

電子の多極子秩序

Keyword: 多極子秩序

1. 時空反転と多極子

電子は電荷に加えてスピンを持つ。固体結晶の周期ポテンシャル中で多数の電子が運動する際、電子間相互作用によるエネルギーを下げるためにスピンを揃えることがある。鉄などに見られる強磁性がこの代表例である。一方、遷移金属酸化物では反強磁性状態がしばしば出現する。スピンは磁気モーメント(双極子)を持ち、時間反転の操作によって方向が逆転する。強磁性や反強磁性では各サイトでスピンの向きが決まっているので、磁気秩序状態は時間反転対称性を自発的に破っていることになる。一方、空間反転対称性のない結晶では強誘電体や反強誘電体が登場する。これらは電気双極子が整列したもので、時間反転をしても不変だが、空間反転で符号を変える。

双極子より高次のモーメントには四極子($4=2^2$)や八極子($8=2^3$)などがあり、総称して多極子とよぶ。これらの高次モーメントは、電荷分布や電流分布の多重極展開でおなじみである。高次多極子が固体中で整列した状態が実際に観測されており、これを多極子秩序と呼ぶ。¹⁾ 一般に 2^n 次モーメントと時空反転対称性との関係を表1にまとめる。

2. 局在電子の多極子秩序

多極子秩序の典型例はCeB₆およびLaで一部Ceを置換したCe_xLa_{1-x}B₆に見られる。この系は磁場中で複雑な相図を持つ。CeB₆では、f電子の軌道自由度に由来する反強四極子が秩序変数として同定され、II相と呼ばれている。Laを25%程度置換した系では、II相は高磁場側に押し上げられ、無磁場ではIV相と呼ばれる別の相が出現する。IV相の秩序変数として反強磁気八極子が同定されている。この秩序は初め熱力学的測定結果を説明するモデルとして提案されたので、IV相の同定には疑問の声もあった。しかし、現在では共鳴X線散乱と中性子散乱での支持も加わり、反強八極子秩序モデルは確固としたものになっている。¹⁾

双極子と四極子を差し置いて、より高次の八極子だけがIV相で秩序化する原因は、強いスピン・軌道相互作用と結晶場のもとでの波動関数の特性に求められる。各Ceサイトでは立方対称の結晶場中で4重縮退した結晶場基底状態が安定になる。この波動関数はf電子の持つ軌道とスピンの角運動量が結合してできる全角運動量 $J=5/2$ から構成され、軌道縮退とスピン縮退を併せ持つ。4個の基底の線形結合から、軌道縮退だけを破る状態(四極子)、スピン縮退だけを破る状態(“双極子”)、両者をともに破る状態(八極子)が選べる。ここで双極子に引用符をつけたの

は結晶場の固有状態では八極子(2^3)成分も含まれているからである。単一のCeサイトでは、4重縮退した状態から上記のどの自由度を選ぶか、エネルギー的には全く同等である。結晶で実現する状態を決めるのは、多極子サイト間相互作用の大小関係だけである。後者も大差ないことが、波動関数の特性からわかる。このようにして、多数の相が踵を接する複雑な相図の由来を理解できる。

表1にあるように、磁気八極子は空間反転を破らないが電気八極子は破る。後者の単純な例としてメタン分子CH₄を考えよう。メタンはsp³混成軌道で結合しており、Cを囲むH原子が四面体の頂点に位置する。この電子分布は、局所的な反転対称性を破っているが双極子成分はない。すなわち電気八極子の一成分に対応する。ちなみにダイヤモンドの共有結合は、同じsp³混成軌道から構成されるが、結晶ポテンシャルの点群対称性を破っていない。すなわち八極子電子分布は点群のスカラーである。もちろんダイヤモンドを多極子秩序とは言わない。

一方、異方的電子分布が空間的に変調するが、点群対称性は破れない場合がある。例えばダイヤモンド構造で、再隣接サイトの電子分布が等価ではなくなり、あたかも閃亜鉛鉱型構造のように見える場合が挙げられる。実際、スクッテルダイトと呼ばれる一群の立方晶系のうち、PrRu₄P₁₂やPrFe₄P₁₂では、f電子電荷分布の角度依存性が関数 $x^4+y^4+z^4$ にしたがって代数的に整列している。これは立方対称性を満たすスカラーである十六極子($16=2^4$)の交代秩序に対応する。実は、点群対称性の下ではスカラー成分は六十四極子($64=2^6$)も含む。スカラー秩序は格子変位と結合するので、秩序相では一般に単位胞の大きさも代数的に変調している。したがって多極子のスカラー秩序は、電荷密度波状態(単極子秩序)とつながっている。

さて、磁気単極子は時間反転で符号を変えるので擬スカラーと呼ばれる。点状の磁気単極子は自然界に存在しないが、原点近くの磁気モーメントの空間的分布によっては、その集合体を擬スカラーとみなせる場合がある。パイロクロアと呼ばれる結晶構造は、メタン分子と同様の四面体ならべて、隣り合う四面体で頂点を共有するようにできて

表1 電気的および磁気的な 2^n 次多極子秩序ともなって破れる時空反転対称性。n=0は単極子、n=1は双極子に対応する。

	電気的	磁気的
n: 奇数	空間	時間
n: 偶数		時間、空間

いる。頂点位置には磁性イオンがあり、例えばCd₂Os₂O₇では四面体中心から見たOsのスピンの4個とも外を向き、隣の四面体中心から見ると4個とも内向き、という配置が実現されている。²⁾このような磁氣的秩序は点群対称性を破らないので反強擬スカラー秩序とみなせる。

3. 遍歴する多極子

金属では、電子がエネルギーバンドを形成して遍歴している。多数電子の状態を特徴づけるのはフェルミ面であり、その形状は結晶の空間対称性に見合うものになっている。ところが、電子間の相互作用が強い場合には、フェルミ面を変形させたほうがエネルギーが下がることがある。このようなフェルミ面の不安定性は、はじめポメラニチュクがフェルミ流体理論を用いて議論したので、彼の名前を冠して呼ばれることが多い。変形後のフェルミ面に対応する電子分布は結晶の空間対称性と一致しないので、波数空間の多極子とみなせる。例えば図1(B)に示すように、球状のフェルミ面が体積を保って(A)あるいは(C)の楕円体状に変形すれば、四極子秩序が出現する。通常は電子・格子相互作用によって、一様な格子変形がともなわれる。しかし格子変形がほとんどない場合は、液晶の類推で電子ネマティック状態と呼ばれることがある。鉄系超伝導体が正方晶から斜方晶に格子変形する近傍で、ネマティック状態が出現すると論じられている。

一方、フェルミ面がスピンに依存して変形し、上向きスピンは(A)、下向きスピンは(C)のようになると遍歴電子八極子が生ずる。この場合には時間反転が破れているが、一様な磁気モーメントは存在しない。

遍歴電子の高次多極子秩序は、一般に結晶の周期性とは異なる場合がある。Crのspin密度波は遍歴磁気双極子が結晶対称性を破って配列した例である。最近ではURu₂Si₂を対象として遍歴電子の高次多極子(32=2⁵)に対応する秩序を想定するモデル計算がなされている。³⁾

f電子を含む強相関系では、局在電子と遍歴電子が共存するモデルがよく用いられる。このモデルとして一般化した近藤格子を用いると、遍歴・局在両方の電子を巻き込んだ多極子秩序の描像が浮かぶ。例えばPrFe₄P₁₂のスカラー秩序に対して、近藤効果による単重項と結晶場単重項が交互に配列することを想定するモデルは、奇妙な実験結果をよく説明する。¹⁾ U系の5f電子状態は、4f電子よりも遍歴性が強くなる。したがって遍歴・局在のどちらの描像とも出発点にはとれるが、両者とも到達点としては不十分である。このような場合に対応する多極子のイメージは未だ具体性に欠け、今後の研究が待たれる。

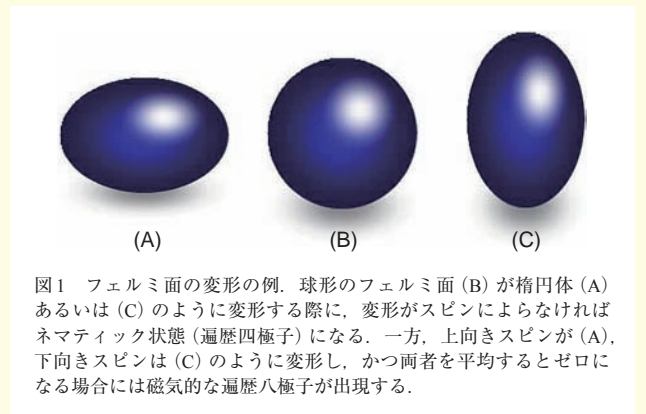


図1 フェルミ面の変形の例。球形のフェルミ面(B)が楕円体(A)あるいは(C)のように変形する際に、変形がスピンによらなければネマティック状態(遍歴四極子)になる。一方、上向きスピンは(A)、下向きスピンは(C)のように変形し、かつ両者を平均するとゼロになる場合には磁氣的な遍歴八極子が出現する。

4. 多極子秩序がもたらす物性

磁氣的多極子は時間反転を破るので、これが空間反転も破るように秩序を作ると、結晶の反転対称性は時空ともに破れる。このような系では電場と磁場が混ざる。一様な混ざりがあれば、外部からかけた電場が磁気モーメントを誘発したり、外部磁場が電気分極を誘起する。これは磁気電気効果と呼ばれ、マルチフェロイックスと呼ばれる物質群と共通する特徴である。⁴⁾ 後者は、強誘電性を含む複雑な結晶構造によって磁氣的自由度を担う部分と協力しあい、量的に大きな磁気電気効果を出している。

さて四極子の揺らぎがある種のf電子系超伝導の原因になっている可能性があるが、まだ決定的な証拠はない。四極子より高次の多極子は、巨視的な電場や磁場とは結びつきにくいので、その観測は困難である。例えば相転移による比熱の異常が現れても、その秩序変数を同定するのは容易ではない。実際、URu₂Si₂では大きな比熱の異常をとまなう相転移が見ついている。しかし秩序変数は、30年近くにわたる活発な研究でも同定できないので、「隠れた秩序」と呼ばれている。隠れた秩序がどのような微視的状态に対応するかという問題は、遍歴自由度を持つ多極子の可能性も含めて究明すべきものと考えられる。

参考文献

- 1) 総合報告としてY. Kuramoto, H. Kusunose and A. Kiss: J. Phys. Soc. Jpn. **78** (2009) 072001.
- 2) S. Tardif, *et al.*: Phys. Rev. Lett. **114** (2015) 147205.
- 3) H. Ikeda, *et al.*: Nat. Phys. **8** (2012) 528.
- 4) 有馬孝尚:『マルチフェロイックス物質中の電磁気学の新展開―』(共立出版, 2014).

倉本義夫(高エネルギー加速器研究機構)

(2015年7月14日原稿受付)