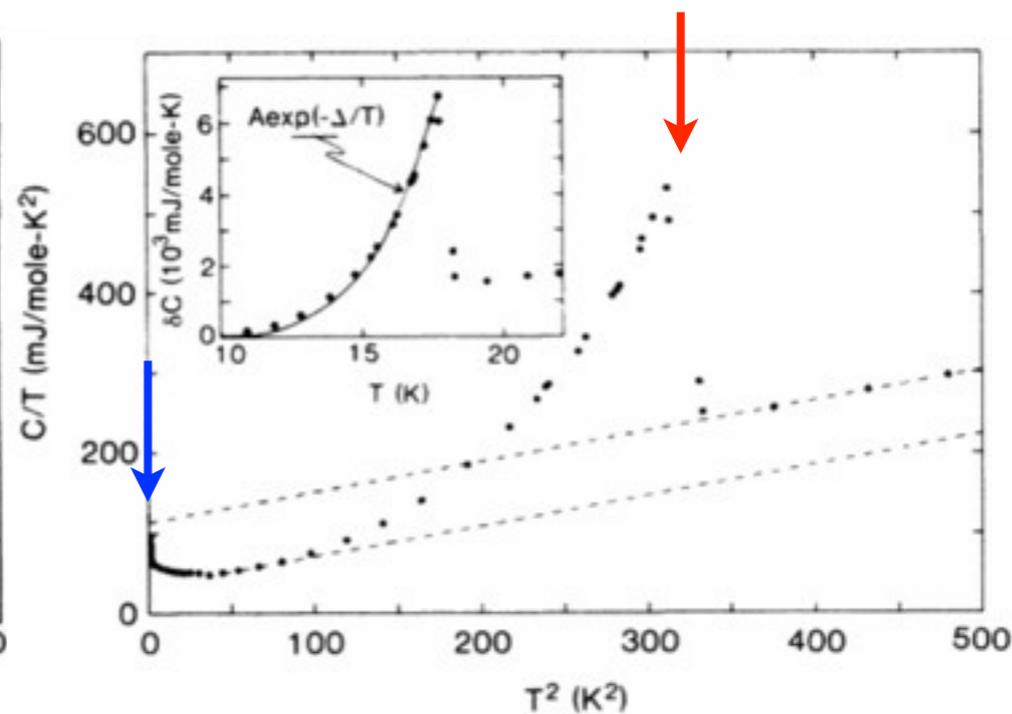
R. Okazaki et al.  
Science **331** 439 '11



## 電気抵抗 & 比熱

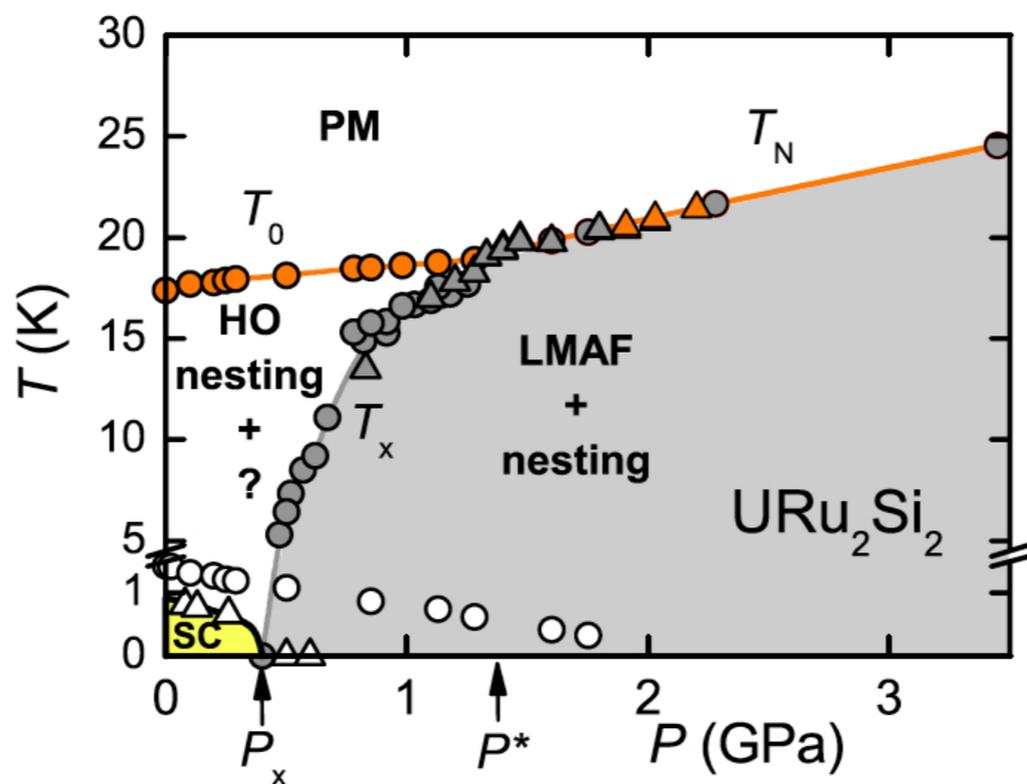


M.B. Maple et al. PRL **56** (1986) 185

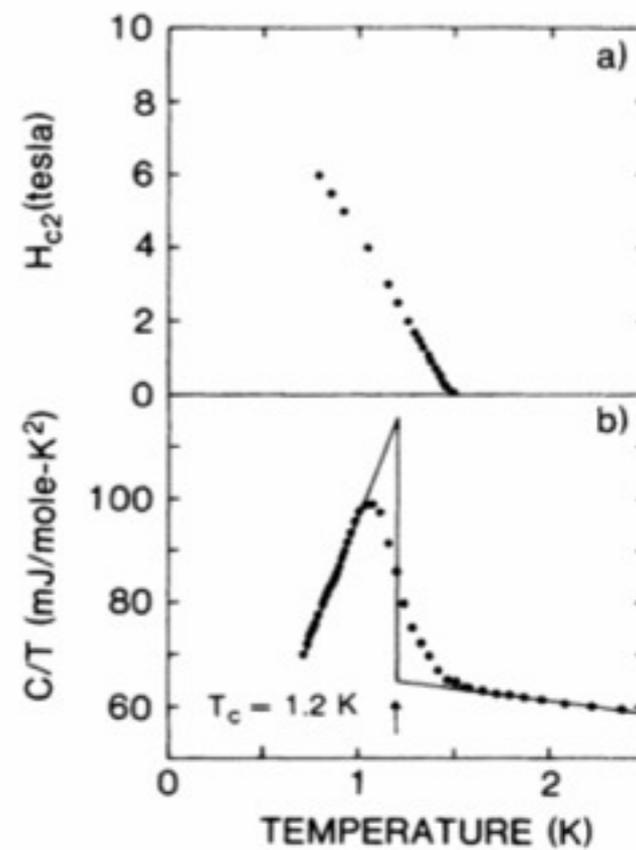


## 圧力・温度相図

E. Hassinger, et al.  
PRB **77** (2008) 115117

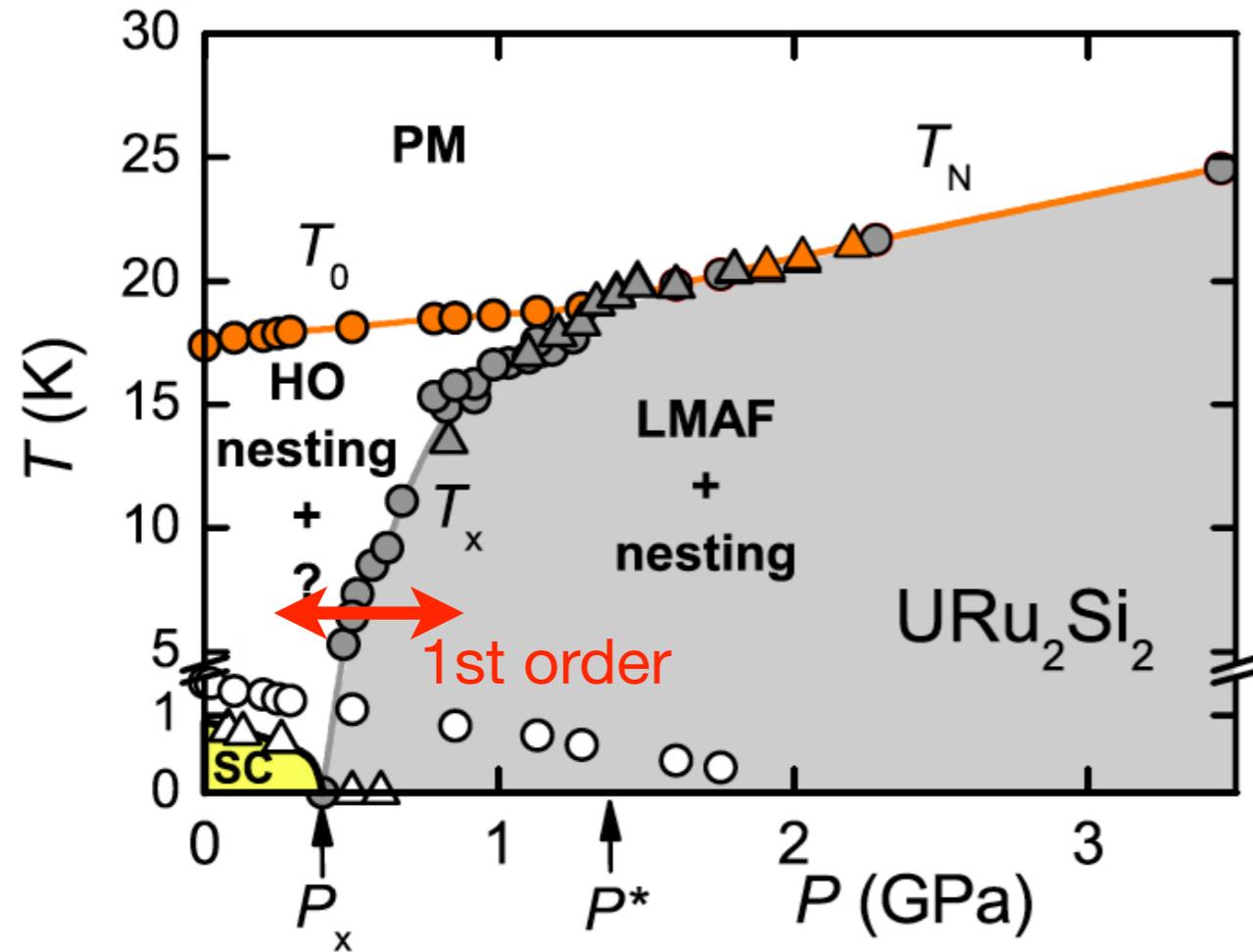


## 重い電子 超伝導

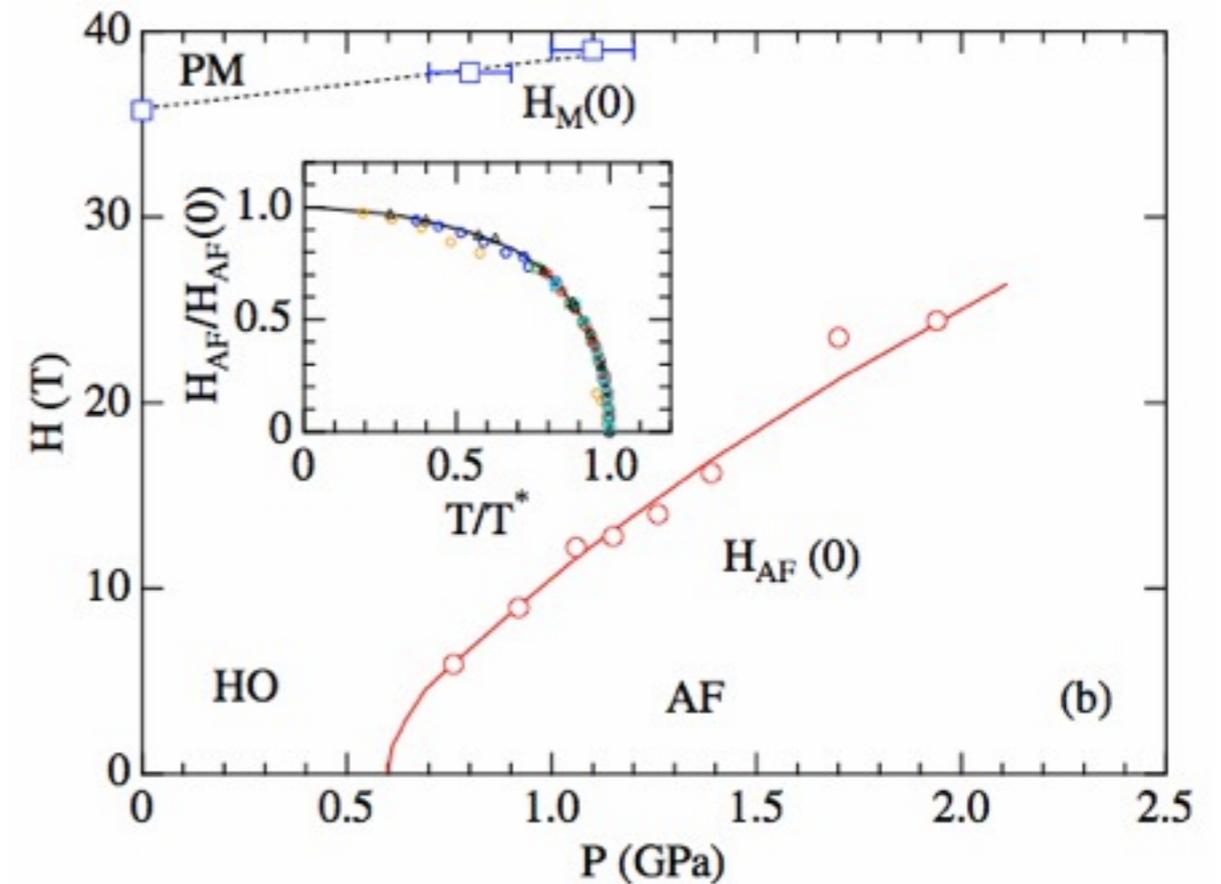


## 圧力・温度相図

E. Hassinger, et al. PRB 77 (2008) 115117



D. Aoki et al. JPSJ 78 (2009) 053701

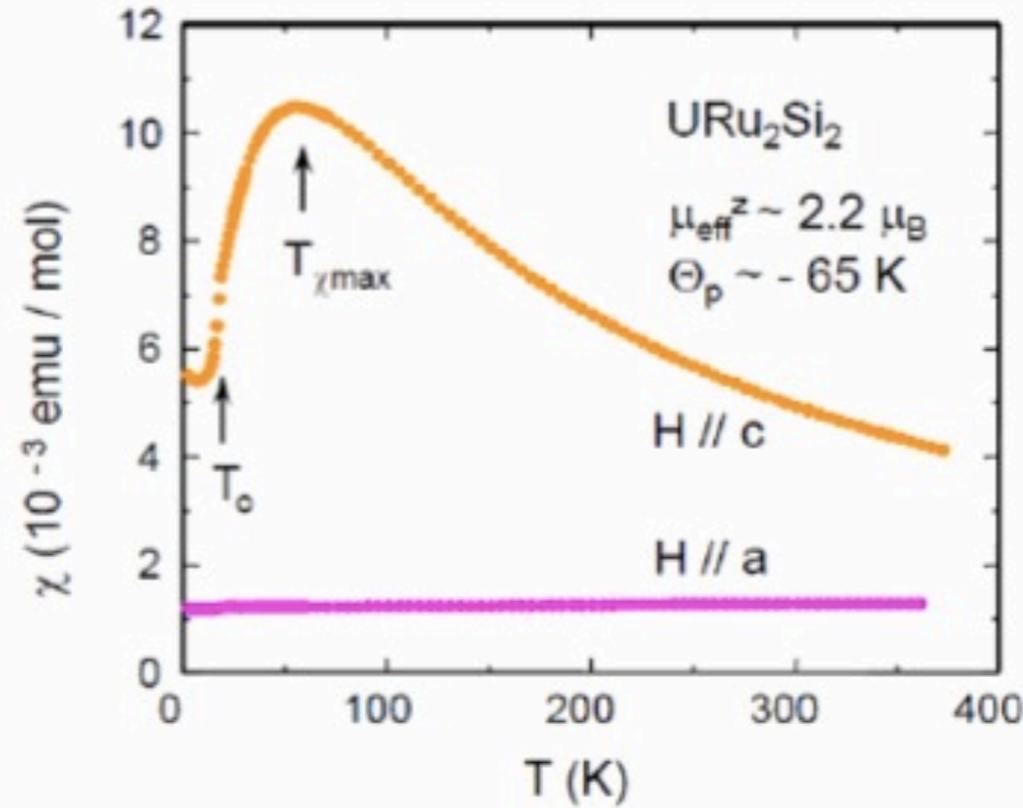


- 高压相 反強磁性 (Ising型)
- 圧力とともに右上がりの転移温度  $T_0$ ,  $T_N$ ,  $T_x$  ( $H_M$ ,  $H_{AF}$ )
- 超伝導は隠れた秩序とのみ共存

# URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> : 主要実験2. 強い磁気異方性

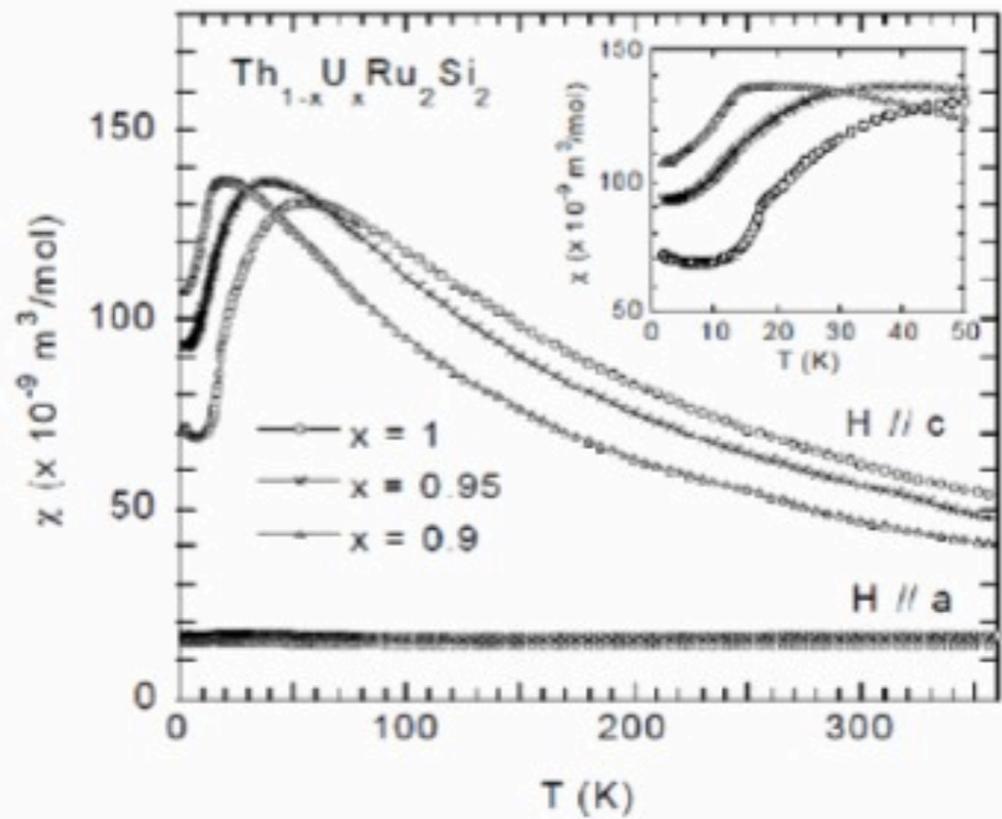
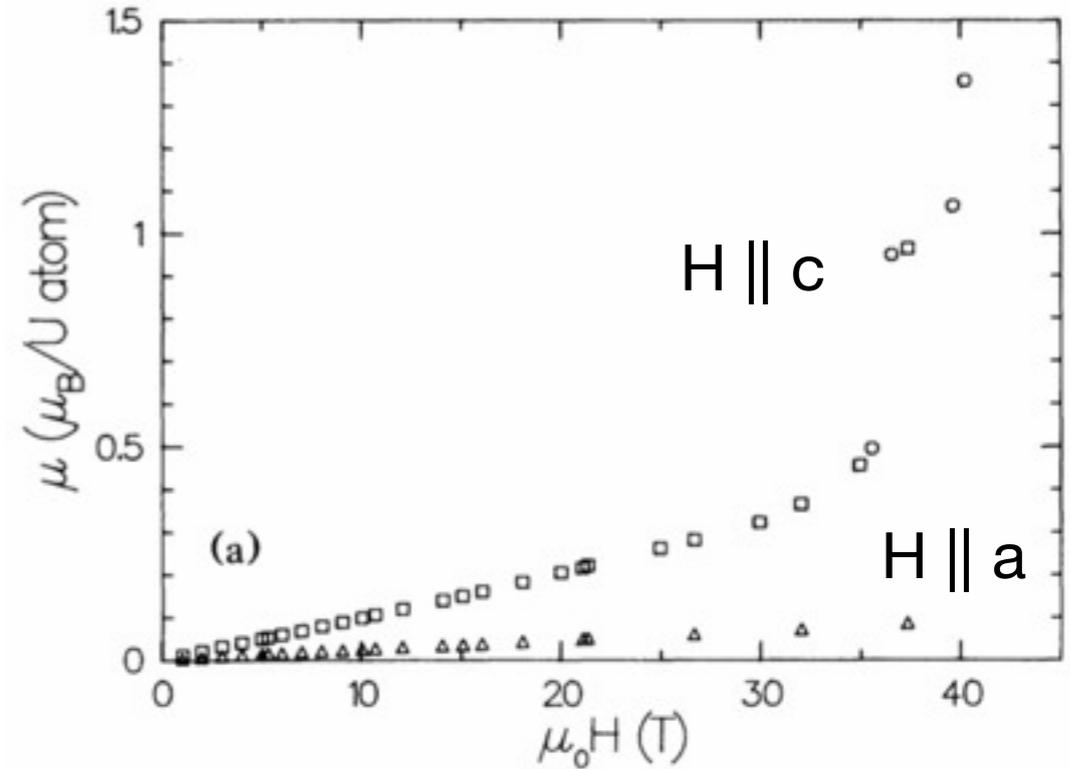
## 磁化率

H. Amitsuka (Private commun.)



## 磁化過程

G.J. Nieuwenhuys PRB **35** (1987) 5260



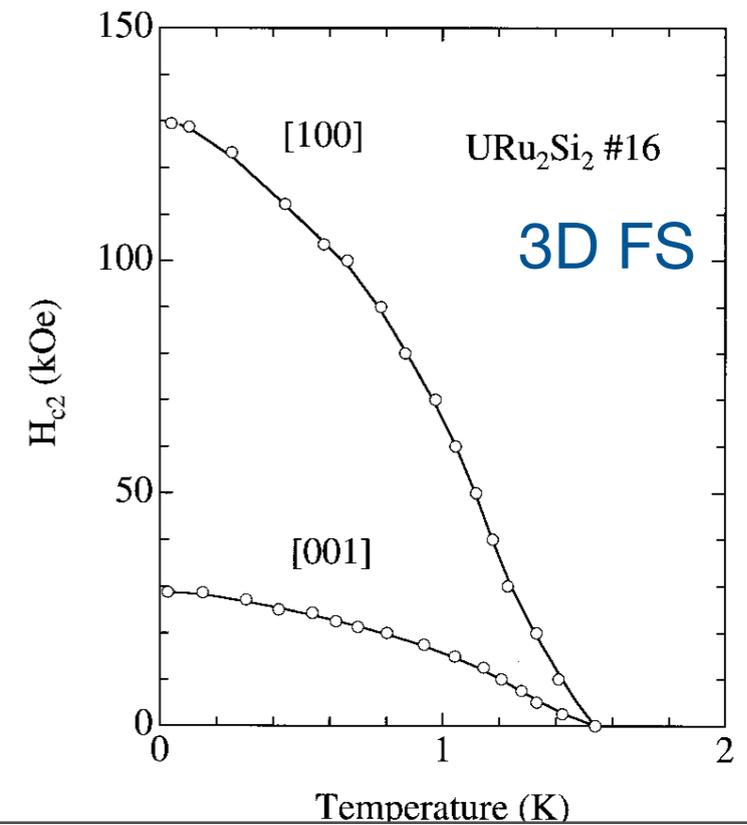
$T > T^*$  ( $T^* \sim 50 \text{ K}$ )

H//c : CW 型

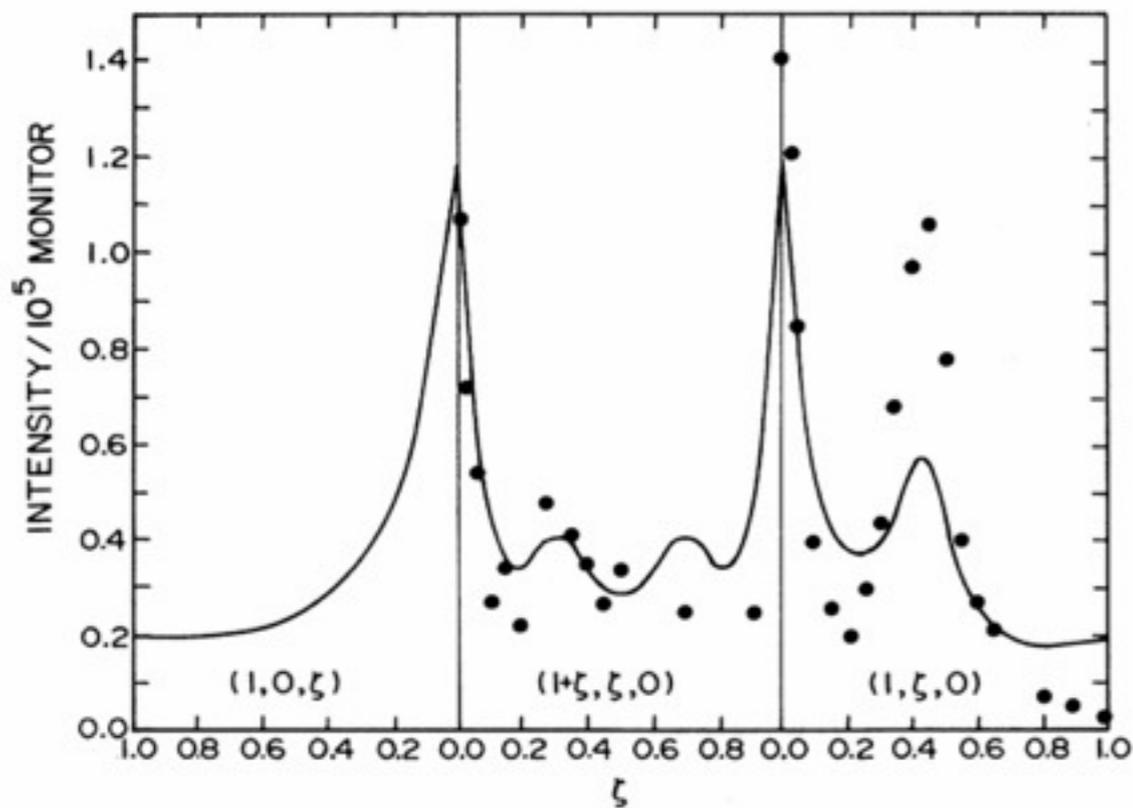
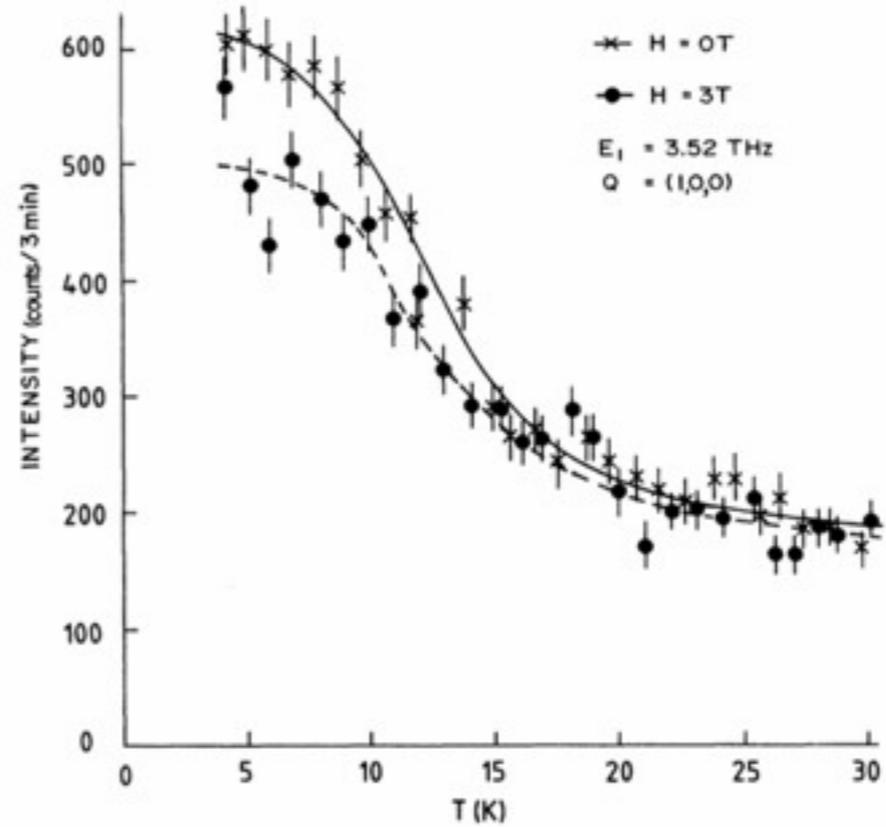
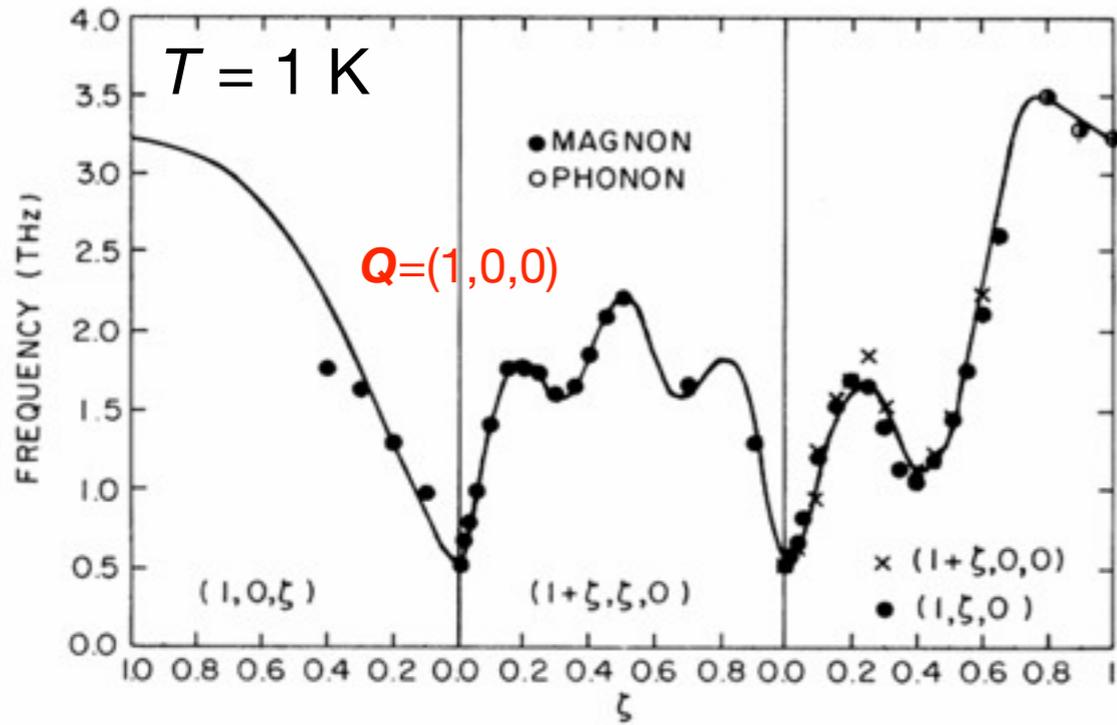
H//a : VW 型

H<sub>c2</sub>

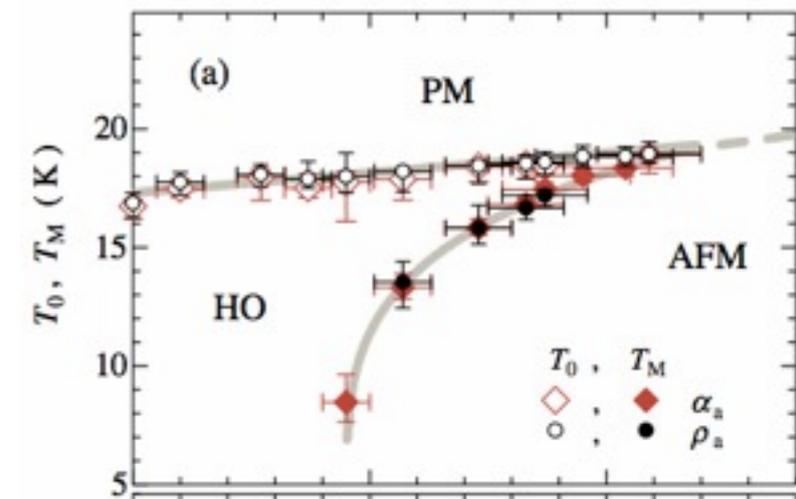
H. Ohkuni et al Phil. Mag. B **79** (1999) 1045



C. Broholm et al. PRB 43 (1991) 12809

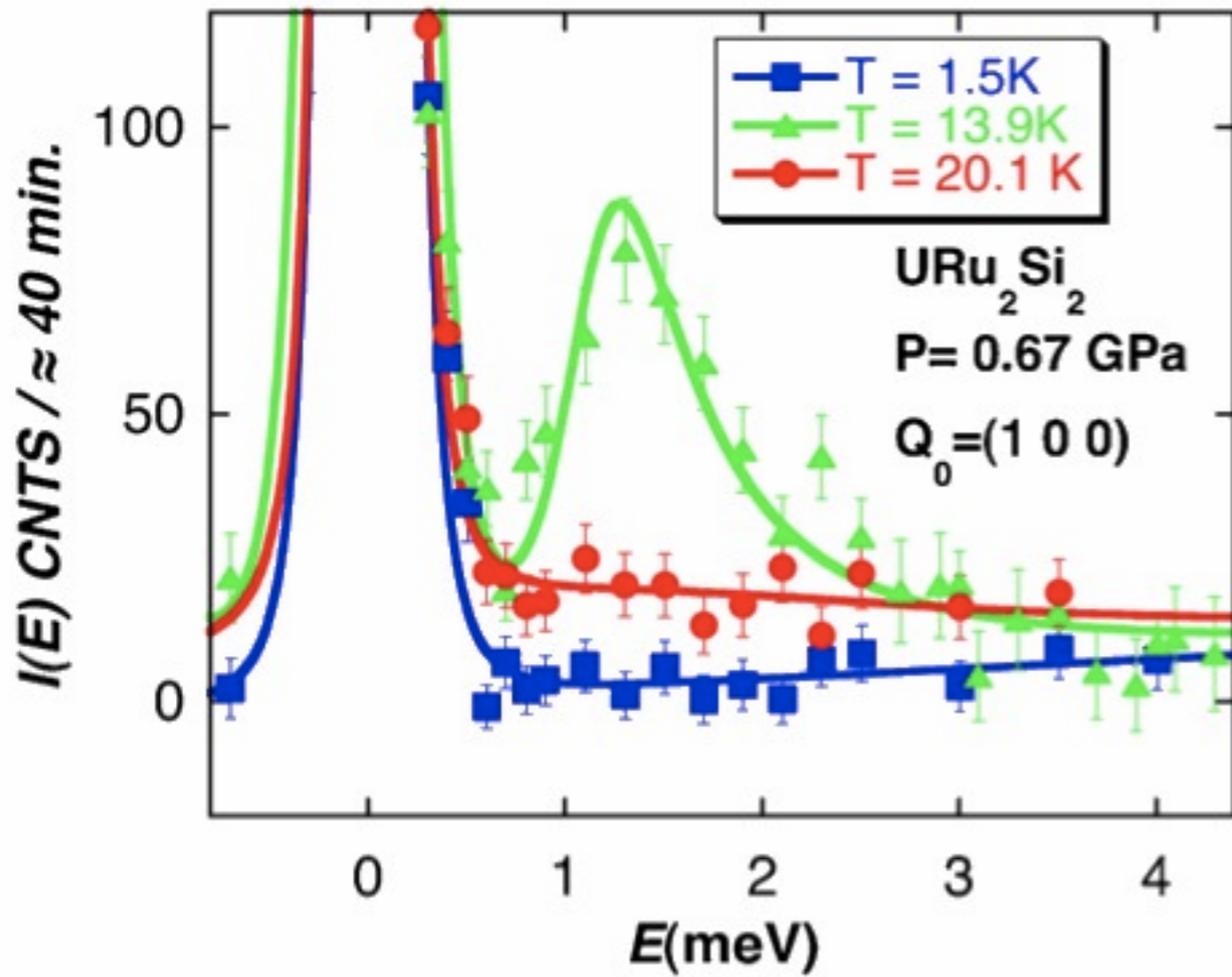


- ・ マグノン分散 (最小値  $Q=(100)$ )
- ・ 転移温度以上で急速に減衰

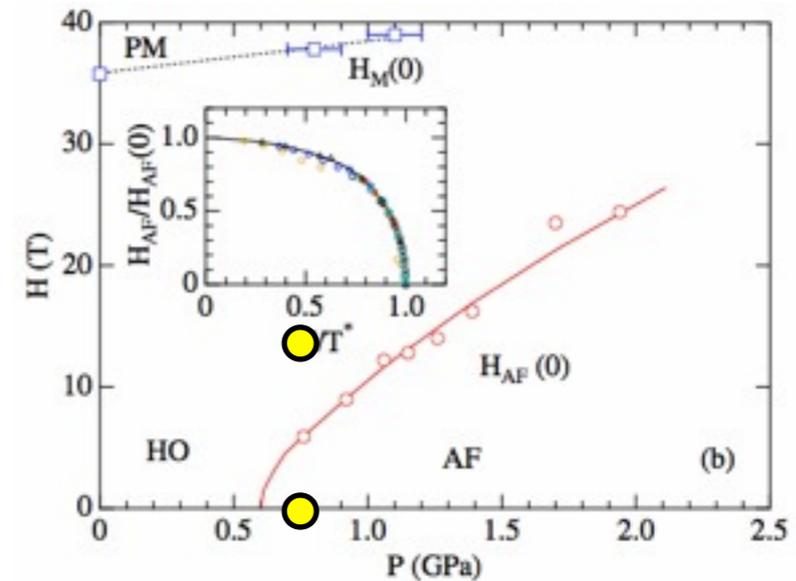
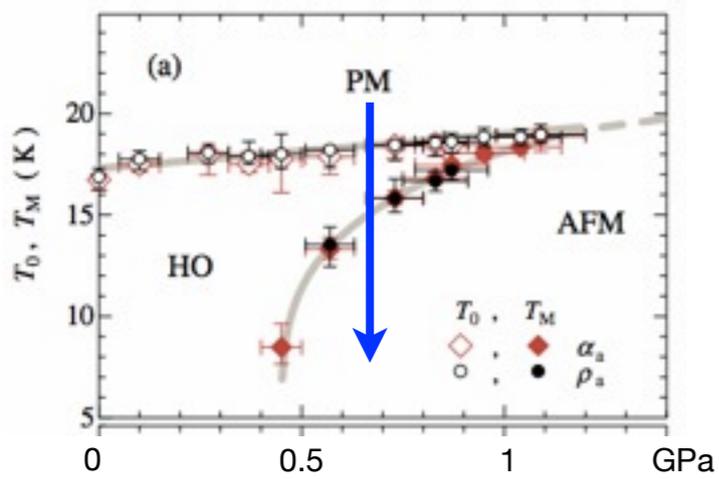
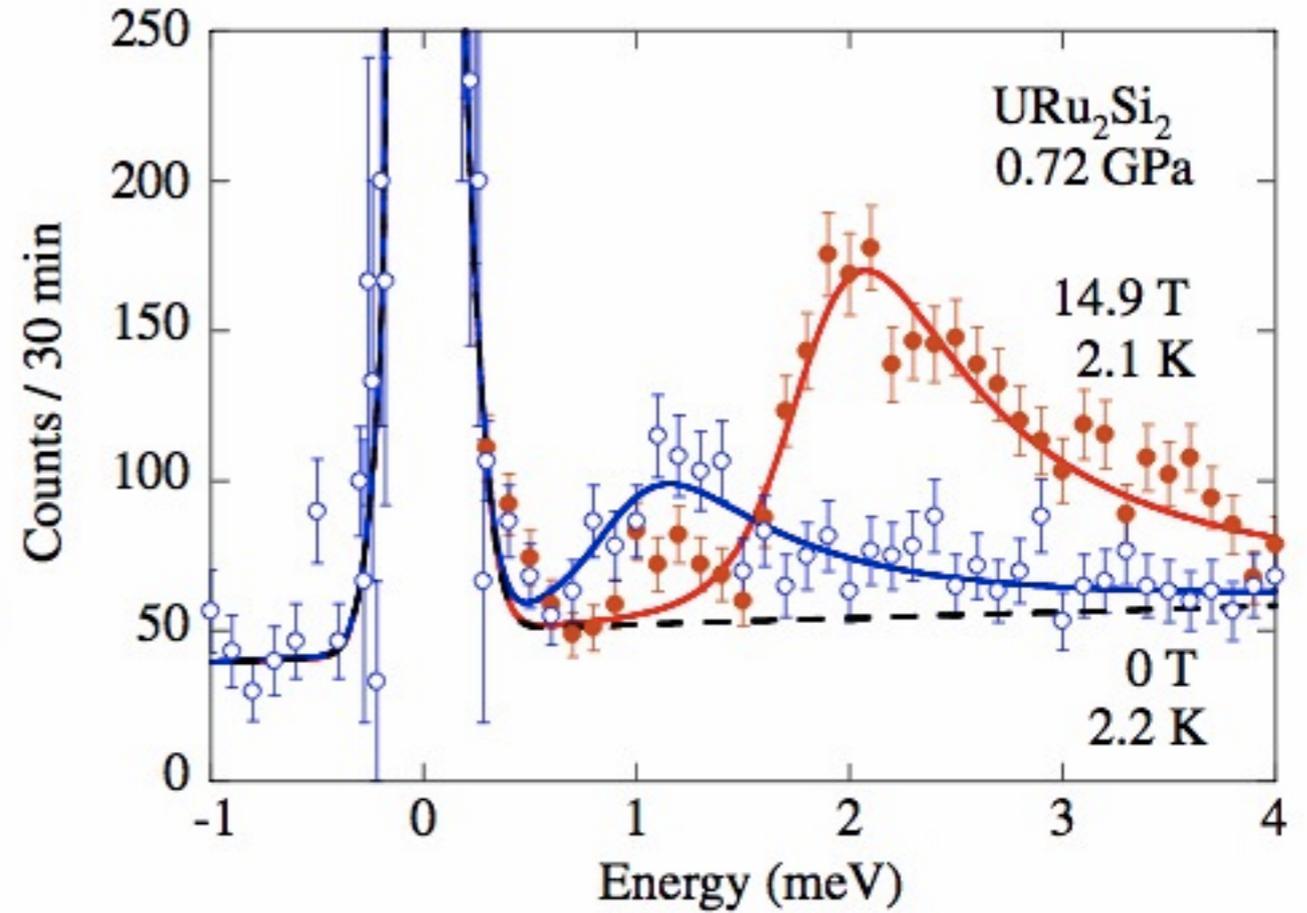


# URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> : 主要実験3. AFMで強度消失

A. Villaume et al. PRB **78** (2008) 012504

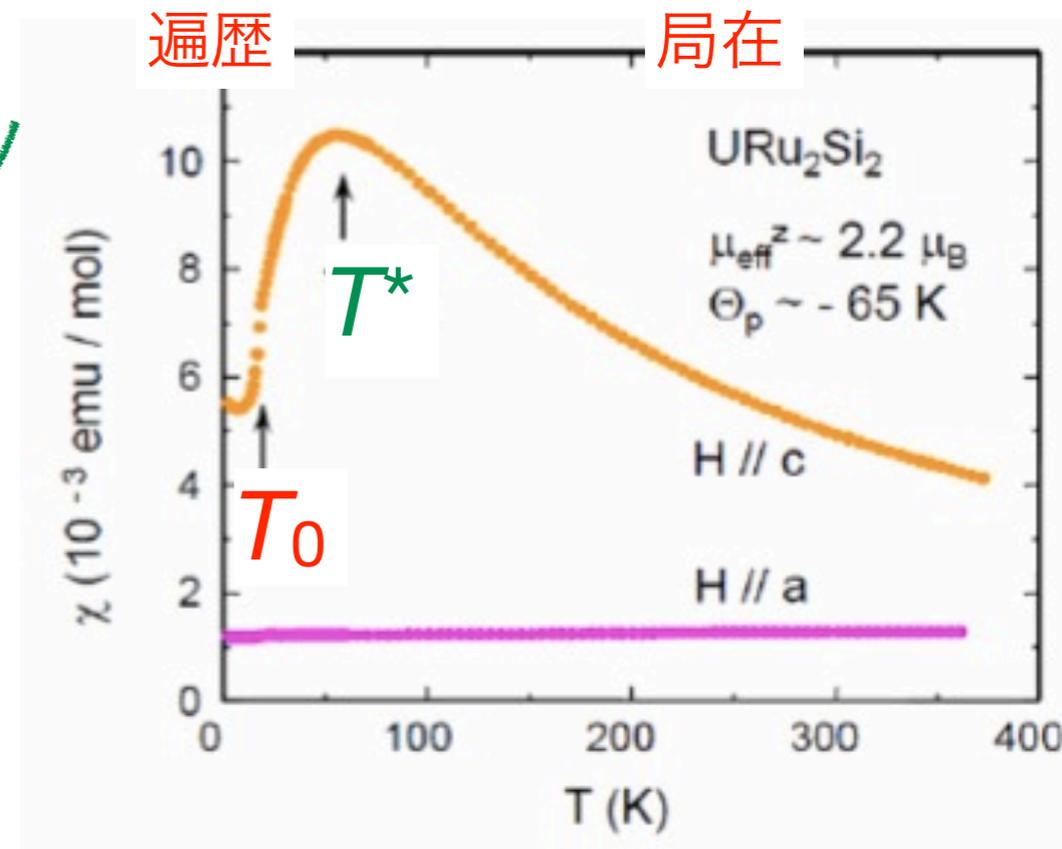
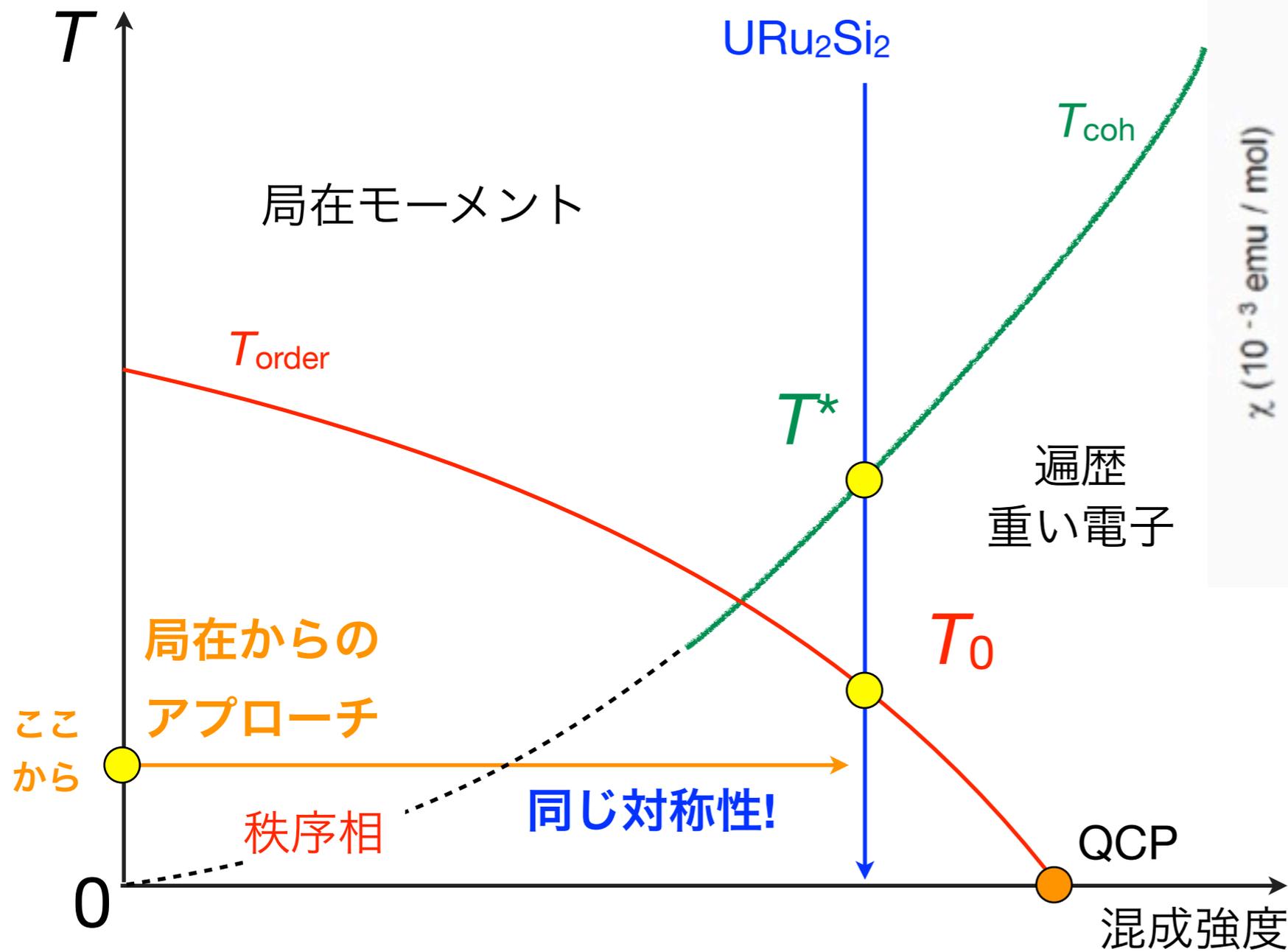


D. Aoki et al. JPSJ **78** (2009) 053701



# URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> : 遍歴局在双対性と秩序

cf. Doniach



## 局在描像

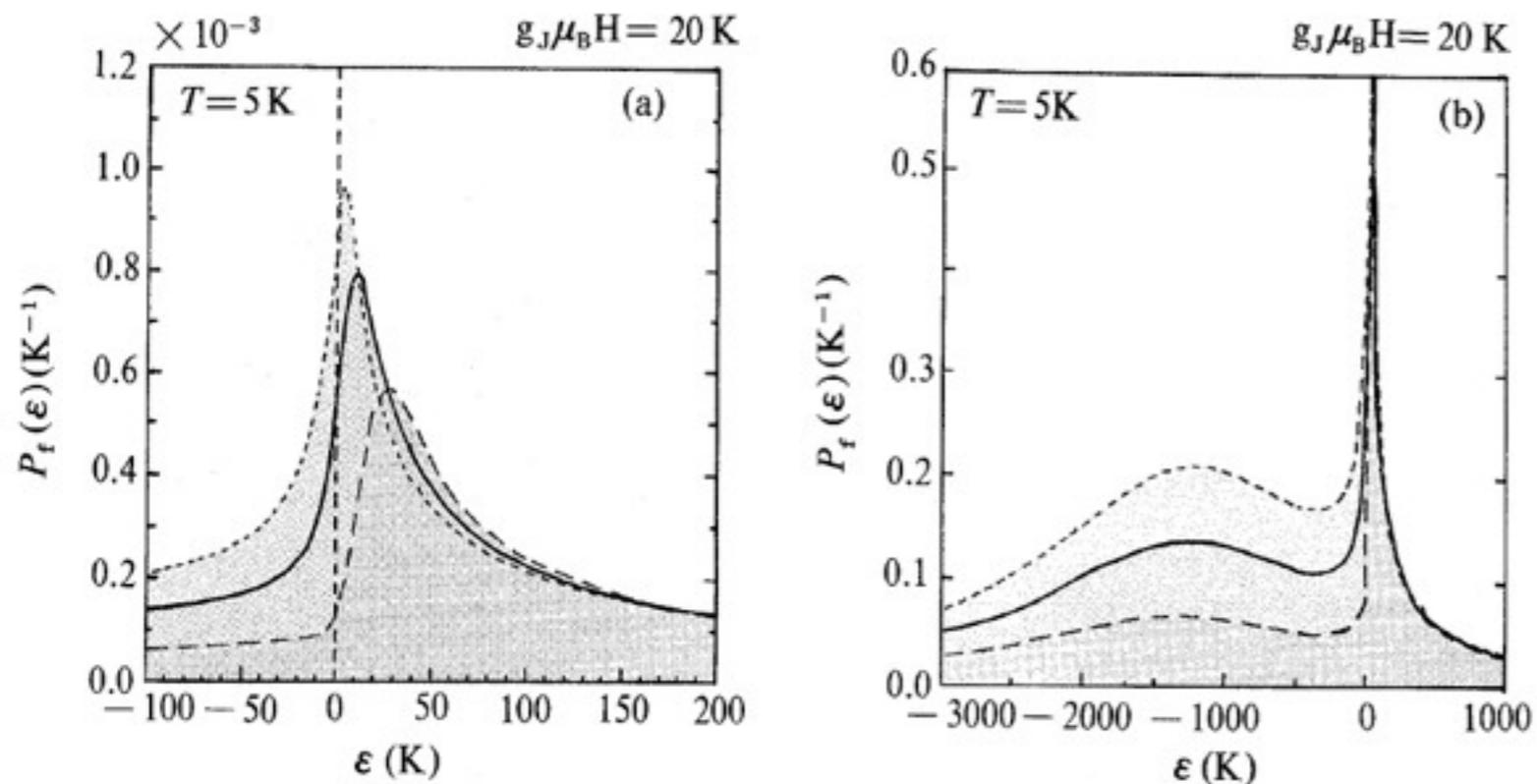
- ・ 高圧反強磁性相
- ・ 強い磁気異方性
- ・ 分散マグノン, 中性子散乱強度とAFMでの消失

## 多極子

## 遍歴描像

- ・ フェルミ面再構成 (低キャリア)

# URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> : 遍歴局在双対性と秩序



Y. Kuramoto, 日本物理学会誌 **46** (1991) 98  
Y. Kuramoto, Physica B **156&157** (1989) 789

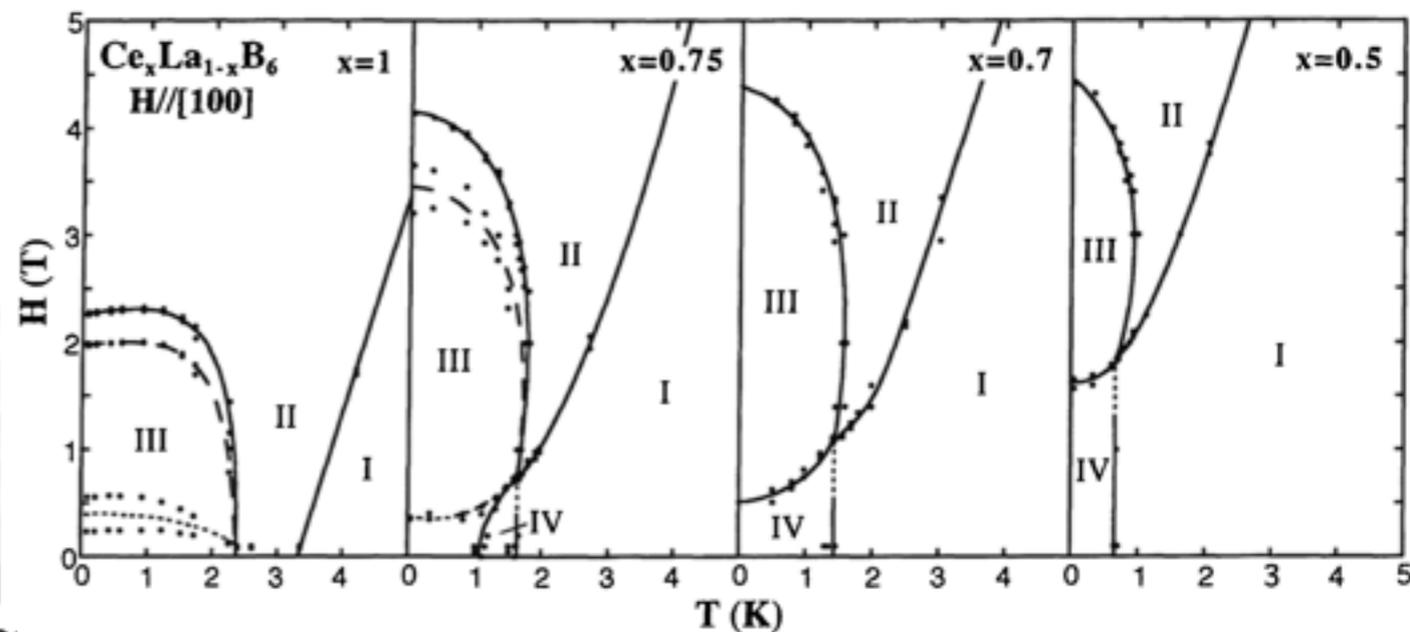
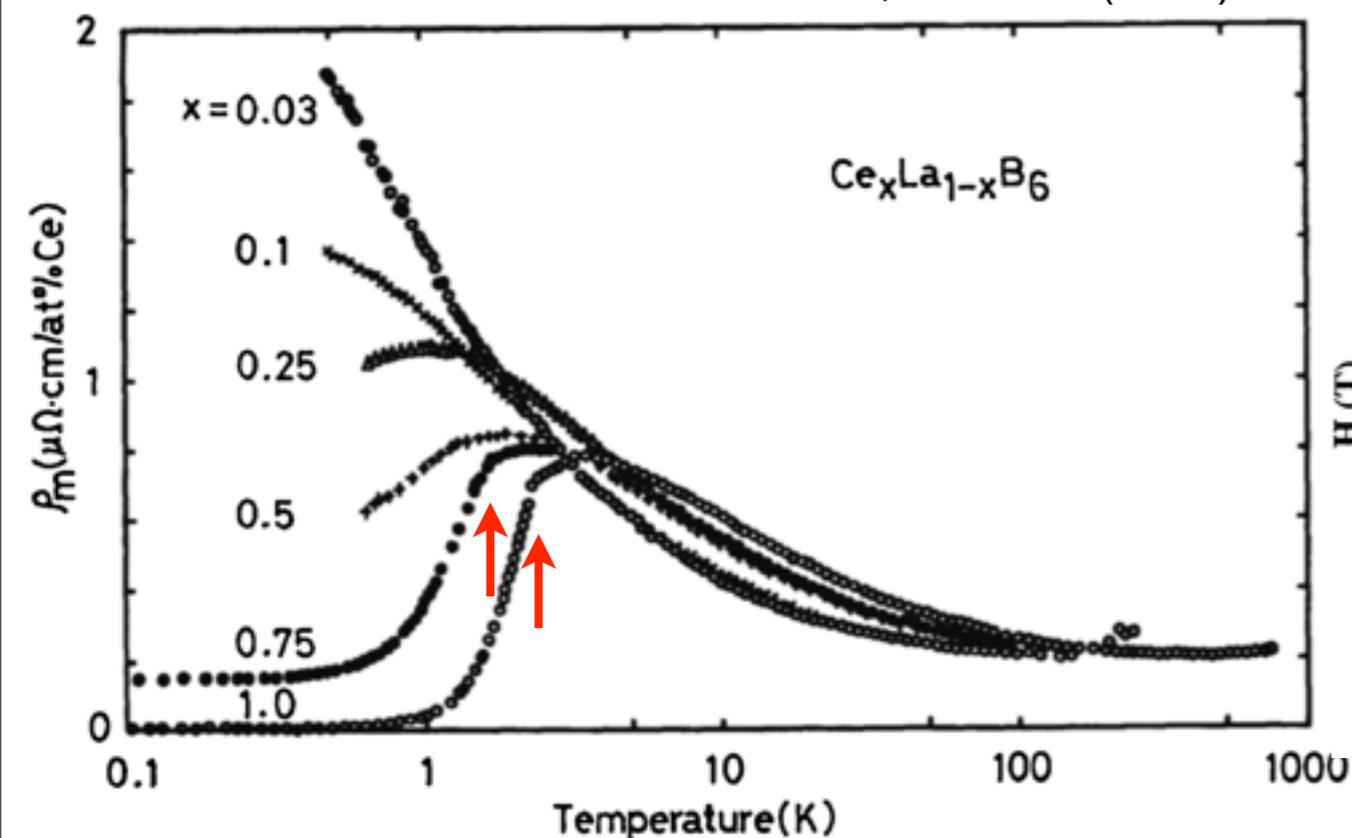
NCA  
cf. DMFT

磁化は主に局在成分が担う

遍歴成分と局在成分は  
互いに影響を及ぼし合う

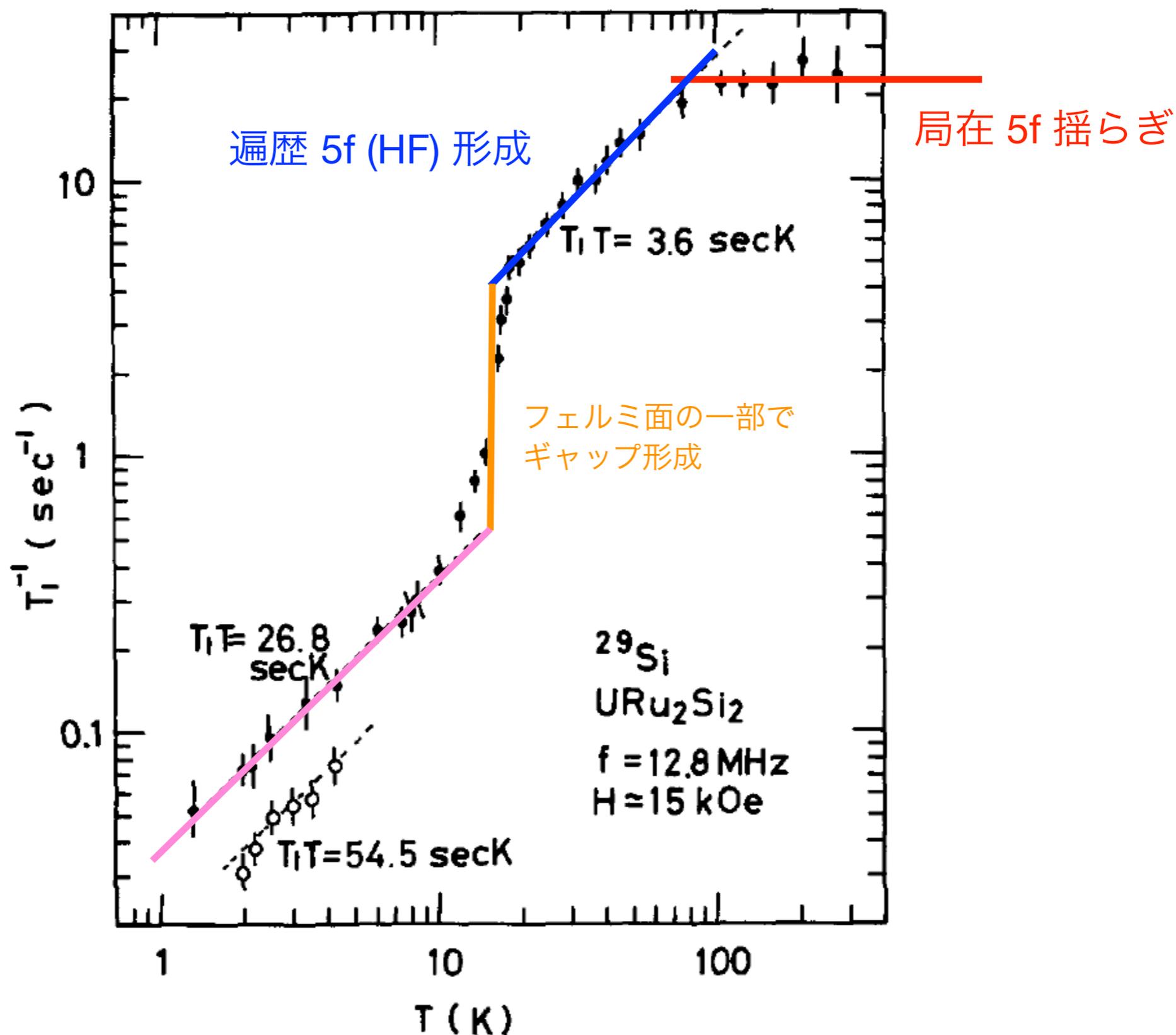
N. Sato et al., JPSJ **54** (1985) 1923

T. Tayama et al., JPSJ **66** (1997) 2268



<sup>29</sup>Si NMR

T. Kohara et al. Solid State Commun. **59** (1986) 603

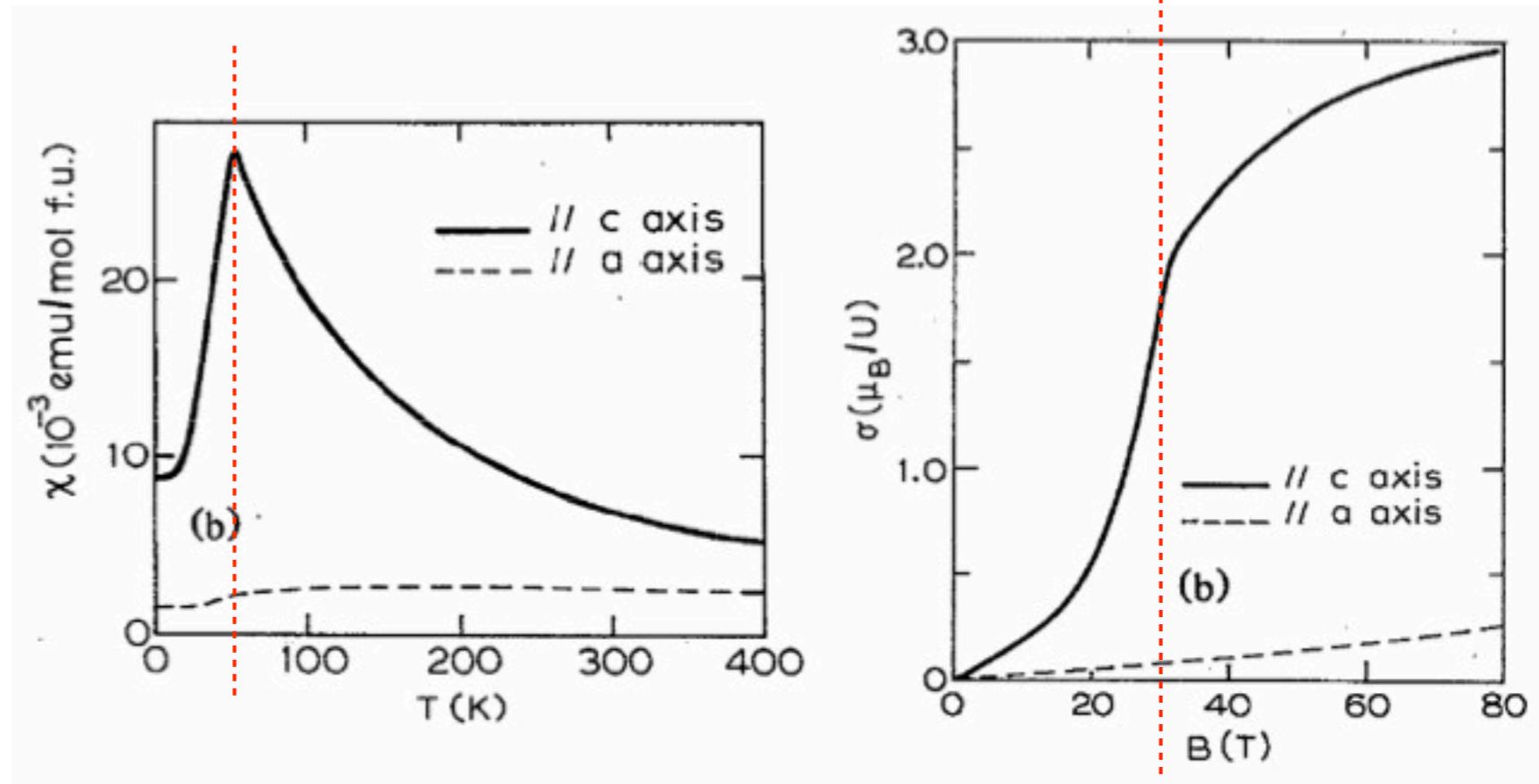


# URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> : 最適な結晶場 (→実験2)

U<sup>4+</sup> (5f<sup>2</sup>) J=4 <sup>3</sup>H<sub>4</sub>

D<sub>4h</sub> (正方晶)

G.J. Nieuwenhuys PRB **35** (1987) 5260



$\Gamma_5 \equiv 500 \text{ K}$

$J_x, J_y$

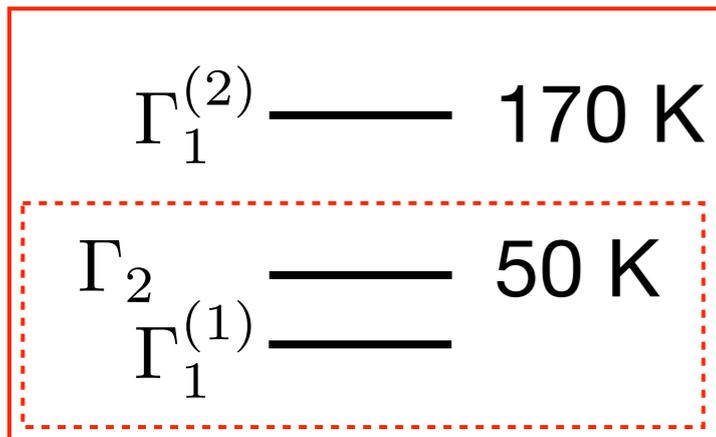
$\Gamma_1^{(1)} - \Gamma_2 - \Gamma_1^{(2)}$  結晶場スキーム

PrRu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> : R. Michalski et al. J. Phys. Condens. Matter **12** (2000) 7609

PrRu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> : A. Mulders et al. PRB **56** (1997) 8752

UPt<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> : G.J. Nieuwenhuys PRB **35** (1987) 5260

RRu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> (R=Th,Y,La) + Pr, U : A. Morishita et al. JMMM **310** (2007) 283



$J_z$

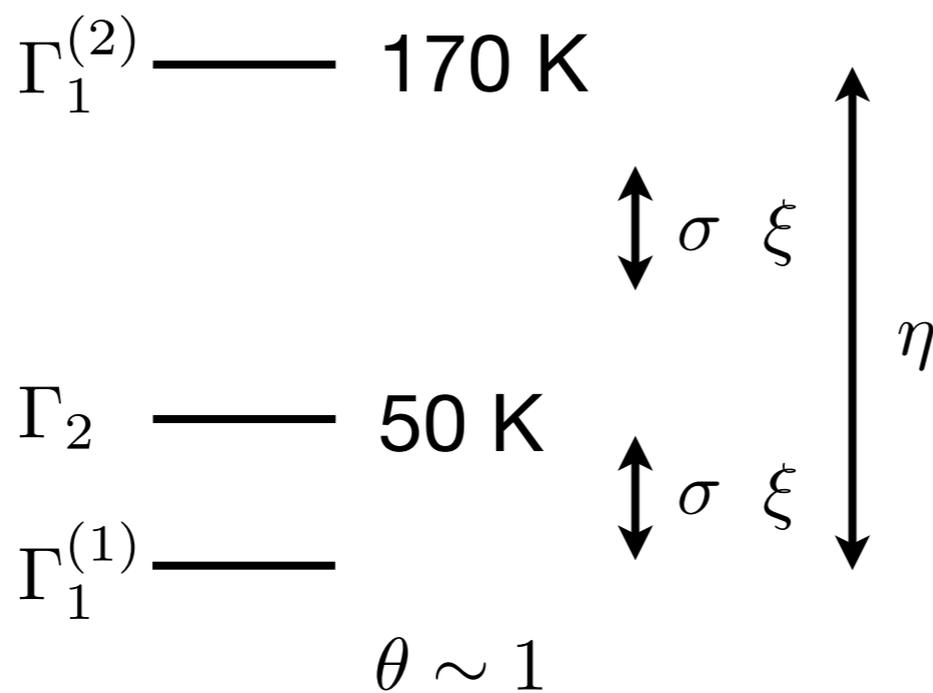
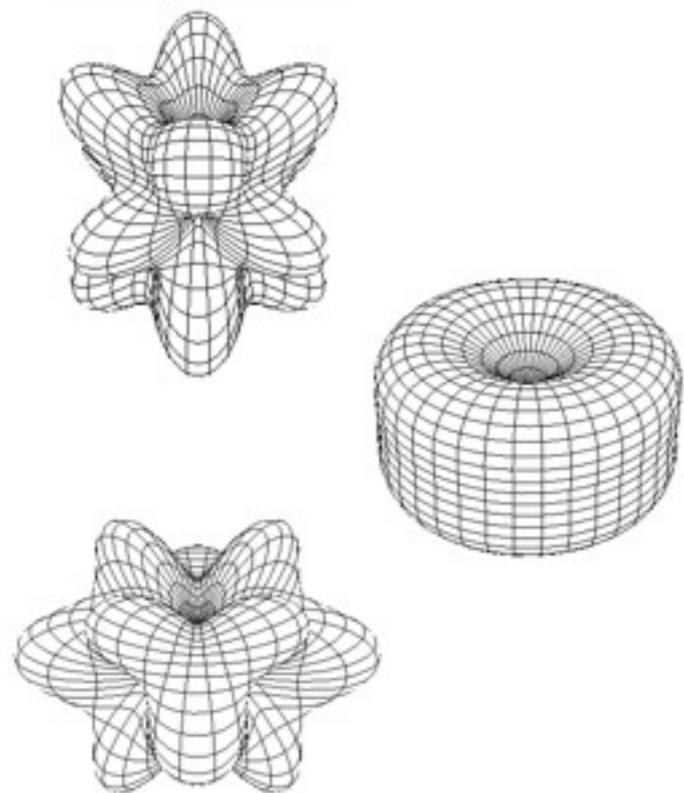
cf. Haule-Kotliar LDA + DMFT [ $\Gamma_2 - \Gamma_1^{(1)}$ ]

Nature Phys. **5** (2009) 796;

EPL **89** (2010) 57006

## 行列要素

$$(2\Gamma_1 \oplus \Gamma_2) \otimes (2\Gamma_1 \oplus \Gamma_2) = 3\Gamma_{1g} \oplus \underbrace{2\Gamma_{1u}}_{\eta} \oplus \underbrace{2\Gamma_{2g}}_{\xi} \oplus \underbrace{2\Gamma_{2u}}_{\sigma}$$



$|J_z\rangle$ が0, 4離れている  
状態から構成されている

$z$

$$\sigma = \begin{pmatrix} 0 & -i \sin \theta & 0 \\ i \sin \theta & 0 & i \cos \theta \\ 0 & -i \cos \theta & 0 \end{pmatrix}$$

$xy(x^2-y^2)$

$$\xi = \begin{pmatrix} 0 & \cos \theta & 0 \\ \cos \theta & 0 & -\sin \theta \\ 0 & -\sin \theta & 0 \end{pmatrix}$$

$xyz(x^2-y^2)$

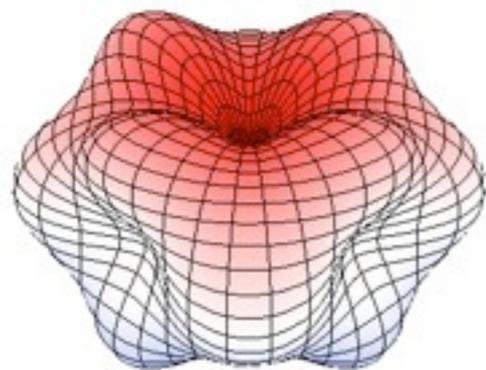
$$\eta = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 \end{pmatrix}$$



同じ構造!

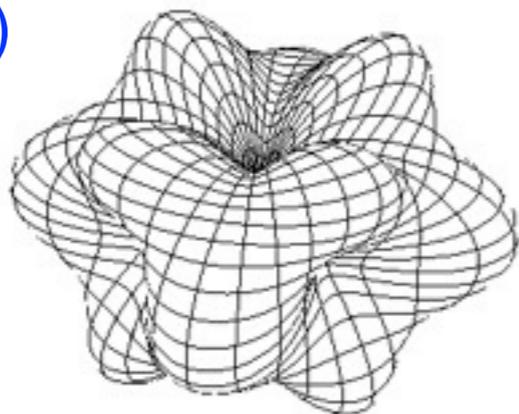
$$|\Gamma_1\rangle \sim \cos(4\phi) \quad |\Gamma_2\rangle \sim \sin(4\phi)$$

z



$$|\text{AFM}\rangle = a |\Gamma_1^{(1)}\rangle \pm \underline{ib} |\Gamma_2\rangle + c |\Gamma_1^{(2)}\rangle \quad \text{複素数 (磁性)}$$

xy(x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup>)

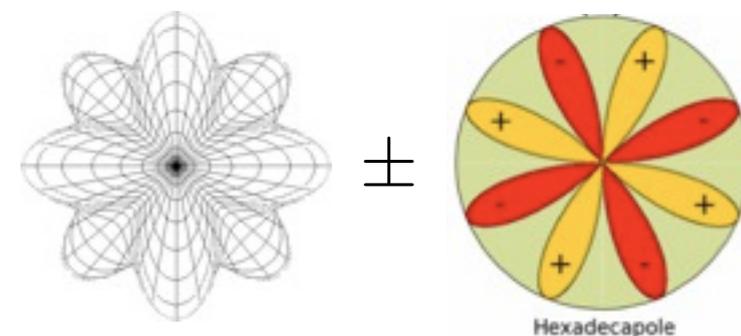
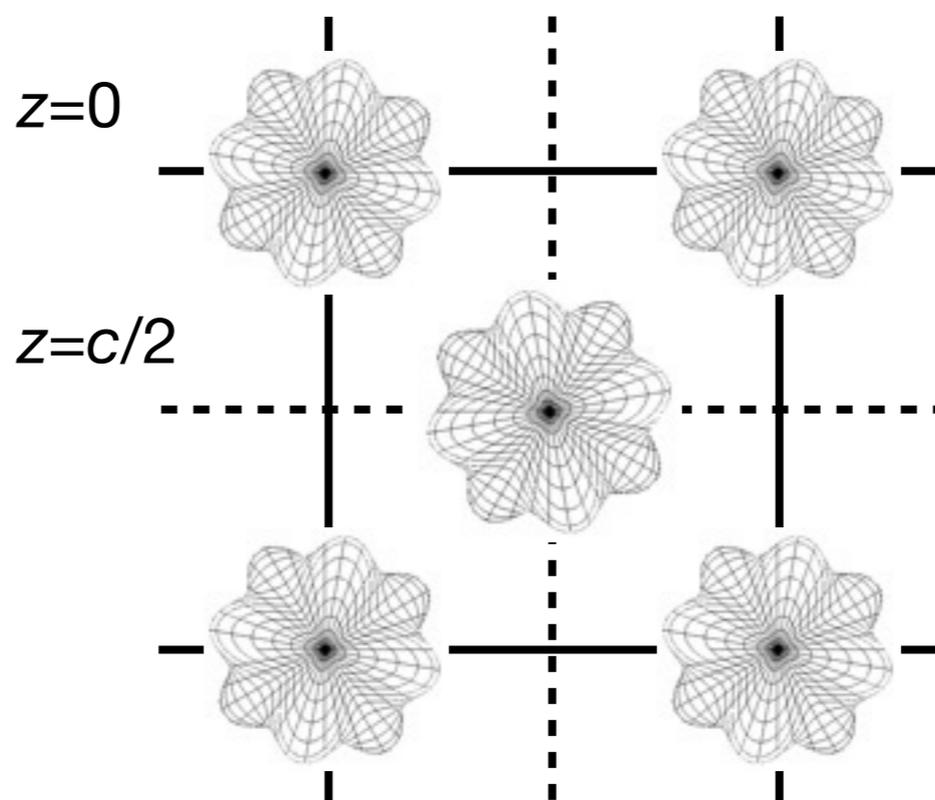
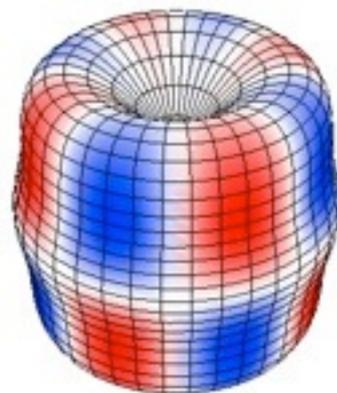


$$|\text{AFH}\rangle = a' |\Gamma_1^{(1)}\rangle \pm \underline{b'} |\Gamma_2\rangle + c' |\Gamma_1^{(2)}\rangle \quad \text{実数 (電気)}$$

反強十六極子秩序

$$\cos(4\phi) \pm \alpha \sin(4\phi)$$

xyz(x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup>)



$$4xy(x^2 - y^2) = \sin(4\phi)$$

# URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> : 平均場相図 (→実験1)

$$H_f = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}} \gamma(\mathbf{q}) [J(p)\sigma_{\mathbf{q}}\sigma_{-\mathbf{q}} + D(p)\xi_{\mathbf{q}}\xi_{-\mathbf{q}}] - H \sum_i \sigma_i + \sum_i H_i^{\text{CEF}}$$

双極子
十六極子
ゼーマン項
結晶場

$$\gamma(\mathbf{q}) = 2j_1(c_{2x} + c_{2y}) + 8j_2c_xc_y c_z + 4j_3c_{2x}c_{2y} + 16j_4c_xc_y c_z(c_{2x} + c_{2y} - 1) + 2j_5(c_{4x} + c_{4y}) + 4j_6(c_{4x}c_{2y} + c_{2x}c_{4y}) + 2j_7c_{2z}$$

$$D(p) = D_c + \beta(p - p_c)$$

$$J(p) = J_c + \alpha(p - p_c)$$

$$c_{n\alpha} = \cos(n\pi q_\alpha)$$

## フィッティング・パラメータ

$$J_c = 99.8 \text{ K} \quad \alpha = 16.5 \text{ K/GPa}$$

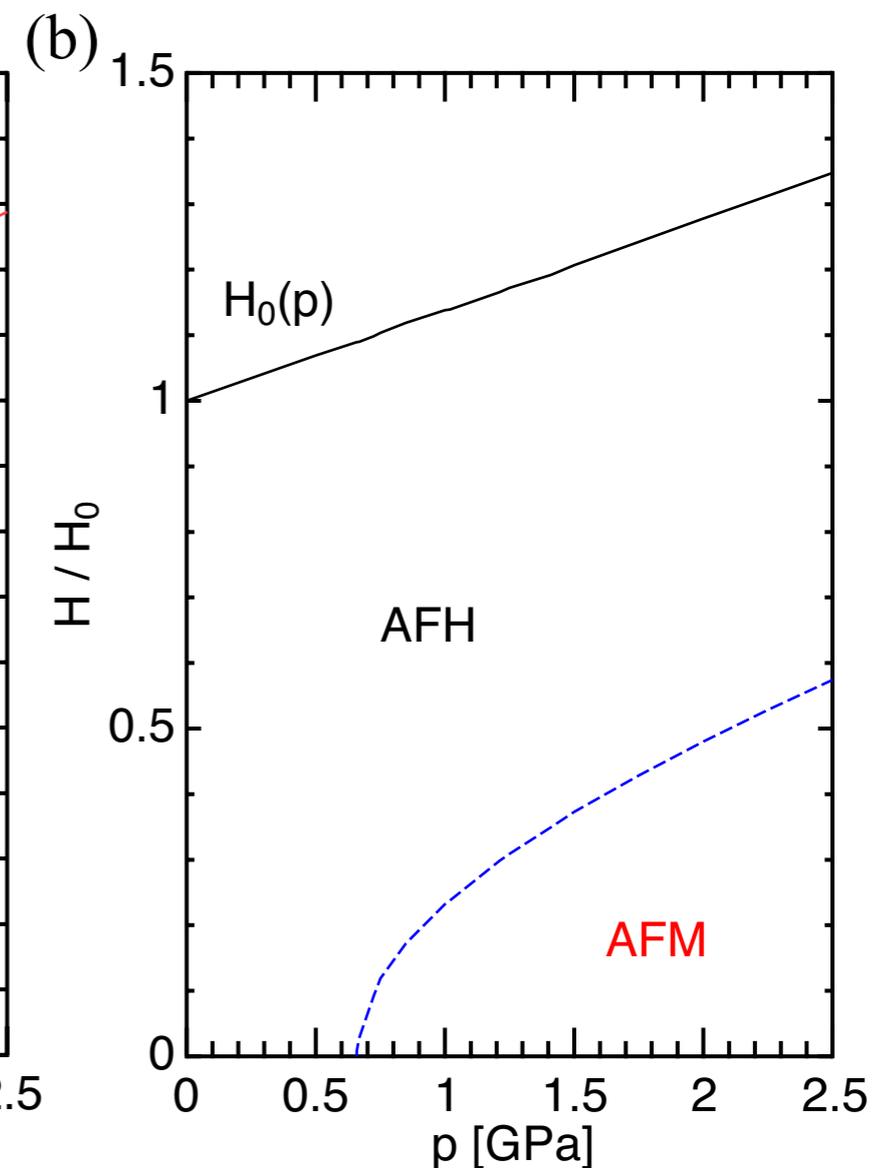
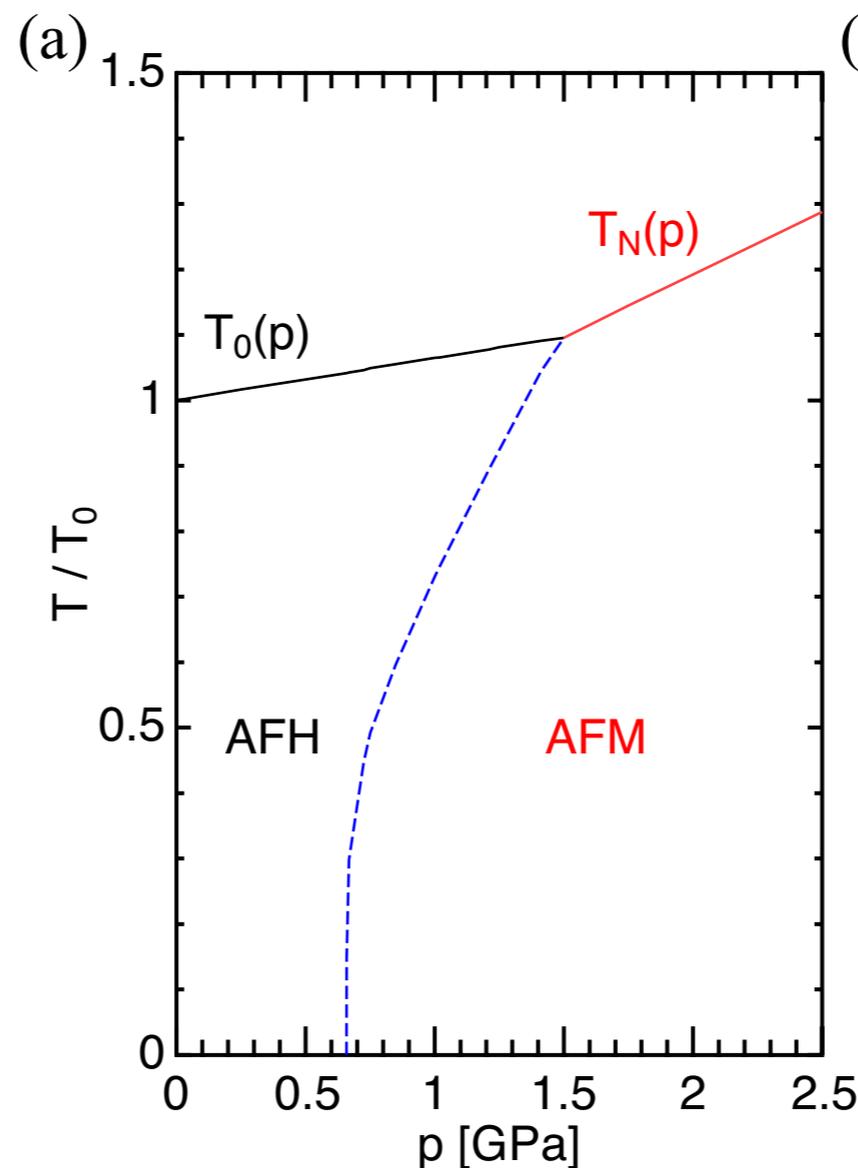
$$D_c = 150 \text{ K} \quad \beta = 5.30 \text{ K/GPa}$$

$$j_1 = -0.0694 \quad j_2 = -0.119$$

$$j_3 = -0.0917 \quad j_4 = 0.00833$$

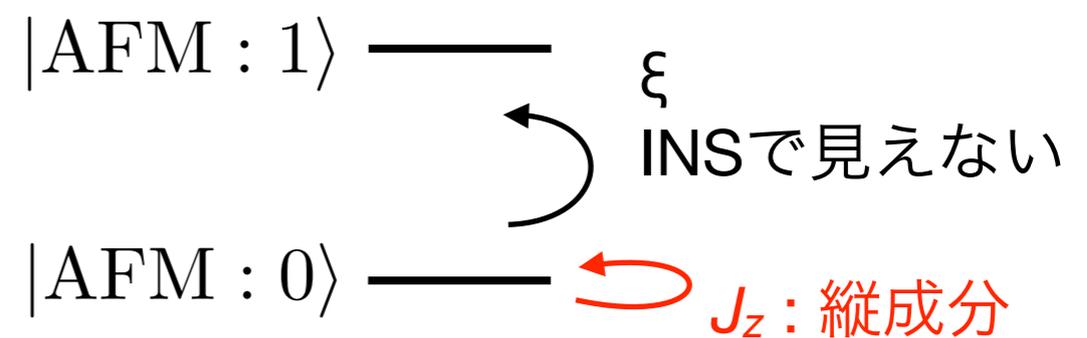
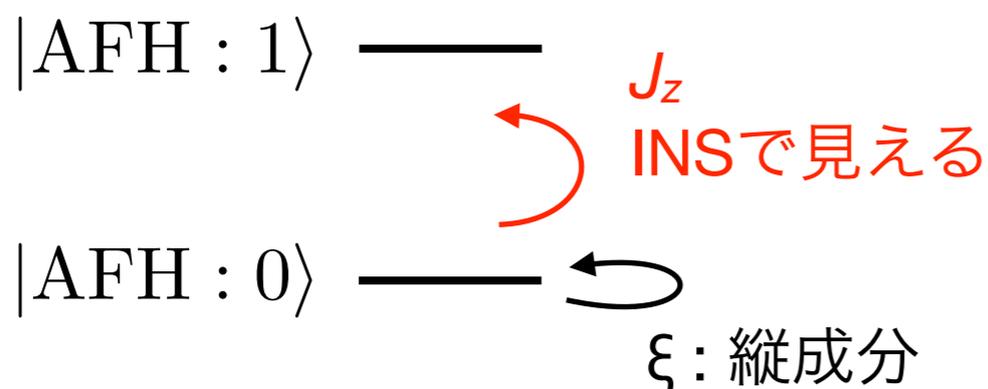
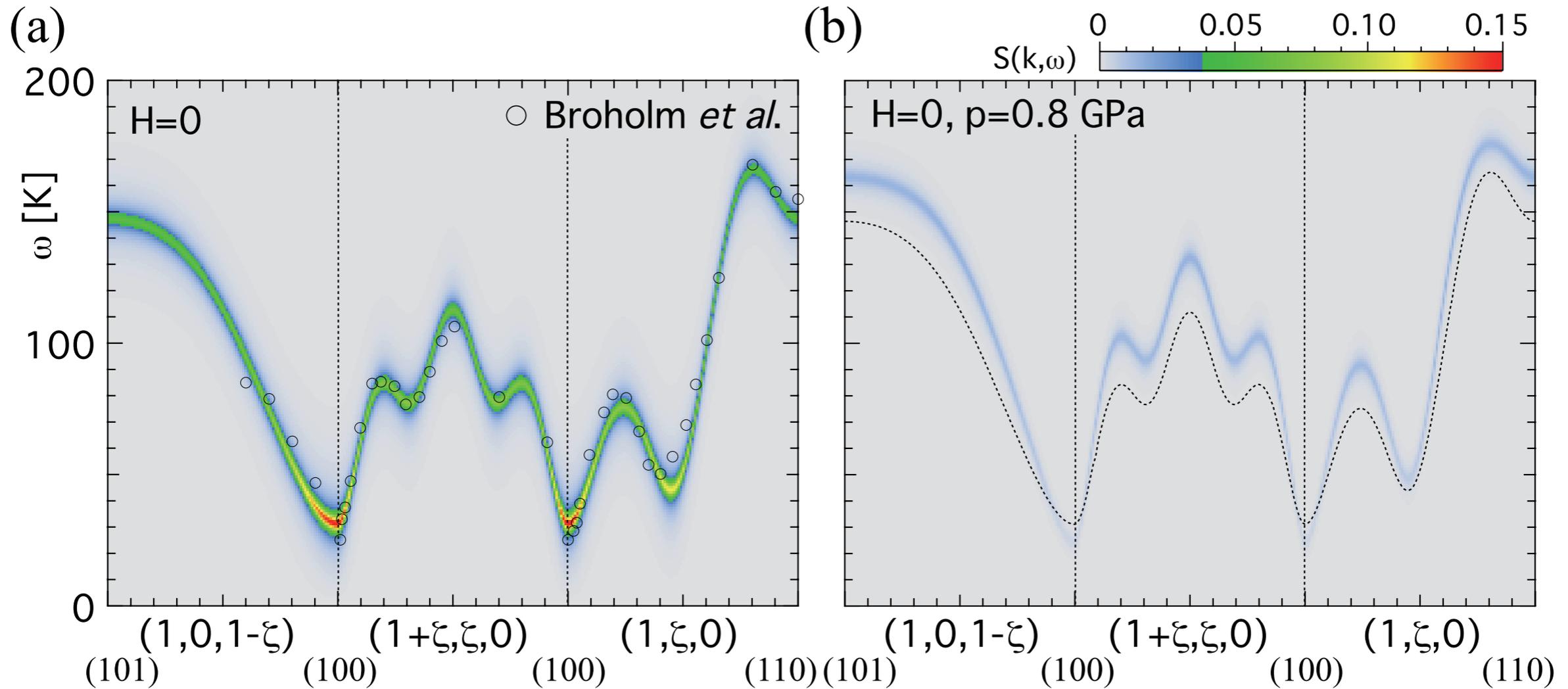
$$j_5 = 0.0711 \quad j_6 = 0.0493$$

$$j_7 = 0.0663$$



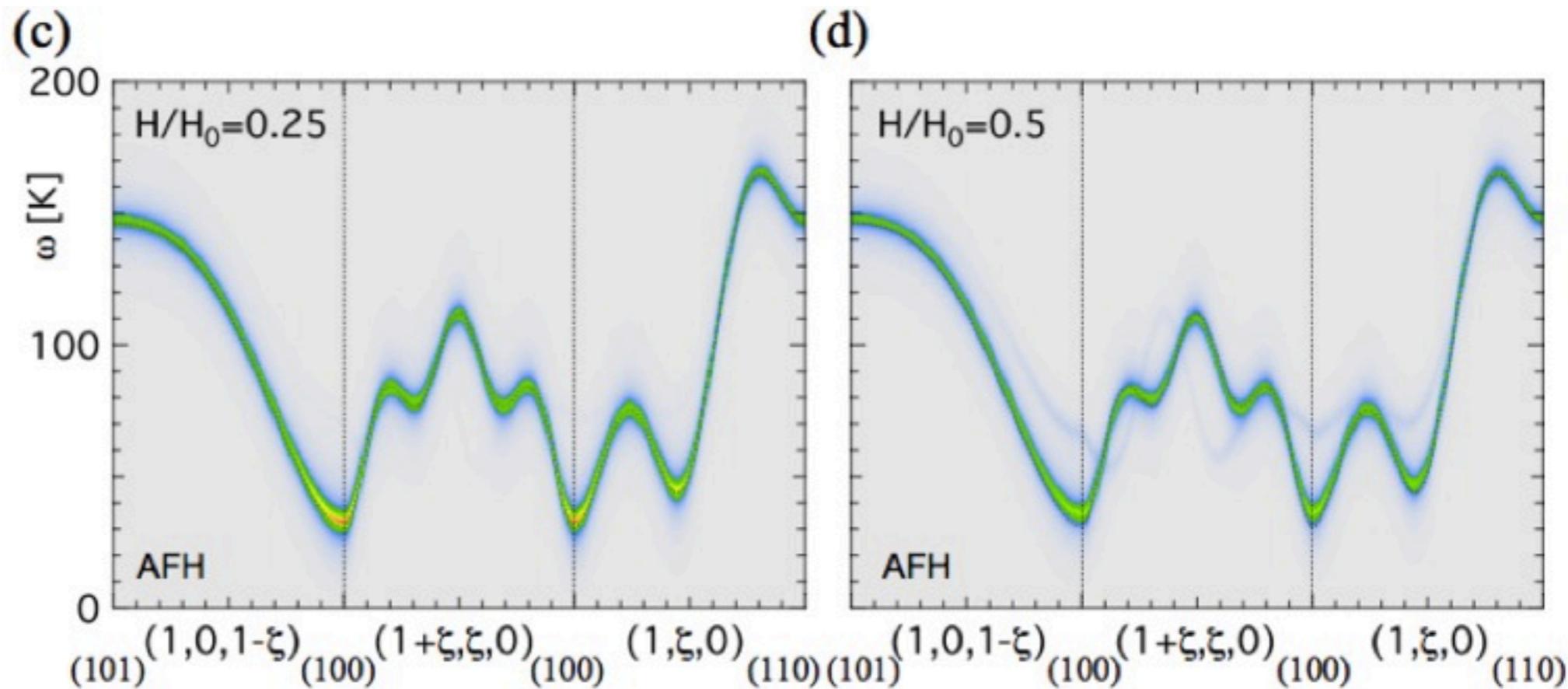
## 反強十六極子相

## 反強磁性相

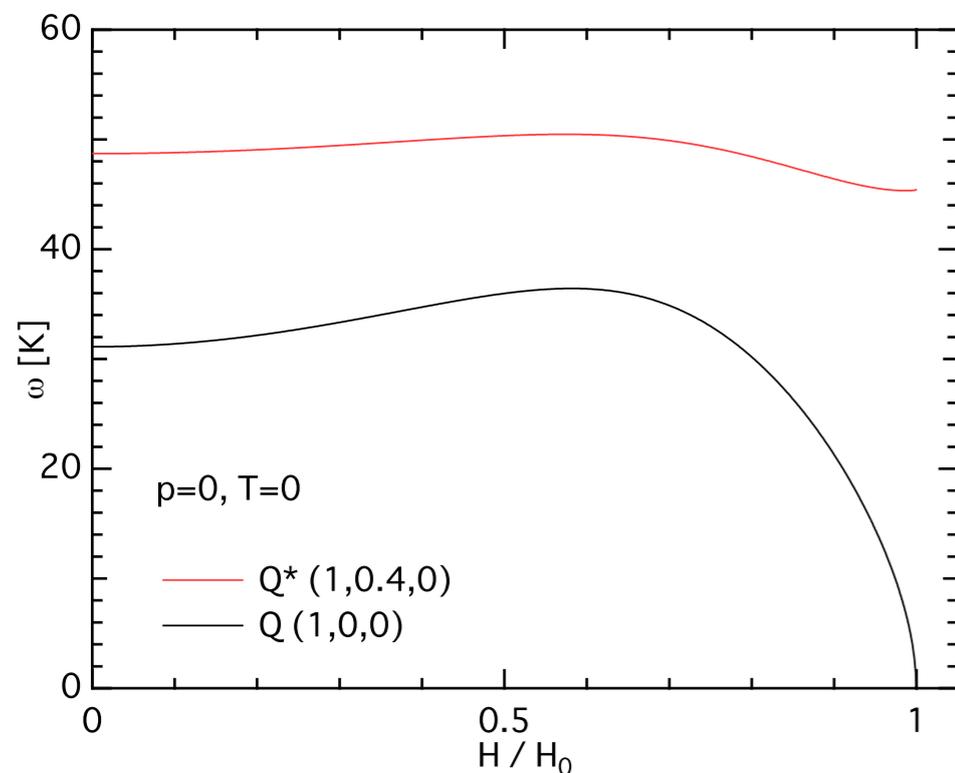


$J_x, J_y$  が不活性(強い異方性)なことが重要!

## 反強十六極子相



## 励起エネルギーの磁場依存性



$Q=(1,0,0)$  : 少し増加後,  $H_0$  でゼロへ減少

$Q^*=(1,0.4,0)$  : 磁場依存性は弱く, 有限のまま

cf.

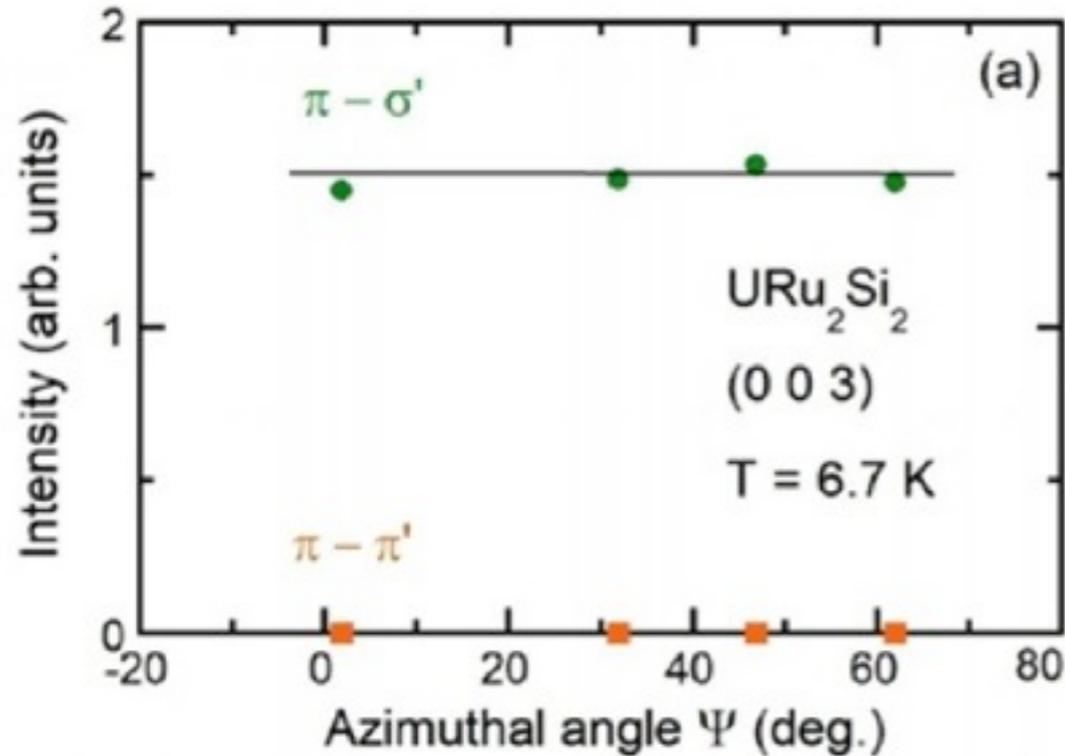
F. Bourdarot et al. PRL **90** (2003) 067203

P. Santini et al. PRL **85** (2000) 654

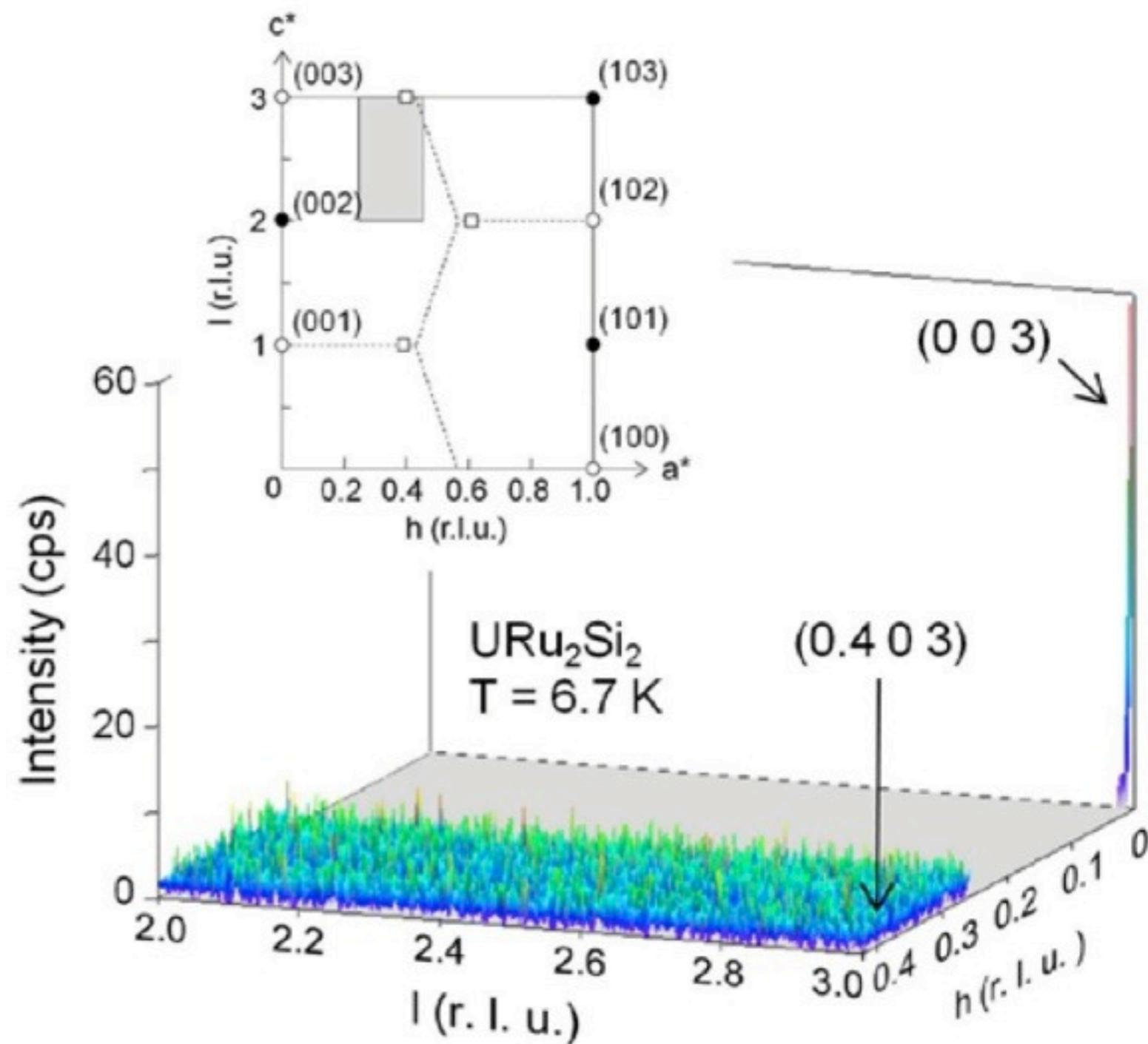
その他, 磁気励起子を用いた超伝導の議論も実験と整合

HK, arXiv:1108.4638

四極子は見つかっていない

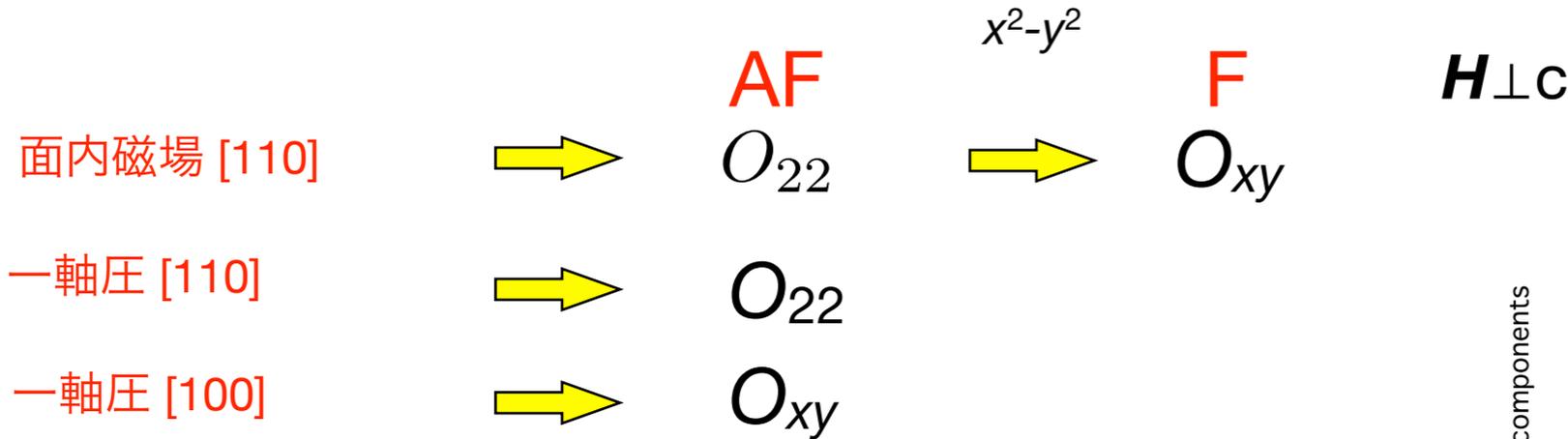


E2遷移は強度が弱すぎて観測不能



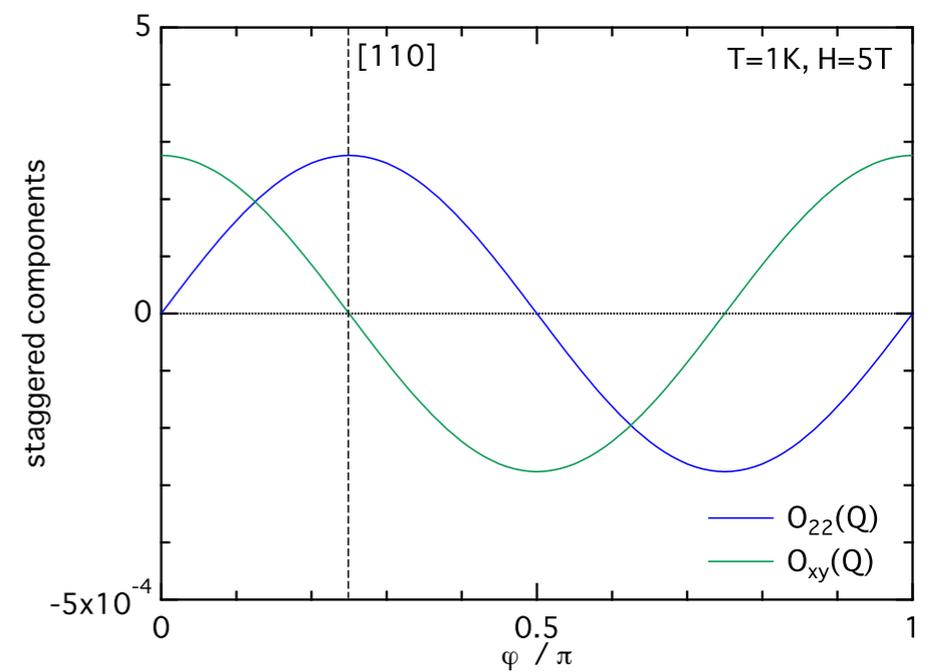
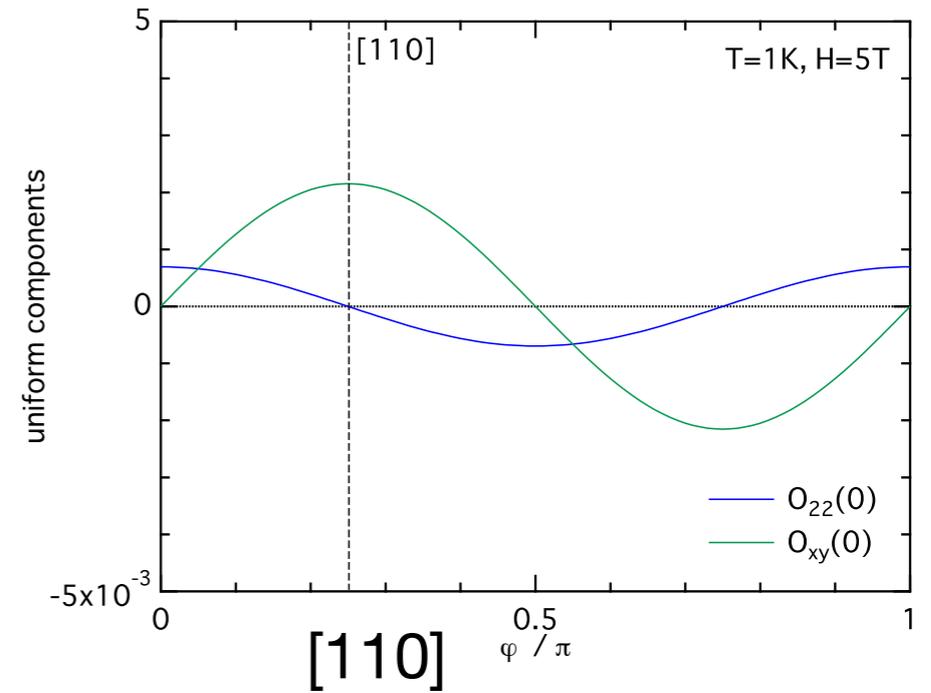
H. Amitsuka, et al. J. Phys. Conf. Series **200** (2010) 012007

ランダウ理論  $F_c = [g_1 J_x(0)J_y(0)O_{22}(Q) + g_2 (O_{xy}(0)O_{22}(Q) + O_{xy}(Q)O_{22}(0))] \xi(Q) + \dots$



RXS強度：角度依存性・・・強度は極度に弱いと予想される

Q	transition	angle dependence
001	E2 $\sigma$ - $\sigma'$	$\frac{1}{2\sqrt{2}} \cos^2 \theta \sin 4\psi$
	$\sigma$ - $\pi'$	$-\frac{1}{\sqrt{2}} \sin \theta \cos^2 \theta \cos 4\psi$
100	E2 $\sigma$ - $\sigma'$	0
	$\sigma$ - $\pi'$	$\frac{\cos \theta}{16\sqrt{2}} [(3 \cos 2\theta - 5) \sin \psi - 2 \cos^2 \theta \sin 3\psi]$
001	E1 $\sigma$ - $\sigma'$	$-\frac{1}{\sqrt{2}} \cos 2\psi$
	( $O_{22}$ ) $\sigma$ - $\pi'$	$-\frac{1}{\sqrt{2}} \sin \theta \sin 2\psi$
100	E1 $\sigma$ - $\sigma'$	$\frac{1}{2\sqrt{2}} (1 - \cos 2\psi)$
	( $O_{22}$ ) $\sigma$ - $\pi'$	$-\frac{1}{2\sqrt{2}} \sin \theta \sin 2\psi$
001	E1 $\sigma$ - $\sigma'$	$\frac{1}{\sqrt{2}} \sin 2\psi$
	( $O_{xy}$ ) $\sigma$ - $\pi'$	$-\frac{1}{\sqrt{2}} \sin \theta \cos 2\psi$
100	E1 $\sigma$ - $\sigma'$	0
	( $O_{xy}$ ) $\sigma$ - $\pi'$	$-\frac{1}{2\sqrt{2}} \cos \theta \sin \psi$



あと一步かも知れない！