

## 多極子入門

愛媛大学 大学院理工学研究科 楠瀬 博明<sup>\*1</sup>

### 1. はじめに

電子軌道の自由度はこれまでも陰に陽に意識されてきた。実際、過去の「強相関係若手の学校」テキストを眺めてみても、「四極子」という用語は頻繁に現れている。f 電子は大きな軌道角運動量とスピン軌道相互作用を持ち、結晶場分裂が比較的小さいため、軌道の絡んだ現象が頻出することがその所以であろう。長らく「軌道」という一言で漠然と考慮されてきた自由度は、ここ 10 数年の集中的な研究により、スピンと軌道をまとめた「多極子」という一般的概念によって整理され、より精確に記述されるようになってきた。特に、高次の多極子は直接観測の手段が限られていることから簡単には見えにくく、その特徴が逆に、いわゆる「隠れた秩序」の解明において重要な鍵になると考えられている。

多極子の概念自体は分かりやすいものだが、自由度の多さ故の煩雑さと群論のもつ難解な響きのせいで、初学者には何やら難しく面倒な代物という印象を与えているのではないかと思われる。本稿では、そのような一般的印象(批判?)を意識しつつ、できるだけイメージがわくような内容になるよう心がけた。しかしながら、波動関数や行列要素を書き下してみたりといった泥臭い作業の中で具体的なイメージや共通項が見えてくることも多く、結局のところ、そのようなやり方が理解への近道かも知れない<sup>\*2</sup>。実際、筆者も Mathematica 先生の助けを借りて、いろいろと具体的に計算してエレガントでないやり方で習得してきたように思う。

本稿では、f 電子が局在している場合のみを取り扱う。多極子の関与する系は数学的に見ると、自由度 1 の Ising 模型、自由度 3 の Heisenberg 模型、自由度 8 の SU(3) 模型などなど、独立な自由度の数が増えた系に過ぎないが、物性物理の観点からは、それぞれの自由度が異なる電氣的・磁氣的応答を示すこと、かつ、それらの自由度が相互に絡み合っ予期せぬ応答を見せること、そして現時点ではまだまだ直接観測が難しいこと、が着目すべき興味深い点としてあげられるであろう。

本稿の構成は以下の通りである。2 節では、局在 f 電子の波動関数、軌道自由度と多極子の関係について簡単な導入を試みる。3 節では、まず球対称での多極子の定義や具体的な表現法について説明し、その観測手段について簡単に述べる。続く 4 節では、球対称ではない現実の結晶中の多極子について例を用いて説明する。特に、低エネルギー結晶場準位で活性な多極子に焦点をあてる。5 節では、多極子間の相互作用、平均場近似と集団励起、Landau 理論による一般的な解析法について述べる。最後に、最近の具体的な研究例として、URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> の隠れた秩序の問題に触れたい。調和関数の具体的な表式や一般化された

<sup>\*1</sup>Reprinted figures 12, 13, 14 with permission from [65,41]. Copyright (2011) by the American Physical Society.

<sup>\*2</sup>具体的な計算をしなくてもある程度の見通しが得られるのが群論の利点であるが、一度も泥臭い計算をした経験がなければなかなか理解し難い代物でもあるので、初学者は泥臭くやってから群論の御利益を知るのがよいと思う [1].

Stevens 因子, 共鳴 X 線散乱振幅の角度依存性を章末の表にまとめておく. 多極子に関する多くの公式の導出をここで繰り返すことはせず, 実際の解析に必要な一般公式を提供することにする. 導出に興味がある読者は, 必要に応じて参考文献をあたって頂きたい. 特定の物質における多極子の話題は既に詳しい解説があるので, 是非それらも参照して頂きたい [2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12]. 本稿では, 特に断らない限り  $\hbar = c = k_B = 1$  の cgs ガウス単位系を用いる.

## 2. 局在 f 電子と多極子

### 2.1. LS 結合, $j$ - $j$ 結合による基底多重項

球対称ポテンシャル場中の 1 電子状態は, 量子数  $(n, \ell, m)$  およびスピン  $\sigma$  によって記述される. f 電子の場合, 主量子数  $n = 4, 5, \dots$ , 軌道角運動量  $\ell = 3$  であり, 残りの量子数  $(m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3; \sigma = \pm 1/2)$  の組み合わせで  $7 \times 2 = 14$  状態を取り得る.  $\text{Pr}^{3+}$  イオンのように  $(4f)^2$  配置の多電子状態は, 2 個の f 電子を 14 個の軌道のどれかに詰めると得られるが, 電子間に Coulomb 相互作用 ( $U$ ) が働くので, 電子の詰め方によってエネルギーが異なってくる (縮退が解ける). Coulomb 相互作用のエネルギーを最も下げる電子配置  $(L, S)$  は, いわゆる Hund の規則: (i) 全スピン  $S$  を最大にする配置, (ii)  $S$  が同じ配置のうち, 全軌道角運動量  $L$  を最大にする配置, から決まる. 例えば  $\text{Pr}^{3+}$  の場合,  $S = 1/2 + 1/2 = 1$ ,  $L = 3 + 2 = 5$  である. さらにスピン軌道相互作用  $\lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$  ( $\lambda > 0$ ) を考慮すると,  $\mathbf{L}$  と  $\mathbf{S}$  は反平行, すなわち, 全角運動量  $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$  の大きさが  $J = |L - S|$  のときに基底多重項となる ( $\text{Pr}^{3+}$  では  $J = 5 - 1 = 4$ ). ただし, f 電子数が 7 個以上 (more than half-filled) の場合は  $\lambda < 0$  であり,  $\mathbf{L}$  と  $\mathbf{S}$  が平行 ( $J = L + S$ ) の状態が基底多重項となる. このような手順を経て, 基底多重項  $(S, L, J)$  が定まり,  $^{2S+1}L_J$  という記号で表す.  $\text{Pr}^{3+}$  では  $^3H_4(S(L=0), P(L=1), D(L=2), F(L=3), \dots)$ . 上記の手順では暗黙裡に  $U \gg |\lambda|$  を仮定しており, LS 結合 (Russell-Saunders 結合) 描像と呼ぶ [13,14]. f 電子系では,  $U \sim 1\text{-}10$  eV,  $|\lambda| \sim 0.1\text{-}0.3$  eV であり, 通常, LS 結合描像がよい近似で基底多重項を与えると考えられている.

一方,  $|\lambda| \gg U$  の場合, まず 1 電子のスピン軌道相互作用を考慮して,  $j = 3 - 1/2 = 5/2$  ( $j_z = \pm 1/2, \pm 3/2, \pm 5/2$ ) の 6 状態を考え<sup>\*3</sup>, そこに Coulomb 相互作用を下げるよう ( $J$  が最大になるよう) に複数の電子を配置する.  $\text{Pr}^{3+}$  の場合,  $J = 5/2 + 3/2 = 4$  となる. このような手順を経て得られる基底多重項を  $j$ - $j$  結合描像と呼ぶ [9]. 2 体の Coulomb 相互作用と異なり, 本質的に 1 体のスピン軌道相互作用を取り込んだ 1 体の基底  $|jj_z\rangle$  を用いて, 多電子状態を記述するため, 1 電子近似のバンド描像と相性がよく, f 電子が伝導電子と混成するなど価数変動する状況を理論的に扱う場合に便利な描像である.

$\text{Pr}^{3+}$  の場合, どちらの描像も  $J = 4$  の基底多重項を与えるが, 両者の波動関数の内容は異なる. LS 結合では,  $(L = 5, S = 1)$  以外の基底を捨て,  $(L = 5, S = 1)$  の基底  $|L_z S_z\rangle$  の線形結合で  $J = 4$  の波動関数を

<sup>\*3</sup>f 電子 7 個以上 (more than half-filled) の場合, ホール描像で考えるのがよい. このとき, スピン軌道相互作用を考慮すると  $j = 3 + 1/2 = 7/2$  の 8 軌道が低エネルギー状態であり, そこに複数のホールを詰める.

構成しているのに対し、 $j-j$  結合では、 $j = 7/2$  の基底を捨て、 $j = 5/2$  の基底  $|j_z\rangle$  の直積で  $J = 4$  の波動関数を記述しているからである。

## 2.2. $f^1$ 電子の波動関数と対称性の破れ

波動関数の軌道自由度について考えるために、簡単な例として球対称での  $Ce^{3+} (4f)^1$  配置を考えよう。 $f^1$  配置での基底多重項は  $^2F_{5/2} (L = 3, S = 1/2, J = 5/2)$  であり、 $J_z = \pm 1/2, \pm 3/2, \pm 5/2$  の 6 重に縮退している。これらの波動関数を、角度依存性に注目して視覚化すると図 1 のようになる。視覚化の詳細は後述するが、図の形状が電荷分布、色 (磁石に従って、赤:N 極, 青:S 極) が磁荷分布<sup>\*4</sup>の角度依存性を表すものとする。図に矢印付き楕円で示したように、 $|J_z|$  が大きいほど  $z$  軸まわりの円電流が大きく、波動関数はより平たいものになる。同じ列の波動関数は時間反転対称 (Kramers) ペアであり、同じ電荷分布を持ち磁荷分布は逆符号である。

この図から見て取れるように、各々の波動関数は電荷分布・磁荷分布ともに異方的であり、その線形結合から得られる状態も必然的に異方的な電荷・磁荷分布となる可能性を秘めている。しかし、球対称性を保った (para) 状態では、6 つの状態はエネルギー的に縮退していて熱的に等確率で現れるので、電荷分布の熱平均は等方的となり、磁荷分布の熱平均はゼロになる (図 2)。

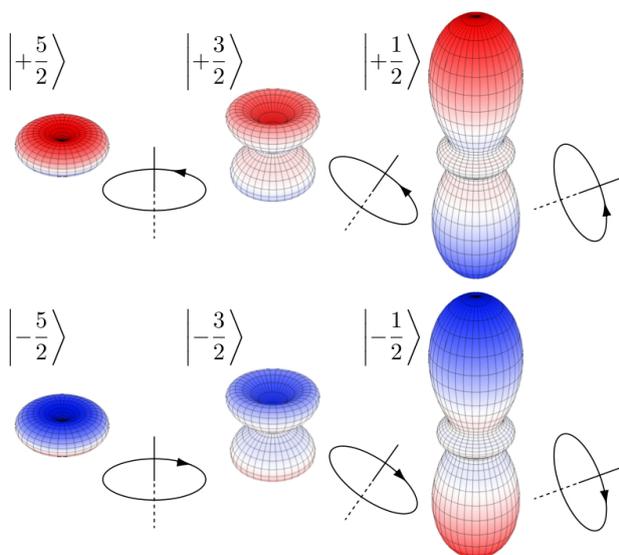


Fig. 1  $J = 5/2$  の波動関数。形状は電荷分布、色 (赤:N 極, 青:S 極) は磁荷分布の角度依存性を表す。矢印付きの楕円は対応する円電流を表す。

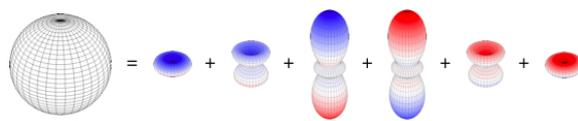


Fig. 2  $|j_z\rangle (J_z = -5/2 \sim +5/2)$  の熱平均。

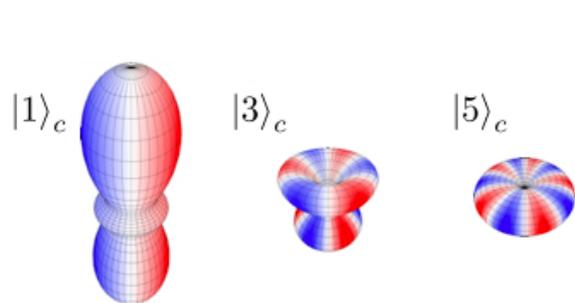


Fig. 3 線形結合  $|J_z\rangle_c \equiv (|+J_z/2\rangle + |-J_z/2\rangle)/\sqrt{2}$  状態。

次に、なんらかの外場または分子場によって球対称性が (自発的に) 破れた場合を考えよう。このとき、エネルギー縮退は解けて、適当な線形結合がより低いエネルギー状態を与える。例えば、 $S = 1/2$  のスピンの  $x$  軸方向の磁場をかけた場合、 $|\pm\rangle \equiv (|+1/2\rangle \pm |-1/2\rangle)/\sqrt{2}$  が新たな固有状態となり、 $|+\rangle$  は磁場方向を向いてエネルギーが低い。同様に、何らかの外場によって  $J = 5/2$  多重項のエネルギー縮退が解

<sup>\*4</sup> スピンも含めた広義の円電流の源で、N 極と S 極は必ず対で現れる。白黒の場合は分かりにくいと思いますが、ご容赦を。

け,  $|J_z\rangle_c \equiv (|+J_z/2\rangle + |-J_z/2\rangle)/\sqrt{2}$  が基底状態になったとしよう.  $|1\rangle_c, |3\rangle_c, |5\rangle_c$  を図 3 に示す.  $|1\rangle_c$  の磁荷分布は,  $S = 1/2$  の例と同様, 右向きの変極子を表している (電荷分布は変化しない). 一方,  $|3\rangle_c$  や  $|5\rangle_c$  では, (電荷分布は変化せずに) 磁荷分布の符号が 3 回または 5 回振動している. これらが正に高次の磁気多極子状態を表しているのである<sup>\*5</sup>.

以上の例で見たように, 系の対称性が自発的または外場によって低下すると, 適当な線形結合がエネルギーの異なる新たな固有波動関数となり, もともと電荷・磁荷分布に異方性をもつ波動関数の一部が取り出されて, 多極子が現れるのである.

### 3. 多極子の表現法

前節で見たように, 多極子は波動関数のもつ (熱平均) 電荷・磁荷分布の異方性と同義である. 言い換えれば, 電荷分布や磁荷分布の異方性を特徴づける量が多極子である. 本節では, 多極子を定量的に扱う方法について述べる [2,15].

#### 3.1. 多極子の定義

波動関数が作り出す偏極を定量的に扱うには, 電荷分布  $\rho_e(\mathbf{r})$  と磁荷分布  $\rho_m(\mathbf{r})$  を球面調和関数  $Y_{\ell m}(\hat{\mathbf{r}})$  に射影して, その歪み具合を計るのがよい. ここで,  $\mathbf{r}$  は磁性イオンの中心を原点とする空間座標,  $\hat{\mathbf{r}} = \mathbf{r}/r$  はその単位ベクトル (角度成分) である. 以下,  $Y_{\ell m}(\hat{\mathbf{r}})$  に含まれる煩雑な因子  $\sqrt{(2\ell+1)/4\pi}$  を避けるため,  $Z_{\ell m}(\hat{\mathbf{r}}) \equiv \sqrt{4\pi/(2\ell+1)}Y_{\ell m}(\hat{\mathbf{r}})$  を用いる (Racah の規格化). また, 球面調和関数の位相として,  $Z_{\ell m}(\hat{\mathbf{r}})^* = (-1)^m Z_{\ell, -m}(\hat{\mathbf{r}})$  を満たす定義を用いる<sup>\*6</sup>.

静電場・静磁場では電磁気学の  $E$ - $H$  対応を用いると, 電場  $\mathbf{E}$  と磁場  $\mathbf{H}$  に対して, 電荷密度と磁荷密度を対称的な形で扱うことができる,

$$\operatorname{div} \mathbf{E}(\mathbf{r}) = 4\pi\rho_e(\mathbf{r}), \quad \operatorname{div} \mathbf{H}(\mathbf{r}) = 4\pi\rho_m(\mathbf{r}). \quad (3.1)$$

$E$ - $B$  対応と関係づけるには, 磁化  $\mathbf{M}$ , 磁化 (円) 電流密度  $\mathbf{j}_m$  を導入し, 次の関係を満たすものとすればよい,

$$\rho_m(\mathbf{r}) = -\operatorname{div} \mathbf{M}(\mathbf{r}), \quad \mathbf{j}_m(\mathbf{r}) = \operatorname{rot} \mathbf{M}(\mathbf{r}), \quad \mathbf{H}(\mathbf{r}) = \mathbf{B}(\mathbf{r}) - 4\pi\mathbf{M}(\mathbf{r}), \quad (3.2)$$

$\mathbf{B}$  は磁束密度. 系に反転操作を施したとき,  $\rho_e(\mathbf{r}) \rightarrow \rho_e(-\mathbf{r})$ ,  $\mathbf{M}(\mathbf{r}) \rightarrow \mathbf{M}(-\mathbf{r})$  [ $\rho_m(\mathbf{r}) \rightarrow -\rho_m(-\mathbf{r})$ ] となること分かる. また,  $\rho_e(\mathbf{r})$  は時間反転に関して偶,  $\rho_m(\mathbf{r})$  は奇である.

分布の歪み具合を計る量として, 電気多極子モーメント  $Q_{\ell m}$  および磁気多極子モーメント  $M_{\ell m}$  を以下

<sup>\*5</sup> 正確には, 電荷分布も異方的なので, 電気多極子も付随している. 実は, 磁気多極子が現れると球対称性は必ず失われ, 電気多極子も発生する.

<sup>\*6</sup> Condon-Shortley 位相といい  $Z_{\ell 0}(\hat{\mathbf{r}})$  が常に実数になる. 文献 [13,16] や Mathematica で採用されている. 文献 [17] の定義では  $i^\ell$  が余分にかかる.

のように定義する,

$$Q_{\ell m} \equiv \int d\mathbf{r} r^\ell Z_{\ell m}(\hat{\mathbf{r}})^* \rho_e(\mathbf{r}), \quad M_{\ell m} \equiv \int d\mathbf{r} r^\ell Z_{\ell m}(\hat{\mathbf{r}})^* \rho_m(\mathbf{r}). \quad (3.3)$$

$\ell$  を多極子のランクと呼ぶ. 多極子の規格化定数の選び方には任意性があるが,  $Q_{00}$  が全電荷,  $M_{1m}$  が磁気双極子と一致する上記の定義を採用した. 空間反転に関する  $\rho_e(\mathbf{r})$  と  $\rho_m(\mathbf{r})$  の性質, および  $Z_{\ell m}(-\hat{\mathbf{r}}) = (-1)^\ell Z_{\ell m}(\hat{\mathbf{r}})$  を用いると, 電気多極子  $Q_{\ell m}$  はパリティ  $(-1)^\ell$ , 磁気多極子  $M_{\ell m}$  はパリティ  $(-1)^{\ell+1}$  を持つことが分かる. 反転対称性があるとき, 偶パリティの多極子, すなわち,  $\ell$ =偶数の電気多極子および  $\ell$ =奇数の磁気多極子のみが有限になり得る. また, 時間反転と空間反転に対する偶奇性は共通となり, これを文字 g (gerade) および u (ungerade) を用いて表す. ランク 6 以下の多極子の名称は,  $\ell = 0$ : 単極子 (monopole),  $\ell = 1$ : 双極子 (dipole),  $\ell = 2$ : 四極子 (quadrupole),  $\ell = 3$ : 八極子 (octupole),  $\ell = 4$ : 16 極子 (hexadecapole),  $\ell = 5$ : 32 極子 (dotriacontapole),  $\ell = 6$ : 64 極子 (tetrahexacontapole) である.

$Q_{\ell m}$ ,  $M_{\ell m}$  および  $Z_{\ell m}(\hat{\mathbf{r}})$  ( $m \neq 0$ ) は一般に複素数なので, 実数化した表示 (方域表示) を導入しておくくと便利である.

$$A_{\ell m}^{(c)} \equiv \frac{(-1)^m}{\sqrt{2}} (A_{\ell m} + A_{\ell m}^*), \quad A_{\ell m}^{(s)} \equiv \frac{(-1)^m}{\sqrt{2}i} (A_{\ell m} - A_{\ell m}^*), \quad (A = Q, M, Z, \text{ etc.}). \quad (3.4)$$

方域調和関数 (tesseral harmonics)  $Z_{\ell m}(\hat{\mathbf{r}})$  ( $\ell \leq 6$ ) の具体的な表式を, 表 5 にまとめておく. 「スカラー積」は実数表示では,

$$\sum_{m=-\ell}^{\ell} A_{\ell m}^* B_{\ell m} = A_{\ell 0} B_{\ell 0} + \sum_{m=1}^{\ell} (A_{\ell m}^{(c)} B_{\ell m}^{(c)} + A_{\ell m}^{(s)} B_{\ell m}^{(s)}), \quad (3.5)$$

となる.

密度分布と多極子モーメントの関係を表す具体例として,

$$\rho_e(\mathbf{r}) \propto \frac{3z^2 - r^2}{r^2} \leftrightarrow Q_{20} \neq 0, \quad \rho_e(\mathbf{r}) \propto \frac{xy}{r^2} \leftrightarrow Q_{22}^{(s)} \neq 0, \quad (3.6a)$$

$$\rho_m(\mathbf{r}) \propto \frac{z}{r} \leftrightarrow M_{10} \neq 0, \quad \rho_m(\mathbf{r}) \propto \frac{x}{r} \leftrightarrow M_{11}^{(c)} \neq 0, \quad \rho_m(\mathbf{r}) \propto \frac{xyz}{r^3} \leftrightarrow M_{32}^{(s)} \neq 0, \quad (3.6b)$$

などをあげておく.

電荷・磁荷分布を次のように動径方向部分と無次元の角度依存部分  $\rho_{e,m}(\hat{\mathbf{r}})$  に分け,

$$\rho_e(\mathbf{r}) \equiv -\frac{e}{4\pi} R_f^2(r) \rho_e(\hat{\mathbf{r}}), \quad \rho_m(\mathbf{r}) \equiv \frac{\mu_B}{4\pi r} R_f^2(r) \rho_m(\hat{\mathbf{r}}), \quad (3.7)$$

式 (3.3) の両辺に  $\sum_{\ell m} Z_{\ell m}(\hat{\mathbf{r}}')$  をかけて球面調和関数の完全性  $\sum_{\ell m} (2\ell+1) Z_{\ell m}(\hat{\mathbf{r}})^* Z_{\ell m}(\hat{\mathbf{r}}') = 4\pi \delta(\hat{\mathbf{r}} - \hat{\mathbf{r}}')$  を用いると,

$$\rho_e(\hat{\mathbf{r}}) = \sum_{\ell m} (2\ell+1) \frac{Q_{\ell m}}{e \langle r^\ell \rangle} Z_{\ell m}(\hat{\mathbf{r}}), \quad \rho_m(\hat{\mathbf{r}}) = \sum_{\ell m} (2\ell+1) \frac{M_{\ell m}}{\mu_B \langle r^{\ell-1} \rangle} Z_{\ell m}(\hat{\mathbf{r}}), \quad (3.8)$$

を得る. ここで,  $\mu_B = e\hbar/2mc$  は Bohr 磁子,  $\langle \dots \rangle = \int_0^\infty dr r^2 R_f(r)^2 (\dots)$  は動径波動関数  $R_f(r)$  に関する平均を表す. 前節の波動関数の図は, 多極子モーメントから電荷・磁荷分布の角度依存性を求める式 (3.8) を用いて得たものである<sup>\*7</sup>.

<sup>\*7</sup> $(\theta, \phi)$  方向の長さを  $|\rho_e(\hat{\mathbf{r}})|$ ,  $\rho_m(\hat{\mathbf{r}})$  を  $[-1, +1]$  に規格化したもので表面の色のグラデーションを表す. 長さは総計が全電荷となるよう  $|\rho_e(\hat{\mathbf{r}})|^\alpha$ ,  $\alpha = 1/3$  と取るのが自然だが, 形状の変化を強調するため  $\alpha = 1$  を用いる.

静電場・静磁場で成り立つ Poisson 方程式を解くと、 $n$  個の  $f$  電子が作り出す静電ポテンシャル  $\phi(\mathbf{r})$  とベクトル・ポテンシャル  $\mathbf{A}(\mathbf{r})$  はそれぞれ、

$$\phi(\mathbf{r}) = \sum_{\ell m} \frac{Q_{\ell m}}{r^{\ell+1}} Z_{\ell m}(\hat{\mathbf{r}}), \quad \mathbf{A}(\mathbf{r}) = \sum_{\ell m} \frac{M_{\ell m}}{r^{\ell+1}} \mathbf{Z}_{\ell m}^{(0)}(\hat{\mathbf{r}}), \quad (3.9)$$

と表すことができる。ここで、 $\mathbf{Z}_{\ell m}^{(0)}(\hat{\mathbf{r}})$  は、

$$\mathbf{Z}_{\ell m}^{(0)}(\hat{\mathbf{r}}) = \frac{\boldsymbol{\ell}}{i\ell} Z_{\ell m}(\hat{\mathbf{r}}), \quad \boldsymbol{\ell} = -i\mathbf{r} \times \nabla, \quad (3.10)$$

のように定義されるベクトル球面調和関数と呼ばれるものの1つで、スカラー場  $Z_{\ell m}(\hat{\mathbf{r}})$  の軌道角運動量と平行なベクトル場である。電場と磁場は、

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = -\nabla\phi(\mathbf{r}) = \sum_{\ell m} \frac{Q_{\ell m}}{r^{\ell+2}} \mathbf{Z}_{\ell m}^{(1)}(\hat{\mathbf{r}}), \quad \mathbf{B}(\mathbf{r}) = \nabla \times \mathbf{A}(\mathbf{r}) = \sum_{\ell m} \frac{M_{\ell m}}{r^{\ell+2}} \mathbf{Z}_{\ell m}^{(1)}(\hat{\mathbf{r}}), \quad (3.11)$$

となる。 $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ 、 $\mathbf{B}(\mathbf{r})$  の角度依存性は  $\mathbf{Z}_{\ell m}^{(0)}(\hat{\mathbf{r}})$  と直交する別のベクトル球面調和関数、

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

$$\mathbf{e}_{1\pm 1} = \mp \frac{1}{\sqrt{2}} (\mathbf{e}_x \pm i\mathbf{e}_y), \quad \mathbf{e}_{10} = \mathbf{e}_z, \quad (3.12)$$

によって決まる。例えば、 $Q_{20} \neq 0$ 、 $M_{10} \neq 0$  の場合、 $\mathbf{M} = M_{10}\mathbf{e}_z$  として、

$$\phi(\mathbf{r}) = Q_{20} \frac{3z^2 - r^2}{2r^5}, \quad \mathbf{A}(\mathbf{r}) = \frac{\mathbf{M} \times \mathbf{r}}{r^3}, \quad (3.13a)$$

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = Q_{20} \frac{3(5z^2 - r^2)\mathbf{r}}{2r^7}, \quad \mathbf{B}(\mathbf{r}) = \frac{3(\mathbf{M} \cdot \mathbf{r})\mathbf{r} - r^2\mathbf{M}}{r^5}, \quad (3.13b)$$

となる。

### 3.2. 多極子の量子力学的演算子

量子統計力学では、電荷・磁荷分布は分布の演算子の熱平均と考える必要がある。例えば、電荷分布の演算子は、 $n$  個の  $f$  電子からの寄与をあわせて、

$$\hat{\rho}_e(\mathbf{r}) = e \sum_{j=1}^n \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j), \quad (3.14)$$

で与えられる (各電子の座標  $\mathbf{r}_j$  が演算子であることに注意)。関与する局在  $f$  電子の多重項についての熱平均  $\langle \dots \rangle$  を用いて、電荷分布は  $\rho_e(\mathbf{r}) = \langle \hat{\rho}_e(\mathbf{r}) \rangle$  と表される。これに応じて、電気多極子の演算子は式 (3.3) より、

$$\hat{Q}_{\ell m} \equiv \int d\mathbf{r} r^\ell Z_{\ell m}(\hat{\mathbf{r}})^* \hat{\rho}_e(\mathbf{r}) = e \sum_{j=1}^n r_j^\ell Z_{\ell m}(\hat{\mathbf{r}}_j)^*, \quad (3.15)$$

となる。詳細は省くが、磁気多極子の演算子も同様に、

$$\hat{M}_{\ell m} = \mu_B \sum_{j=1}^n \left( \frac{2\boldsymbol{\ell}_j}{\ell+1} + 2\mathbf{s}_j \right) \cdot \nabla_j \left( r_j^\ell Z_{\ell m}(\hat{\mathbf{r}}_j)^* \right), \quad (3.16)$$

与えられる [18]. ここで,  $\ell_j, s_j$  は各電子に作用する軌道角運動量演算子およびスピン演算子である. 具体的には, 例えば,

$$\hat{Q}_{20} = e \sum_{j=1}^n \frac{3z_j^2 - r_j^2}{2}, \quad \hat{M}_{10} = \mu_B \sum_{j=1}^n (\ell_j + 2s_j) \cdot e_z, \quad (3.17)$$

のように, 電気四極子演算子や磁気双極子演算子 (の 1 成分) が得られる.

### 3.3. 等価演算子

多極子モーメントの熱平均を求めようとする, (3.15) や (3.16) の行列要素, すなわち固有波動関数に関する期待値が必要になる. 基底  $J$  多重項に限っても,  $n$  個の  $f$  電子の多体の波動関数  $\psi_{nJM}(\{r_j\})$  に関する行列要素

$$\langle \psi_{nJM'}(\{r_j\}) | \hat{Q}_{\ell m} | \psi_{nJM}(\{r_j\}) \rangle, \quad (3.18)$$

などが必要である.

これらの行列要素を求めるのは大変煩雑である. そこで, 球テンソル演算子  $\hat{J}_{\ell m}$  と呼ばれるものを導入する.  $\hat{J}_{\ell m}$  は  $\hat{Q}_{\ell m}$  や  $\hat{M}_{\ell m}$  と同じ角度依存性を持ち,  $\ell = \text{奇数}$  なら  $M_{\ell m}$  と,  $\ell = \text{偶数}$  なら  $Q_{\ell m}$  と同じ時間反転対称性を持つ. 同じ対称性を持つことを利用すると, Wigner-Eckart の定理 [13] より  $\hat{Q}_{\ell m}, \hat{M}_{\ell m}$  の行列要素と  $\hat{J}_{\ell m}$  の行列要素は比例関係にあることが示され, 比例係数は方向を定める量子数  $M, M', m$  に依らない. すなわち,

$$\langle \psi_{nJM'}(\{r_j\}) | \hat{Q}_{\ell m} | \psi_{nJM}(\{r_j\}) \rangle = e \langle r^\ell \rangle g_n^{(\ell)} \langle JM' | \hat{J}_{\ell m} | JM \rangle, \quad (\ell = \text{偶数}), \quad (3.19a)$$

$$\langle \psi_{nJM'}(\{r_j\}) | \hat{M}_{\ell m} | \psi_{nJM}(\{r_j\}) \rangle = \mu_B \langle r^{\ell-1} \rangle g_n^{(\ell)} \langle JM' | \hat{J}_{\ell m} | JM \rangle, \quad (\ell = \text{奇数}), \quad (3.19b)$$

が成り立つ<sup>\*8</sup>. 角度依存性以外の多体波動関数の情報は, 無次元の比例定数  $g_n^{(\ell)}$  に吸収される.  $g_n^{(\ell)}$  を一般化された Stevens 因子と呼ぶ.  $\ell = \text{偶数}$  の Stevens 因子は, 結晶場の理論でお馴染みのもの [16] であり, しばしば  $g_n^{(2)} = \theta_2 = \alpha_J, g_n^{(4)} = \theta_4 = \beta_J, g_n^{(6)} = \theta_6 = \gamma_J$  などと表記される. 一方,  $\ell = 1$  の Stevens 因子は Landé の  $g$  因子,

$$g_n^{(1)} = g_J = \frac{3}{2} - \frac{L(L+1) - S(S+1)}{J(J+1)}, \quad (3.20)$$

に他ならない. LS 結合における  $J$  基底多重項の場合について  $g_n^{(\ell)}$  を表 6 にまとめた<sup>\*9</sup> ( $r_n^{(\ell)}$  は, 軌道部分の寄与とスピン部分の寄与の比である).  $\hat{J}_{\ell m}$  を介して,  $\hat{Q}_{\ell m}, \hat{M}_{\ell m}$  の行列要素を求める方法を, Stevens の等価演算子法と呼ぶ [19, 16, 15]. すなわち, 一定の  $J$  の部分空間で考える限り,

$$\hat{Q}_{\ell m} = e \langle r^\ell \rangle g_n^{(\ell)} \hat{J}_{\ell m}, \quad (\ell = \text{偶数}), \quad \hat{M}_{\ell m} = \mu_B \langle r^{\ell-1} \rangle g_n^{(\ell)} \hat{J}_{\ell m}, \quad (\ell = \text{奇数}), \quad (3.21)$$

と置き換えてよい. 多極子が  $f$  電子から構成されることを反映して  $\ell > 6$  のとき,  $g_n^{(\ell)} = 0$  である.

<sup>\*8</sup>パリティの異なる状態間では,  $\ell = \text{奇数}$  の電気多極子および  $\ell = \text{偶数}$  の磁気多極子が有限になり得る. これらは時間反転対称性が異なるため等価演算子では表せない. 例えば, 電気双極子は座標  $\mathbf{r}$  に比例し, 全角運動量  $\mathbf{J}$  で表せないことは明らかである.

<sup>\*9</sup> $j-j$  結合の  $J$  多重項の場合, 波動関数が異なるので, Stevens 因子  $g_n^{(\ell)}$  の値は LS 結合のものとは異なる [9]. しかし,  $\hat{J}_{\ell m}$  の行列要素はもちろん共通である.

球テンソル演算子  $\hat{J}_{\ell m}$  を用いることの利点は、以下のように行列要素が簡単に求められることにある、

$$\langle JM' | \hat{J}_{\ell m} | JM \rangle = \frac{(-1)^{J+M-\ell}}{2^\ell} \sqrt{\frac{(2J+\ell+1)!}{(2J-\ell)!}} \begin{pmatrix} J & J & \ell \\ -M' & M & m \end{pmatrix}. \quad (3.22)$$

ここで、括弧は  $3j$  記号であり、角運動量の合成に登場する Clebsch-Gordan 係数をより対称的に表したものである<sup>\*10</sup>。例えば、

$$\langle JM' | \hat{J}_{10} | JM \rangle = \langle JM' | \hat{J}_z | JM \rangle = M \delta_{M'M}, \quad (3.23a)$$

$$\langle JM' | \hat{J}_{11} | JM \rangle = \left\langle JM' \left| -\frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{J}_x + i\hat{J}_y) \right| JM \right\rangle = +\frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{(J-M)(J+1+M)} \delta_{M',M+1}, \quad (3.23b)$$

$$\langle JM' | \hat{J}_{1,-1} | JM \rangle = \left\langle JM' \left| +\frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{J}_x - i\hat{J}_y) \right| JM \right\rangle = -\frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{(J+M)(J+1-M)} \delta_{M',M-1}, \quad (3.23c)$$

であり、 $\hat{J}_x, \hat{J}_y, \hat{J}_z$  は全角運動量演算子の各成分である。実は、高次のテンソル演算子とその行列要素は、以下の処方箋によって機械的に求めることもできる。 $r^\ell Z_{\ell m}(\hat{\mathbf{r}})$  は座標  $(x, y, z)$  の  $\ell$  次多項式である。この多項式の各項を  $(\hat{J}_x, \hat{J}_y, \hat{J}_z)$  の対称和で置き換えると、 $\hat{J}_{\ell m}$  演算子が得られ、式 (3.23) を用いて積を具体的に評価すれば、その行列要素が得られる。すなわち、

$$x^k y^m z^n \rightarrow \frac{k!m!n!}{(k+m+n)!} \sum_{\mathcal{P}} \mathcal{P}(\hat{J}_x^k \hat{J}_y^m \hat{J}_z^n), \quad (3.24)$$

と置き換える。和は可能な全ての置換に関して取る。例えば、

$$r^3 Z_{32}^{(c)}(\hat{\mathbf{r}}) = \frac{\sqrt{15}}{2} z(x^2 - y^2) \rightarrow \hat{J}_{32}^{(c)} = \frac{\sqrt{15}}{2} \left[ \frac{1}{3} (\hat{J}_x^2 \hat{J}_z + \hat{J}_x \hat{J}_z \hat{J}_x + \hat{J}_z \hat{J}_x^2) - \frac{1}{3} (\hat{J}_y^2 \hat{J}_z + \hat{J}_y \hat{J}_z \hat{J}_y + \hat{J}_z \hat{J}_y^2) \right]. \quad (3.25)$$

ここで、 $\hat{J}_{\ell m}^{(c),(s)}$  は式 (3.4) と同様に定義される。このような作業は、まさにコンピュータにうってつけである<sup>\*11</sup>。式 (3.24) を逆に用いれば、演算子の対称性 (角度依存性) が分かる。この対応関係を覚えておけば、テンソル演算子の加減算は対応する多項式の加減算を用いて簡単に実行できる。

いわゆる Stevens 演算子  $\hat{O}_{\ell m}$  は、球 (方域) テンソル演算子と以下の関係にある [16],

$$\hat{O}_{20} = 2\hat{J}_{20}, \quad \hat{O}_{22} = \frac{2}{\sqrt{3}} \hat{J}_{22}^{(c)}, \quad (3.26a)$$

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

$$\hat{O}_{44} = \frac{8}{\sqrt{35}} \hat{J}_{44}^{(c)}, \quad \hat{O}_{44}^{(s)} = \frac{8}{\sqrt{35}} \hat{J}_{44}^{(s)}, \quad (3.26b)$$

$$\hat{O}_{60} = 16\hat{J}_{60}, \quad \hat{O}_{62} = \frac{32}{\sqrt{210}} \hat{J}_{62}^{(c)}, \quad \hat{O}_{63} = \frac{16}{\sqrt{210}} \hat{J}_{63}^{(c)},$$

$$\hat{O}_{64} = \frac{16}{3\sqrt{7}} \hat{J}_{64}^{(c)}, \quad \hat{O}_{66} = \frac{32}{\sqrt{462}} \hat{J}_{66}^{(c)}. \quad (3.26c)$$

球テンソル演算子と異なり、Stevens 演算子の規格化因子には一貫性がないので、できるだけ前者の使用を推奨する。式 (3.22) より、ランク 0 以外のすべての多極子演算子のトレースはゼロになる。

<sup>\*10</sup> $3j$  記号については [17,20] 参照。Mathematica の組み込み関数は `ThreeJSymbol`。

<sup>\*11</sup>多極子に対する拒絶感の主な要因は煩雑な計算にあると思われ、コンピュータを利用することで閾値を相当下げることができると思う。波動関数の描画や行列要素計算のための Mathematica プログラムが必要な方は、筆者までご一報を。

Table. 1 多極子自由度と観測手段.

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	

### 3.4. 多極子と観測量

多極子モーメントはどのようにして観測可能だろうか. 高次多極子モーメントを直接観測する手法は未だ発展途上であるが, 間接的には, 様々な手法と綿密な解析が行われて多くの知見が蓄えられている. 周知の通り, 磁気双極子モーメントはベクトル量であり, 磁場や中性子, 原子核, ミューオンの持つ磁気双極子モーメントと結合する. 電気四極子はランク 2 のテンソル量で平均電荷密度からの局所的歪みを表す. このため, 1 軸性の圧力を加えたり, 超音波によって長波長の微小な格子歪みを作り出すと, 対応する歪み場は電気四極子と結合し, 電気四極子モーメントを誘起したり弾性定数に応答が現れる [21]. また, 原子核の作り出す電場勾配とも結合するので, NQR, NMR を用いて観測可能である [12]. 偏極中性子散乱を用いて軌道秩序を直接観測した先駆的な例もある [22]. 磁気八極子はランク 3 のテンソルで, その本質は (スピンからの寄与も含めた広義の) 局所的な渦電流である. 従って, 電荷分布に偏極はなく, 局所的に発生した渦電流も互いに打ち消しあってベクトル的な磁気双極子モーメントも発生しない (すなわち, 磁気双極子とは独立な自由度). しかし, 短波長の中性子を用いた磁気散乱因子の解析 [23] や, 次に述べる共鳴 X 線散乱によって観測が可能である. その他, 渦電流によって磁性イオンの間に発生した局所的な内部磁場は  $\mu$ SR や NMR [12] を用いて原理的には観測可能で, 対称性による選択則を有効に利用して解析されている. 電気 16 極子は今のところ観測例がない. ただし, 結晶の局所対称性を破らないタイプの 16 極子交替秩序は, サイトごとに異なる結晶場分裂を引き起こし, これを非弾性中性子散乱で確認した例はある [24]. 主だった多極子の観測手段を表 1 にまとめておく.

### 3.5. 共鳴 X 線散乱

これまでに見てきたように, 多極子モーメントの実体は, 磁性イオン付近に局所的に発生した平均電荷分布からのずれや渦電流などである. 強力な放射光 X 線によって内殻電子を外殻にたたき上げる吸収端の共鳴過程を利用すると, この微細構造からの信号は増大して観測しやすくなる [25]. 原理的には, いわゆる E1 (電子双極子) 遷移はランク 2 以下の多極子, E2 (電気四極子) 遷移はランク 4 以下の多極子を観測することができる. 希土類化合物では,  $L_3$  吸収端の  $2p \rightarrow 4f \rightarrow 2p$  遷移過程が利用される. アクチノイド化合物では,  $M_2, M_3$  吸収端を用いる. この場合 E2 遷移が  $3p \leftrightarrow 5f$  の遷移過程に対応するからである. これに対して,  $M_4, M_5$  吸収端からの E1 遷移も  $3d \leftrightarrow 5f$  で,  $5f$  電子の状態を直接反映するが, ランク 3 以上を見ることはできない.

あるサイトでの共鳴 X 線散乱の振幅はフェルミの黄金律より,

$$F_{\text{reso}} = -\frac{e^2}{\omega} \left[ \frac{\Delta_1^3 W_1}{\omega - \Delta_1 + i\Gamma/2} + \frac{\Delta_2^3 W_2}{\omega - \Delta_2 + i\Gamma/2} \right], \quad (3.27)$$

と表される. 共鳴 X 線散乱では入射 X 線のエネルギー  $\omega$  を E1 吸収端  $\Delta_1$  付近に調節し, 共鳴過程によって振幅を増幅する. 簡単のため, 中間状態  $s$  とその幅  $\Gamma$  のエネルギー分布を無視した. 振幅への主な寄与は E1 遷移から生じ, その原子散乱因子は,

$$W_1 = \sum_s \langle f | \boldsymbol{\varepsilon}' \cdot \mathbf{P} | s \rangle \langle s | \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{P} | i \rangle, \quad (3.28)$$

である.  $i, s, f$  は始状態, 中間状態, 終状態.  $\mathbf{P} = e \sum_i \mathbf{r}_i$  は原子の電気双極子演算子,  $\boldsymbol{\varepsilon}$  ( $\boldsymbol{\varepsilon}'$ ) は入射波 (散乱波) の偏向ベクトルである. E2 遷移は, 通常  $\Delta_1$  より数 eV 低い位置にあり, E1 遷移より遙かに弱い. 原子散乱因子は,

$$W_2 = \sum_s \langle f | \text{Tr}(E'Q) | s \rangle \langle s | \text{Tr}(EQ) | i \rangle, \quad (3.29)$$

であり,  $Q_{\alpha\beta} = e \sum_i r_i^\alpha r_i^\beta / 4$  は電気 4 極子演算子, 行列  $E$  は  $E_{\alpha\beta} = k^\alpha \varepsilon^\beta$  で定義される.

共鳴 X 線散乱は数 keV にも及ぶ高エネルギー過程であり, 近似的に中間状態の回転対称性を仮定する (理想散乱長近似) と, Wigner-Eckart の定理を使って中間状態の和が実行できる. その結果, E1 遷移と E2 遷移における散乱振幅はスカラー積の形で次のように書ける<sup>\*12</sup> [26,27],

$$W_1 = \sum_{\ell=0}^2 c_{1\ell} \sum_m K_{\ell m}^*(\boldsymbol{\varepsilon}', \boldsymbol{\varepsilon}) \langle \hat{J}_{\ell m} \rangle_{\text{os}}, \quad W_2 = \sum_{\ell=0}^4 c_{2\ell} \sum_m H_{\ell m}^*(E', E) \langle \hat{J}_{\ell m} \rangle_{\text{os}}. \quad (3.30)$$

$\langle \hat{J}_{\ell m} \rangle_{\text{os}}$  は, 最外殻の  $f$  電子状態に関する多極子の熱平均 (秩序変数) である. この式で重要なことは, 秩序変数の対称性 ( $\ell, m$ ) に対応して, X 線の幾何学的情報を含む球テンソル  $K_{\ell m}$  や  $H_{\ell m}$  がもつ角度依存性が散乱振幅に反映されることである. 散乱角  $\theta$  は入射波のエネルギーを決めると固定されるが, 散乱強度のアジマス角  $\psi$  を測定すれば多極子の対称性に関する情報が得られるのである. 回転軸は  $\mathbf{Q} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$  に平行である. これらは具体的には, 以下のように与えられる,

$$K_{\ell m}(\boldsymbol{\varepsilon}', \boldsymbol{\varepsilon}) \equiv i^\ell \sum_{\alpha, \beta=-1}^1 \varepsilon'_\alpha \varepsilon_\beta \langle 1\alpha, 1\beta | \ell m \rangle, \quad (3.31a)$$

$$H_{\ell m}(E', E) \equiv i^\ell \sum_{\alpha, \beta=-2}^2 h'_\alpha h_\beta \langle 2\alpha, 2\beta | \ell m \rangle, \quad h_\alpha \equiv \sum_{\gamma, \delta=-1}^1 E_{\gamma\delta} \langle 1\gamma, 1\delta | 2\alpha \rangle. \quad (3.31b)$$

$\langle j_1 m_1, j_2 m_2 | j m \rangle$  は Clebsch-Gordan 係数. 係数  $c_{1\ell}, c_{2\ell}$  は多重項の波動関数に依存した量である.

式 (3.30) がスカラー積で表されているおかげで, 例えば (3.5) のように,  $\langle \hat{J}_{\ell m} \rangle$  の任意な線形結合が秩序変数の場合でも,  $K_{\ell m}$  や  $H_{\ell m}$  の同様な線形結合を考えれば, アジマス角依存性を簡単に求めることができる. また, 回転軸が  $z$  軸と異なる場合も単純な座標回転を行えばよい. 座標系を図 4 のように取った場合の角度依存性を表 7, 8 にまとめておく.

<sup>\*12</sup>電気双極子演算子は等価演算子で表せないが, 中間状態の和を取った後では, 同パリティ間の行列要素のみ必要であり等価演算子で記述できる.

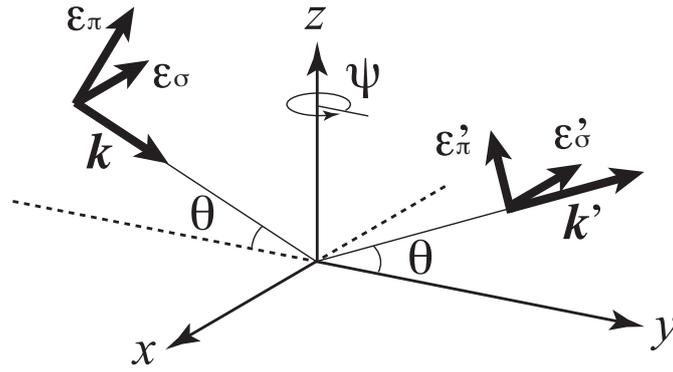


Fig. 4 共鳴 X 線散乱の配置.  $z$  軸まわりにアジマス角  $\psi$  を回転させる.  $k \parallel y$  のとき  $\psi = 0$ . 偏向ベクトルは  $\epsilon_\sigma \times \epsilon_\pi = \hat{k}$  を満たす.

## 4. 結晶場と多極子

本節では、結晶中に置かれた f 電子波動関数と多極子自由度を考える。系に反転対称性がある場合に議論を限り、パリティが同じ波動関数のみ取り扱うことにする。

f 電子は  $l = 3$  だから、奇数個の系は奇パリティ、偶数個の系は偶パリティと一意的に決まる。これらを考慮して、波動関数の既約表現はパリティを省略して  $|\Gamma_k\rangle$  ( $k = 1, 2, \dots$ ) のように表すことにする。この表記法は Bethe によるものである。また、f 電子数が奇数個の系は、スピン空間における  $2\pi$  の回転操作が恒等表現で無いことを考慮して、二重群を用いて表される。表記法としては A, B, E, T などを用いる Mulliken 記法もあるが、二重群の表記法に広く受け入れられているものがない。そこで、本稿では主に Bethe 記法を採用する。

前節で見たように、同パリティ状態での多極子自由度は必ず等価演算子で表せ、定まったパリティを持つ。通常、多極子の既約表現は  $\Gamma_k^\pm$  のように右肩に空間パリティをつけて表すが、多極子の重要な性質である時間反転の偶奇性を強調するために、時間反転に関する偶 (g), 奇 (u) の添字をつけて  $\Gamma_{kg}$  または  $\Gamma_{ku}$  のように表すことにする。時間反転と空間反転の偶奇性は共通だから、右肩の  $\pm$  は省略する。時間反転と空間反転の偶奇性が共通でないような一般の場合は、 $g/u$  の添字は時間反転に関する偶奇性を表すものと理解されたい。また、奇数個の電子系は、一般に時間反転操作の固有状態ではないので、波動関数の既約表現には時間反転の偶奇性  $g/u$  の添字は付与しないことにする。

### 4.1. 結晶場ハミルトニアン

結晶中の磁性イオンは、そのまわりにあるイオン (リガンド) の影響を受ける。リガンド・イオンを点電荷とみなすと、ある磁性イオンから見たリガンドの座標と電荷を  $\mathbf{R}_k$ ,  $q_k$  として、 $n$  個の f 電子との静電相互作用は、式 (3.9) より、

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

$$= \sum_{\ell} \left[ A_{\ell 0} \hat{J}_{\ell 0} + \sum_{m=1}^{\ell} \left( A_{\ell m}^{(c)} \hat{J}_{\ell m}^{(c)} + A_{\ell m}^{(s)} \hat{J}_{\ell m}^{(s)} \right) \right], \quad (4.1)$$

と書ける<sup>\*13</sup>. この相互作用を結晶場 (CEF: Crystalline Electric Field) と呼ぶ [16]. 結晶場ハミルトニアンは,  $\hat{J}_{\ell m}$  の代わりに Stevens 演算子  $\hat{O}_{\ell m}$  を用いて,

$$\hat{H}_{\text{CEF}} = \sum_{\ell m} B_{\ell m} \hat{O}_{\ell m}, \quad (4.2)$$

と書かれる事が多い.  $\hat{O}_{\ell m}$  がエルミート演算子なら, 係数  $B_{\ell m}$  は実数である. 通常, 結晶場パラメータ  $B_{\ell m}$  は, 第一原理的に求めるよりも実験 (磁化率の温度依存性など) から決まるフィッティング・パラメータとして取り扱う [11, 28]. このハミルトニアンを対角化すると縮退が解けて準位が分裂するが, Stevens 演算子のトレースはゼロなので, その重心は常にゼロである事に注意する.

リガンドは球対称性を破る静電ポテンシャルを生み出すが, 磁性イオン格子点の持つすべての対称性および時間反転対称性 (点群の恒等表現:  $\Gamma_{1g}$ ) は保っているはずである<sup>\*14</sup>. 例えば, 立方対称 ( $O_h$ ) のとき有限に残るのは  $B_{40}, B_{44}, B_{60}, B_{64}$  であり,  $B_{44} = 5B_{40}, B_{64} = -21B_{60}$  の関係がある<sup>\*15</sup>. すなわち,

$$H_{\text{CEF}} = B_{40} (O_{40} + 5O_{44}) + B_{60} (O_{60} - 21O_{64}), \quad (O_h). \quad (4.3)$$

演算子を表すハット記号は省略した.  $O_{40} + 5O_{44}$  と  $O_{60} - 21O_{64}$  の対称性はそれぞれ

$$\propto x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5}r^4, \quad \propto x^2y^2z^2 + \frac{r^2}{22} \left( x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5}r^4 \right) - \frac{r^6}{105}, \quad (4.4)$$

であり, 立方対称性 ( $O_h$ ) を保っている. 実際, これらは  $\Gamma_{1g}$  恒等表現に属する立方調和関数である (表 9 参照).

充填スクッテルダイト化合物における磁性イオンは立方対称だが 4 回軸の無い  $T_h$  対称性を持ち, 立方対称 ( $O_h$ ) の場合に加えて  $B_{62}, B_{66}$  項が許される [29].  $B_{66} = -B_{62}$  の関係があるので,

$$H_{\text{CEF}} = B_{40} (O_{40} + 5O_{44}) + B_{60} (O_{60} - 21O_{64}) + B_{62} (O_{62} - O_{66}), \quad (T_h). \quad (4.5)$$

$O_{62} - O_{66} \rightarrow \propto (x^2 - y^2)(y^2 - z^2)(z^2 - x^2)$  は  $T_h$  群における  $\Gamma_{1g}$  恒等表現に属する調和関数である.

正方対称 ( $D_{4h}$ ), 六方対称 ( $D_{6h}$ ) の場合の表式も与えておく,

$$H_{\text{CEF}} = B_{20}O_{20} + B_{40}O_{40} + B_{44}O_{44} + B_{60}O_{60} + B_{64}O_{64}, \quad (D_{4h}), \quad (4.6)$$

$$H_{\text{CEF}} = B_{20}O_{20} + B_{40}O_{40} + B_{60}O_{60} + B_{66}O_{66}, \quad (D_{6h}). \quad (4.7)$$

<sup>\*13</sup>  $\ell = 0$  の項は結晶場エネルギーの重心を与え, 点電荷模型では Madelung エネルギーに対応するが, 以下の議論では省略する.

<sup>\*14</sup> 一般には, 恒等表現に奇数ランクの項があってもよいが, 等価演算子では表現できない. すなわち, 式 (4.1) において奇数ランクの  $g_n^{(\ell)} = 0$ .

<sup>\*15</sup> 対称性から分かることではあるが, 一度は点電荷模型で確かめてみることをお勧めする.

## 4.2. 結晶場による多重項の分裂

結晶場によって、球対称性の下で縮退していた基底多重項は分裂する。例えば、 $f^1$  配置では、立方対称 ( $O_h$ ) の結晶場ハミルトニアン<sup>16</sup>の行列要素は、 $|J_z\rangle$  の降順で、

$$H_{\text{CEF}} = 60B_{40} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{5} & 0 \\ 0 & -3 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{5} \\ 0 & 0 & 2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2 & 0 & 0 \\ \sqrt{5} & 0 & 0 & 0 & -3 & 0 \\ 0 & \sqrt{5} & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{matrix} +5/2 \\ +3/2 \\ +1/2 \\ -1/2 \\ -3/2 \\ -5/2 \end{matrix} \quad (4.8)$$

である。 $g_1^{(6)} = 0$  だから<sup>16</sup>,  $B_{60} = B_{64} = 0$ . 非対角要素は  $O_{44}$  から生じ、 $|J_z\rangle$  が 4 だけ異なる状態を混ぜる。これを対角化して、2 重および 4 重に縮退した固有状態と固有エネルギー、

$$|\Gamma_7; \pm\rangle \equiv \sqrt{\frac{1}{6}} \left| \pm \frac{5}{2} \right\rangle - \sqrt{\frac{5}{6}} \left| \mp \frac{3}{2} \right\rangle, \quad E_7 \equiv -240B_{40}, \quad (4.9a)$$

$$|\Gamma_8; a\pm\rangle \equiv \sqrt{\frac{5}{6}} \left| \pm \frac{5}{2} \right\rangle + \sqrt{\frac{1}{6}} \left| \mp \frac{3}{2} \right\rangle, \quad |\Gamma_8; b\pm\rangle \equiv \left| \pm \frac{1}{2} \right\rangle, \quad E_8 \equiv +120B_{40}, \quad (4.9b)$$

を得る。この事情を、 $D_{5/2} = \Gamma_7 \oplus \Gamma_8$  と表す。 $D_J$  は回転群の既約表現を表し、この式は、回転群の既約表現  $D_{5/2}$  が立方対称 ( $O_h$ ) の下で可約となり新たに  $\Gamma_7$  と  $\Gamma_8$  が既約表現になったこと ( $D_{5/2}$  を  $O_h$  で簡約した結果) を意味する。

固有波動関数と  $|J_z\rangle$  基底の変換ユニタリー行列  $\langle J_z | \Gamma_k \gamma \rangle$  は固有ベクトルを各列に並べて、

$$U = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{pmatrix} 1 & 0 & \sqrt{5} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\sqrt{5} & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ -\sqrt{5} & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & \sqrt{5} & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{matrix} +5/2 \\ +3/2 \\ +1/2 \\ -1/2 \\ -3/2 \\ -5/2 \end{matrix} \quad (4.10)$$

であり、 $|J_z\rangle$  基底での演算子  $A$  の  $|\Gamma_k \gamma\rangle$  基底での行列要素は、

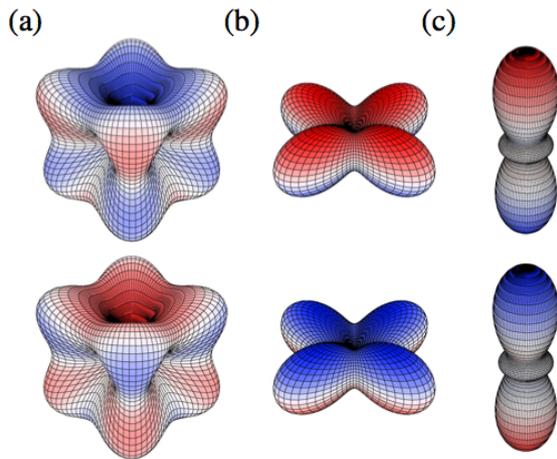
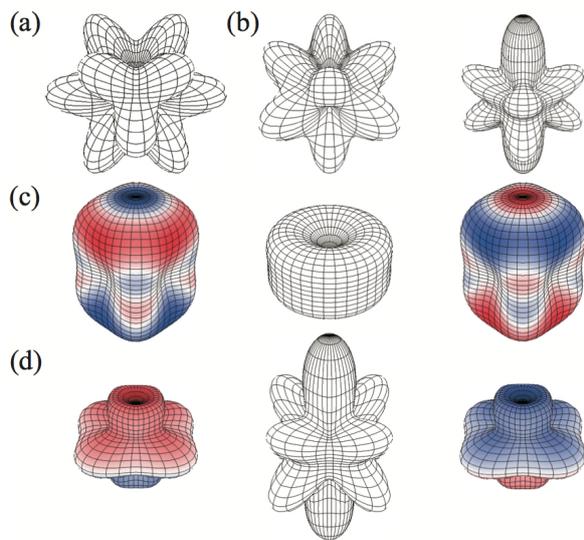
$$\langle \Gamma'_k \gamma' | A | \Gamma_k \gamma \rangle = \sum_{J'_z, J_z} \langle \Gamma'_k \gamma' | J'_z \rangle \langle J'_z | A | J_z \rangle \langle J_z | \Gamma_k \gamma \rangle, \quad [ = \langle \Gamma'_k \gamma' | U^\dagger A U | \Gamma_k \gamma \rangle ], \quad (4.11)$$

より求めることができる。例えば、

$$U^\dagger H_{\text{CEF}} U = \text{diag} \left( -240B_{40} \quad -240B_{40} \quad +120B_{40} \quad +120B_{40} \quad +120B_{40} \quad +120B_{40} \right). \quad (4.12)$$

各種演算子の結晶場基底での行列要素を求めるには、 $|J_z\rangle$  基底での行列要素を求めておいて、式 (4.11) により変換すればよい。

固有波動関数を図 5 に示す。磁荷分布が異方的な波動関数 (色のついているもの) は、一般に複素数である。波動関数は、電荷分布が同じで、磁気分布が反転したものがペアで現れる。これは、「奇数個の電子の系では、時間反転に起因する偶数重 (少なくとも 2 重) の縮退がある」という Kramers の定理の帰結であ

Fig. 5  $O_h$  結晶場中の  $Ce^{3+}$  の固有波動関数.(a)  $\Gamma_7$ , (b)  $\Gamma_8; a$ , (c)  $\Gamma_8; b$ .Fig. 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)  $\Gamma_5$ .Table. 2  $O$ ,  $T$  および  $D_4$  群の既約表現の間の適合関係.  $\Gamma$  は Bethe 記号, [] 内は Mulliken 記号. () 内は成分数を表す.

$O$	次元	$T$	次元	$D_4$	次元	$O$	次元	$T$	次元	$D_4$	次元
$\Gamma_1 [A_1]$	(1)	$\Gamma_1 [A]$	(1)	$\Gamma_1 [A_1]$	(1)	$\Gamma_6 [E_{1/2}]$	(2)	$\Gamma_5 [E_{1/2}]$	(2)	$\Gamma_6 [E_{1/2}]$	(2)
$\Gamma_2 [A_2]$	(1)	$\Gamma_1 [A]$	(1)	$\Gamma_3 [B_1]$	(1)	$\Gamma_7 [E_{5/2}]$	(2)	$\Gamma_5 [E_{1/2}]$	(2)	$\Gamma_7 [E_{3/2}]$	(2)
$\Gamma_3 [E]$	(2)	$\Gamma_{23} [E]$	(2)	$\Gamma_1 [A_1]$	(1)	$\Gamma_8 [G_{3/2}]$	(4)	$\Gamma_{67} [G_{3/2}]$	(4)	$\Gamma_7 [E_{3/2}]$	(2)
				$\Gamma_3 [B_1]$	(1)					$\Gamma_6 [E_{1/2}]$	(2)
$\Gamma_4 [T_1]$	(3)	$\Gamma_4 [T]$	(3)	$\Gamma_5 [E]$	(2)						
				$\Gamma_2 [A_2]$	(1)						
$\Gamma_5 [T_2]$	(3)	$\Gamma_4 [T]$	(3)	$\Gamma_5 [E]$	(2)						
				$\Gamma_4 [B_2]$	(1)						

る. (a) の 2 状態または (b) の 4 状態について平均を取ると磁荷分布がゼロで立方対称な電荷分布が得られるので, 常磁性状態ではもちろん結晶の対称性は保たれている.

$O$ ,  $T$  および  $D_4$  群の既約表現の適合関係を表 2 にまとめておく<sup>\*17</sup>.

### 4.3. 結晶場中の多極子

前節で見たように結晶中では球対称性が失われるため, 異なる  $|J_z\rangle$  の線形結合が系の対称性を反映した固有波動関数になった. 同様に, 球対称性の下で定義された多極子の表現  $J_{\ell m}$  (対称性は  $Z_{\ell m}(\hat{r})$  と同じ) も, 結晶中では対称性を反映した良い表現 (基底) ではなくなる. 例えば,  $O_h$  の結晶場の下では, 波動関

<sup>\*16</sup>  $\ell = 6$  の演算子は 6 次の球面調和関数の線形結合と同じ対称性を持ち, 直交性から  $\ell > 2J$  の行列要素は一般にゼロとなる.

<sup>\*17</sup> 反転対称操作を加えるとそれぞれ  $O_h, T_h, D_{4h}$  群となる. 反転対称性を失わない対称性の低下ではパリティは保存されるので, 適合関係において既約表現にパリティを表す上付き添字<sup>±</sup>を加えればよい.

数のときと同様、 $m$  の 4 だけ異なる状態を混ぜ合わせた多極子が良い表現となる。一例をあげると、

$$Z_{4,1g}(\hat{r}) \equiv \sqrt{\frac{5}{12}} Z_{44}^{(c)}(\hat{r}) + \sqrt{\frac{7}{12}} Z_{40}(\hat{r}) = \frac{5\sqrt{21}}{12} \left( x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5} r^4 \right). \quad (4.13)$$

これは、立方対称 ( $O_h$ ) 群の恒等表現  $\Gamma_{1g}$  に相当する。

同様にして求めた立方調和関数  $Z_{\ell,k;\gamma}(\hat{r})$  を表 9 にまとめておく。  $k$  が既約表現  $\Gamma_k$  のラベル、  $\gamma$  はその成分を表す。 ランク  $\ell$  が異なっても同じ既約表現に属する調和関数があるため、  $2^\ell$  極子という回転群の既約表現の呼び名は正しくない。 より正確には、点群の既約表現を用いるべきである<sup>\*18</sup>。

$J$  が大きくなるにつれ、多重項準位の数と関与する多極子の数が多くなって收拾がつかなくなる。しかし、結晶場分裂のエネルギーが興味のあるエネルギースケールに比べて十分大きい場合、低エネルギー準位の部分空間に限ると議論が簡単になる。できるだけ状態空間を絞って議論するのが現実的である。以下、部分空間と活性な多極子について代表例を述べる。

#### 4.3.1. 立方対称 $O_h$ 群の $\Gamma_3$ 2 重項

まず、立方対称  $O_h$  結晶場中の  $f^2$  配位 ( $J = 4$ ) について考えよう。結晶場中で  $D_4 = \Gamma_1 \oplus \Gamma_3 \oplus \Gamma_4 \oplus \Gamma_5$  のように 1 重項、2 重項、2 つの 3 重項に分裂する。固有波動関数とエネルギーは

$$|\Gamma_1\rangle = \frac{\sqrt{15}}{6\sqrt{2}} [ |+4\rangle + |-4\rangle ] + \frac{\sqrt{21}}{6} |0\rangle, \quad E_1 = 1680(B_{40} - 60B_{60}), \quad (4.14)$$

$$|\Gamma_3; 1\rangle = \frac{\sqrt{21}}{6\sqrt{2}} [ |+4\rangle + |-4\rangle ] - \frac{\sqrt{15}}{6} |0\rangle, \quad |\Gamma_3; 2\rangle = -\frac{1}{\sqrt{2}} [ |+2\rangle + |-2\rangle ], \quad E_3 = 240(B_{40} + 336B_{60}), \quad (4.15)$$

$$|\Gamma_4; \pm\rangle = \mp \frac{\sqrt{2}}{4i} | \mp 3 \rangle \mp \frac{\sqrt{14}}{4i} | \pm 1 \rangle, \quad |\Gamma_4; 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}i} [ |+4\rangle - |-4\rangle ], \quad E_4 = 840(B_{40} + 6B_{60}), \quad (4.16)$$

$$|\Gamma_5; \pm\rangle = \pm \frac{\sqrt{14}}{4i} | \pm 3 \rangle \mp \frac{\sqrt{2}}{4i} | \mp 1 \rangle, \quad |\Gamma_5; 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}i} [ |+2\rangle - |-2\rangle ], \quad E_5 = -120(13B_{40} + 210B_{60}), \quad (4.17)$$

であり、やはり分裂の重心はゼロ。  $f$  電子が偶数個の系なので、Kramers の定理は適用できず、  $|\Gamma_1\rangle$  のような 1 重項や、  $|\Gamma_3; \gamma\rangle$  のような時間反転とは無関係の非 Kramers 縮退が生じる場合がある。図 6 に固有波動関数を示す。  $|\Gamma_1\rangle$ 、  $|\Gamma_3; \gamma\rangle$  など、磁荷分布がゼロの波動関数は一般に実数に取ることができる。  $|\Gamma_4; \gamma\rangle$  および  $|\Gamma_5; \gamma\rangle$  の虚数因子は  $|\Gamma_4; 0\rangle$ 、  $|\Gamma_5; 0\rangle$  が実数になるように付けた。

(  $|\Gamma_1\rangle$ 、  $|\Gamma_3; 1\rangle$ 、  $|\Gamma_3; 2\rangle$ 、  $|\Gamma_4; +\rangle$ 、  $|\Gamma_4; 0\rangle$ 、  $|\Gamma_4; -\rangle$ 、  $|\Gamma_5; +\rangle$ 、  $|\Gamma_5; 0\rangle$ 、  $|\Gamma_5; -\rangle$  ) の順に、多極子演算子の行列要素をいくつか書き出してみよう。

<sup>\*18</sup>超伝導の対称性についても同様なことが言える。

$$\Gamma_{4u} : z \rightarrow \left( \begin{array}{ccc|ccc|ccc} 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{2\sqrt{15}}{3}i & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{2\sqrt{21}}{3}i & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2i & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{\sqrt{7}}{2} \\ \frac{2\sqrt{15}}{3}i & \frac{2\sqrt{21}}{3}i & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{7}}{2} & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{\sqrt{7}}{2} & \frac{5}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -2i & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{\sqrt{7}}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{5}{2} \end{array} \right) \begin{array}{l} \Gamma_1 \\ \Gamma_3;1 \\ \Gamma_3;2 \\ \Gamma_4;+ \\ \Gamma_4;0 \\ \Gamma_4;- \\ \Gamma_5;+ \\ \Gamma_5;0 \\ \Gamma_5;- \end{array} \quad (4.18)$$

$$\Gamma_{3g} : \frac{1}{2}(3z^2 - r^2) \rightarrow \left( \begin{array}{ccc|ccc|ccc} 0 & 2\sqrt{35} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 2\sqrt{35} & 4 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -4 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & -7 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{3\sqrt{7}}{2} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 14 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -7 & \frac{3\sqrt{7}}{2} & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{3\sqrt{7}}{2} & 2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -4 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{3\sqrt{7}}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 2 \end{array} \right), \quad (4.19a)$$

$$\frac{\sqrt{3}}{2}(x^2 - y^2) \rightarrow \left( \begin{array}{ccc|ccc|ccc} 0 & 0 & -2\sqrt{35} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 4 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -2\sqrt{35} & 4 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -7\sqrt{3} & -\frac{\sqrt{21}}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{21} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -7\sqrt{3} & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{\sqrt{21}}{2} \\ \hline 0 & 0 & 0 & -\frac{\sqrt{21}}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 2\sqrt{3} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{21} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{\sqrt{21}}{2} & 2\sqrt{3} & 0 & 0 \end{array} \right), \quad (4.19b)$$

$$\Gamma_{2u} : \sqrt{15}xyz \rightarrow \left( \begin{array}{ccc|ccc|ccc} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 18\sqrt{5}i & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -18\sqrt{5}i & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -3\sqrt{105}i & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -3\sqrt{105}i & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -3\sqrt{105}i \\ \hline 0 & 0 & 0 & 3\sqrt{105}i & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 3\sqrt{105}i & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 3\sqrt{105}i & 0 & 0 & 0 \end{array} \right), \quad (4.20)$$

$$\Gamma_{3g} : \frac{7\sqrt{15}}{6} \left[ z^4 - \frac{x^4 + y^4}{2} - \frac{3r^2}{7}(3z^2 - r^2) \right] \rightarrow$$

$$\begin{pmatrix} 0 & -5\sqrt{21} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -5\sqrt{21} & 40\sqrt{15} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -40\sqrt{15} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{35\sqrt{15}}{4} & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{45\sqrt{105}}{4} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{35\sqrt{15}}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{35\sqrt{15}}{4} & -\frac{45\sqrt{105}}{4} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{45\sqrt{105}}{4} & -\frac{25\sqrt{15}}{4} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{25\sqrt{15}}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{45\sqrt{105}}{4} & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{25\sqrt{15}}{4} \end{pmatrix}. \quad (4.21)$$

この例では、全体 ( $9 \times 9$ ) を見ると全て独立な行列である。ところが、 $\Gamma_3$  2重項の部分空間  $2 \times 2$  に着目してみると、 $J_z$  の行列要素 (4.18) はすべてゼロ、すなわち、この部分空間では  $J_z$  は活性でない。一方、ランク 2 の  $\Gamma_{3g}$  型多極子 (2 成分) の行列要素 (4.19) は、Pauli 行列を用いて、それぞれ  $4\sigma^z$ ,  $4\sigma^x$  と表せる。また、ランク 3 の  $\Gamma_{2u}$  型多極子 (1 成分) の行列要素 (4.20) は、 $-18\sqrt{5}\sigma^y$  である。 $\Gamma_{3g}$  型だがランク 4 の基底 (4.21) は  $40\sqrt{15}\sigma^z$  であり、係数は異なるもののランク 2 のものと独立でない。トレース・ゼロで  $2 \times 2$  の任意のエルミート行列を表現するには、独立な 3 つの行列、すなわち Pauli 行列があれば十分である。このため、 $\Gamma_3$  2重項の部分空間では、 $\Gamma_{3g}$  型の電気多極子と  $\Gamma_{2u}$  型の磁気多極子のみが活性であり、その他の対称性に属する多極子はすべて不活性である。この事情を、 $\Gamma_3 \otimes \Gamma_3 = \Gamma_{1g} \oplus \Gamma_{2u} \oplus \Gamma_{3g}$  と表す<sup>\*19</sup>。ここでの  $\Gamma_{1g}$  は単位行列である。 $\Gamma_3$  2重項の部分空間は、Pauli 行列で表現されてはいるものの、2成分は電気多極子、1成分は磁気多極子であり、その物理的性質や外場に対する応答は当然異なることに注意されたい。 $|\Gamma_3\rangle$  の波動関数は実数だから、実数の行列  $\sigma^x, \sigma^z$  は電気多極子、純虚数の  $\sigma^y$  は磁気多極子を表すのである。

ごく最近、 $\text{PrIr}_2\text{Zn}_{20}$  が Pr サイトの  $f^2 \Gamma_3$  基底の物質として話題になっている [30]。この物質は  $T_Q = 0.11 \text{ K}$  で反強四極子相に入り、さらに  $T_c = 0.05 \text{ K}$  で超伝導転移を示す。第 1 励起  $\Gamma_4$  は  $40 \text{ K}$  程度離れており、理想的な  $\Gamma_3$  基底系になっていると思われる。 $\text{PrT}_2\text{Al}_{20}$  ( $T=\text{Ti, V}$ ) も反強四極子転移を示し、 $T_Q = 0.6 \text{ K}$  の  $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$  は  $T_Q < T \lesssim 20 \text{ K}$  で非フェルミ液体的振る舞いを示し、四極子近藤効果が実現しているのではないかと期待されている [31]。 $\Gamma_{2u}$  型磁気八極子も  $\Gamma_3$  基底で活性な多極子であり、四極子近藤効果の揺らぎが発達する過程で誘起される八極子揺らぎが核磁気共鳴などで観測できれば面白いと思われる [32,33,34]。

#### 4.3.2. 正方対称 $D_{4h}$ 群の低励起 3 つの 1 重項

正方晶の化合物  $\text{UX}_2$  ( $X=\text{P, As, Sb, Bi}$ ) や  $\text{PrRu}_2\text{Si}_2$ ,  $\text{UPt}_2\text{Si}_2$ ,  $\text{URu}_2\text{Si}_2$  系列および U や Pr を Th, Y, La などで置換した希積系では、磁化率の解析などから低励起の結晶場は次の 3 つの 1 重項であると考えられ

<sup>\*19</sup>簡約の式は  $g/u$  を区別せずに書かれることが多い。波動関数の時間反転の性質および対称表現、反対称表現を考慮して積表現の簡約を行えば  $g/u$  も含めた簡約式が得られるが、実際には演算子の行列要素を具体的に求める方が容易だろう。

ている [35,36,37,38,39,40,41],

$$|\Gamma_1^{(1)}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \sin \theta [|+4\rangle + |-4\rangle] + \cos \theta |0\rangle, \quad E_1^{(1)} = \frac{\Delta}{2} \left[ \frac{1}{3} + \frac{1}{\cos 2\theta} \right], \quad (4.22a)$$

$$|\Gamma_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}i} [|+4\rangle - |-4\rangle], \quad E_2 = -\frac{\Delta}{3}, \quad (4.22b)$$

$$|\Gamma_1^{(2)}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \cos \theta [|+4\rangle + |-4\rangle] - \sin \theta |0\rangle, \quad E_1^{(2)} = \frac{\Delta}{2} \left[ \frac{1}{3} - \frac{1}{\cos 2\theta} \right]. \quad (4.22c)$$

ここで、 $\theta$  は波動関数の混ざり具体を調節するパラメータで、エネルギー準位と  $\cos 2\theta = (E_1^{(1)} + E_1^{(2)} - 2E_2)/(E_1^{(1)} - E_1^{(2)})$  の関係がある<sup>\*20</sup>。f<sup>2</sup> 配置 ( $J = 4$ ) の残りの状態は、1 重項の  $|\Gamma_3\rangle, |\Gamma_4\rangle$  と 2 つの 2 重項  $|\Gamma_5^{(1)}\rangle, |\Gamma_5^{(2)}\rangle$  である。すなわち、 $D_4 = 2\Gamma_1 \oplus \Gamma_2 \oplus \Gamma_3 \oplus \Gamma_4 \oplus 2\Gamma_5$ 。

$\Gamma_1^{(1)}-\Gamma_2-\Gamma_1^{(2)}$  の部分空間で活性で独立な多極子は、

$$\Gamma_{1u} : r^5 Z_{54}^{(s)}(\hat{r}) \propto xyz(x^2 - y^2) \rightarrow -630\eta, \quad (4.23)$$

$$\Gamma_{2g} : r^4 Z_{44}^{(s)}(\hat{r}) \propto xy(x^2 - y^2) \rightarrow 105\xi, \quad (4.24)$$

$$\Gamma_{2u} : z \rightarrow 4\sigma, \quad r^5 Z_{54}^{(c)}(\hat{r}) \propto z(x^4 - 6x^2y^2 + y^4) \rightarrow 630\zeta, \quad (4.25)$$

である。ここで、波動関数の混成パラメータ  $\theta$  の関数  $c = \cos \theta, s = \sin \theta$  として、以下の行列を定義した。

$$\eta = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \xi = \begin{pmatrix} 0 & c & 0 \\ c & 0 & -s \\ 0 & -s & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma = \begin{pmatrix} 0 & -is & 0 \\ is & 0 & ic \\ 0 & -ic & 0 \end{pmatrix}, \quad \zeta = \begin{pmatrix} 0 & -ic & 0 \\ ic & 0 & -is \\ 0 & is & 0 \end{pmatrix} \begin{matrix} \Gamma_1^{(1)} \\ \Gamma_2 \\ \Gamma_1^{(2)} \end{matrix}. \quad (4.26)$$

1 重項の波動関数はすべて実数であり、実数の行列  $\xi$  は電気多極子、純虚数の行列  $\eta, \sigma, \zeta$  は磁気多極子である。3 × 3 の部分空間を記述するには 9 個の独立な行列が必要であるが、上記以外の 3 個の恒等表現  $\Gamma_{1g}$  (1 個は単位行列) とランク 8 以上の  $\Gamma_{1u}, \Gamma_{2g}$  は省略した。部分空間と活性な多極子の関係をまとめると、 $(2\Gamma_1 + \Gamma_2) \otimes (2\Gamma_1 + \Gamma_2) = 3\Gamma_{1g} \oplus 2\Gamma_{1u} \oplus 2\Gamma_{2g} \oplus 2\Gamma_{2u}$ 。

URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> は  $T_0 = 17.5$  K で明白な比熱異常を示すが秩序変数の不明な「隠れた秩序」の代表物質で、発見以来 25 年たった現在も解決されていない。後述するように、磁化率の大きな異方性が結晶場に起因すると考えると、上記の低エネルギー 1 重項が自然な結晶場スキームである。高圧下で現れる反強磁性 ( $J_z$ ) との整合性を考えると、同じ位置に行列要素を持ち  $J_z$  と対称性が異なる電気 16 極子  $\xi$  が隠れた秩序の秩序変数として有力である。反強 16 極子秩序は、隠れた秩序相だけで観測される中性子非弾性散乱ピークも自然に説明でき、多くの実験と整合性があるように思える。

### 4.3.3. 立方対称 $O_h$ 群の $\Gamma_8$ 4 重項

軌道縮退の典型物質 Ce<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>B<sub>6</sub> の場合を考えよう。Ce<sup>3+</sup> は立方対称場 ( $O_h$ ) にあり、結晶場基底状態は  $\Gamma_8$  である。 $\Gamma_7$  励起状態は約 540 K に位置し、数 K の転移温度に比べて十分大きい理想的な軌道縮退系となっている。  $\Gamma_8$  部分空間で活性な多極子は、 $\Gamma_8 \otimes \Gamma_8 = \Gamma_{1g} \oplus \Gamma_{2u} \oplus \Gamma_{3g} \oplus 2\Gamma_{4u} \oplus \Gamma_{5g} \oplus \Gamma_{5u}$  であ

<sup>\*20</sup>  $\cos \theta = \sqrt{21}/6$  の時、立方対称 ( $O_h$ ) の波動関数と一致する。

る.  $|\Gamma_8; \alpha\sigma\rangle$  ( $\alpha = a, b, \sigma = \pm$ ) 波動関数の軌道部分  $\alpha$  と Kramers ペア部分  $\sigma$  に作用する Pauli 行列をそれぞれ  $\tau, \sigma$  とすると, ランク 6 までの多極子演算子 (立方調和関数を演算子化したもの) との関係は以下のようになる [42],

$$\Gamma_{1g}: I = \frac{2}{5\sqrt{21}} J_{4,1g}, \quad (4.27a)$$

$$\Gamma_{2u}: \xi \equiv \tau^y = \frac{2}{9\sqrt{5}} J_{3,2u}, \quad (4.27b)$$

$$\Gamma_{3g}: \tau' \equiv (\tau^z, \tau^x) = \frac{1}{4} J_{2,3g,(1,2)} = -\frac{2}{5\sqrt{15}} J_{4,3g,(1,2)}, \quad (4.27c)$$

$$\Gamma_{4u}^{(1)}: \sigma \equiv (\sigma^x, \sigma^y, \sigma^z) = \frac{14}{15} (J_x, J_y, J_z) - \frac{4}{45} J_{3,4u,(1,2,3)} = \frac{2}{75} J_{5,4ua,(1,2,3)} + \frac{2}{9\sqrt{35}} J_{5,4ub,(1,2,3)}, \quad (4.27d)$$

$$\Gamma_{4u}^{(2)}: \eta \equiv (\eta^+ \sigma^x, \eta^- \sigma^y, \tau^z \sigma^z) = -\frac{2}{15} (J_x, J_y, J_z) + \frac{7}{45} J_{3,4u,(1,2,3)} = -\frac{2}{75} J_{5,4ua,(1,2,3)} + \frac{14}{45\sqrt{35}} J_{5,4ub,(1,2,3)}, \quad (4.27e)$$

$$\Gamma_{5g}: \mu \equiv (\tau^y \sigma^x, \tau^y \sigma^y, \tau^y \sigma^z) = J_{2,5g,(1,2,3)} = \frac{1}{5\sqrt{15}} J_{4,5g,(1,2,3)}, \quad (4.27f)$$

$$\Gamma_{5u}: \zeta \equiv (\zeta^+ \sigma^x, \zeta^- \sigma^y, \tau^x \sigma^z) = \frac{1}{3\sqrt{5}} J_{3,5u,(1,2,3)} = \frac{4}{15\sqrt{35}} J_{5,5u,(1,2,3)}, \quad (4.27g)$$

ここで, 以下の線形結合を導入した,

$$\eta^\pm = -\frac{1}{2} (\tau^x \pm \sqrt{3}\tau^z), \quad \zeta^\pm = -\frac{1}{2} (\tau^z \mp \sqrt{3}\tau^x). \quad (4.28)$$

これらの関係を用いると, 磁気双極子は  $\mathbf{M} = g_1^{(1)} \mathbf{J} = \boldsymbol{\sigma} + (4/7)\boldsymbol{\mu}$  と表される.

$\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{B}_6$  は磁場・温度相図中で最大 4 つの相 [43] があり, それぞれ, I 相 (para), II 相 (反強四極子  $\boldsymbol{\mu}$ ), III 相 (反強四極子 + 双極子  $\boldsymbol{\mu}, \boldsymbol{\sigma}$  [ $\zeta$  も誘起される]), IV 相 (反強八極子  $\zeta$ ) と考えられている [5,6,7,8].

#### 4.3.4. 立方対称 $T_h$ 群の擬 4 重項

最後に, 立方対称  $T_h$  群を考える. このような系の代表例は充填スクッテルダイト化合物である.  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ ,  $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$ ,  $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$  などの低励起結晶場は 1 重項 - 3 重項と考えられていて, その分裂は比較的小さい ( $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$  では 10 K 程度) [10].

$T_h$  群では 4 回軸がなく  $O_h$  群の基底 (4.17) のうち  $|\Gamma_4\rangle$  と  $|\Gamma_5\rangle$  が混ざるので (表 2 参照),  $T_h$  群の基底,

$$|\Gamma_4^{(t)}; \gamma\rangle = \sin \theta |\Gamma_4; \gamma\rangle + \cos \theta |\Gamma_5; \gamma\rangle, \quad (\gamma = \pm, 0), \quad (4.29)$$

を導入し, 擬 4 重項  $\{ |\Gamma_1^{(t)}\rangle \equiv |\Gamma_1\rangle, |\Gamma_4^{(t)}; \gamma\rangle \}$  を考える.  $\theta$  は波動関数の混ざり具合を表すパラメータで,  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$  では  $\theta \geq 0$ ,  $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$  では  $\theta \leq \pi/2$  と考えられている.

$O_h$  群 ( $\theta = 0$  または  $\theta = \pi/2$ ) では,

$$(\Gamma_1 + \Gamma_k) \otimes (\Gamma_1 + \Gamma_k) = \Gamma_{1g} \oplus \Gamma_{kg} \oplus \Gamma_{ku} \oplus (\Gamma_{1g} \oplus \Gamma_{3g} \oplus \Gamma_{4u} \oplus \Gamma_{5g}), \quad (k = 4, 5), \quad (4.30)$$

のように簡約されるので, 右辺括弧内の  $|\Gamma_4^{(t)}; m\rangle$  部分空間で活性な多極子に  $\Gamma_{4g} \oplus \Gamma_{4u}$  または  $\Gamma_{5g} \oplus \Gamma_{5u}$  が加わったものが擬 4 重項で活性な多極子である.  $T_h$  群では, 対称性が落ちて  $(\Gamma_4, \Gamma_5) \rightarrow \Gamma_4^{(t)}$  のように同じ既約表現に属するようになり,

$$(\Gamma_1^{(t)} + \Gamma_4^{(t)}) \otimes (\Gamma_1^{(t)} + \Gamma_4^{(t)}) = \Gamma_{1g}^{(t)} \oplus \Gamma_{4g}^{(t)} \oplus \Gamma_{4u}^{(t)} \oplus (\Gamma_{1g}^{(t)} \oplus \Gamma_{23g}^{(t)} \oplus \Gamma_{4u}^{(t)} \oplus \Gamma_{4g}^{(t)}). \quad (4.31)$$

この事情は、いくつかの多極子演算子を具体的に書き下してみると分かりやすいだろう。 $O_h$  群の既約表現を用いて、

$$\Gamma_{1g} : r^4 Z_{4,1g}(\hat{r}) \rightarrow -\frac{15\sqrt{14}}{4}(10 \cos 2\theta + 3)\lambda^t + \frac{35\sqrt{42}}{2}\lambda^s, \quad (4.32)$$

$$\begin{aligned} \Gamma_{3g} : r^2 Z_{2,3g;1}(\hat{r}) &\rightarrow \frac{\sqrt{3}}{2}(9 \cos 2\theta - 5)\xi^\alpha + \frac{3\sqrt{7}}{2} \sin 2\theta \xi^\beta, \\ r^2 Z_{2,3g;2}(\hat{r}) &\rightarrow \frac{\sqrt{3}}{2}(9 \cos 2\theta - 5)\xi^\beta - \frac{3\sqrt{7}}{2} \sin 2\theta \xi^\alpha, \end{aligned} \quad (4.33)$$

$$\Gamma_{4g} : r^4 Z_{4,4g;\gamma}(\hat{r}) \rightarrow \frac{105\sqrt{5}}{2} \sin 2\theta \tau + \frac{35\sqrt{21}}{2} \sin \theta \zeta, \quad (4.34a)$$

$$\begin{aligned} \Gamma_{5g} : r^2 Z_{2,5g;\gamma}(\hat{r}) &\rightarrow \frac{\sqrt{3}}{4}(10 \cos 2\theta + 3)\tau + \sqrt{35} \cos \theta \zeta, \\ r^4 Z_{4,5g;\gamma}(\hat{r}) &\rightarrow \frac{15\sqrt{5}}{2}(4 - 3 \cos 2\theta)\tau - \frac{65\sqrt{21}}{2} \cos \theta \zeta, \end{aligned} \quad (4.34b)$$

$$\Gamma_{4u} : (x, y, z) \rightarrow \left(\cos 2\theta + \frac{3}{2}\right)\sigma - \frac{2\sqrt{15}}{3} \sin \theta \mu, \quad r^3 Z_{3,4u}(\hat{r}) \rightarrow 3(\cos 2\theta - 6)\sigma - 7\sqrt{15} \sin \theta \mu, \quad (4.35a)$$

$$\Gamma_{5u} : r^3 Z_{3,5u;\gamma}(\hat{r}) \rightarrow -3\sqrt{105} \sin 2\theta \sigma - 15\sqrt{7} \cos \theta \mu. \quad (4.35b)$$

$\theta \neq 0, \pi/2$  では、 $\Gamma_4, \Gamma_5$  とも 2 つの独立な行列 ( $\tau, \zeta$ ) や ( $\sigma, \mu$ ) の線形結合で表される。  $\theta = 0$  ( $\theta = \pi/2$ ) のとき、 $\Gamma_{4g}$  型 ( $\Gamma_{5u}$  型) 多極子は消失する。また、 $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$  ( $\theta \geq 0$ ) の特徴として、 $\Gamma_1^{(t)}-\Gamma_4^{(t)}$  間の磁気 (双極子) 励起の行列要素 ( $\Gamma_{4u}$  の  $\mu$  の係数) が小さいことがあげられる。ここで、以下の行列を定義した。

$$\lambda^t = \sqrt{\frac{2}{3}} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \lambda^s = \sqrt{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{matrix} \Gamma_1^{(t)} \\ \Gamma_4^{(t)}; + \\ \Gamma_4^{(t)}; 0 \\ \Gamma_4^{(t)}; - \end{matrix} \quad (4.36)$$

$$\xi^\alpha = \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \xi^\beta = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (4.37)$$

$$\begin{aligned} \sigma^x &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, & \sigma^y &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -i & 0 \\ 0 & i & 0 & -i \\ 0 & 0 & i & 0 \end{pmatrix}, & \sigma^z &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}, \\ \mu^x &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & -i & 0 & i \\ i & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ -i & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, & \mu^y &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, & \mu^z &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & i & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ -i & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad (4.38)$$

$$\begin{aligned}
\tau^x &= -\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -i & 0 \\ 0 & i & 0 & i \\ 0 & 0 & -i & 0 \end{pmatrix}, & \tau^y &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \end{pmatrix}, & \tau^z &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & i & 0 & 0 \end{pmatrix}, \\
\zeta^x &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, & \zeta^y &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & -i & 0 & -i \\ i & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, & \zeta^z &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \tag{4.39}
\end{aligned}$$

これらの行列は  $\text{Tr}(X^\alpha X^\beta) = 2\delta_{\alpha\beta}$  ( $X^\alpha$  は上記の行列のどれか) の規格直交関係を満たす。

擬 4 重項の系に磁場をかけると、Zeeman 分裂により 3 重項の準位の 1 つが下りてきて、1 重項と準位交差する場合がある。このような擬 2 重縮退の中で、最も固有値の大きい多極子の秩序が発生すると期待される。大きなモーメントを発生させてエネルギーを稼ぐことができるからである。実際、 $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$  では、この機構によって磁場誘起の反強四極子秩序 ( $\Gamma_{5g}$  型) が発生すると考えられている [10]。

一方、 $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$  では、伝導電子のネスティングと多極子秩序の協調による電荷密度波 (CDW) が発生する。f 電子は  $\Gamma_{1g}$  型 (16 極子) の反強的秩序を示す [44]。結晶の局所的な対称性を保ったまま並進対称性のみを破る秩序であり、異なる副格子で発生した f 電子密度の差が伝導電子のネスティングと共鳴してエネルギーを低下させる。f 電子の内部自由度を背景とした CDW であり、複雑な温度変化を伴う絶縁体金属転移や不純物に脆弱な絶縁体である点が、通常の CDW と異なっている [45]。

## 5. 多極子の秩序

前節では、結晶場の低エネルギー部分空間において多くの多極子成分が不活性になり、活性な多極子自由度が選択されることをみた。これら残った自由度に適当なサイト間相互作用を考えて解析すれば多極子の秩序が議論できる。通常、最初のステップとして平均場による秩序の解析が行われる。

### 5.1. 多極子間にはたらく相互作用

多極子の秩序は異なるサイトの多極子間に働く相互作用によって引き起こされる。多極子間に働く相互作用は、 $i$  サイトのある軌道  $m$  を占める電子が他の  $j$  サイトに移動して軌道  $n'$  を占有し、 $j$  サイトの軌道  $n$  の電子が  $i$  サイトのいずれかの軌道  $m'$  に戻って来るといった仮想的なプロセスによって生じる (図 7)。絶縁体では、このプロセスはリガンドの局在軌道を介して起こり、超交換相互作用と呼ばれる [46,47]。一方、金属では伝導電子を介する RKKY (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida) 相互作用 [48] によって多極子間相互作用が生じると考えられている。いずれにせよ、上記のプロセスによって、電子の占める状態を交換する相互作用はシンボリックに、

$$H_{\text{ex}} = -\frac{1}{2} \sum D_{ij}(m', m; n', n) \left( |m'\rangle \langle m| \right)_i \left( |n'\rangle \langle n| \right)_j, \quad D_{ij}(m', m; n', n) \sim \frac{\langle m' | J | m \rangle_i \langle n' | J | n \rangle_j}{\Delta} \tag{5.1}$$

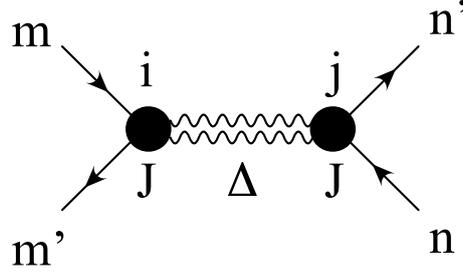


Fig. 7 多極子間相互作用の概念図.

と書ける.  $\Delta$  は中間状態の励起エネルギー程度,  $J$  は各サイトで軌道を入れ替える相互作用である. 相互作用の大きさ  $D$  は, 軌道の組み合わせに依らず大体同じエネルギースケールである. 一方, 適当な線形結合  $\sum_{mm'} c_{m'm}(|m'\rangle\langle m|)_i$  が, 多極子のある成分  $\hat{X}_i^\alpha$  に対応することを考えれば, 多極子間に働く相互作用の大きさは成分に依らず同じオーダーであると考えられ<sup>\*21</sup>, しばしば誤解されているようにランクの高いものほど弱くなるわけではない. ただし, 磁性イオンの非磁性置換効果によく見られるように, 磁気転移温度よりも四極子転移温度の低下の方がより顕著であることが経験的に知られている [43]. このことは, 電気多極子間に働く相互作用の方が希釈による格子の乱れの影響を受けやすいためと考えられている<sup>\*22</sup>. 一般に, 多極子間の相互作用を微視的定量的に導くことは大変難しく, 将来の課題として残されている.

## 5.2. 平均場近似

複数の多極子自由度は 1 つの波動関数を通じて絡み合っており, 特に秩序下では絡み合った自由度を見落とすことなく解析することが必要である. そこで, 一般的な多極子交換相互作用,

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{ij} \sum_{\alpha\beta} D_{ij}^{\alpha\beta} \hat{X}_i^\alpha \hat{X}_j^\beta - \sum_{i\alpha} h_i^\alpha \hat{X}_i^\alpha + \sum_i \hat{H}_i^{\text{CEF}} = -\frac{1}{2} \sum_k \sum_{\alpha\beta} D^{\alpha\beta}(\mathbf{k}) \hat{X}^\alpha(\mathbf{k}) \hat{X}^\beta(-\mathbf{k}) - \sum_{i\alpha} h_i^\alpha \hat{X}_i^\alpha + \sum_i \hat{H}_i^{\text{CEF}}, \quad (5.2)$$

に対し, AB 副格子での平均場近似を行ってみよう [49]. ただし,  $D_{ij}^{\alpha\beta} = D_{ji}^{\beta\alpha}$  は実数とし, 系に反転対称性がある場合に議論を限る.  $\hat{X}_i^\alpha$  は  $i$  サイトの成分  $\alpha \equiv (\Gamma_k; \gamma)$  の多極子演算子であり, 問題となる結晶場部分空間で活性な多極子を取ればよい. このとき, 多極子演算子の再規格化を行って,  $\text{Tr}(X_i^\alpha)^2$  の値が全ての多極子で同じになるように揃えておくのがよい. 第 2 項は, 外部磁場や歪み場などの効果を, 第 3 項は結晶場を表す. 相互作用のフーリエ変換は  $D^{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = \sum_\eta D_\eta^{\alpha\beta} e^{i\mathbf{k}\cdot\boldsymbol{\eta}}$  であり実数としてよい. 平均場近似では,  $D^{\alpha\beta}(\mathbf{k})$  が正で最大となる波数ベクトル  $\mathbf{Q}$  で秩序が発生する. A 格子と B 格子の間の最近接相互作用  $D^{\alpha\beta}$  のみが働く場合,  $D^{\alpha\beta}(\mathbf{0}) = -D^{\alpha\beta}(\mathbf{Q}) = zD^{\alpha\beta}$  であり ( $z$ : 最近接格子点数), 強的相互作用なら  $D^{\alpha\beta} > 0$ , 反強的相互作用なら  $D^{\alpha\beta} < 0$  である.

平均場近似の一般的な処方箋を用いると, AB 各サイトで  $\hat{X}_i^\alpha$  にかかる平均場  $\phi_i^\alpha$  はそれぞれ,

$$\phi_A^\alpha = h_A^\alpha + \sum_\beta [D^{\alpha\beta}(\mathbf{0})X_u^\beta + D^{\alpha\beta}(\mathbf{Q})X_s^\beta], \quad \phi_B^\alpha = h_B^\alpha + \sum_\beta [D^{\alpha\beta}(\mathbf{0})X_u^\beta - D^{\alpha\beta}(\mathbf{Q})X_s^\beta], \quad (5.3)$$

\*21 もちろん完全に同じ訳ではなく行列要素の組み合わせに起因した差異はある.

\*22 時間反転対称性によって保護されていないことに起因すると思われる.

平均場ハミルトニアンは,

$$\hat{H}_i = - \sum_{\alpha} \hat{X}_i^{\alpha} \phi_i + \hat{H}_i^{\text{CEF}}, \quad (5.4)$$

である。以下、演算子のハット記号がないものは熱平均を表すものとする。例えば、各サイトの多極子の熱平均は、固有値、固有状態を  $\hat{H}_i |m\rangle_i = \epsilon_m^{(i)} |m\rangle_i$  として,

$$X_i^{\alpha} \equiv \langle \hat{X}_i^{\alpha} \rangle_i = \sum_m P_m^{(i)} (X_{mm}^{\alpha})_i, \quad P_m^{(i)} = \frac{1}{Z_i} e^{-\epsilon_m^{(i)}/T}, \quad (X_{mn}^{\alpha})_i = \langle m | \hat{X}_i^{\alpha} | n \rangle_i, \quad Z_i = \sum_m e^{-\epsilon_m^{(i)}/T}, \quad (5.5)$$

である。添字  $u, s$  はそれぞれ一様 (uniform) および交替 (staggered) 成分を意味し、AB サイトの値から,

$$X_u^{\alpha} = \frac{1}{2} (X_A^{\alpha} + X_B^{\alpha}), \quad X_s^{\alpha} = \frac{1}{2} (X_A^{\alpha} - X_B^{\alpha}), \quad (5.6)$$

により求められる。式 (5.3)–(5.6) は自己無撞着な平均場方程式であり、これを解いて各多極子の熱平均が求められる。常磁性状態では、系に並進対称性があるので交替成分  $X_s^{\alpha}$  はゼロである。反強秩序が発生すると  $X_s^{\alpha}$  が有限になり秩序変数の役割を果たす。

平均場解が求まると,

$$\frac{F}{N} = -\frac{1}{2} (\ln Z_A + \ln Z_B) + \xi, \quad \frac{E}{N} = \frac{1}{2} (H_A + H_B) + \xi, \quad \frac{S}{N} = \frac{1}{T} \left( \frac{E}{N} - \frac{F}{N} \right), \quad (5.7)$$

のように1サイトあたりの自由エネルギー、内部エネルギー、エントロピーが求められる。ここで,

$$\xi = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \left[ D^{\alpha\beta}(\mathbf{0}) X_u^{\alpha} X_u^{\beta} + D^{\alpha\beta}(\mathbf{Q}) X_s^{\alpha} X_s^{\beta} \right], \quad (5.8)$$

とした。

各サイトでの局所的な等温感受率  $\chi_{0i}^{\alpha\beta}$  は、相互作用ゼロの場合に微小な外場  $\lambda_i^{\beta}$  をかけたときの熱平均  $X_i^{\alpha}$  の摂動計算から,

$$\chi_{0i}^{\alpha\beta} = \sum_{nm}^{\epsilon_n^{(i)} \neq \epsilon_m^{(i)}} \frac{P_n^{(i)} - P_m^{(i)}}{\epsilon_m^{(i)} - \epsilon_n^{(i)}} (X_{nm}^{\alpha})_i (X_{mn}^{\beta})_i + \frac{1}{T} \left( \sum_{nm}^{\epsilon_n^{(i)} = \epsilon_m^{(i)}} P_n^{(i)} (X_{nm}^{\alpha})_i (X_{mn}^{\beta})_i - X_i^{\alpha} X_i^{\beta} \right) \quad (5.9)$$

と求まる。 $\chi_{0i}^{\alpha\beta}$  は  $\alpha\beta$  に関して実対称である。第1項は温度依存性が弱く van Vleck 項と呼ばれる。第2項は  $1/T$  の温度変化を示し Curie 項と呼ぶ。

相互作用があると、微小外場  $\lambda_i^{\beta}$  によって発生した多極子モーメントの影響が平均場を通じて跳ね返ってくるので、その寄与を考慮すると<sup>\*23</sup>、一様感受率  $\chi_u$  および交替感受率  $\chi_s$  は以下の式より求められる、

$$\sum_{\xi} \begin{pmatrix} \delta_{\alpha\xi} - \sum_{\eta} \chi_{0u}^{\alpha\eta} D^{\eta\xi}(\mathbf{k}) & - \sum_{\eta} \chi_{0s}^{\alpha\eta} D^{\eta\xi}(\mathbf{k} + \mathbf{Q}) \\ - \sum_{\eta} \chi_{0s}^{\alpha\eta} D^{\eta\xi}(\mathbf{k}) & \delta_{\alpha\xi} - \sum_{\eta} \chi_{0u}^{\alpha\eta} D^{\eta\xi}(\mathbf{k} + \mathbf{Q}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \chi_{uu}^{\xi\beta}(\mathbf{k}) & \chi_{us}^{\xi\beta}(\mathbf{k}) \\ \chi_{su}^{\xi\beta}(\mathbf{k}) & \chi_{ss}^{\xi\beta}(\mathbf{k}) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \chi_{0u}^{\alpha\beta} & \chi_{0s}^{\alpha\beta} \\ \chi_{0s}^{\alpha\beta} & \chi_{0u}^{\alpha\beta} \end{pmatrix}. \quad (5.10)$$

ここで、 $\chi_{0u}, \chi_{0s}$  は、式 (5.6) と同様に A, B サイトの値を用いて求まる。この式は、 $\chi_{0i}^{\alpha\beta}, D^{\alpha\beta}, \chi^{\alpha\beta}$  を成分とする行列  $\chi_0, D, \chi$  を用いて行列積の関係式と見なせるので、逆行列を用いて

$$\begin{pmatrix} \chi_{uu}(\mathbf{k}) & \chi_{us}(\mathbf{k}) \\ \chi_{su}(\mathbf{k}) & \chi_{ss}(\mathbf{k}) \end{pmatrix} = M(\mathbf{k})^{-1} \begin{pmatrix} \chi_{0u} & \chi_{0s} \\ \chi_{0s} & \chi_{0u} \end{pmatrix}, \quad M(\mathbf{k}) \equiv \begin{pmatrix} I - \chi_{0u} D(\mathbf{k}) & -\chi_{0s} D(\mathbf{k} + \mathbf{Q}) \\ -\chi_{0s} D(\mathbf{k}) & I - \chi_{0u} D(\mathbf{k} + \mathbf{Q}) \end{pmatrix}, \quad (5.11)$$

<sup>\*23</sup>  $\omega \neq 0$  に拡張すれば、乱雑位相近似 (RPA) である。ここでの取り扱い、RPA の静的成分  $\omega = 0$  と言っても良い。

Table. 3  $O_h$  群における歪み, 四極子, 弾性定数の対応関係.

対称性	歪み	四極子	弾性定数
$\Gamma_{1g}$	$\varepsilon_B \equiv \varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}$	電荷 (単極子)	$\frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12})$
$\Gamma_{3g}$	$\varepsilon_u \equiv \frac{1}{2}(2\varepsilon_{zz} - \varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy}), \varepsilon_v \equiv \frac{\sqrt{3}}{2}(\varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy})$	$O_{20}, O_{22}$	$\frac{1}{2}(C_{11} - C_{12})$
$\Gamma_{5g}$	$\sqrt{3}\varepsilon_{yz}, \sqrt{3}\varepsilon_{zx}, \sqrt{3}\varepsilon_{xy}$	$O_{yz}, O_{zx}, O_{xy}$	$C_{44}$

と表わすことができる<sup>\*24</sup>. 以上の結果を用いて, 一様感受率は  $\chi_u \equiv \chi_{uu}(\mathbf{0}) = \chi_{ss}(\mathbf{Q})$  より, 交替感受率は  $\chi_s \equiv \chi_{ss}(\mathbf{0}) = \chi_{uu}(\mathbf{Q})$  より求めることができる ( $2\mathbf{Q} \equiv \mathbf{0}$ ).

常磁性状態では,  $\chi_{0s} = 0$  である. 簡単のため  $D^{\alpha\beta} = D^\alpha \delta_{\alpha\beta}, \chi_{0u}^{\alpha\beta} = \chi_0^\alpha \delta_{\alpha\beta} (> 0)$  の場合を考えると,

$$\chi_{uu}^{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = \chi_{ss}^{\alpha\beta}(\mathbf{k} + \mathbf{Q}) = \frac{\chi_0^\alpha}{1 - \chi_0^\alpha D^\alpha(\mathbf{k})} \delta_{\alpha\beta}, \quad (5.12)$$

を得る.  $\chi_0^\alpha$  は降温とともに増大し,  $D^\alpha(\mathbf{k})$  が最大となる波数ベクトルを  $\mathbf{Q}$  として,  $\chi_0^\alpha D^\alpha(\mathbf{Q}) = 1$  となる温度  $T_0$  で対応する多極子の感受率が発散し, 秩序ベクトル  $\mathbf{Q}$  の長距離秩序が発生する. 一般の場合には, 行列式  $|M(\mathbf{Q})| = 0$  となる温度  $T_0$  で長距離秩序が発生し, その固有ベクトルが  $T = T_0$  での複数の秩序変数 (無限小) の比を決める.

$\alpha = \beta$  として磁気双極子  $\mathbf{M} \propto \mathbf{J}$  の成分を取れば,  $\chi_u^{\alpha\alpha}$  が平均場近似での磁化率である. 一方, 歪みの場  $\varepsilon_\alpha$  が電気四極子  $Q_{2\alpha} \propto O_\alpha$  と結合する (磁化の場合の Zeeman 項に対応) ことを考慮すると,  $\alpha = \beta$  として四極子の成分を取った  $\chi_u^{\alpha\alpha}$  が四極子 (歪み) 感受率である. 超音波は  $\mathbf{k} = \mathbf{0}$  の長波長モードであり, これを用いて測定される弾性定数は四極子感受率を用いて以下のように表される [21],

$$C_\alpha(T) = C_\alpha^{(0)}(T) - g_\alpha^2 \chi_u^{\alpha\alpha}, \quad (\alpha = \text{四極子}). \quad (5.13)$$

ここで,  $C_\alpha^{(0)}(T)$  は f 電子以外の寄与,  $g_\alpha$  は歪みと四極子の結合定数 (磁化の場合の g 因子に対応) である. 右辺第 2 項に負符号があるので, 四極子感受率が Curie-Weiss 的に増大すると弾性定数が減少 (ソフト化) する.  $O_h$  群の歪み, 四極子, 弾性定数の対応関係を表 3 にまとめておく.

比熱は内部エネルギーの温度微分から求まる. 秩序状態では平均場自身も温度変化することも考慮すると, 1 サイトあたりの比熱の表式は以下のように与えられる,

$$\frac{C}{N} = \frac{1}{2}(c_A + c_B) + \frac{1}{T} (\varphi_u \quad \varphi_s) M(\mathbf{0})^{-1} \begin{pmatrix} \varphi_u \\ \varphi_s \end{pmatrix}. \quad (5.14)$$

ここで, 実数量  $c_i, \varphi_i^\alpha$  は各サイトで以下のように定義され,  $u, s$  成分は式 (5.6) と同様に求められる,

$$c_i = \frac{1}{T^2} (\langle \hat{H}_i^2 \rangle_i - H_i^2), \quad \varphi_i^\alpha = \frac{1}{T} (\langle \hat{H}_i \hat{X}_i^\alpha \rangle_i - H_i X_i^\alpha). \quad (5.15)$$

特に, 常磁性状態では  $\chi_{0s} = 0, \varphi_s = 0$  であり,  $D^{\alpha\beta} = D^\alpha \delta_{\alpha\beta}, \chi_{0u}^{\alpha\beta} = \chi_0^\alpha \delta_{\alpha\beta}$  の場合には,

$$\frac{C}{N} = \frac{1}{2}(c_A + c_B) + \frac{1}{T} \sum_\alpha \frac{D^\alpha(\mathbf{0}) (\varphi_u^\alpha)^2}{1 - \chi_0^\alpha D^\alpha(\mathbf{0})}, \quad (5.16)$$

<sup>\*24</sup>行列  $M(\mathbf{k})$  の対角要素にゼロの部分があると逆行列に発散が生じ, 数値計算が不安定になる. 本質的な発散もあるが余計な発散を避けるために微量を対角要素に加えておくのがよい.

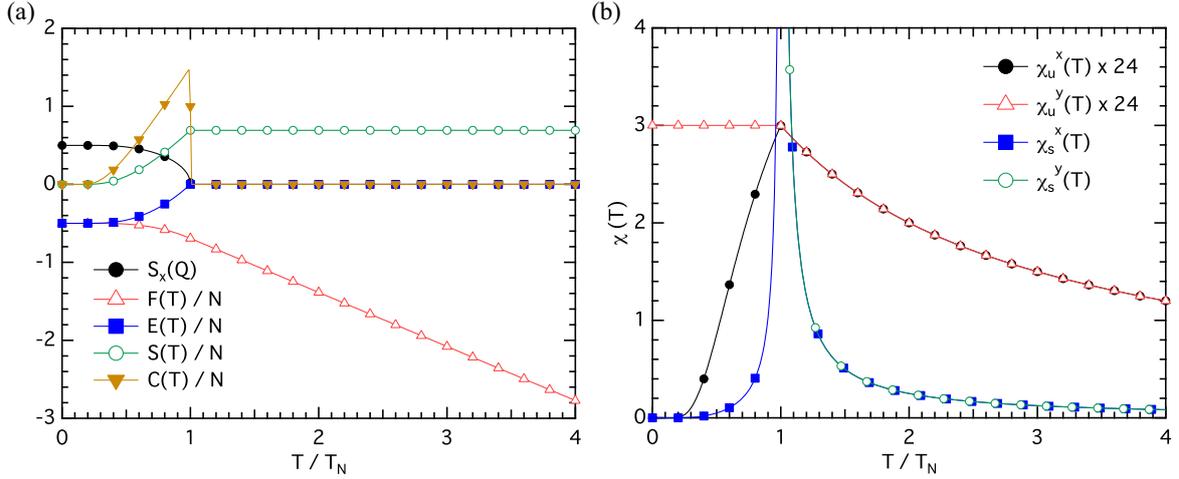


Fig. 8  $S = 1/2$  反強磁性 Heisenberg 模型の平均場近似 ( $M^x(\mathbf{Q}) \neq 0$ ). (a) 熱力学量, (b) 磁化率, 交替帯磁率.  $T < T_N$  で, 秩序変数に垂直な磁化率  $\chi_u^y$  は一定, 垂直な交替帯磁率  $\chi_s^y$  は常に発散する.

を得る.

本節の公式を用いて計算した  $S = 1/2$  反強磁性 Heisenberg 模型 ( $M^x(\mathbf{Q}) \neq 0$ ) の平均場近似 ( $T_N \equiv 1$ ) の結果を図 8 に示す. より複雑な多極子交換模型も, まったく同じように計算できる.

### 5.3. 集団励起

自発的に対称性が破れて長距離秩序が発生すると, 基底状態からのずれに対して復元力による「剛性」が生じる. この復元力が系全体にわたる集団励起を作り出す. 代表例はスピン波である. また, 常磁性状態でも長距離秩序の前駆現象として集団励起的なモードが発達することがあり, パラ・マグノンなどと呼ばれる. 局所的な性格が強い結晶場に似た励起は, 磁気励起子 (magnetic exciton) と呼ぶこともある. ここでは,  $T = 0$  での励起を, 一般化されたスピン波理論 (Holstein-Primakoff 法) を用いて取り扱ってみる [49,50,51,52].

#### 5.3.1. Boson 表示

まず,  $T = 0$  の平均場の解を求める. 各サイトの平均場基底状態 ( $m = 0$  と表す) は縮退していないとし,  $i$  サイトのエネルギーは基底状態から測る,  $\epsilon_{0m}^{(i)} \equiv \epsilon_m^{(i)} - \epsilon_0^{(i)}$ . 平均場の固有状態  $|m\rangle_i$  を作るボゾン  $b_{mi}^\dagger$  とすると, 多極子演算子は完全系の条件を考慮して

$$\hat{X}_i^\alpha = \sum_{mn} (X_{mn}^\alpha)_i b_{mi}^\dagger b_{ni}, \quad \sum_m b_{mi}^\dagger b_{mi} = 1, \quad (5.17)$$

と表すことができる. この条件の下で, 多極子交換相互作用模型 (5.2) はボゾンで表現できる.

低温では, 励起状態の占有数が小さく, 基底状態の占有数の揺らぎが小さいため, その平均値  $b_i$  で  $b_{0i}^\dagger \sim b_{0i} \sim b_i$  のように近似できる. 励起状態 ( $m \neq 0$ ) の平均値が  $\langle b_{mi}^\dagger \rangle, \langle b_{mi} \rangle \ll b_i$  となることを考慮し

て、式 (5.17) を  $m \neq 0$  のボゾン演算子の個数で展開して、

$$\hat{X}_i^\alpha = (X_{00}^\alpha)_i + \sum'_m [(X_{m0}^\alpha)_i b_{mi}^\dagger + (X_{0m}^\alpha)_i b_{mi}] + \sum'_{mn} (W_{mn}^\alpha)_i b_{mi}^\dagger b_{ni} + \dots, \quad W_{mn}^\alpha = X_{mn}^\alpha - X_{00}^\alpha \delta_{mn}, \quad (5.18)$$

となる。ここで、和のプライムは  $m \neq 0$  の励起状態に関して和を取ることを意味する。これを (5.2) に代入して、ボゾンの 2 次項まで残すと、

$$\hat{H} = \sum_{ij} \sum'_{mn} \left[ A_{ij}^{mn} b_{mi}^\dagger b_{nj} + \frac{1}{2} (B_{ij}^{mn} b_{mi}^\dagger b_{nj}^\dagger + \text{h.c.}) \right] + H_0, \quad (5.19)$$

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

$$B_{ij}^{mn} = - \sum_{\alpha\beta} D_{ij}^{\alpha\beta} (X_{m0}^\alpha)_i (X_{n0}^\beta)_j = B_{ji}^{nm}, \quad (5.20)$$

となる。ここで、

$$H_0 = -\frac{1}{2} \sum_{ij} \sum_{\alpha\beta} D_{ij}^{\alpha\beta} (X_{00}^\alpha)_i (X_{00}^\beta)_j - \sum_{i\alpha} h_i^\alpha (X_{00}^\alpha)_i + (H_{00}^{\text{CEF}})_i, \quad (5.21)$$

は、古典論における基底エネルギーであり、ボゾンの 1 次項は平均場解の条件より消える。

Fourier 変換してまとめると (定数項は無視)、

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \sum'_k \sum'_{mn} (b_{mu}^\dagger(\mathbf{k}) b_{ms}^\dagger(\mathbf{k}) | b_{mu}(-\mathbf{k}) b_{ms}(-\mathbf{k}) ) \times$$

$$\times \begin{pmatrix} \Omega_{uu}^{mn}(\mathbf{k}) & \Omega_{us}^{mn}(\mathbf{k}) & \Lambda_{\sigma\tau}^{uu}(\mathbf{k}) & \Lambda_{\sigma\tau}^{us}(\mathbf{k}) \\ \Omega_{su}^{mn}(\mathbf{k}) & \Omega_{ss}^{mn}(\mathbf{k}) & \Lambda_{\sigma\tau}^{su}(\mathbf{k}) & \Lambda_{\sigma\tau}^{ss}(\mathbf{k}) \\ \Lambda_{uu}^{mn}(\mathbf{k})^* & \Lambda_{us}^{mn}(\mathbf{k})^* & \Omega_{\sigma\tau}^{uu}(\mathbf{k})^* & \Omega_{\sigma\tau}^{us}(\mathbf{k})^* \\ \Lambda_{su}^{mn}(\mathbf{k})^* & \Lambda_{ss}^{mn}(\mathbf{k})^* & \Omega_{\sigma\tau}^{su}(\mathbf{k})^* & \Omega_{\sigma\tau}^{ss}(\mathbf{k})^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} b_{nu}(\mathbf{k}) \\ b_{ns}(\mathbf{k}) \\ b_{nu}^\dagger(-\mathbf{k}) \\ b_{ns}^\dagger(-\mathbf{k}) \end{pmatrix}, \quad (5.22)$$

となる。ここで、 $\mathbf{k}$  の和は秩序下で折りたたまれた磁気 Brillouin ゾーン内で取り (プライムで示した)、 $b_{mu}(\mathbf{k}) \equiv b_m(\mathbf{k})$ ,  $b_{ms}(\mathbf{k}) \equiv b_m(\mathbf{k} + \mathbf{Q})$  などとした。行列要素は、以下で与えられる、

$$\Omega_{uu}^{mn}(\mathbf{k}) = \Omega_{ss}^{mn}(\mathbf{k} + \mathbf{Q}) = \epsilon_{0m}^{(u)} \delta_{mn} - \sum_{\alpha\beta} [D^{\alpha\beta}(\mathbf{k}) (X_{m0}^\alpha)_u (X_{0n}^\beta)_u + D^{\alpha\beta}(\mathbf{k} + \mathbf{Q}) (X_{m0}^\alpha)_s (X_{0n}^\beta)_s],$$

$$\Omega_{us}^{mn}(\mathbf{k}) = \Omega_{su}^{mn}(\mathbf{k} + \mathbf{Q}) = \epsilon_{0m}^{(s)} \delta_{mn} - \sum_{\alpha\beta} [D^{\alpha\beta}(\mathbf{k}) (X_{m0}^\alpha)_u (X_{0n}^\beta)_s + D^{\alpha\beta}(\mathbf{k} + \mathbf{Q}) (X_{m0}^\alpha)_s (X_{0n}^\beta)_u], \quad (5.23a)$$

$$\Lambda_{uu}^{mn}(\mathbf{k}) = \Lambda_{ss}^{mn}(\mathbf{k} + \mathbf{Q}) = - \sum_{\alpha\beta} [D^{\alpha\beta}(\mathbf{k}) (X_{m0}^\alpha)_u (X_{n0}^\beta)_u + D^{\alpha\beta}(\mathbf{k} + \mathbf{Q}) (X_{m0}^\alpha)_s (X_{n0}^\beta)_s],$$

$$\Lambda_{us}^{mn}(\mathbf{k}) = \Lambda_{su}^{mn}(\mathbf{k} + \mathbf{Q}) = - \sum_{\alpha\beta} [D^{\alpha\beta}(\mathbf{k}) (X_{m0}^\alpha)_u (X_{n0}^\beta)_s + D^{\alpha\beta}(\mathbf{k} + \mathbf{Q}) (X_{m0}^\alpha)_s (X_{n0}^\beta)_u], \quad (5.23b)$$

$u, s$  は、例によって式 (5.6) のように定義される一様および交替成分である。 $M = (m\sigma)$ ,  $N = (n\tau)$  ( $\sigma, \tau = u, s$ ) とまとめて、 $M$  を要素とするベクトルと ( $MN$ ) を要素とする行列の積を用いて簡略的に表すと以下のようなになる、

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \sum'_k ( b^\dagger(\mathbf{k}) \quad b(-\mathbf{k}) ) K(\mathbf{k}) \begin{pmatrix} b(\mathbf{k}) \\ b^\dagger(-\mathbf{k}) \end{pmatrix}, \quad K(\mathbf{k}) \equiv \begin{pmatrix} \Omega(\mathbf{k}) & \Lambda(\mathbf{k}) \\ \Lambda(\mathbf{k})^* & \Omega(\mathbf{k})^* \end{pmatrix}. \quad (5.24)$$

このハミルトニアンはボゾンの数を保存せず，Bogoliubov 変換によって対角化できる。超伝導 (フェルミ粒子) の Bogoliubov 変換とは，交換関係の違いから，符号が異なることに注意する。

### 5.3.2. グリーン関数

各種物理量を求めるためには，以下の遅延グリーン関数行列を考えると便利である，

$$G(\mathbf{k}, \omega) = -i \int_0^\infty dt e^{i\omega t} \langle [B(\mathbf{k}, t), B^\dagger(\mathbf{k})] \rangle, \quad B^\dagger(\mathbf{k}) = (b^\dagger(\mathbf{k}) \quad b(-\mathbf{k})). \quad (5.25)$$

ここで， $A(t) = e^{iHt} A e^{-iHt}$  はハイゼンベルグ表示である。Fourier 変換して，

$$G(\mathbf{k}, \omega) = \left[ \omega + i\delta - \tau K(\mathbf{k}) \right]^{-1} \tau \equiv \begin{pmatrix} G_{11}(\mathbf{k}, \omega) & G_{12}(\mathbf{k}, \omega) \\ G_{21}(\mathbf{k}, \omega) & G_{22}(\mathbf{k}, \omega) \end{pmatrix}, \quad (5.26)$$

を得る。自由粒子の減衰率  $\delta$  は正の無限小であるが，数値計算では寿命を考慮して有限の  $\delta$  を用いる。行列の関係式であることに注意。  $\omega + i\delta \rightarrow i\omega_n$  ( $\omega_n = 2\pi Tn$ ,  $n$ : 整数) の置き換えを行うと，松原 (温度) グリーン関数が得られる。グリーン関数の発散する点  $\tau K(\mathbf{k}) = \omega$  が，集団励起の分散関係を与える。すなわち，行列式  $|\omega - \tau K(\mathbf{k})| = 0$  の解，  $\omega = \pm\omega_s(\mathbf{k})$  が分散関係を与える。ハミルトニアン (5.24) は，分散関係と「準粒子」 (基準モード)  $a_s^\dagger(\mathbf{k})$  を用いて，独立した波として表される，

$$H = \sum_{\mathbf{k}}' \sum_s \omega_s(\mathbf{k}) \left( a_s^\dagger(\mathbf{k}) a_s(\mathbf{k}) + \frac{1}{2} \right). \quad (5.27)$$

### 5.3.3. 熱力学量における揺らぎの寄与

ここで考えている近似の範囲では，系は分散関係  $\omega_s(\mathbf{k})$  の自由なボゾン系として記述される。従って，熱揺らぎや量子ゆらぎの効果は，基底状態から励起されたボゾンの寄与によって決まる。熱励起の効果はボゾンの平均占有数  $n_s(\mathbf{k}) \equiv n(\omega_s(\mathbf{k}))$  に依存する。ここで，  $n(x) = 1/(e^{x/T} - 1)$  は Bose 分布関数。例えば，エネルギーおよび比熱は，

$$E(T) = H_0 + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}}' \sum_s \omega_s(\mathbf{k}) + \sum_{\mathbf{k}}' \sum_s \omega_s(\mathbf{k}) n_s(\mathbf{k}), \quad C(T) = \sum_{\mathbf{k}}' \sum_s \frac{[\beta\omega_s(\mathbf{k})/2]^2}{\sinh^2[\beta\omega_s(\mathbf{k})/2]}, \quad (5.28)$$

のように求まる。第 2 項はゼロ点振動による古典的な基底エネルギーへの補正，第 3 項が熱励起を表す。

平均場基底状態での多極子モーメントは，揺らぎによって補正される。平均場からのずれ  $\delta X_\sigma^\alpha \equiv X_\sigma^\alpha - (X_{00}^\alpha)_\sigma$  は，

$$g \equiv \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}}' \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{\pi} n(\omega) [\text{Im} G_{11}(\mathbf{k}, \omega) + \text{Im} G_{22}(\mathbf{k}, \omega)], \quad (5.29)$$

として，

$$\delta X_u^\alpha = - \sum_{mn}' [(W_{mn}^\alpha)_u (g_{uu}^{nm} + g_{ss}^{nm}) + (W_{mn}^\alpha)_s (g_{us}^{nm} + g_{su}^{nm})], \quad (5.30a)$$

$$\delta X_s^\alpha = - \sum_{mn}' [(W_{mn}^\alpha)_s (g_{uu}^{nm} + g_{ss}^{nm}) + (W_{mn}^\alpha)_u (g_{us}^{nm} + g_{su}^{nm})], \quad (5.30b)$$

より求まる。

### 5.3.4. 相関関数と動的スペクトル

多極子の相関関数を以下のように定義する,

$$\chi^{\alpha\beta}(\mathbf{k}, \omega) \equiv i \int_0^\infty dt e^{i\omega t} \langle [\delta\hat{X}^\alpha(\mathbf{k}, t), \delta\hat{X}^\beta(-\mathbf{k})] \rangle, \quad (5.31)$$

ここで,  $\delta\hat{X}^\alpha \equiv \hat{X}^\alpha - X^\alpha$  である.

式 (5.18) とグリーン関数を用いると, グリーン関数行列とベクトルの積として,

$$\chi^{\alpha\beta}(\mathbf{k}, \omega) = -X^\alpha G(\mathbf{k}, \omega) (X^\beta)^\dagger, \quad (5.32)$$

のように表すことができる. ここで,

$$X^\alpha \equiv \left( (X_{01}^\alpha)_u, (X_{02}^\alpha)_u, \dots, (X_{01}^\alpha)_s, (X_{02}^\alpha)_s, \dots, (X_{01}^\alpha)_u^*, (X_{02}^\alpha)_u^*, \dots, (X_{01}^\alpha)_s^*, (X_{02}^\alpha)_s^*, \dots \right). \quad (5.33)$$

$T = 0$  での動的構造関数は

$$S^{\alpha\beta}(\mathbf{k}, \omega) = \frac{1}{\pi} \text{Im} \chi^{\alpha\beta}(\mathbf{k}, \omega), \quad (5.34)$$

より求めることができ,  $\alpha, \beta$  が磁気双極子の成分の場合は, 中性子散乱によって測定できる.

例として, 1次元反強磁性 Heisenberg 模型 ( $S = 1/2$ ) の場合をあげておく.  $T = 0$ , 反強磁性相 ( $M^x(Q) \neq 0$ ) の動的構造関数  $S^{zz}(\mathbf{k}, \omega) = S^{yy}(\mathbf{k}, \omega)$  は  $k = Q, \omega = 0$  で発散する強度をもつ. 縦成分  $S^{xx}(\mathbf{k}, \omega)$  はゼロであることに注意. より複雑な多極子交換模型の場合も同様に計算できる.

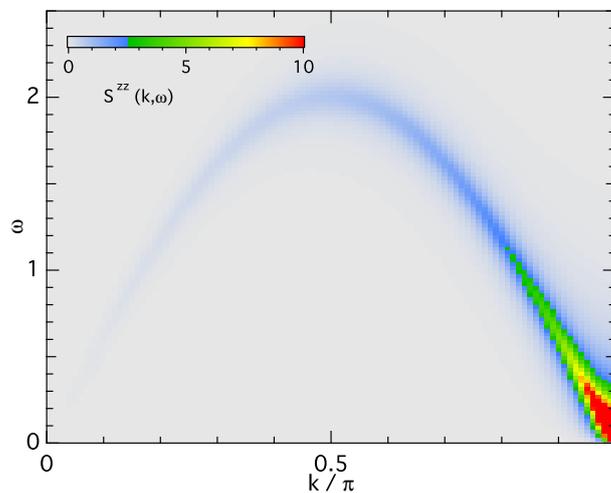


Fig. 9  $S = 1/2$ , 1次元反強磁性 Heisenberg 模型の  $S^{zz}(\mathbf{k}, \omega)$  ( $T = 0$ ).

## 5.4. Landau 理論

微視的な模型ハミルトニアン (5.2) が与えられれば, 平均場近似は多くの解析に有用である. しかし, 最初の段階では模型の正確なパラメータを導入せずに, 現象をもう少し大まかに考察したいこともあるだろう. このような目的に威力を発揮するのが Landau 理論である [53]. Landau は 2 次の相転移を対称性の不連続な変化ととらえ, 自由エネルギーという「スカラー量」を秩序変数の組み合わせで表現すること

で2次転移の本質を明らかにした。結晶中で、「スカラー量」は時間反転偶の点群の恒等表現、つまり  $\Gamma_{1g}$  対称性を意味する。

$i$  サイトでの多極子の熱平均値 (状態変数) を  $X_i^\alpha$  とし、自由エネルギーを4次まで展開すると (定数項は除く),

$$F = - \sum_i \sum_\alpha h_i^\alpha X_i^\alpha + \frac{1}{2} \sum_{ij} \sum_{\alpha\beta} g_{ij}^{\alpha\beta} X_i^\alpha X_j^\beta + \frac{1}{3} \sum_i \sum_{\alpha\beta\gamma} g^{\alpha\beta\gamma} X_i^\alpha X_i^\beta X_i^\gamma + \frac{1}{4} \sum_i \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} g^{\alpha\beta\gamma\delta} X_i^\alpha X_i^\beta X_i^\gamma X_i^\delta, \quad (5.35)$$

となる。結合定数  $g$  は添字の入れ換えについて対称であり、3次以上の多極子の結合定数  $g$  は局所的であるとした。 $h_i^\alpha$  は秩序変数  $X_i^\alpha$  に共役な外場である。Fourier 変換すると,

$$F = - \sum_k \sum_\alpha h^\alpha(\mathbf{k}) X^\alpha(-\mathbf{k}) + \frac{1}{2} \sum_k \sum_{\alpha\beta} g^{\alpha\beta}(\mathbf{k}) X^\alpha(-\mathbf{k}) X^\beta(\mathbf{k}) + \frac{1}{3} \sum_{k,p} \sum_{\alpha\beta\gamma} g^{\alpha\beta\gamma} X^\alpha(-\mathbf{k}) X^\beta(\mathbf{p}) X^\gamma(\mathbf{k}-\mathbf{p}) + \frac{1}{4} \sum_{k,p,q} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} g^{\alpha\beta\gamma\delta} X^\alpha(-\mathbf{k}) X^\beta(\mathbf{p}) X^\gamma(\mathbf{q}) X^\delta(\mathbf{k}-\mathbf{p}-\mathbf{q}). \quad (5.36)$$

この自由エネルギーの極小条件から秩序変数の熱平衡値が決まる、というのが Landau 理論である。すなわち、 $\partial F / \partial X^\alpha(-\mathbf{k}) = 0$  から,

$$h^\alpha(\mathbf{k}) = \sum_\beta g^{\alpha\beta}(\mathbf{k}) X^\beta(\mathbf{k}) + \sum_p \sum_{\beta\gamma} g^{\alpha\beta\gamma} X^\beta(\mathbf{p}) X^\gamma(\mathbf{k}-\mathbf{p}) + \sum_{p,q} \sum_{\beta\gamma\delta} g^{\alpha\beta\gamma\delta} X^\beta(\mathbf{p}) X^\gamma(\mathbf{q}) X^\delta(\mathbf{k}-\mathbf{p}-\mathbf{q}), \quad (5.37)$$

の状態方程式を得る。全ての多極子  $X^\alpha$  がゼロの極限で、 $h^\alpha \rightarrow 0$  であり、 $X^\alpha(\mathbf{k}) = \sum_\beta [g(\mathbf{k})^{-1}]^{\alpha\beta} h^\beta(\mathbf{k})$  の関係を得る。つまり、 $g(\mathbf{k})$  は式 (5.11) や (5.12) に現れた感受率の逆行列,

$$\chi_{uu}(\mathbf{k}) = [g(\mathbf{k})]^{-1}, \quad \left( (5.12) \text{ の場合は } g^{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = \left[ (\chi_0^\alpha)^{-1} - D^\alpha(\mathbf{k}) \right] \delta_{\alpha\beta} \right), \quad (5.38)$$

に対応する<sup>\*25</sup>。転移温度で感受率が発散すると、Landau 自由エネルギーの2次の係数がゼロになり、転移温度以下では2次の係数が負になるので、対応する  $X_i^\alpha$  が有限の値で自由エネルギー極小となり、自発的秩序が現れる。

自発的な秩序または外場によって、 $X^\alpha, X^\beta$  が同時に有限の値を持つとき、3次項を通じて  $X^\gamma$  が誘起される。時間反転対称性から、3次項には磁気多極子が偶数个含まれる必要があるので、磁気的な自由度しかない場合3次項は存在しない。また、2次転移で電気と磁気が多極子が共存する場合は、磁気多極子が第1秩序変数であることが分かる [55]。

さらに、自由エネルギーが  $\Gamma_{1g}$  対称性を持つためには、各次数における多極子の組み合わせが  $\Gamma_{1g}$  を含む項以外の結合定数  $g$  がゼロでなければならない。例えば、 $O_h$  群の場合、3次項として、

$$\Gamma_{4u} \otimes \Gamma_{4u} \otimes \Gamma_{5g}, \quad \Gamma_{4u} \otimes \Gamma_{4u} \otimes \Gamma_{3g}, \quad (5.39a)$$

$$\Gamma_{4u} \otimes \Gamma_{3g} \otimes \Gamma_{5u}, \quad (5.39b)$$

$$\Gamma_{5g} \otimes \Gamma_{4u} \otimes \Gamma_{5u}, \quad \Gamma_{2u} \otimes \Gamma_{4u} \otimes \Gamma_{5g}, \quad (5.39c)$$

<sup>\*25</sup>正確には、この関係は多極子揺らぎのモード結合などを無視した場合 (鞍点近似=平均場近似) に成り立つ [54]。

Table. 4 印可磁場方向と秩序変数の対称性の関係 [42].

磁場方向	電気四極子	磁気双極子, 磁気八極子	対称性	次元
[111]	$O_{xy} + O_{yz} + O_{zx}$	$J_x + J_y + J_z, T_{xyz}$	$C_{3v} (\Gamma_1)$	1
	-	$T_x^\beta + T_y^\beta + T_z^\beta$	$C_{3v} (\Gamma_2)$	1
	$(O_2^0, O_2^2), (O_{zx} - O_{yz}, 2O_{xy} - O_{zx} - O_{yz})$	$(J_x - J_y, 2J_z - J_x - J_y)$ $(2T_z^\beta - T_x^\beta - T_y^\beta, T_x^\beta - T_y^\beta)$	$C_{3v} (\Gamma_3)$	2
[110]	$O_2^0, O_{xy}$	$J_x + J_y, T_x^\beta - T_y^\beta$	$C_{2v} (\Gamma_1)$	1
	$O_2^2$	$J_x - J_y, T_x^\beta + T_y^\beta$	$C_{2v} (\Gamma_4)$	1
	$O_{zx} + O_{yz}$	$J_z, T_{xyz}$	$C_{2v} (\Gamma_3)$	1
	$O_{zx} - O_{yz}$	$T_z^\beta$	$C_{2v} (\Gamma_2)$	1
[001]	$O_2^0$	$J_z$	$C_{4v} (\Gamma_4)$	1
	$O_2^2$	$T_z^\beta$	$C_{4v} (\Gamma_3)$	1
	$O_{xy}$	$T_{xyz}$	$C_{4v} (\Gamma_4)$	1
	$(O_{yz}, O_{zx})$	$(J_x, J_y), (T_x^\beta, T_y^\beta)$	$C_{4v} (\Gamma_5)$	2

の組み合わせだけが既約分解したとき  $\Gamma_{1g}$  を含む。最後の場合について書き下すと、

$$T_{xyz} (J_x O_{yz} + J_y O_{zx} + J_z O_{xy}), \quad (5.40)$$

である。ここで、 $O_{\alpha\beta}$  は  $\Gamma_{5g}$  型四極子、 $T_{xyz}$  は  $\Gamma_{2u}$  型の八極子を表す。この他、 $T^\alpha, T^\beta$  などは  $\Gamma_{4u}$  型および  $\Gamma_{5u}$  型八極子を表す記号としてよく用いられる。演算子を座標に読み替えると、すべて  $x^2y^2z^2$  となって恒等表現 (の一部) であることが分かりやすい。

組み合わせ (5.39) に対して、式 (5.37) を適用すれば、 $J_z$  が  $\Gamma_{4u}$  に属することに注意して、一様磁場  $H_z$  に対し、

$$H_z = g_1 J_z + g_2 O_{20} J_z + g_3 O_{xy} T_{xyz} + g_4 O_{22} T_x^\beta + g_5 (O_{yz} T_y^\beta - O_{zx} T_x^\beta) + g_6 (J_y O_{yz} + J_x O_{zx}), \quad (5.41)$$

の関係を得る。波数ベクトルは省略したが、各項に現れる多極子の波数を合計するとゼロ (uniform) になる組み合わせはすべて許される。この式から逆に、 $z$  方向に磁場をかけると、一様な  $J_z$  および右辺第 2 項から一様な  $O_{20}$  が誘起されることが分かる。このことは、磁場を  $z$  方向にかけたために対称性が低下して、 $O_{20}$  と  $J_z$  が同じ既約表現 ( $C_{4v}$  群の  $\Gamma_4$ ) に属するようになったためと考えてもよい。これらの情報をまとめたものを表 4 に示す。

さらに、例えば  $O_{xy}(\mathbf{Q})$  の自発秩序がある場合には、第 3 項を通じて  $T_{xyz}(\mathbf{Q})$  の反強八極子が誘起される。逆に  $T_{xyz}(\mathbf{Q})$  の自発秩序がある場合には、 $O_{xy}(\mathbf{Q})$  の反強四極子が誘起される。後者の場合に、波動関数の変化の様子を図 10 に示す。このような特異な磁場効果は多極子秩序の特徴の 1 つであり、逆にこれらの特徴を生かして、転移温度の磁場変化や NMR/NQR の共鳴周波数の分裂に関する選択則などから、マクロ物性では捉えにくい反強多極子秩序の情報を得ることができる。

多極子自由度の絡み合いの例として、 $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{B}_6$  の IV 相について紹介しよう [8, 56, 57]。IV 相の秩序変数は、 $\Gamma_{5u}$  型の反強八極子と考えられている。 $\Gamma_{5u}$  型八極子の容易軸は [111] 方向 (とそれに等価な方

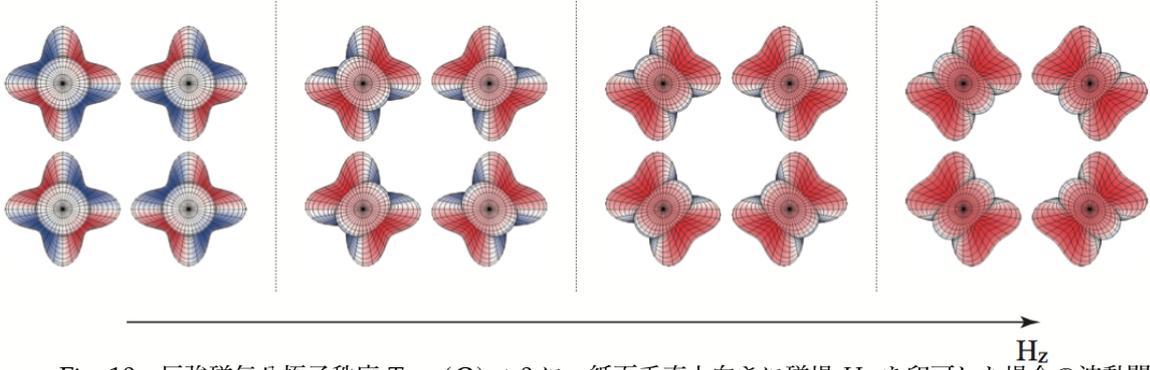


Fig. 10 反強磁気八極子秩序  $T_{xyz}(\mathbf{Q}) \neq 0$  に、紙面垂直上向きに磁場  $H_z$  を印可した場合の波動関数の変化の様子. 反強四極子  $O_{xy}(\mathbf{Q})$  が誘起されていくのが分かる.

向) であるので,

$$T_\beta(\mathbf{Q}) \equiv \frac{1}{\sqrt{3}} [T_x^\beta(\mathbf{Q}) + T_y^\beta(\mathbf{Q}) + T_z^\beta(\mathbf{Q})] \rightarrow \propto (x-y)(y-z)(z-x), \quad (5.42)$$

とする. 関与する自由度を残した自由エネルギーは,

$$F = \frac{a}{2}(T - T_{IV})T_\beta(\mathbf{Q})^2 + \frac{b}{4}T_\beta(\mathbf{Q})^4 + \frac{a'}{2}O(\mathbf{0})^2 + gT_\beta(\mathbf{Q})^2O(\mathbf{0}), \quad (5.43)$$

と書ける. ここで,  $T_\beta(\mathbf{Q})$  と結合する一様な四極子を

$$O(\mathbf{0}) \equiv \frac{1}{\sqrt{3}} [O_{yz}(\mathbf{0}) + O_{zx}(\mathbf{0}) + O_{xy}(\mathbf{0})] \rightarrow \propto yz + zx + xy, \quad (5.44)$$

とした.  $a, a', b > 0$  であり, 転移温度  $T_{IV}$  近傍で  $a', b$  の温度変化を無視した.

$T < T_{IV}$  で反強八極子秩序が発生すると, 3 次項によって反強八極子秩序が強制的 (一様) 四極子秩序を誘起し, その結果, [111] 軸に沿った格子歪みが生じる. この歪みは実際に観測されている. 自由エネルギーの極小条件から, 秩序変数の温度依存性は  $A = aa'/(a'b - 2g^2) > 0$  として,

$$T_\beta(\mathbf{Q}) = \sqrt{A(T_{IV} - T)}, \quad O(\mathbf{0}) = -\frac{g}{a}A(T_{IV} - T) \propto T_\beta(\mathbf{Q})^2, \quad (5.45)$$

となる. 誘起された第 2 秩序変数は, 第 1 秩序変数の温度依存性より冪が大きい. この秩序では,  $\Gamma_8$  4 重項が 1 重, 2 重, 1 重に分裂し, 最低エネルギー準位に縮退がないことを反映して一様磁化率の温度依存性に反強磁性秩序に似たカスプ的な振る舞いが生じる.

2 次項の係数が秩序変数に対する感受率の逆行列であったことを思い出すと, それぞれの感受率は以下のようなになる,

$$\chi_{5u}(\mathbf{Q}) = \begin{cases} \frac{1}{2a(T_{IV} - T)} & (T < T_{IV}) \\ \frac{1}{a(T - T_{IV})} & (T > T_{IV}) \end{cases}, \quad \chi_{5g}(\mathbf{0}) = \begin{cases} \frac{bA}{qa'} & (T < T_{IV}) \\ \frac{1}{a'} & (T > T_{IV}) \end{cases}. \quad (5.46)$$

第 1 秩序変数 (八極子) の感受率は通常どおり発散するが, 第 2 秩序変数の感受率 (四極子) は転移温度  $T_{IV}$  で相関長が有限に留まるため発散しない. ただし, 非線形感受率に異常が生じる可能性はある.  $\chi_{5g}(\mathbf{0})$  の

転移温度での跳びは,

$$\Delta\chi_{5g} \equiv \chi_{5g}(T_{IV} - 0) - \chi_{5g}(T_{IV} + 0) = \frac{2g^2 A}{aa'^2} > 0, \quad (5.47)$$

と評価されるが, これは実験で観測される転移温度以下での弾性定数の急激なソフト化に対応する. 以上のように, 多極子自由度の絡み合いと背景にある (隠れた) 秩序は, 電気と磁気の絡み合った非自明な応答をもたらすのである.

## 6. 最近の研究 — URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> の隠れた秩序

最後に具体的な例として, URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> の隠れた秩序を多極子秩序の観点から調べた研究を紹介する [58,59,60]. URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> の結晶構造および圧力  $p$  - 温度  $T$  相図を図 11, 12 に示す. 常圧  $T_0 = 17.5$  K 以下で大きな比熱の跳びとともに現れる相が, 有名な隠れた秩序である. さらに低温  $T_c = 1.5$  K で重い電子が超伝導転移を起こす [61,62,63]. 圧力をかけると, 隠れた秩序相から反強磁性相 ( $Q = (100)$ , 秩序変数  $\mu_s \parallel c$  の Type I) へ 1 次転移する [64]. 超伝導相は, 隠れた秩序とのみ共存する [65].

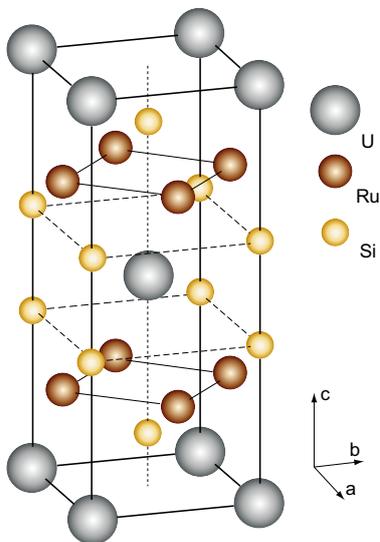


Fig. 11 URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> の結晶構造. U イオンは体心正方格子構造を取り, 高圧下で,  $c$  軸方向にそろった磁化が交互に積み重なる Type I の反強磁性秩序が現れる.

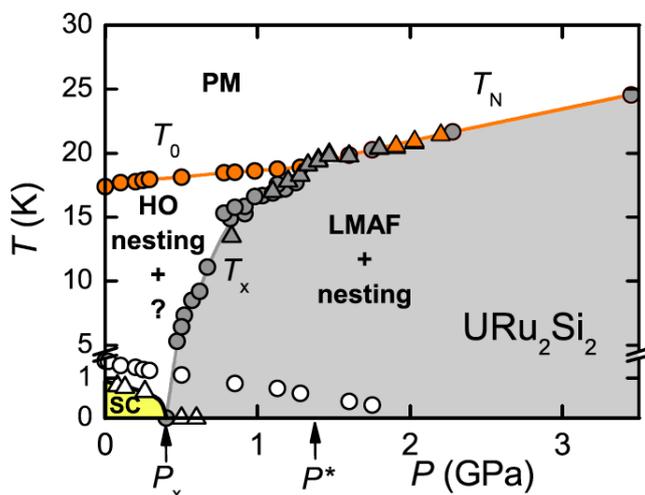


Fig. 12 URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> の圧力 - 温度相図. 超伝導は, Hidden Order (HO) とのみ共存する [65].

着目すべき単純な実験事実は, 磁化率や磁化過程の強い異方性である (図 13, 14). 繰り込まれたフェルミ温度  $T^* \sim 50$  K 以下で重い電子が形成され始め  $c$  軸磁化率が減少するが,  $T > T^*$  での振る舞いは  $f$  電子が局在しているものとして解析してよいと思われる [66].  $a$  軸磁化率が 500 K 程度以下でほとんど温度依存性を示さないことから,  $J_x$  や  $J_y$  がこの温度領域で不活性であることが分かる.  $J_x$  や  $J_y$  は  $|J_z\rangle$  を 1

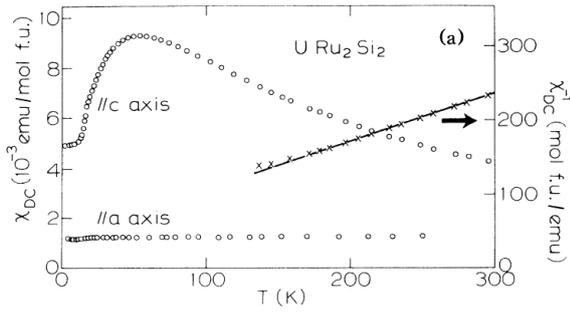


Fig. 13 磁化率の強い異方性. c 軸磁化率は Curie-Weiss 的, a 軸磁化率は van Vleck 的である [41].

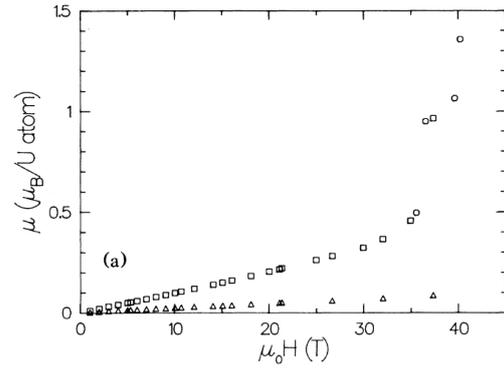


Fig. 14 磁化過程の強い異方性 [41].

だけ変化させるため, これが不活性であることは 4.3.2 節で考えた結晶場準位の 1 重項と 2 重項が少なくとも 500 K 程度離れていることを意味する. さらに磁化率の解析から, 4.3.2 節の 3 つの 1 重項の結晶場スキームが最も自然であると考えられる [36,37,38,39,40,41].

この結晶場で活性な多極子は, 式 (4.26) にあげた 4 つであるが, このうちの  $\sigma \propto J_z$  が高圧下反強磁性相の秩序変数に対応する. 反強磁性相との関係から, 同じ準位間に行列要素をもつ  $\xi$ , すなわち  $xy(x^2 - y^2)$  型 ( $\Gamma_{2g}$ ) の電気 16 極子が隠れた秩序の秩序変数である可能性が高い ( $\zeta$  は反強磁性と同じ対称性であることに注意). 反強  $\sigma$  秩序が生じると固有波動関数は  $|\text{AFM}\rangle \sim a |\Gamma_1^{(1)}\rangle \pm bi |\Gamma_2\rangle + c |\Gamma_1^{(2)}\rangle$  のように複素数となり, 磁性が発生する. 一方,  $\xi$  秩序の場合, 固有関数は  $|\text{AFH}\rangle \sim a |\Gamma_1^{(1)}\rangle \pm b |\Gamma_2\rangle + c |\Gamma_1^{(2)}\rangle$  と実数のままであり, c 軸に平行な面に関する鏡映対称性が破れる. 秩序下での波動関数を図 15 に示す. 電気 16 極子秩序では, もともと持っていた結晶の対称性と同じ電荷分布に  $xy(x^2 - y^2)$  の電荷分布が加わるため, 右 (左) に少し回転したような電荷分布が生じる.

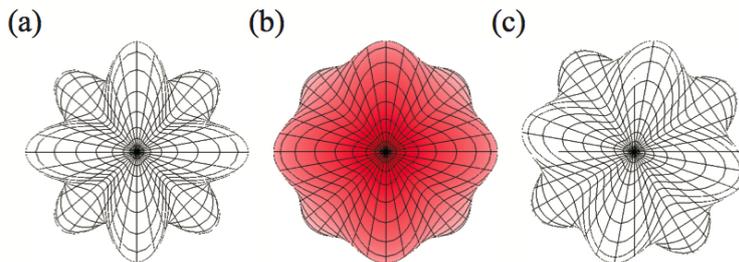


Fig. 15 秩序下での波動関数 (z 方向から見た図). (a) 常磁性, (b) 反強磁性, (c) 反強 16 極子.

以上の考察をもとに, 次のハミルトニアンを用いて平均場近似を行う,

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \gamma(\mathbf{k}) [J\sigma(\mathbf{k})\sigma(-\mathbf{k}) + D\xi(\mathbf{k})\xi(-\mathbf{k})] - h_z \sum_i \sigma_i + \sum_i H_i^{\text{CEF}}, \quad (6.1)$$

ここで, 結晶場は磁化率の解析より,  $E_1^{(1)} = 0, E_2 = 50 \text{ K}, E_1^{(2)} = 170 \text{ K}$  とした. また, 相互作用の波数依存性は第 7 近接相互作用までを考慮する ( $2\pi/a, 2\pi/c$  を単位として,  $c_{n\alpha} = \cos(n\pi k_\alpha)$  と表す),

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

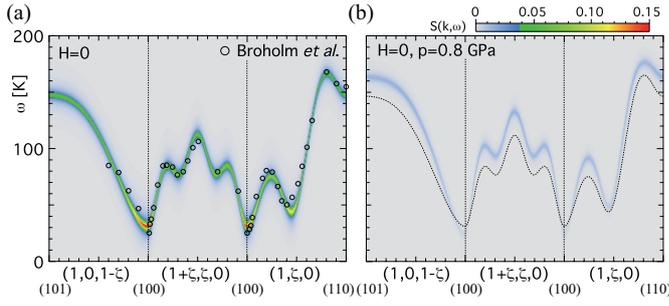


Fig. 16 中性子非弾性散乱強度の計算結果と実験データ [67,68] の比較. (a) 常圧, (b)  $p = 0.8$  GPa. 点線は常圧での分散曲線.

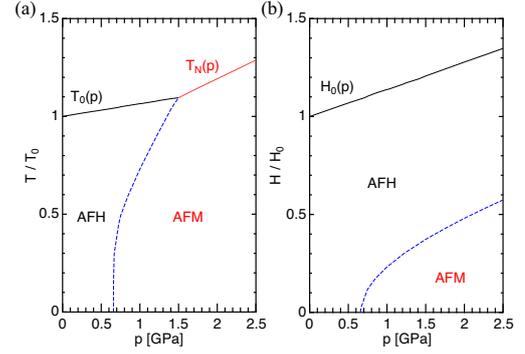


Fig. 17 平均場近似での相図 (a) 圧力 - 温度, (b) 圧力 - 磁場 (c 軸).

$$+ 2j_5(c_{4x} + c_{4y}) + 4j_6(c_{4x}c_{2y} + c_{2x}c_{4y}) + 2j_7c_{2z}, \quad (6.2)$$

相互作用パラメータは、非弾性中性子散乱 [67,68] データ  $S(\mathbf{k}, \omega)$  を再現するように決める (図 16(a)). このパラメータを用いて求めた平均場相図を図 17 に示す. 圧力-温度相図, 圧力-磁場 (c 軸) 相図ともに実験結果の特徴 [69,70] をうまく再現していることが分かる.

図 16(b) に示すように、圧力下で反強磁性相に入ると、 $S(\mathbf{k}, \omega)$  の  $\mathbf{Q} = (1, 0, 0)$  付近に存在した強い強度が突然消失する. このような非弾性散乱ピークの消失は実際に観測されており [70,71,72], 隠れた秩序の謎を探る上で鍵になると考えられていた. 中性子散乱強度は、基底状態と励起状態の行列要素  $\langle 0|J_z|1\rangle$  に依存し、反強 16 極子秩序相では有限である. ところが、反強磁性相に入ると基底状態の組み替えが起こり  $J_z(\mathbf{Q})$  を対角化する基底 (プライムで表す) となるため、非対角行列要素  $\langle 0'|J_z|1'\rangle$  は消失する. これが、中性子散乱強度が反強磁性相で消失する理由である (図 9 で、秩序変数に平行な  $S^{xx}(\mathbf{k}, \omega)$  はゼロだったこととの類似性に注意). 通常の磁性体では、 $J_x$  や  $J_y$  も活性であるため、 $J_z$  の秩序が生じても横成分によって励起が可能である. 一方、 $\text{URu}_2\text{Si}_2$  の特徴である強い異方性 ( $J_x, J_y$  が不活性) の帰結として、中性子散乱で観測できる唯一の自由度  $J_z$  が秩序によって縦成分となり中性子散乱強度が失われるのである.

電気 16 極子秩序を直接観測することは現時点では大変チャレンジングな問題である. そこで、外場によって他の多極子を引き出すことを考えよう. Landau 自由エネルギーには、 $xy(x^2 - y^2)$  と  $x, y, xy, x^2 - y^2$  などとの結合する項があるはずである、すなわち、

$$F_c = \left[ g_1 J_x(\mathbf{0}) J_y(\mathbf{0}) O_{22}(\mathbf{Q}) + g_2 \left( O_{xy}(\mathbf{0}) O_{22}(\mathbf{Q}) + O_{xy}(\mathbf{Q}) O_{22}(\mathbf{0}) \right) \right] \xi(\mathbf{Q}) + \dots \quad (6.3)$$

従って、磁場を面内 ( $\mathbf{H} \parallel [110]$ ) かけると反強四極子  $O_{22}(\mathbf{Q})$  が誘起されることが分かる<sup>\*26</sup>. さらに、[100] または [110] の 1 軸圧をかけると、 $45^\circ$  ずれた反強四極子  $O_{xy}(\mathbf{Q})$  または  $O_{22}(\mathbf{Q})$  が誘起されるはずである. もちろん、これらの四極子や面内の磁気双極子はもともと不活性なので、外場に対する応答は非常に弱く、従って誘起四極子もかなり小さいことが予想される. しかしながら、このような機構によって誘起四極子の片鱗を捕まえることができれば、隠れた秩序の解明に向けて大きな前進であり、目下、いろいろな実験が行われている最中である.

<sup>\*26</sup>  $O_{22}(\mathbf{Q})$  が誘起されると、第 2 項を通じて強的な  $O_{xy}(\mathbf{0})$  も誘起される.

最近の磁気トルクを用いた面内磁場角依存性は [73], 微小な試料において巨視的スケールで 4 回対称性が破れている可能性を示唆したものであり, 今後の更なる展開も期待される場所である [74,75].

## 7. おわりに

筆者が大学院生だった頃 (20 世紀末, 約 15 年前), 高次多極子の秩序などは聞いたこともなく, 四極子の秩序やその近藤効果などが注目され始めた程度だった. 四極子を取り扱うにも四苦八苦し, 高次の多極子などはとても気が回らなかったというのが正直なところである. その後,  $Ce_{1-x}La_xB_6$  や充填スクッチェルダイト化合物等々の集中的な研究を経て, 多極子自由度の概念は整理・確立され, 高次多極子の秩序の直接観測も達成され, 反強四極子秩序などは当たり前と見なされるようになってきた. 地味かも知れないが, 着実に進歩している証とも言えるのではないかと. これらの進歩を背景に, 長年の謎である  $URu_2Si_2$  の隠れた秩序にも, 手が届くところまで来たような気がする.

一方で課題も多く残っている. 通常の磁性と同じレベルで物性を解明するためには, やはり高次多極子秩序の容易な直接観測手段やダイナミクスの詳細な観測手段が不可欠である. 今後の実験的な進展を期待したい. 多極子相互作用の第一原理的な導出なども困難な問題であるが, 最近の多体理論とバンド計算の融合という傾向を見ると [76], 近い将来に進展が期待できるのではないかと思える. このためには, バンド屋と多体屋のより親密な交流が必要である. さらに, 遍歴・局在の双対性をどう取り扱うか, という  $f$  電子系では常に頭を悩ませる問題がある. 多極子秩序の多くは  $f$  電子が遍歴性を獲得する最中で起こっており, 量子臨界点の話題も含めて, 遍歴性と局在性の棲み分け具合に対するより本質的かつ直感的な理解とイメージが必要である [77,78,79]. 要するに, いろいろと泥臭いことがまだまだ必要ということだが, 本稿が今後の研究に少しでも役に立てば幸いである.

本稿の内容が書けるようになるまで多くの方々にお世話になった. 特に, 椎名亮輔, 倉本義夫, Annamária Kiss, 久保勝規, 網塚浩, 松村武の諸氏に感謝したい.  $URu_2Si_2$  に関する部分は, 播磨尚朝氏との共同研究である. 「若手秋の学校」スタッフの皆様, ご苦労様でした. 本研究の一部は, 文部科学省科学研究費補助金新学術領域研究「重い電子の秩序化」(No. 20102008) を受けて行われた.

## References

- [1] 例えば, 今野豊彦: 物質の対称性と群論, 共立出版.
- [2] Y. Kuramoto, H. Kusunose, and A. Kiss: J. Phys. Soc. Jpn. **78** (2009) 072001.
- [3] P. Santini, S. Carretta, G. Amoretti, R. Caciuffo, N. Magnani, and G.H. Lander: Rev. Mod. Phys.

- 81 (2009) 807.
- [4] 「f 電子系の物理の最近の発展」 固体物理 **33** (1998) No. 4.
- [5] 椎名亮輔, 酒井治: 固体物理 **33** (1998) 631.
- [6] 世良正文: 固体物理 **35** (2000) 229.
- [7] 半澤克郎: 固体物理 **36** (2001) 459.
- [8] 楠瀬博明, 倉本義夫: 固体物理 **41** (2006) 597.
- [9] 久保勝規: 多極子秩序の微視的理論 (スクッテルダイト夏の学校 講義ノート) (2006) 62.
- [10] 椎名亮輔: f 電子系の相転移 — 多極子モーメント, 対称性, 揺らぎ — (スクッテルダイト夏の学校 講義ノート) (2006) 34.
- [11] 田山孝: 極低温磁化測定と結晶場解析 (スクッテルダイト夏の学校 講義ノート) (2006) 84.
- [12] 菊池淳: NMR でみる f 電子化合物の多極子秩序 — 何を, どのように見ているのか? — (スクッテルダイト夏の学校 講義ノート) (2006) 157.
- [13] 犬井鉄郎, 田辺行人, 小野寺嘉孝: 応用群論, 掌華房.
- [14] 上村洸, 菅野暁, 田辺行人: 配位子場の理論とその応用, 掌華房.
- [15] H. Kusunose: J. Phys. Soc. Jpn. **77** (2008) 064710.
- [16] M.T. Hutchings: Solid State Phys. **16** (1964) 227.
- [17] ランダウ, リフシッツ: 量子力学 2, 東京図書.
- [18] C. Schwartz: Phys. Rev. **97** (1955) 380.
- [19] K.W.H. Stevens: Proc. Phys. Soc. A **65** (1952) 209.
- [20] D.A. Varshalovich, A.N. Moskalev, and V.K. Khersonskii: *Quantum Theory of Angular Momentum* (1988) World Scientific.
- [21] 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 (スクッテルダイト夏の学校 講義ノート) (2006) 175.
- [22] Y. Ito, and J. Akimitsu: J. Phys. Soc. Jpn. **40** (1976) 1333.
- [23] K. Kuwahara, K. Iwasa, M. Kohgi, N. Aso, M. Sera, and F. Iga: J. Phys. Soc. Jpn. **76** (2007) 093702.
- [24] K. Iwasa, L. Hao, T. Hasegawa, T. Takagi, K. Horiuchi, Y. Mori, Y. Murakami, K. Kuwahara, M. Kohgi, H. Sugawara, S. R. Saha, Y. Aoki, and H. Sato: J. Phys. Soc. Jpn. **74** (2005) 1930.
- [25] 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 — (スクッテルダイト夏の学校 講義ノート) (2006) 273.
- [26] S.W. Lovesey, and E. Balcar: J. Phys.: Condens. Matter **8** (1996) 10983; S.W. Lovesey: *ibid.* **8** (1996) 11009; S.W. Lovesey, E. Balcar, K.S. Knight, and J.F. Rodriguez: Phys. Rep. **411** (2005) 233.
- [27] H. Kusunose, and Y. Kuramoto: J. Phys. Soc. Jpn. **74** (2005) 3139.
- [28] 青木勇二: 結晶場と帯磁率および磁化 (強相関伝導系の物理 若手夏の学校 テキスト) 物性研究 **65** (1996) 485.
- [29] K. Takegahara, H. Harima, and A. Yanase: J. Phys. Soc. Jpn. **70** (2001) 1190.
- [30] T. Onimaru, K.T. Matsumoto, Y.F. Inoue, K. Umeo, T. Sakakibara, Y. Karaki, M. Kubota, and T. Takabatake: Phys. Rev. Lett. **106** (2011) 177001.

- [31] A. Sakai, and S. Nakatsuji: J. Phys. Soc. Jpn. **80** (2011) 063701.
- [32] D.L. Cox: Phys. Rev. Lett. **59** (1987) 1240.
- [33] H. Kusunose, and K. Miyake: J. Phys. Soc. Jpn. **65** (1996) 3032.
- [34] D.L. Cox, and A. Zawadowski: Adv. Phys. **47** (1998) 599.
- [35] G. Amoretti, A. Blaise, and J. Mulak: J. Magn. Magn. Mater. **42** (1984) 65.
- [36] A. Mulders, A. Yaouanc, P.D. de Réotier, P.C.M. Gubbens, A.A. Moolenaar, B. Føak, E. Ressouche, K. Prokeš, A.A. Menovsky, and K.H.J. Buschow: Phys. Rev. B **56** (1997) 8752.
- [37] R. Michalski, Z. Ropka, and R.J. Radwanski: J. Phys. Condens. Matter **12** (2000) 7609.
- [38] A. Morishita, K. Matsuda, T. Wakabayashi, I. Kawasaki, K. Tenya, and H. Amitsuka: J. Magn. Magn. Mater. **310** (2007) 283.
- [39] H. Amitsuka, K. Tateyama, C.C. Paulsen, T. Sakakibara, and Y. Miyako: J. Magn. Magn. Mater. **104-107** (1992) 60.
- [40] M. Yokoyama, K. Tenya, and H. Amitsuka: Physica B **312-313** (2002) 498.
- [41] G.J. Nieuwenhuys: Phys. Rev. B **35** (1987) 5260 [<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.35.5260>].
- [42] R. Shiina, H. Shiba, and P. Thalmeier: J. Phys. Soc. Jpn. **66** (1997) 1741.
- [43] T. Tayama, T. Sakakibara, K. Tenya, H. Amitsuka, and S. Kunii: J. Phys. Soc. Jpn. **66** (1997) 2268.
- [44] T. Takimoto: J. Phys. Soc. Jpn. **75** (2006) 034714.
- [45] R. Shiina: J. Phys. Soc. Jpn. **77** (2008) 083705; **78** (2009) 104722.
- [46] K.I. Kugel, and D.I. Khomskii: Sov. Phys. JETP **37** (1973) 725.
- [47] S. Maekawa, T. Tohyama, S.E. Barnes, S. Ishihara, W. Koshibae, and G. Khaliullin: *Physics of Transition Metal Oxides* (Springer, 2004).
- [48] H. Shiba, O. Sakai, and R. Shiina: J. Phys. Soc. Jpn. **68** (1999) 1988.
- [49] H. Kusunose, M. Matsumoto, and M. Koga: J. Phys. Soc. Jpn. **78** (2009) 094713.
- [50] H. Kusunose, and Y. Kuramoto: J. Phys. Soc. Jpn. **70** (2001) 3076.
- [51] R. Shiina, H. Shiba, P. Thalmeier, A. Takahashi, and O. Sakai: J. Phys. Soc. Jpn. **72** (2003) 1216.
- [52] R. Shiina, M. Matsumoto, and M. Koga: J. Phys. Soc. Jpn. **73** (2004) 3453.
- [53] ランダウ, リフシッツ: 統計物理学 (下), 岩波書店.
- [54] 守谷亨: 磁性物理学, 朝倉書店.
- [55] P.W. Anderson: *Basic Notions of Condensed Matter Physics*, Westview Press.
- [56] H. Kusunose, and Y. Kuramoto: J. Phys. Soc. Jpn. **70** (2001) 1751.
- [57] K. Kubo, and Y. Kuramoto: J. Phys. Soc. Jpn. **73** (2004) 216.
- [58] H. Kusunose, and H. Harima: J. Phys. Soc. Jpn. **80** (2011) 084702.
- [59] K. Haule, and G. Kotliar: Nature Phys. **5** (2009) 796.
- [60] K. Haule, and G. Kotliar: Europhys. Lett. **89** (2010) 57006.
- [61] T.T.M. Palstra, A.A. Menovsky, J. van der Berg, A.J. Dirkmaat, P.H. Kes, G.J. Nieuwenhuys, and J.A. Mydosh: Phys. Rev. Lett. **55** (1985) 2727.

- [62] M.B. Maple, J.W. Chen, Y. Dalichaouch, T. Kohara, C. Rossel, and M.S. Torikachvili: *Phys. Rev. Lett.* **56** (1986) 185.
- [63] J. Baumann: Ph.D. thesis, University of Cologne (1985).
- [64] H. Amitsuka, M. Sato, N. Metoki, M. Yokoyama, K. Kuwahara, T. Sakakibara, H. Morimoto, S. Kawarazaki, Y. Miyako, and J.A. Mydosh: *Phys. Rev. Lett.* **83** (1999) 5114.
- [65] E. Hassinger, G. Knebel, K. Izawa, P. Lejay, B. Salce, and J. Flouquet: *Phys. Rev. B* **77** (2008) 115117 [<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.77.115117>].
- [66] T. Kohara, Y. Kohori, K. Asayama, Y. Kitaoka, M.B. Maple, and M.S. Torikachvili: *Solid State Commun.* **59** (1986) 603.
- [67] C. Broholm, J.K. Kjems, W.J.L. Buyers, P. Matthews, T.T. Palstra, A.A. Menovsky, and J.A. Mydosh: *Phys. Rev. Lett.* **58** (1987) 1467.
- [68] C. Broholm, H. Lin, P.T. Matthews, T.E. Mason, W.J.L. Buyers, M.F. Collins, A.A. Menovsky, J.A. Mydosh, and J.K. Kjems: *Phys. Rev. B* **43** (1991) 12809.
- [69] G. Motoyama, H. Yokoyama, A. Sumiyama, and Y. Oda: *J. Phys. Soc. Jpn.* **77** (2008) 123710.
- [70] D. Aoki, F. Bourdarot, E. Hassinger, G. Knebel, A. Miyake, S. Raymond, V. Taufour, and J. Flouquet: *J. Phys. Soc. Jpn.* **78** (2009) 053701.
- [71] A. Villaume, F. Bourdarot, E. Hassinger, S. Raymond, V. Taufour, D. Aoki, and J. Flouquet: *Phys. Rev. B* **78** (2008) 012504.
- [72] M. Yokoyama, H. Amitsuka, S. Itoh, I. Kawasaki, K. Tenya, and H. Yoshizawa: *J. Phys. Soc. Jpn.* **73** (2004) 545.
- [73] R. Okazaki, T. Shibauchi, H.J. Shi, Y. Haga, T.D. Matsuda, E. Yamamoto, Y. Onuki, H. Ikeda, and Y. Matsuda: *Science* **331** (2011) 439.
- [74] P. Thalmeier, and T. Takimoto: *Phys. Rev. B* **83** (2011) 165110.
- [75] S. Fujimoto: *Phys. Rev. Lett.* **106** (2011) 196407.
- [76] M. Imada, and T. Miyake: *J. Phys. Soc. Jpn.* **79** (2010) 112001.
- [77] S. Doniach: *Physica B* **91** (1977) 231.
- [78] Y. Kuramoto: *Physica B* **156&157** (1989) 789.
- [79] 倉本義夫: *日本物理学会誌* **46** (1991) 98.

Table. 5 方域調和関数 (tesseral harmonics) ( $\ell \leq 6$ ).

$\ell$	$m$	$r^\ell Z_{\ell m}^{(c)}(\hat{r})$ または $r^\ell Z_{p0}(\hat{r})$	$r^\ell Z_{\ell m}^{(s)}(\hat{r})$
0	0	1	
1	0	$z$	
	1	$x$	$y$
2	0	$\frac{1}{2}(3z^2 - r^2)$	
	1	$\sqrt{3}zx$	$\sqrt{3}yz$
	2	$\frac{\sqrt{3}}{2}(x^2 - y^2)$	$\sqrt{3}xy$
3	0	$\frac{1}{2}z(5z^2 - 3r^2)$	
	1	$\frac{\sqrt{6}}{4}x(5z^2 - r^2)$	$\frac{\sqrt{6}}{4}y(5z^2 - r^2)$
	2	$\frac{\sqrt{15}}{2}z(x^2 - y^2)$	$\sqrt{15}xyz$
	3	$\frac{\sqrt{10}}{4}x(x^2 - 3y^2)$	$\frac{\sqrt{10}}{4}y(3x^2 - y^2)$
4	0	$\frac{1}{8}(35z^4 - 30z^2r^2 + 3r^4)$	
	1	$\frac{\sqrt{10}}{4}zx(7z^2 - 3r^2)$	$\frac{\sqrt{10}}{4}yz(7z^2 - 3r^2)$
	2	$\frac{\sqrt{5}}{4}(x^2 - y^2)(7z^2 - r^2)$	$\frac{\sqrt{5}}{2}xy(7z^2 - r^2)$
	3	$\frac{\sqrt{70}}{4}zx(x^2 - 3y^2)$	$\frac{\sqrt{70}}{4}yz(3x^2 - y^2)$
	4	$\frac{\sqrt{35}}{8}(x^4 - 6x^2y^2 + y^4)$	$\frac{\sqrt{35}}{2}xy(x^2 - y^2)$
5	0	$\frac{1}{8}(63z^5 - 70z^3r^2 + 15zr^4)$	
	1	$\frac{\sqrt{15}}{8}x[r^4 + 7z^2(3z^2 - 2r^2)]$	$\frac{\sqrt{15}}{8}y[r^4 + 7z^2(3z^2 - 2r^2)]$
	2	$\frac{\sqrt{105}}{2}z(x^2 - y^2)(3z^2 - r^2)$	$\frac{\sqrt{105}}{2}xyz(3z^2 - r^2)$
	3	$\frac{\sqrt{70}}{16}x(x^2 - 3y^2)(9z^2 - r^2)$	$\frac{\sqrt{70}}{16}y(3x^2 - y^2)(9z^2 - r^2)$
	4	$\frac{3\sqrt{35}}{8}z(x^4 - 6x^2y^2 + y^4)$	$\frac{3\sqrt{35}}{2}xyz(x^2 - y^2)$
	5	$\frac{3\sqrt{14}}{16}x(x^4 - 10x^2y^2 + 5y^4)$	$\frac{3\sqrt{14}}{16}y(5x^4 - 10x^2y^2 + y^4)$
6	0	$\frac{1}{16}(231z^6 - 315z^4r^2 + 105z^2r^4 - 5r^6)$	
	1	$\frac{\sqrt{21}}{8}zx[5r^4 + 3z^2(11z^2 - 10r^2)]$	$\frac{\sqrt{21}}{8}yz[5r^4 + 3z^2(11z^2 - 10r^2)]$
	2	$\frac{\sqrt{210}}{32}(x^2 - y^2)[r^4 + 3z^2(11z^2 - 6r^2)]$	$\frac{\sqrt{210}}{16}xy[r^4 + 3z^2(11z^2 - 6r^2)]$
	3	$\frac{\sqrt{210}}{16}zx(x^2 - 3y^2)(11z^2 - 3r^2)$	$\frac{\sqrt{210}}{16}yz(3x^2 - y^2)(11z^2 - 3r^2)$
	4	$\frac{3\sqrt{7}}{16}(x^4 - 6x^2y^2 + y^4)(11z^2 - r^2)$	$\frac{3\sqrt{7}}{4}xy(x^2 - y^2)(11z^2 - r^2)$
	5	$\frac{3\sqrt{154}}{16}zx(x^4 - 10x^2y^2 + 5y^4)$	$\frac{3\sqrt{154}}{16}yz(5x^4 - 10x^2y^2 + y^4)$
	6	$\frac{\sqrt{462}}{32}[x^6 - 15x^2y^2(x^2 - y^2) - y^6]$	$\frac{\sqrt{462}}{16}xy(3x^4 - 10x^2y^2 + 3y^4)$

Table. 6  $LS$  結合描像の基底多重項に対する一般化 Stevens 因子.  $Gd^{3+}$  は軌道が  $L = 0$  で消失し,  $J = S = 7/2$ ,  $g_7^{(0)} = 7$ ,  $g_7^{(1)} = 2$  の他は全てゼロ.  $r_n^{(\ell)} \equiv g_n^{(\ell)}(\text{orbital})/g_n^{(\ell)}(\text{spin})$  は, 軌道部分とスピン部分の寄与の比をである.

	Ce <sup>3+</sup>	Pr <sup>3+</sup>	Nd <sup>3+</sup>	Pm <sup>3+</sup>	Sm <sup>3+</sup>	Eu <sup>3+</sup>
$g_n^{(0)} = n$	1	2	3	4	5	6
$J$	5/2	4	9/2	4	5/2	0
$L$	3	5	6	6	5	3
$S$	1/2	1	3/2	2	5/2	3
$g_n^{(2)}$	$\frac{-2}{5 \cdot 7}$	$\frac{-2^2 \cdot 13}{3^2 \cdot 5^2 \cdot 11}$	$\frac{-7}{3^2 \cdot 11^2}$	$\frac{2 \cdot 7}{3 \cdot 5 \cdot 11^2}$	$\frac{13}{3^2 \cdot 5 \cdot 7}$	0
$g_n^{(4)}$	$\frac{2}{3^2 \cdot 5 \cdot 7}$	$\frac{-2^2}{3^2 \cdot 5 \cdot 11^2}$	$\frac{-2^3 \cdot 17}{3^3 \cdot 11^3 \cdot 13}$	$\frac{2^3 \cdot 7 \cdot 17}{3^3 \cdot 5 \cdot 11^3 \cdot 13}$	$\frac{2 \cdot 13}{3^3 \cdot 5 \cdot 7 \cdot 11}$	0
$g_n^{(6)}$	0	$\frac{3^4 \cdot 5 \cdot 7 \cdot 11^2 \cdot 13}{2^4 \cdot 17}$	$\frac{3^3 \cdot 7 \cdot 11^3 \cdot 13^2}{-5 \cdot 17 \cdot 19}$	$\frac{3^3 \cdot 7 \cdot 11^3 \cdot 13^2}{2^3 \cdot 17 \cdot 19}$	0	0
$g_n^{(1)}$	$\frac{2 \cdot 3}{7}$	$\frac{2^2}{5}$	$\frac{2^3}{11}$	$\frac{3}{5}$	$\frac{2}{7}$	0
$g_n^{(3)}$	$\frac{-2}{5 \cdot 7}$	$\frac{2 \cdot 13}{3^2 \cdot 5^2 \cdot 11}$	$\frac{2 \cdot 5 \cdot 7}{3 \cdot 11^2 \cdot 13}$	$\frac{7}{5 \cdot 11^2}$	$\frac{-2 \cdot 13}{3^3 \cdot 5 \cdot 7}$	0
$g_n^{(5)}$	$\frac{2^2}{3^2 \cdot 7 \cdot 11}$	$\frac{-2^2}{3^2 \cdot 7 \cdot 11^2}$	$\frac{2^3 \cdot 5 \cdot 17}{3^4 \cdot 11^3 \cdot 13}$	$\frac{2^2 \cdot 17}{3^3 \cdot 11^3 \cdot 13}$	$\frac{-2^2 \cdot 13}{3^2 \cdot 7 \cdot 11^2}$	0
$r_n^{(1)}$	-4	-3	-7/3	-7/4	-6/5	-
$r_n^{(3)}$	-5/2	0	4	-4	0	-
$r_n^{(5)}$	-2	-2	3/2	-3/2	2	-
	Tb <sup>3+</sup>	Dy <sup>3+</sup>	Ho <sup>3+</sup>	Er <sup>3+</sup>	Tm <sup>3+</sup>	Yb <sup>3+</sup>
$g_n^{(0)} = n$	8	9	10	11	12	13
$J$	6	15/2	8	15/2	6	7/2
$L$	3	5	6	6	5	3
$S$	3	5/2	2	3/2	1	1/2
$g_n^{(2)}$	$\frac{-1}{3^2 \cdot 11}$	$\frac{-2}{3^2 \cdot 5 \cdot 7}$	$\frac{-1}{2 \cdot 3^2 \cdot 5^2}$	$\frac{2^2}{3^2 \cdot 5^2 \cdot 7}$	$\frac{1}{3^2 \cdot 11}$	$\frac{2}{3^2 \cdot 7}$
$g_n^{(4)}$	$\frac{2}{3^3 \cdot 5 \cdot 11^2}$	$\frac{-2^3}{3^3 \cdot 5 \cdot 7 \cdot 11 \cdot 13}$	$\frac{-1}{2 \cdot 3 \cdot 5 \cdot 7 \cdot 11 \cdot 13}$	$\frac{2}{3^2 \cdot 5 \cdot 7 \cdot 11 \cdot 13}$	$\frac{2^3}{3^4 \cdot 5 \cdot 11^2}$	$\frac{-2}{3 \cdot 5 \cdot 7 \cdot 11}$
$g_n^{(6)}$	$\frac{-1}{3^4 \cdot 7 \cdot 11^2 \cdot 13}$	$\frac{2^2}{3^3 \cdot 7 \cdot 11^2 \cdot 13^2}$	$\frac{-5}{3^3 \cdot 7 \cdot 11^2 \cdot 13^2}$	$\frac{2^3}{3^3 \cdot 7 \cdot 11^2 \cdot 13^2}$	$\frac{-5}{3^4 \cdot 7 \cdot 11^2 \cdot 13}$	$\frac{2^2}{3^3 \cdot 7 \cdot 11 \cdot 13}$
$g_n^{(1)}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{2^2}{3}$	$\frac{5}{2^2}$	$\frac{2 \cdot 3}{5}$	$\frac{7}{2 \cdot 3}$	$\frac{2^3}{7}$
$g_n^{(3)}$	$\frac{-7}{2^2 \cdot 3 \cdot 5 \cdot 11}$	$\frac{-2^2}{3^3 \cdot 7 \cdot 13}$	$\frac{1}{2^2 \cdot 5^3}$	$\frac{2^2 \cdot 61}{3 \cdot 5^2 \cdot 7 \cdot 11 \cdot 13}$	$\frac{1}{2 \cdot 3^2 \cdot 5 \cdot 11}$	$\frac{-2^4}{5 \cdot 7 \cdot 13}$
$g_n^{(5)}$	$\frac{13}{2^3 \cdot 3^4 \cdot 11^2}$	$\frac{-2^2 \cdot 47}{3^5 \cdot 7 \cdot 11^2 \cdot 13}$	$\frac{1}{3^3 \cdot 5 \cdot 7 \cdot 11 \cdot 13}$	$\frac{2^2 \cdot 31}{3^3 \cdot 7 \cdot 11^3 \cdot 13}$	$\frac{-7}{2 \cdot 3^5 \cdot 11^2}$	$\frac{2^3 \cdot 5}{3^3 \cdot 7 \cdot 11 \cdot 13}$
$r_n^{(1)}$	1/2	1	3/2	2	5/2	3
$r_n^{(3)}$	4/3	0	-25/4	55/6	0	-13
$r_n^{(5)}$	4/9	27/20	-5/3	22/9	-9/2	-13/3

Table. 7 E1 遷移における共鳴 X 線散乱振幅の角度依存性.

	$\sigma\text{-}\sigma'$	$\sigma\text{-}\pi'$
$K_{00}$	$-\frac{1}{\sqrt{3}}$	0
$K_{11}^{(c)}$	0	$\frac{1}{\sqrt{2}} \cos \theta \sin \psi$
$K_{11}^{(s)}$	0	$\frac{1}{\sqrt{2}} \cos \theta \cos \psi$
$K_{10}$	0	$\frac{1}{\sqrt{2}} \sin \theta$
$K_{22}^{(c)}$	$-\frac{1}{\sqrt{2}} \cos(2\psi)$	$-\frac{1}{\sqrt{2}} \sin \theta \sin(2\psi)$
$K_{21}^{(c)}$	0	$\frac{1}{\sqrt{2}} \cos \theta \cos \psi$
$K_{22}^{(s)}$	$\frac{1}{\sqrt{2}} \sin(2\psi)$	$-\frac{1}{\sqrt{2}} \sin \theta \cos(2\psi)$
$K_{21}^{(s)}$	0	$-\frac{1}{\sqrt{2}} \cos \theta \sin \psi$
$K_{20}$	$\frac{1}{\sqrt{6}}$	0

Table. 8 E2 遷移における共鳴 X 線散乱振幅の角度依存性.

	$\sigma\text{-}\sigma'$	$\sigma\text{-}\pi'$
$H_{00}$	$\frac{1}{2\sqrt{5}} \cos(2\theta)$	0
$H_{11}^{(c)}$	$\frac{1}{2\sqrt{10}} \sin(2\theta) \cos \psi$	$\frac{1}{2\sqrt{10}} \cos(3\theta) \sin \psi$
$H_{11}^{(s)}$	$-\frac{1}{2\sqrt{10}} \sin(2\theta) \sin \psi$	$\frac{1}{2\sqrt{10}} \cos(3\theta) \cos \psi$
$H_{10}$	0	$\frac{1}{2\sqrt{10}} \sin(3\theta)$
$H_{22}^{(c)}$	$-\frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{14}} \sin^2 \theta \cos(2\psi)$	$\frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{14}} \sin(3\theta) \sin(2\psi)$
$H_{21}^{(c)}$	0	$-\frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{14}} \cos(3\theta) \cos \psi$
$H_{22}^{(s)}$	$\frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{14}} \sin^2 \theta \sin(2\psi)$	$\frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{14}} \sin(3\theta) \cos(2\psi)$
$H_{21}^{(s)}$	0	$\frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{14}} \cos(3\theta) \sin \psi$
$H_{20}$	$-\frac{1}{4\sqrt{14}} (3 + \cos(2\theta))$	0
$H_{33}^{(c)}$	$\frac{1}{4} \sin(2\theta) \cos(3\psi)$	$-\frac{1}{16} (\cos \theta + 3 \cos(3\theta)) \sin(3\psi)$
$H_{32}^{(c)}$	0	$-\frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2}} \cos^2 \theta \sin \theta \cos(2\psi)$
$H_{31}^{(c)}$	$-\frac{1}{4} \sqrt{\frac{3}{5}} \sin(2\theta) \cos \psi$	$\frac{1}{8} \sqrt{\frac{3}{5}} \cos \theta (\cos(2\theta) - 3) \sin \psi$
$H_{33}^{(s)}$	$-\frac{1}{4} \sin(2\theta) \sin(3\psi)$	$-\frac{1}{16} (\cos \theta + 3 \cos(3\theta)) \cos(3\psi)$
$H_{32}^{(s)}$	0	$\frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2}} \cos^2 \theta \sin \theta \sin(2\psi)$
$H_{31}^{(s)}$	$\frac{1}{4} \sqrt{\frac{3}{5}} \sin(2\theta) \sin \psi$	$\frac{1}{8} \sqrt{\frac{3}{5}} \cos \theta (\cos(2\theta) - 3) \cos \psi$
$H_{30}$	0	$\frac{1}{4\sqrt{10}} \sin \theta (3 \cos(2\theta) - 1)$
$H_{44}^{(c)}$	$-\frac{1}{2\sqrt{2}} \cos^2 \theta \cos(4\psi)$	$-\frac{1}{2\sqrt{2}} \sin \theta \cos^2 \theta \sin(4\psi)$
$H_{43}^{(c)}$	0	$\frac{1}{4} \cos^3 \theta \cos(3\psi)$
$H_{42}^{(c)}$	$-\frac{1}{\sqrt{14}} \sin^2 \theta \cos(2\psi)$	$\frac{1}{4\sqrt{14}} \sin \theta (\cos(2\theta) - 3) \sin(2\psi)$
$H_{41}^{(c)}$	0	$-\frac{1}{8\sqrt{7}} \cos \theta (3 \cos(2\theta) - 5) \cos \psi$
$H_{44}^{(s)}$	$\frac{1}{2\sqrt{2}} \cos^2 \theta \sin(4\psi)$	$-\frac{1}{2\sqrt{2}} \sin \theta \cos^2 \theta \cos(4\psi)$
$H_{43}^{(s)}$	0	$-\frac{1}{4} \cos^3 \theta \sin(3\psi)$
$H_{42}^{(s)}$	$\frac{1}{\sqrt{14}} \sin^2 \theta \sin(2\psi)$	$\frac{1}{4\sqrt{14}} \sin \theta (\cos(2\theta) - 3) \cos(2\psi)$
$H_{41}^{(s)}$	0	$\frac{1}{8\sqrt{7}} \cos \theta (3 \cos(2\theta) - 5) \sin \psi$
$H_{40}$	$\frac{1}{4\sqrt{70}} (5 - 3 \cos(2\theta))$	0

Table. 9 立方調和関数 (cubic harmonics).

$\ell$	$k$	$\gamma$	$r^\ell Z_{\ell,k;\gamma}(\hat{r})$	$\ell$	$k$	$\gamma$	$r^\ell Z_{\ell,k;\gamma}(\hat{r})$		
1	4	1	$x$	5	4a	1	$\frac{x}{8} \left[ 8x^4 - 40x^2(y^2 + z^2) + 15(y^2 + z^2)^2 \right]$		
		2	$y$			2	$\frac{y}{8} \left[ 8y^4 - 40y^2(z^2 + x^2) + 15(z^2 + x^2)^2 \right]$		
		3	$z$			3	$\frac{z}{8} \left[ 8z^4 - 40z^2(x^2 + y^2) + 15(x^2 + y^2)^2 \right]$		
2	3	1	$\frac{1}{2}(3z^2 - r^2)$	4b	1	1	$\frac{3\sqrt{35}}{2} x \left[ y^4 + z^4 - \frac{3}{4}(y^2 + z^2)^2 \right]$		
		2	$\frac{\sqrt{3}}{2}(x^2 - y^2)$			2	$\frac{3\sqrt{35}}{2} y \left[ z^4 + x^4 - \frac{3}{4}(z^2 + x^2)^2 \right]$		
	5	1	$\sqrt{3}yz$		3	$\frac{3\sqrt{35}}{2} z \left[ x^4 + y^4 - \frac{3}{4}(x^2 + y^2)^2 \right]$			
		2	$\sqrt{3}zx$		5	1	$\frac{\sqrt{105}}{4} x (y^2 - z^2) (3x^2 - r^2)$		
		3	$\sqrt{3}xy$			2	$\frac{\sqrt{105}}{4} y (z^2 - x^2) (3y^2 - r^2)$		
3	2	1	$\sqrt{15}xyz$	3	$\frac{\sqrt{105}}{4} z (x^2 - y^2) (3z^2 - r^2)$				
		4	1	$\frac{5}{2} x \left( x^2 - \frac{3}{5} r^2 \right)$	6	1	1	$\frac{231\sqrt{2}}{8} \left[ x^2 y^2 z^2 + \frac{r^2}{22} \left( x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5} r^4 \right) - \frac{r^6}{105} \right]$	
			2	$\frac{5}{2} y \left( y^2 - \frac{3}{5} r^2 \right)$			2	$\frac{\sqrt{2310}}{8} [x^4(y^2 - z^2) + y^4(z^2 - x^2) + z^4(x^2 - y^2)]$	
	5	1	1	$\frac{\sqrt{15}}{2} x (y^2 - z^2)$		3	1	1	$\frac{11\sqrt{14}}{4} \left[ z^6 - \frac{x^6 + y^6}{2} - \frac{15}{11} r^2 \left\{ z^4 - \frac{x^4 + y^4}{2} - \frac{3}{7} r^2 (3z^2 - r^2) \right\} - \frac{5}{14} r^4 (3z^2 - r^2) \right]$
			2	$\frac{\sqrt{15}}{2} y (z^2 - x^2)$				2	$\frac{11\sqrt{42}}{8} \left[ x^6 - y^6 - \frac{15}{11} r^2 \left\{ x^4 - y^4 - \frac{6}{7} r^2 (x^2 - y^2) \right\} - \frac{5}{7} r^4 (x^2 - y^2) \right]$
		3	1	$\frac{\sqrt{15}}{2} z (x^2 - y^2)$		4	1	1	$\frac{3\sqrt{7}}{4} yz (y^2 - z^2) (11x^2 - r^2)$
			2	$\frac{5\sqrt{21}}{12} \left( x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5} r^4 \right)$				2	$\frac{3\sqrt{7}}{4} zx (z^2 - x^2) (11y^2 - r^2)$
4	1	1	$\frac{7\sqrt{15}}{6} \left[ z^4 - \frac{x^4 + y^4}{2} - \frac{3}{7} r^2 (3z^2 - r^2) \right]$	5a		1	1	$\frac{\sqrt{462}}{2} yz \left[ y^4 + z^4 - \frac{5}{8} (y^2 + z^2)^2 \right]$	
		2	$\frac{7\sqrt{5}}{4} \left[ x^4 - y^4 - \frac{6}{7} r^2 (x^2 - y^2) \right]$		2		$\frac{\sqrt{462}}{2} zx \left[ z^4 + x^4 - \frac{5}{8} (z^2 + x^2)^2 \right]$		
	4	1	1	$\frac{\sqrt{35}}{2} yz (y^2 - z^2)$	3	1	1	$\frac{\sqrt{462}}{2} xy \left[ x^4 + y^4 - \frac{5}{8} (x^2 + y^2)^2 \right]$	
			2	$\frac{\sqrt{35}}{2} zx (z^2 - x^2)$			5b	1	1
		3	$\frac{\sqrt{35}}{2} xy (x^2 - y^2)$	2					$\frac{\sqrt{210}}{16} zx (33y^4 - 18y^2 r^2 + r^4)$
	5	1	1	$\frac{\sqrt{5}}{2} yz (7x^2 - r^2)$	3	1	3	$\frac{\sqrt{210}}{16} xy (33z^4 - 18z^2 r^2 + r^4)$	
			2	$\frac{\sqrt{5}}{2} zx (7y^2 - r^2)$					
			3	$\frac{\sqrt{5}}{2} xy (7z^2 - r^2)$					
	5	3	1	$\frac{3\sqrt{35}}{2} xyz (x^2 - y^2)$					
			2	$-\frac{\sqrt{105}}{2} xyz (3z^2 - r^2)$					