

# Multiferroics ~ 固体中の新奇電磁気学 ~

東京大学 新領域創成科学研究科 物質系専攻 有馬孝尚

## 概要

本講義の主題は、「Multiferroics (マルチフェロイクス: 多重強秩序)」と称される一連の物質群を舞台とした電磁気学である。ここでは、一様な静磁場による電気分極の出現、一様な静電場による磁化の出現、互いに逆向きに伝搬する一対の光線に対する光学定数の差異などに代表される興味深い現象が生じることが分かってきた。これらの現象は、従来のマクスウェル方程式からは予想することはできず、電子が電荷に加えて磁気モーメントを併せ持つということに根源を持つ。通常の物質ではこの効果は表面化しないが、ある条件を満たした物質ではそれが巨視的な応答に顔を出す。また、これらの新奇な現象を実験的に検出する技術や、その舞台となる物質の原子配列や磁気秩序の測定技術は、年々、進化している。そこで、今回の夏の学校では、3日間にわたって、次のように講義を行う予定である。

7月30日: 電気磁気効果が出現するための条件を、対称性の破れ、および、熱・統計力学の観点から考える。電気磁気効果の測定法についても講義する。  
7月31日: 非線形の電気磁気効果について、相転移論の観点から考える。量子ビームを用いた Multiferroics の実験法についても講義する。

8月1日: 電気磁気光学効果としての方向複屈折と方向二色性について、電磁気学と量子力学の観点から考える。電気磁気光学の測定法についても講義する。

## 1 マルチフェロイクス研究の意義

マルチフェロイクス (multiferroics) とは、元来、強磁性 (ferromagnetism)、強誘電性 (ferroelectricity)、強弾性 (ferroelasticity) のうち、複数の秩序の共存を指し示す言葉であった [1]。現在は、もう少し拡張されて、強誘電性と磁気秩序の共存という意味で用いられることが多い。

マルチフェロイクス研究の主題は、アンペールの法則やファラデーの電磁誘導とは質的に異なる電気と磁気の結合を実現することにある。その例としては、空間的に一様な静磁場の印加による電気の発生、空間的に一様で電流を伴わない静電場の印加による磁気の発生などがある。これらを総称して電気磁気効果 (magnetoelectric effect) と呼ぶ。

電気磁気効果の研究は、従来、群論的な観点から発展してきた。しかし、現在では、スピнкаイラリティ、フラストレーション、トロイダルモーメントや磁気

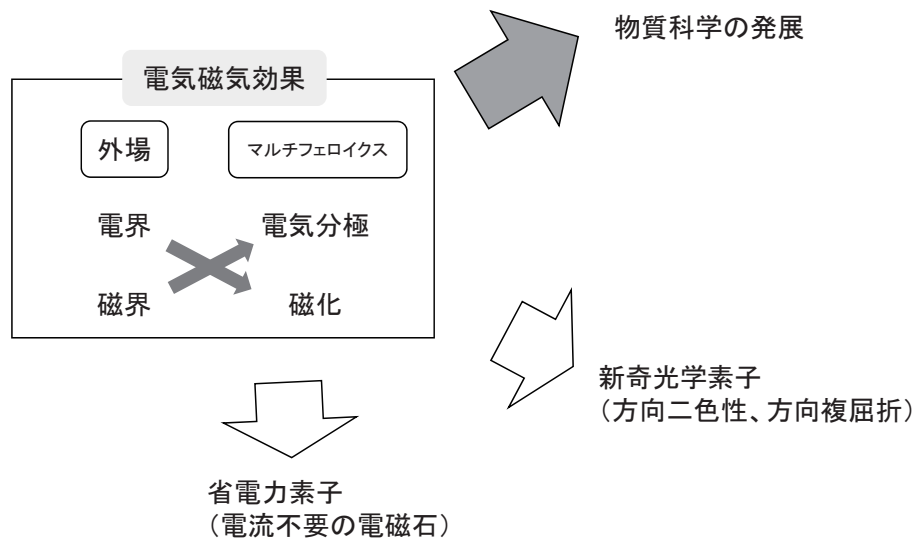


図 1: マルチフェロイクス研究の狙い

多極子モーメントといった概念を用いた量子論の研究が進んでいる。これらの概念の深化は、物質科学全体の発展にも大きく寄与している。

また、電気磁気効果は、スピントロニクス (spintronics) の分野でも興味を持たれている。特に、電場印加による強磁性体の磁化の反転は、応用の観点からの注目度は高い。

さらに、マルチフェロイクスにおける電気と磁気の特異な結合は、媒質中を伝搬する電磁波にも一風変わった性質を許す。たとえば、光が一方通行する現象などが注目を集めている。

## 2 電気磁気効果とは

固体中の電気と磁気に関する種々の応答 媒質の電気・磁氣的応答には、一般に次のようなものがある。

- 電界 → 電流：オームの法則
- 電界 → 電気分極：誘電分極
- 磁界 → 磁化：常磁性、反磁性
- 電流、電界の時間変動 → 磁界：アンペール・マクスウェルの法則
- 磁界の時間変動 → 起電力：電磁誘導
- 電界 + 磁界 → 電界と垂直方向の電流：ホール効果

狭い意味での電気磁気効果は、これらとは異なり、

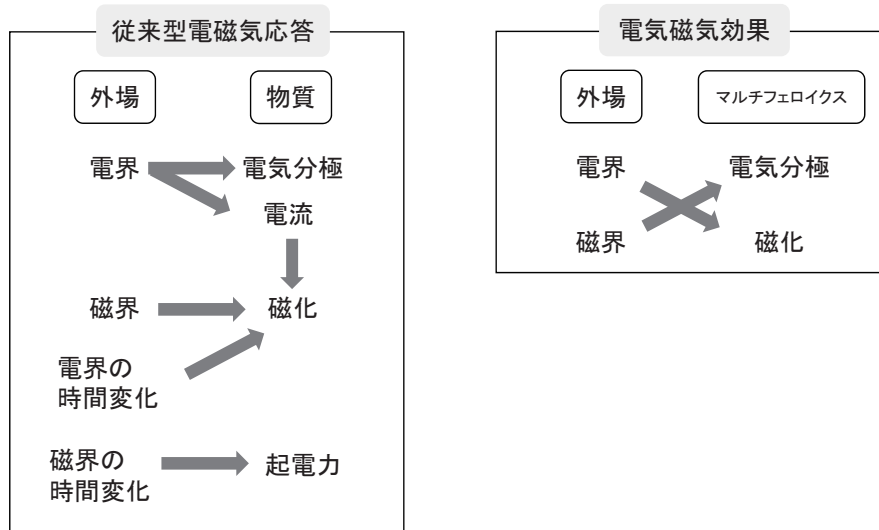


図 2: 一般的な媒質の電気・磁気応答と、電気磁気効果の比較

- 磁界 → 電気分極
- 電界 → 磁化

という応答を指す (図 2)。

## 2.1 固体中の電気の表現法

ガウスの法則 (Gauss's law)

$$\operatorname{div} \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{\epsilon_0} \rho(\mathbf{r}, t) \quad (1)$$

によれば、電界分布は電荷密度分布  $\rho(\mathbf{r})$  によって決まる。

電荷密度分布の近似 電荷総和  $Q$  と電気分極 (electric polarization)  $\mathbf{P}$  を用いて近似する。

電気双極子 (electric dipole) 古典的には、 $\mathbf{u}$  だけ離れた場所  $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$  に位置する正電荷  $q$  と負電荷  $-q$  の対について定義される：

$$\mathbf{p} \equiv q\mathbf{u} = q\mathbf{r}_1 + (-q\mathbf{r}_2). \quad (2)$$

量子論では、粒子の位置は不確定である。電気的中性条件を満たす孤立系の電気双極子は、

$$\mathbf{p} \equiv \int_V \rho(\mathbf{r}) \mathbf{r} dV. \quad (3)$$

電気分極 ある空間における電気双極子の和を体積  $V$  で規格化したもの。  
外部と電荷の出入りのなく電荷中性条件が成り立つ空間では、

$$\mathbf{P} \equiv \frac{1}{V} \sum_j \mathbf{p}_j = \frac{1}{V} \int_V \rho(\mathbf{r}) \mathbf{r} dV. \quad (4)$$

固体では、式 4 の積分空間に任意性がある。電気分極  $\mathbf{P}$  の時間変化を電流密度  $\mathbf{j}$  と関連付ければよい。

$$\frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t} \equiv \frac{1}{V} \int_V \mathbf{j}(\mathbf{r}) dV \quad (5)$$

積分定数がわかれば、電気分極が計算できる。空間反転対称性を持つ系の電気分極  $\mathbf{P}$  が 0 であることを利用する。

電気分極を用いたガウスの法則の粗視化 電気的中性条件が保たれた系の電荷密度は  $-\text{div} \mathbf{P}$  で近似できるので、

$$\varepsilon_0 \text{div} \mathbf{E} = -\text{div} \mathbf{P}. \quad (6)$$

電束密度  $\mathbf{D} \equiv \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}$  を用いると、

$$\text{div} \mathbf{D} = 0. \quad (7)$$

## 2.2 電気分極の測定法

測定原理 試料を面積  $A$ 、厚み  $d$  の板状に加工して電極で挟む。電極間を導線でつなく。電極間の電位差を  $V$ 、電極にたまる電荷を  $\pm Q$  とすると、ガウスの法則より、

$$\frac{Q}{A} \simeq D_n = P_n + \varepsilon_0 \frac{V}{d}. \quad (8)$$

ここで、添え字  $n$  は試料薄片に垂直な方向の成分を表す。式 (8) より、電荷  $Q$  の時間変化は変位電流  $A \partial D_n / \partial t$  と等価である。

試料の電気伝導が無視できれば、 $Q$  の時間変化は導線を通る電流  $I(t)$  と等しい。よって、 $I(t)$  と  $V(t)$  の測定より  $P_n$  が求められる。この方法によって、誘電的性質や焦電性が測定できる。

誘電的性質 (dielectricity) 電界  $\mathbf{E}$  と電束密度  $\mathbf{D}$  の関係のこと。交流については、周波数依存性がある。また、位相の遅れていない成分と遅れている成分を、それぞれ実部と虚部で表す。

焦電性 (pyroelectricity) 外部電場ゼロのもとでの電気分極の温度変化のこと。温度を変化させながら変位電流を測定することで求められる。

## 2.3 固体の磁束密度

アンペール・マクスウェルの法則 (Ampère-Maxwell law)

$$\text{rot}\mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = \mu_0 \left[ \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) + \varepsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \right] \quad (9)$$

によれば、磁束密度分布は電流分布  $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t)$  によって決まる。

電流密度分布の表現 電流を、固体外部との電荷のやり取りに伴う電流、電気分極の時間変化、環電流の3通りに分けて考える。

電気分極由来の電流：

$$\sum_i q_i \frac{\partial \mathbf{r}_i}{\partial t} = \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t} \quad (10)$$

環電流：磁気双極子で表現する。

磁気双極子 (magnetic dipole) 古典的には、電流の大きさと経路が囲む面積の積の大きさをもち、経路と垂直な方向を持つベクトルが磁気双極子。

量子的には、軌道角運動量  $I$  で運動する電子 (質量  $m_e$ 、電荷  $-e$ ) について

$$\mathbf{m} = -\frac{e}{2m_e} \mathbf{I}. \quad (11)$$

さらに、電子のスピン角運動量が  $\hbar s$  であるときに、それに対応する磁気双極子は

$$\mathbf{m} = -\frac{e}{m_e} \hbar s \quad (12)$$

磁化 (magnetization) ある空間における磁気双極子の和を体積  $V$  で規格化したもの。

$$\mathbf{M} \equiv \frac{1}{V} \sum_j \mathbf{m}_j \quad (13)$$

磁化  $\mathbf{M}$  と環電流による電流密度  $\mathbf{j}_m$  の関係は

$$\mathbf{j}_m(\mathbf{r}) = \text{rot}\mathbf{M}(\mathbf{r}) \quad (14)$$

磁化と電気分極を用いたアンペール・マクスウェルの法則の粗視化

$$\begin{aligned} \text{rot}\mathbf{B} &= \mu_0 \left( \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t} + \text{rot}\mathbf{M} + \varepsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \right) \\ &= \mu_0 \left( \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} + \text{rot}\mathbf{M} \right) \end{aligned} \quad (15)$$

磁界ベクトルを  $\mathbf{H} \equiv \frac{1}{\mu_0} \mathbf{B} - \mathbf{M}$  と定義すれば、

$$\text{rot}\mathbf{H} = \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \quad (16)$$

対称性に基づく議論

結晶構造+スピン配列 ⇨ 対称操作 ⇨ 磁気点群



線形電気磁気効果の各テンソル成分の有無

微視的要素による議論

モーメントの種類

線形電気磁気効果

- トロイダル ⇨ 反対称成分
- 磁気単極子 ⇨ 対角和
- 磁気四極子 ⇨ 対称成分(異方性)

図 3: 線形の電気磁気効果の有無の判定方法

磁化の測定法 次のどちらかの測定によって、物質の磁化の大きさがわかる。

- 磁束密度の空間分布を測定する。
- 強さが既知の磁石から受ける力を測定する。

### 2.4 電気磁気効果の測定法

問い：電気磁気効果の測定方法を考えてみよう。

## 3 線形の電気磁気効果

線形の電気磁気効果を示すためにはいくつかの条件が必要である [2]。実際には、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  で最初に発見された [3, 4]。現在では、多くの磁性体で見られることがわかっている。正確な議論は、磁気点群を用いて行われる。しかし、物理的な見通しをよくするためには、図 3 に示す三種類のモーメントを考えるとよい。

### 3.1 式による表現

外部電場に比例して磁化が変化したり、外部磁場に比例して電気分極が変化したりする現象を、線形の電気磁気効果と呼ぶ。 $E, P, B, M$  はそれぞれベクトルで表現されるため、線形の電気磁気効果の応答関数は 2 階のテンソルとなる。後

で述べるように、上記の2種の現象は独立ではなく、応答を示すテンソルが互いに転置の関係にある。

$$\Delta \mathbf{P} = \alpha \mathbf{B}, \quad (17)$$

$$\Delta \mathbf{M} = {}^t \alpha \mathbf{E} \quad (18)$$

### 3.2 線形の電気磁気効果と自由エネルギー

**電気分極と電気的工作** 固体に電場  $\mathbf{E}_{\text{ext}}$  を作用させると電荷  $q_i$  を持つ粒子  $i$  に力  $q_i \mathbf{E}_{\text{ext}}$  が働く。仕事は、電荷の変位を  $\Delta \mathbf{r}_i$  として、

$$q_i \mathbf{E}_{\text{ext}} \cdot \Delta \mathbf{r}_i. \quad (19)$$

と書ける。全荷電粒子への仕事の総和は、

$$\sum_i q_i \mathbf{E}_{\text{ext}} \cdot \Delta \mathbf{r}_i = \mathbf{E}_{\text{ext}} \cdot \Delta(\mathbf{P}V) \quad (20)$$

粒子の位置に不確定がある量子論でも、仕事は式 (20) の右辺で表される。

**磁化と磁気的工作** 固体に磁束密度  $\mathbf{B}_{\text{ext}}$  の磁場を作用させると、運動する荷電粒子に  $q_i \mathbf{v} \times \mathbf{B}$  というローレンツ力が加わる。しかし、ローレンツ力は運動方向と垂直方向に働くため荷電粒子への仕事はしない。

一方、磁気双極子を古典的な環電流とみなすと、磁場が磁気双極子  $m$  に対して行う仕事が

$$\mathbf{B}_{\text{ext}} \cdot \Delta \mathbf{m} \quad (21)$$

と書けることがわかる。全磁気双極子への仕事の総和は、

$$\sum_i \mathbf{B}_{\text{ext}} \cdot \Delta \mathbf{m}_i = \mathbf{B}_{\text{ext}} \cdot \Delta(\mathbf{M}V) \quad (22)$$

量子論においても、式 (22) の右辺は磁気的な仕事を表す。

**熱力学の第一法則** 力学的仕事  $-p\Delta V$ 、熱の出入り  $\Delta Q$  に加えて、上記の電気的工作、および磁気的な仕事がある場合の熱力学第一法則は

$$\Delta U = -p\Delta V + V \mathbf{E}_{\text{ext}} \cdot \Delta \mathbf{P} + V \mathbf{B}_{\text{ext}} \cdot \Delta \mathbf{M} + \Delta Q \quad (23)$$

さらに、準静的過程では  $\Delta Q = T\Delta S$  も成り立つ。

自由エネルギー (free energy) 固体の電氣的・磁氣的性質は、温度  $T$ 、体積  $V$ 、外部電場  $E$ 、外部磁場  $B$  が一定という条件で議論することが多い。この条件下での熱平衡状態は、

$$F \equiv U - E \cdot PV - B \cdot MV - TS \quad (24)$$

で定義される自由エネルギー  $F$  を最小にする。ここで、 $U$  は内部エネルギー、 $S$  はエントロピー (entropy) である。

熱平衡にある  $F$  の微小変化は、

$$\Delta F = -p\Delta V - S\Delta T - V(P \cdot \Delta E + M \cdot \Delta B) \quad (25)$$

と書ける。したがって、

$$P = -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial F}{\partial E} \right|_{T, V, B \text{ const}} \quad (26)$$

$$M = -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial F}{\partial B} \right|_{T, V, E \text{ const}} \quad (27)$$

となる。

### 3.3 線形電気磁気効果と自由エネルギー

外部電場  $E$  と外部磁場  $B$  が小さく、自由エネルギー  $F$  が  $E$  と  $B$  で展開できるものとする。

$$F(E, B) = \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} A_{ij} E^i B^j \quad (28)$$

$A_{ij}$  は比例係数を表すテンソルである。

問い：式 (26) から (28) を用いて、線形電気磁気効果の式 (17)(18) に対応する項を考えてみよう。

### 3.4 自由エネルギーと対称操作 (symmetry operation)

空間反転対称性 ある固体に電場と磁場が印加されている。この状況に空間反転操作 (space inversion) を施すと、原子や電子の空間配列が空間反転するほか、電場の符号が逆になる。一方で、内部エネルギー、自由エネルギー、磁場は変化しない。

時間反転対称性 ある固体に電場と磁場が印加されている。この状況に時間反転操作 (time reversal) を施すと、原子や電子の運動方向が逆転するほか、磁場の符号が逆になる。一方で、内部エネルギー、自由エネルギー、電場は変化しない。



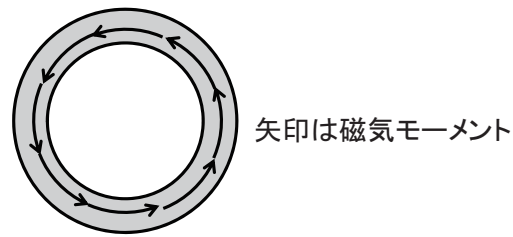


図 4: トロイダルモーメントの模式図。円環状につながった磁気双極子が紙面手前を向くトロイダルを形成している。

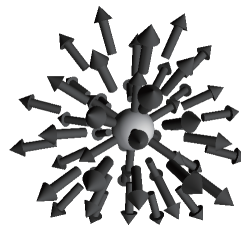


図 5: 磁気単極子の模式図。

**対称操作** ある固体に空間反転、回転、鏡映、時間反転等の操作を施すことを考える。その固体内部の原子配列、電子配列、磁気双極子の配列を変化させない操作を、対称操作と呼ぶ。

空間反転対称性を有する物質では、自由エネルギーの展開式に  $E$  の奇数次の項がないことが直ちに導かれる。同様に、時間反転対称性を持つ物質では、自由エネルギーの展開式に  $B$  の奇数次の項がない。

**線形電気磁気効果を示すための条件** 問: 3.3 で求めた線形電気磁気効果に対応する項の形から、線形電気磁気効果を示す物質が空間反転や時間反転を対称操作として持てないことを示そう。

### 3.5 線形電気磁気効果の微視的要素

**トロイダル (toroidal)** 磁気双極子が円環状につながったもの (図 4)。3次元空間のベクトルで表現できるので、自由度は3。電気磁気効果を表すテンソルのうち反対称成分に相当する。

**磁気単極子 (magnetic monopole)** 元来の意味は、磁石の N 極あるいは S 極が単独で存在する状態であり、その存在は否定されている。ここでは、磁気双極子の空間分布を連続体近似した時に、あたかも  $\text{div} M \neq 0$  のように見える部分のこと (図 5)。符号と大きさしか持たないので、スカラーで表現され、自由度は1。電気磁気効果を表すテンソルの対角和に相当する。

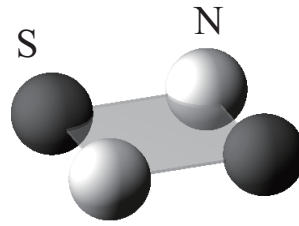


図 6: 磁気四極子の模式図。

磁気四極子 (magnetic quadrupole) N 極と S 極を二つずつもつ磁気的な構造のこと (図 6)。より一般には、N 極と S 極の空間分布の方位依存性が球面調和関数  $Y_{2,m}(\theta, \phi)$  で表される微視的要素であり、自由度は  $m = -2, -1, 0, 1, 2$  の 5。電気磁気効果を表すテンソルの対称成分のうち対角和がゼロの部分に相当する。

固体におけるスピン配列とトロイダル・磁気単極子・磁気四極子 発展問題：磁性体のスピン配列を上記の微視的要素の重ね合わせとして考えて、電気磁気効果のテンソルの関係を議論してみよう。

## 4 非線形の電気磁気効果

### 4.1 相転移型の巨大電気磁気効果

外部から電場や磁場を与えて相転移を起こした場合に、相転移に伴って磁化や電気分極が変化すれば、結果的に巨大な電気磁気効果 [5, 6] となる。

外部磁場誘起型 外部磁場を印加すると、磁化が大きな相、あるいは磁化率が大きな相が安定化する。低磁場相と高磁場相のいずれかが強誘電性を持っていれば、磁場誘起の強誘電相転移が実現でき、巨大な電気磁気効果となる。

後述する「スピン配列誘起の強誘電性」が、磁場誘起強誘電相転移を可能にする。

外部電場誘起型 外部電場を印加すると、電気分極が大きな相、あるいは誘電率が大きな相が選択される。低電場相と高電場相のいずれかが強磁性を持っていれば、電場誘起の強磁性相転移が実現でき、巨大な電気磁気効果となる。

電子密度分布で直接磁気秩序を作ることはできない。やはり、「スピン配列誘起の強誘電性」を利用して、電場誘起の磁気相転移を起こす方法が有力である。

### 4.2 磁気秩序に伴う強誘電性

磁気点群 (magnetic point group) 結晶点群で考える空間反転、回転、鏡映といった操作以外に、時間反転操作を加えて磁性結晶を分類する方法。

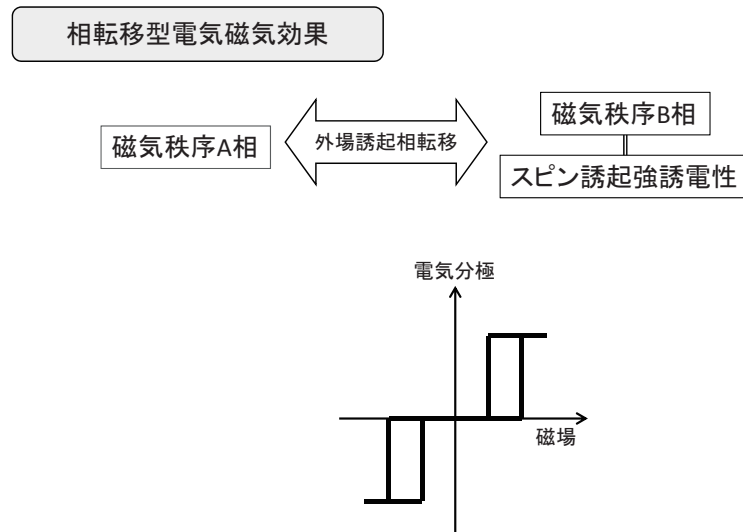


図 7: 相転移型の非線型電気磁気効果の例。

磁気双極子は各種の対称操作に対して、次のようにふるまう：

- 回転操作：通常のベクトルと同様に回転する。
- 空間反転操作：位置だけ変化し、ベクトルの向きは不変。
- 鏡映操作：ベクトルを鏡で映した場合とは逆向きになる。
- 時間反転操作：ベクトルの位置は変わらずに向きが反転する。

有極物質の点群 電気分極  $P$  を持つ結晶は、次の対称操作を持たない。

- 空間反転操作
- $P$  に垂直な鏡映操作
- $P$  に平行でない軸の周りの回転操作
- 3 回反転操作、4 回反転操作、6 回反転操作

さらに、これらの空間操作と時間反転の複合操作も対称操作として持つことができない。逆に、これらのいずれの操作も対称操作として持たない絶縁体は、電気分極を持つ。

電気分極を持たない結晶点群にあった磁性体が、磁気秩序に伴って電気分極を持つ磁気点群に移ることがある。これが、磁性誘起の強誘電性である。

スピンの生み出す電気双極子 微視的な観点からは、スピン配列に関係した電気双極子の発現機構として、次の3つが提唱されている。

## Dipole Moment $\mathbf{P}$

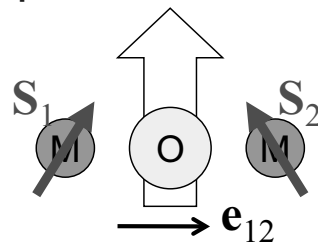


図 8: 酸素を挟んだ二つの磁性イオンにおける傾いたスピン対  $S_1, S_2$  が電気双極子を誘起する [7]。

**交換歪み** 隣接する 2 つの磁気イオンの中点が局所的な空間反転中心でなく電気双極子を有する場合、電気双極子の大きさが 2 つのサイトの磁気双極子の内積に依存して変化する。

**ベクトルスピカイラリティ** 隣接する 2 つの磁気イオンにおける磁気双極子  $S_i, S_j$  が互いに平行あるいは反平行でない場合、電気双極子  $p_{ij}$  が発生する可能性がある (図 8)。その方向は、単純な場合には、

$$\mathbf{p}_{ij} = A\mathbf{e}_{ij} \times (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j) \quad (29)$$

と表される。ここで、 $\mathbf{e}_{ij}$  は二つの磁気サイト  $i, j$  を結ぶ方向ベクトルであり、係数  $A$  はスピン軌道相互作用や飛び移り積分に依存する [7]。

**軌道混成の変調** 遷移金属イオンと配位イオンとの結合は、イオン性と共有結合性の中間的な性質を持ち、結合性軌道と反結合性軌道の成分比に応じた電気双極子  $\mathbf{p}$  を有する。この成分比が、遷移金属イオンの磁気双極子  $\mathbf{S}$  の方向に依存する [8]。

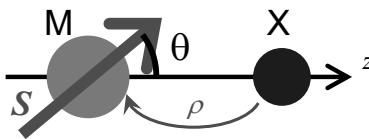
$$\Delta\mathbf{p} = a\mathbf{e} (\mathbf{S} \cdot \mathbf{e})^2 \quad (30)$$

ここで、 $\mathbf{e}$  は結合軸方向の単位ベクトルであり、係数  $a$  はスピン軌道相互作用や飛び移り積分に依存する。

### 4.3 フラストレーション

相転移型の電気磁気効果の舞台：

- フラストレーション (frustration) を有する磁性体
- 対称性の高い結晶構造を有する磁性体



$$\delta\rho \sim \frac{t_{pd}^2 \lambda_{\text{eff}}^2 S^2 \cos 2\theta}{\Delta^4}$$

図 9: 遷移金属  $M$  と配位イオン  $X$  の間の電荷移動量  $\rho$  は電荷移動エネルギー  $\Delta$ 、飛び移り積分  $t_{pd}$  だけでなく、スピンの方向  $\theta$  と実効的なスピン軌道相互作用定数  $\lambda_{\text{eff}}$  にも依存する [8]。

いくつかの交換相互作用が競合する状況を磁気的なフラストレーションという。この結果、複数の磁気配列相のエネルギーが拮抗しやすい。各磁気配列相では、一部の交換エネルギーを得ずるかわりに別の交換相互作用を損する。この得と損の差を広げるために、磁気転移に伴い原子や電子密度分布の変位が生じやすく、対称性の変化につながる。これが磁気秩序誘起強誘電性の原因となりうる。さらに、複数の磁気秩序相のエネルギーが拮抗しているため、外場誘起による相転移が起きやすい。

結晶構造が高い対称性を有する場合は、磁気秩序によって対称性が下がりやすい。これも、磁気秩序誘起の強誘電性の原因となりうる。また、高い対称性によって、磁気伝搬ベクトルの選び方に自由度が生じる。その結果、複数の磁気伝搬ベクトルを併せ持つ複雑な磁気秩序が基底状態とあまり変わらないエネルギーを有する場合がある。これは、外場誘起による相転移につながる。

#### 4.4 量子ビーム測定

電荷分布の測定法 X線回折実験によって、電子密度分布  $\rho(\mathbf{r})$  を求めることができる。  $\rho(\mathbf{r})$  が周期性を持つ場合、フーリエ級数展開できるので、各フーリエ成分を  $\rho(\mathbf{q})$  と書く。

$$I(\mathbf{Q}) \propto |\rho(\mathbf{Q})|^2 \quad (31)$$

散乱ベクトル  $\mathbf{Q}$  は散乱前後の X 線の運動量の差を  $\hbar$  で割ったもの。

実験上、位相問題と打ち切り問題が存在する。これらを克服すれば詳細な電子密度分布が求められる。詳細な電子密度分布は、強誘電転移が単位胞のどの部分の電気双極子に起因しているかの情報を与える。

スピン配列の測定法 中性子回折実験によって、磁気双極子の空間配列を求めることができる。

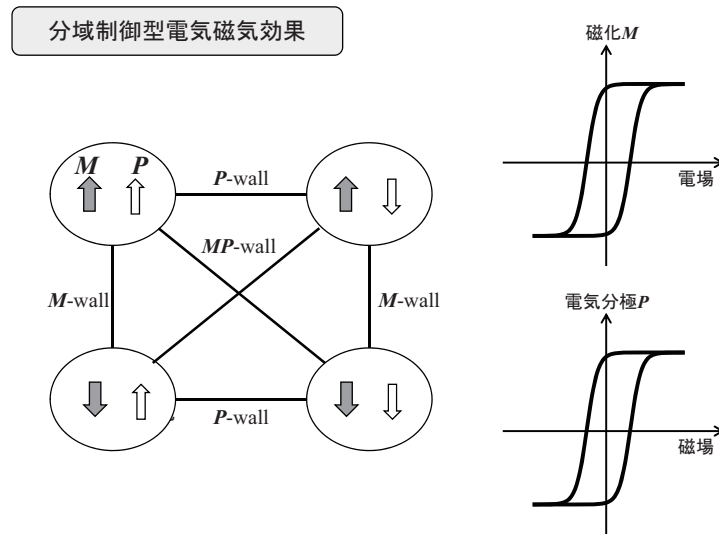


図 10: 強磁性強誘電体では、三種類のドメイン壁が存在しうる。このうち、電気磁気ドメイン壁 (MP-wall) のみを作ることができれば、電場誘起磁化反転や磁場誘起電気分極反転が可能となる。

磁気双極子の空間分布  $M(r)$  が周期性を持つ場合、フーリエ級数展開できる。各フーリエ成分を  $M(q)$  と書く。中性子の散乱ベクトル  $Q$  における回折強度は

$$I(Q) \propto \left| \hat{Q} \times (M(Q) \times \hat{Q}) \right|^2 \quad (32)$$

ここで、 $\hat{Q}$  は、 $Q$  の単位方向ベクトルである。

#### 4.5 分域変化による巨大な電気磁気効果

相転移を起こす方法とは別に、強磁性体や強誘電体では分域 (domain) の制御による巨大応答が期待できる。強磁性相では磁化の向き異なる複数の分域が安定であり、磁壁が移動することで高い透磁率につながる。同様に、強誘電体における強誘電分域壁の移動は大きな誘電率をもたらす。

強誘電と強磁性が共存するマルチフェロイクスにおいても、外場による巨大応答が期待できる。特に、磁場によって強誘電分域が変化したり、電場によって強磁性分域が変化したりすれば、大きな電気磁気効果につながる。

磁場による強誘電分域制御 強誘電分域壁によって隔てられた二つの分域が同じ磁化と磁化率を有する場合は、原理的に、磁場印加によって強誘電分域壁が動くことは考えにくい。磁場で動くのは、磁壁を随伴した強誘電分域壁である。

このような状況を実現する系は、二種類に大別される。

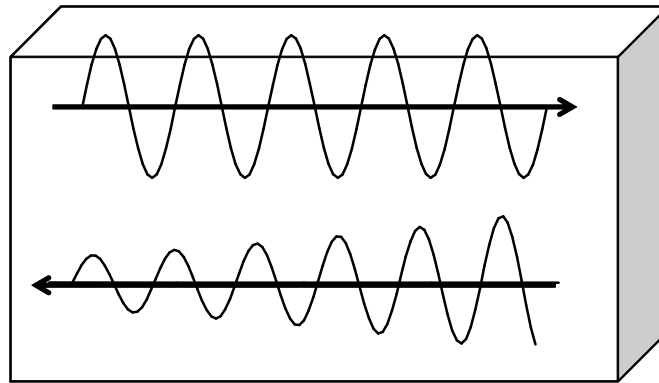


図 11: 典型的な電気磁気光学効果の例。

- 立方晶、正方晶、六方晶、菱面体晶など、比較的高い対称性を有する固体におけるスピン誘起強誘電相。磁場方位の回転等によって、強誘電分域が制御できる [9]。
- 強磁性強誘電体。もとの結晶の対称性が低い場合は、磁壁、強誘電分域壁とともに 180 度分域壁のみとなる。図 10 に示すように、存在しうる分域壁は、電気分域壁、磁壁、電気磁気分域壁の三種類となる。磁壁と比べて電気磁気分域壁の安定性もしくは易動度が大きいとき、磁場による電気分極制御が可能となる。

電場による強磁性分域制御 強磁性分域壁によって隔てられた二つの磁区が同じ電気分極と誘電率を有する場合は、原理的に、電場印加によって磁壁が動くことは考えにくい。電場で動くのは、電気分域壁を随伴した磁壁である [10]。

これを実現する強磁性強誘電体には、電気分域壁と比べて電気磁気分域壁の安定性もしくは易動度が大きいことが求められる [11]。

## 5 電気磁気光学効果

線形電気磁気効果を高い周波数領域に拡張すると、特異な電磁波の伝搬が導かれる。実際にも、マルチフェロイクス物質中に独特な光学効果が観測されている [12, 13, 14, 15]。

典型的な例として、逆向きに伝搬する一对の電磁波が、異なる屈折率や消衰係数を有する現象が挙げられる。これらを、非相反的な方向複屈折、方向二色性と呼んでいる。

## 5.1 マクスウェル方程式と電磁波

真空中の電磁波の伝搬 単色の平面波を考える。電界  $E(\mathbf{r}, t)$  と磁束密度  $B(\mathbf{r}, t)$  は、

$$\begin{aligned} \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) &= \tilde{\mathbf{E}}e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)}, \\ \mathbf{B}(\mathbf{r}, t) &= \tilde{\mathbf{B}}e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)} \end{aligned} \quad (33)$$

ここで、 $\tilde{\mathbf{E}}$  と  $\tilde{\mathbf{B}}$  は定数の複素ベクトル。右辺の実部のみが真の電場や磁場を表すことに注意。

真空中のマクスウェル方程式より、

$$\begin{aligned} i\mathbf{k}\cdot\tilde{\mathbf{E}} &= 0, \\ i\mathbf{k}\cdot\tilde{\mathbf{B}} &= 0, \\ i\mathbf{k}\times\tilde{\mathbf{B}} &= -i\omega\mu_0\varepsilon_0\tilde{\mathbf{E}}, \\ i\mathbf{k}\times\tilde{\mathbf{E}} &= i\omega\tilde{\mathbf{B}}. \end{aligned} \quad (34)$$

$c = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0\mu_0}}$  において適当な直交座標系のもとで解くと、

$$\begin{aligned} E_x(\mathbf{r}, t) &= \tilde{E}_x e^{i\omega(\frac{1}{c}z-t)} \\ B_y(\mathbf{r}, t) &= \tilde{B}_y e^{i\omega(\frac{1}{c}z-t)} \end{aligned} \quad (35)$$

等方的な媒質中の電磁波の伝搬

$$\mathbf{D}(\mathbf{k}, \omega) = \varepsilon(\mathbf{k}, \omega)\varepsilon_0\mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega), \quad (36)$$

$$\mathbf{B}(\mathbf{k}, \omega) = \mu(\mathbf{k}, \omega)\mu_0\mathbf{H}(\mathbf{k}, \omega) \quad (37)$$

が成り立つような等方的な媒質を考える（以下、適宜、 $(\mathbf{k}, \omega)$  を省略）。式 (34) の  $\varepsilon_0$  と  $\mu_0$  を  $\varepsilon\varepsilon_0$  と  $\mu\mu_0$  で置き換える。一般的に  $\varepsilon$  および  $\mu$  は複素数。

$$\sqrt{\varepsilon\mu} \equiv n + i\kappa \quad (38)$$

とすると、

$$\begin{aligned} E_x(\mathbf{r}, t) &= \tilde{E}_x e^{i\omega(\frac{n+i\kappa}{c}z-t)} = \tilde{E}_x e^{-\frac{\kappa\omega}{c}z} e^{i\omega(\frac{n}{c}z-t)} \\ B_y(\mathbf{r}, t) &= \tilde{B}_y e^{i\omega(\frac{n+i\kappa}{c}z-t)} = \tilde{B}_y e^{-\frac{\kappa\omega}{c}z} e^{i\omega(\frac{n}{c}z-t)} \end{aligned} \quad (39)$$

電磁波は、距離  $\frac{c}{\kappa\omega}$  程度で減衰し、位相速度  $c/n$  で伝搬する。



## 5.2 電気・磁気感受率テンソルの量子論

ベクトルポテンシャル (vector potential) 電場や磁場はベクトルポテンシャル  $\mathbf{A}$  とスカラーポテンシャル  $\phi$  で表現できる。ゲージ (gauge) を適当に選ぶと、

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \tilde{\mathbf{A}}e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)}, \quad \phi = 0 \quad (40)$$

と書ける。このとき、

$$\tilde{\mathbf{E}} = i\omega\tilde{\mathbf{A}}, \quad \tilde{\mathbf{B}} = i\mathbf{k} \times \tilde{\mathbf{A}} \quad (41)$$

電磁波応答の量子論 電子にとって、電磁波は周期的に時間変化する摂動である。周期的に時間変動する摂動  $\mathcal{H}'e^{-i\omega t}$  を受けて、電子が波動関数  $\Psi_i$  で表される状態から  $\Psi_f$  で表される状態に遷移する確率は

$$|\langle\Psi_f|\mathcal{H}'|\Psi_i\rangle|^2 \quad (42)$$

に比例する。

電子と電磁波の相互作用の項は  $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$  の一次の範囲で、

$$\frac{e}{2m} (\mathbf{p} \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \mathbf{p}) + \frac{e\hbar}{m} \mathbf{s} \cdot \text{rot}\mathbf{A} - \frac{e\hbar}{2m^2c^2} \mathbf{s} \cdot \left( \frac{d\mathbf{A}}{dt} \times \mathbf{p} \right) \quad (43)$$

となる。

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \equiv \tilde{\mathbf{A}}e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}e^{-i\omega t} \quad (44)$$

の空間変動は局在系の電子の波動関数のひろがりと比べて十分に緩やかである。そこで、 $\mathbf{r} = 0$  付近の電子に注目し、展開式

$$e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = 1 + i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \frac{1}{2}(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})^2 + \dots \quad (45)$$

の初めの数項を考える。式 (43) の第 1 項は

$$\begin{aligned} & \frac{e}{2m} [\mathbf{p} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}) + \mathbf{A}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{p}] e^{-i\omega t} \\ & \simeq \frac{e}{m} \mathbf{p} \cdot \tilde{\mathbf{A}}e^{-i\omega t} + i\frac{e}{m} (\mathbf{p} \cdot \tilde{\mathbf{A}}) (\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) e^{-i\omega t} \end{aligned} \quad (46)$$

と表される。 $\langle\Psi_f|\frac{e}{m}\mathbf{p} \cdot \tilde{\mathbf{A}}|\Psi_i\rangle$  を書き換えて、

$$\mathcal{H}_{E1} = e\tilde{\mathbf{E}} \cdot \mathbf{r}e^{-i\omega t} \quad (47)$$

が得られる。これは、電磁波の電場を静電場のように考えたときの電子が受ける電気双極子 (electric dipole) 相互作用に相当する。

式 (46) の右辺第二項にゼーマンエネルギー項を合わせると,

$$\mathcal{H}_{E2} = \frac{ie}{2} (\tilde{\mathbf{E}} \cdot \mathbf{r}) (\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) e^{-i\omega t} \quad (48)$$

と

$$\mathcal{H}_{M1} = \tilde{\mathbf{B}} \cdot \left[ \frac{e}{2m} (\mathbf{r} \times \mathbf{p}) + 2\mu_B \mathbf{s} \right] e^{-i\omega t} \quad (49)$$

が導かれる。 $\mathcal{H}_{E2}$  は電場勾配による摂動に相当し、電気四重極子 (electric quadrupole) 相互作用と称される。 $\mathcal{H}_{M1}$  は、電磁波の磁場を静磁場のように考えた時の磁気双極子 (magnetic dipole) 相互作用に相当する。

誘電率関数と透磁率関数  $\varepsilon(\omega)$  の 1 からのずれは、 $\mathcal{H}_{E1}$  に由来する。すなわち、仮想的な過程

$$\sum_m |\langle \Psi_m | \mathcal{H}_{E1} | \Psi_i \rangle|^2 \left( \frac{1}{E_m - E_i - \hbar\omega} + \frac{1}{E_m - E_i + \hbar\omega} \right) \quad (50)$$

に起源をもつ。同様に、 $\mu(\omega)$  の 1 からのずれは、 $\mathcal{H}_{M1}$  に由来する。

### 5.3 電気磁気効果と光の伝搬

線形電気磁気効果を示す物質中の電磁波の伝搬 線形の電気磁気効果は時間依存性のない電場や磁場に対する応答として定義されている。これを、高い周波数領域に拡張すると、特異な光学応答が導かれる。

電気磁気効果のテンソルのうち  $xy$  成分が 0 でない物質中を、 $x$  方向に振動電場を持つ直線偏光の電磁波が  $\pm z$  方向に進む状況を考える (図 12)。電界  $\tilde{\mathbf{E}} e^{i(kz - \omega t)}$  が誘起する電気分極を  $\chi_e \tilde{\mathbf{E}} e^{i(kz - \omega t)}$ 、磁束密度  $\tilde{\mathbf{B}} e^{i(kz - \omega t)}$  が誘起する電気分極を  $\alpha \tilde{\mathbf{E}} e^{i(kz - \omega t)}$  と書く。図のように、電磁波の進行方向によって、電気分極の大きさが異なる。

このため、屈折率が  $k$  の向きに依存する。これを、方向複屈折 (directional birefringence) と呼ぶ。また、その虚部は消衰係数についての方向依存性なので、方向二色性 (directional dichroism) と呼ぶ。

線形の電気磁気効果とマクスウェル方程式から、方向複屈折を導いてみよう。

電気磁気光学効果の量子論 量子力学では、線形電気磁気効果を

$$\sum_m \frac{\langle \Psi_i | \mathcal{H}_{E1} | \Psi_m \rangle \langle \Psi_m | \mathcal{H}_{M1} | \Psi_i \rangle + \langle \Psi_i | \mathcal{H}_{M1} | \Psi_m \rangle \langle \Psi_m | \mathcal{H}_{E1} | \Psi_i \rangle}{E_i - E_m} \quad (51)$$

という項で表すことができる。 $\Psi_i$  や  $\Psi_m$  は磁気秩序がある状態での固有状態を表す。磁気秩序の情報とスピン軌道相互作用の効果をわかりやすくするには、磁気

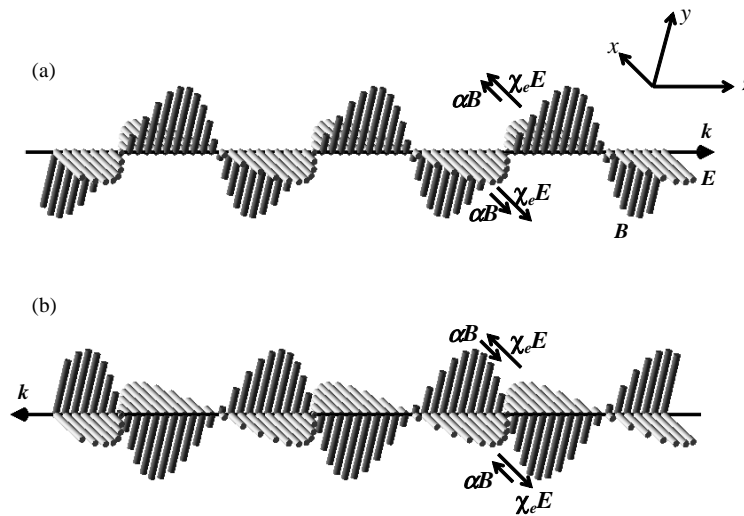


図 12: 方向複屈折や方向二色性が生じる原因。 $\omega$  における電気感受率テンソル  $\chi_e$  の  $xx$  成分と電気磁気効果テンソル  $\alpha$  の  $xy$  成分がともに正だとする。振動電場と振動磁場が誘起する二種類の電気分極は、右に進む電磁波 (a) については強め合い、左に進む電磁波 (b) については打ち消しあう。

秩序がないときの状態を取るとよい。たとえば、分子第一項は

$$\sum_{j,j'} \frac{\langle \Psi_i | \mathcal{H}_{E1} | \Psi_j \rangle \langle \Psi_j | \lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} | \Psi_{j'} \rangle \langle \Psi_{j'} | \mathcal{H}_{M1} | \Psi_i \rangle}{E_j - E_{j'}}. \quad (52)$$

のようになる。電気磁気光学効果は

$$\sum_{j,j'} \frac{[\langle \Psi_i | \mathcal{H}_{E1} | \Psi_j \rangle \langle \Psi_j | \lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} | \Psi_{j'} \rangle \langle \Psi_{j'} | \mathcal{H}_{M1} + \mathcal{H}_{E2} | \Psi_i \rangle + \dots]}{(E_{j'} - E_i - \hbar\omega)(E_j - E_i - \hbar\omega)} \quad (53)$$

と書ける。

三準位模型 式 (53) のうち支配的な項を抜き出せば、三準位模型となる。

磁気秩序がない場合に電気双極子遷移許容な励起状態  $\Psi_j$  と磁気双極子遷移可能な励起状態  $\Psi_{j'}$  が、磁気秩序発生に伴い、スピン軌道相互作用を通じて混成する。この混成が、両遷移の振動子強度の再配分をもたらす。この再配分は、 $E$  と  $B$  の方向の関係によって影響を受ける。これが電気磁気光学として観測される。

## 5.4 方向二色性の測定法

電気磁気効果テンソルの形式によって、方向二色性が生じる偏光状態が決まる。直線偏光や円偏光での二色性が期待される場合は、偏光変調法を利用できる。市販の光弾性変調器を用いて試料に入射する偏光を高速で切り替えて、複屈折や二

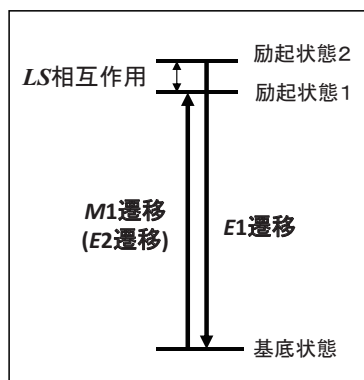


図 13: 電気磁気光学効果を生み出す光学過程

色性を測定する。磁気双極子を反転させた状態で同じ測定を行い、効果が逆転した成分が方向二色性となる。

無偏光に対する方向複屈折や方向二色性を測定するには、磁気双極子が反転した状態を作成して、吸収係数や屈折率がどのように変化するかを調べる必要がある。

## 参考文献

- [1] H. Schmid: *Ferroelectrics* **162** (1994).
- [2] I. E. Dzyaloshinskii: *Sov. Phys. JETP* **10** (1959) 628.
- [3] D. N. Astrov: *Soviet Physics JETP-USSR* **11** (1960) 708 .
- [4] V. J. Folen, G. T. Rado, and E. W. Stalder: *Physical Review Letters* **6** (1961) 607 .
- [5] T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima, and Y. Tokura: *Nature* **426** (2003) 55 .
- [6] K. Taniguchi, N. Abe, T. Takenobu, Y. Iwasa, and T. Arima: *Physical Review Letters* **97** (2006) 097203.
- [7] H. Katsura, N. Nagaosa, and A. V. Balatsky: *Physical Review Letters* **95** (2005) 057205.
- [8] T. Arima: *Journal of the Physical Society of Japan* **76** (2007) 073702.
- [9] S. Seki, Y. Onose, and Y. Tokura: *Physical Review Letters* **101** (2008) 067204.
- [10] Y. Tokunaga, N. Furukawa, H. Sakai, Y. Taguchi, T. Arima, and Y. Tokura: *Nature Materials* **8** (2009) 558 .

- [11] Y. Tokunaga, Y. Taguchi, T. Arima, and Y. Tokura: *Nature Physics* **8** (2012) 838 .
- [12] M. Kubota, T. Arima, Y. Kaneko, J. P. He, X. Z. Yu, and Y. Tokura: *Physical Review Letters* **92** (2004) 137401.
- [13] J. H. Jung, M. Matsubara, T. Arima, J. P. He, Y. Kaneko, and Y. Tokura: *Physical Review Letters* **93** (2004) 037403.
- [14] M. Saito, K. Taniguchi, and T. Arima: *Journal of the Physical Society of Japan* **77** (2008) 013705.
- [15] I. Kézsmárki, N. Kida, H. Murakawa, S. Bordács, Y. Onose, and Y. Tokura: *Physical Review Letters* **106** (2011) 057403.