

強相関電子系における軌道/電荷自由度と新奇物性

早稲田大学理工学術院 勝藤 拓郎

0. 要旨

遷移金属酸化物に代表される強相関電子系では、電子間のクーロン相互作用により電子がしばしば局在する（しない場合もある）。ここで局在した電子が持つ自由度について考えると、電子のスピン自由度以外に、軌道のエネルギー縮退に由来する軌道自由度がある。局在電子にとって、この軌道自由度はスピン自由度とほぼ同等な存在であり、サイト間の飛び移り積分の2次摂動に由来する相互作用（スピンの場合は磁氣的相互作用、軌道の場合は Kugel-Khomskii 相互作用）を持ち、結果として低温では自由度が秩序化する（スピンの場合は磁気秩序、軌道の場合は軌道秩序）。また、軌道自由度とスピン自由度の結合によって、より多彩な物性が発現し得る。さらに、サイトあたりの電子の数が整数でないとき（電荷の自由度があるとき）電子は遍歴できるが、この場合も軌道自由度は物性に重要な役割を果たす。

ここでは、軌道自由度の基本的な物理を解説したのちに、実際の物質において軌道/電荷自由度がもたらす多彩な秩序状態、新奇な振舞について紹介したい。

1. 軌道自由度と軌道秩序

軌道自由度とは、 d 軌道（あるいは f 軌道）の軌道が縮退していることに由来するものである。一般的に原子の p 軌道、 d 軌道、 f 軌道はそれぞれ3重、5重、7重に縮退している。しかし、固体中では p 軌道はほとんどの場合バンドを形成し、縮退は k 空間の特定の点でしか残らないので（それが重要な場合は多々あるものの）、ここでは議論しない。 d 軌道や f 軌道の場合は、縮退に加えて電子間のクーロン反発、特に同じ原子に2個電子が来た時の on-site のクーロン反発 U が大きいことが重要になる。サイト（原子）あたりの電子数が整数で、かつクーロン反発 U がサイト間の電子の飛び移り積分 t よりも十分大きい場合、電子が同じサイトに来る二重占有状態を嫌うため、電子は各サイトに局在する。この状態をモット絶縁体という。

このような局在した電子が持つ自由度を考えよう。クーロン反発により電子は動けなくなっているので、位置や波数の自由度はもはや存在しない。しかし、電子は上向きか下向きのスピンをとりうるので、スピンの自由度が残っている。さらに軌道が縮退している場合には、電子は縮退したどの軌道を占めてもエネルギーが同じなので、軌道に関する自由度も残っていることになる。 d 軌道について考えると、5重に縮退した軌道は固体中では少なくとも3重 (t_{2g} 軌道) と2重 (e_g 軌道) に分裂するが、それでも縮退が残っている場合は、局在電子には軌道自由度があることになる。

固体中の局在電子のスピンは、多くの場合低温で秩序化してスピン自由度は消失する。孤立した電子のスピンは上向きでも下向きでも同じエネルギーであるが、スピン間に磁氣的相互作用が働くと、あるスピンの向きが決まれば隣のスピンの向きが決まる、という形で、(少なくとも最低温では) 全部のスピンの向きが決まるからである。この磁氣的相互作用の起源は、エネルギーが U だけ高い二重占有状態を中間状態とした t の 2 次摂動の効果である。同じことを軌道自由度がある場合、すなわち縮退した軌道に局在電子がある場合で考えると、フント結合のエネルギー J_H も考慮して、スピン間の相互作用に加えて軌道間の相互作用が現れる (図 1)。すなわちあるサイトで電子が特定の軌道を占有すると、隣

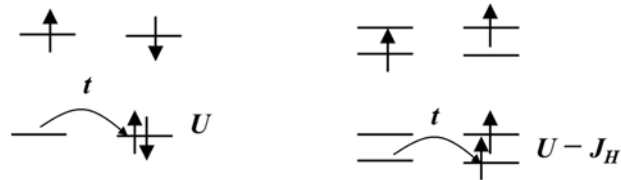


図 1 2 次摂動による磁氣的相互作用と軌道間相互作用の模式図

のサイトの軌道占有が決まることになる。こうした (スピン間の相互作用を伴う) 軌道間の相互作用を Kugel-Khomskii 相互作用という[1]。結果として、低温ではすべてのサイトで電子がどの軌道を占有するかが決まることになり、これを軌道秩序という。

軌道秩序自体は、古くからある概念である。例えば金森-Goodenough 則というのは、軌道秩序がある場合にスピン間相互作用がどうなるかを議論するものである。(一般的に、隣の占有軌道に電子が飛び移りやすい場合は反強磁性となり、非占有軌道に飛び移りやすい場合は強磁性となる。) しかし、ここでは軌道秩序の存在を仮定した上で議論がなされており、相転移としての軌道秩序が議論されているわけではない。相転移としての軌道秩序がまともに議論され始めたのは、1990 年代半ばのペロブスカイト型マンガン酸化物の巨大磁気抵抗の研究からであろう[2]。この物質群は、磁場中で電気抵抗が何桁も減少する巨大磁気抵抗を示すことで知られているが、二重交換相互作用に支配された強磁性金属相と、電荷・軌道秩序相 (あるいはそれが乱れによって壊れたもの) である絶縁体相が競合していて、その間を磁場によって相転移することがこの巨大磁気抵抗の本質であることが認識されるようになった。それ以来、様々な物質において、相転移としての軌道秩序が見つかった。

上記のように、軌道間相互作用は磁氣的相互作用と同じ起源を持つので、磁気秩序の物質例と同じぐらいの軌道秩序の物質例があってもよいはずであるが、研究の数でいうとおそらく 2 桁以上の差があるであろう。その理由はいくつか考えられ、(1) 結晶構造によって軌道縮退が解けた系では軌道秩序は起こらない (2) 結晶構造によっては、軌道秩序があっても相転移とならないことがある (3) 軌道秩序は乱れに弱い (4) 軌道そのものを観測する手段が限られている、等々である。これらについては以下で議論する。

サイトあたりの電子数が整数でかつ U が大きいと系はモット絶縁体となるが、非整数の電子数の場合、 U が大きい場合でも (理屈の上では) 金属となる。しかし、低温で非整数の電子が周期的に整列する相転移を起こすことがあり、電荷秩序と呼ばれる。このとき、高

温では遷移金属が（非整数価数ではなく）複数の整数価数を選べると考えることもでき、これを電荷の自由度という。また、電荷秩序はしばしば軌道秩序を伴う。典型的な例はドーピングしたペロブスカイト型マンガン酸化物であり、 $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ のような平均価数が 3.5 価の Mn の場合は、 $\text{Mn}^{3+} (3d^4)$ と $\text{Mn}^{4+} (3d^3)$ が市松に配列した電荷秩序をおこし、同時に Mn^{3+} の e_g 軌道が軌道秩序を起こす[3]。

2. スピネル型 AV_2O_4 における軌道秩序

e_g 軌道の軌道秩序の典型例はペロブスカイト型マンガン酸化物であるが、 t_{2g} 軌道の軌道秩序の例としてスピネル型 AV_2O_4 (A は 2 価イオン) の軌道秩序 (図 2) について説明する [4]。この V は 3 価であり、 t_{2g} 軌道に 2 個の電子がある。 A^{2+} として非磁性の Zn^{2+} , Mg^{2+} , あるいは磁性のある Mn^{2+} が入るとき、立方晶から低温で c 軸の短い正方晶へと構造相転移する (図 3 上)。このとき、 V の t_{2g} 軌道はエネルギーの低い xy 軌道とエネルギーの高い 2 重縮退した yz 軌道と zx 軌道に分裂し、1 個目の d 電子は xy 軌道を占めるが 2 個目の d 電子には yz 軌道と zx 軌道の軌道の自由度が残るため、2 個目の d 電子が軌道秩序を起こす可能性がある。実際に MnV_2O_4 では、構造相転移と同時に 2 個目の d 電子が yz 軌道と zx 軌道を交互に占める軌道秩序を起こすことが結晶構造解析により明らかとなった。またこの軌道秩序は、 V のスピンについて ab 面内方向に反強磁性、面間方向に強磁性相互作用という異方的な磁気的相互作用を生み出し、 Mn^{2+} のスピンとの間の反強磁性相互作用と合わせて、 V スピンが c 軸から傾いた特異なフェリ磁性秩序をもたらす (図 3 下)。

この MnV_2O_4 の特徴として、軌道秩序とそれに伴う構造相転移、そしてフェリ磁性秩序が同じ温度で起こることが挙げられる。結果として、磁場を印加するとフェリ磁性相転移温度が上昇し、それにつれて軌道秩序の転移温度＝構造相転移温度も上昇する。すなわち磁場を印加することによって、立方晶から正方晶への構造相転移が起こることになる (図 4) [5]。このような磁場誘起構造相転移は、スピン自由度と軌道自由度が結合した系の特徴的な振舞であるといえる。

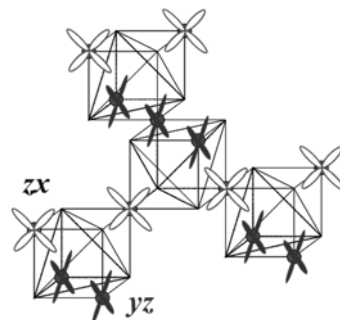


図 2 MnV_2O_4 における V の t_{2g} 軌道の軌道秩序

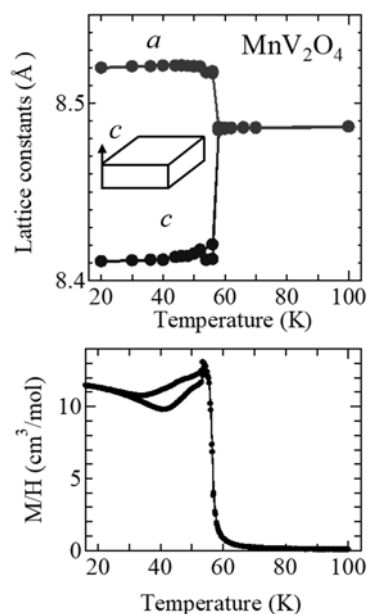
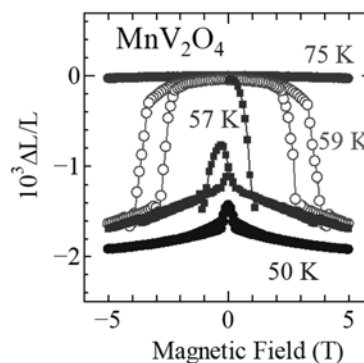


図 3 MnV_2O_4 の格子定数 (上図) と磁化 (下図) の温度依存性



3. ペロブスカイト型 $RTiO_3$ における軌道秩序

別の例として、ペロブスカイト型 $RTiO_3$ (R :希土類) について、**図 4** MnV_2O_4 の磁場誘起構造相転移
 図 4 MnV_2O_4 の磁場誘起構造相転移
 てみてみよう。この物質は Ti が 3 価であり、 t_{2g} 軌道に 1 個の電子がある。この物質系の特徴は、希土類 R のイオン半径を小さくすると Ti スピンの磁気秩序が反強磁性から強磁性へ変化することである。これは Ti の軌道秩序が R によって強的なものから反強的なものへと変化することを示唆している。この問題について、実験的・理論的に研究されてきたが、 R によって軌道秩序が変化するというはっきりとした証拠は得られていなかった。これは、 $RTiO_3$ が立方晶ではなく直方晶の歪($GdFeO_3$ 歪)があり、強的な軌道秩序も反強的な軌道秩序もこの $GdFeO_3$ 歪の対称性の中に納まってしまふからである。すなわち軌道秩序があっても、相転移としては起こらないのである。

これをスピン自由度のアナロジーで考えると、強磁性秩序したスピンに強い磁場を印加した状態に相当する。このとき、強磁性秩序は相転移としては起こらず、スピンの並んでいるのが強磁性相互作用のためなのか、磁場を印加したためなのか、原理的にはっきりとは区別できない。磁場はスピンにとって上向きと下向きの縮退を解いて特定の向きを安定化させるものであるが、これを軌道自由度に焼き直すと、結晶歪が磁場に相当することになる。すなわち軌道秩序を安定化させる結晶歪が初めから存在することによって、軌道秩序は相転移ではなくなり、Kugel-Khomskii 相互作用によるものなのか、単に結晶歪によって誘起されたものなのかは、はっきりと区別しづらくなるわけである。

しかし、磁場中のスピンの場合、相転移は見えなくても、いろいろな物理量の温度依存性を丁寧に測定すれば、強磁性相互作用が支配的なのか、単に磁場誘起のスピン状態なのかを区別することは可能である。同様に、軌道自由度の場合でも、例えば結晶格子の状態の温度変化を丁寧に測定することによって、相互作用によるものなのか、単に格子歪に誘起されたものなのかを区別することができる。図 5 は $Sm_{1-x}Gd_xTiO_3$ ($x < 0.5$ で反強磁性、 $x > 0.5$ で強磁性) の 700K までの格子定数の温度依存性を示したものである。300K 以下の格子定数の温度依存性の違いによって、50K 以下の磁性が強磁性か反強磁性かが決まることが分かる。すなわち、数 100K 程度の高温で強的な軌道秩序($x < 0.5$)、あるいは反強的な軌道秩序($x > 0.5$)が起こっていて、それが 50K 以下の低温の磁気秩序を支配していることを意味する[6]。

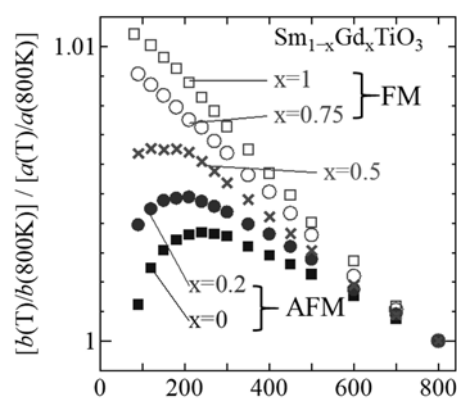


図 5 $Sm_{1-x}Gd_xTiO_3$ の格子定数の温度依存性

4. ヤーン-テラー効果と軌道秩序

軌道秩序とよく似た現象としてヤーン-テラー効果がある。これもまた、格子が歪むこと

と電子が特定の軌道を占有することが同時に起こる現象である。軌道秩序との違いは、ヤーン-テラー効果がサイト間の相互作用ではなく 1 サイト (例えば分子) でも起こること、またヤーン-テラー効果の場合は初めから格子歪が電子の縮退を解くのに重要な役割を果たしている点である。ただ、これは概念的な違いであって、実験的に軌道秩序とヤーン-テラー効果をはっきり区別するのは難しく、軌道を持つイオンが比較的孤立している場合には、ヤーン-テラー効果と呼ばれることが多い。例えば、スピネル構造 AB_2C_4 の A サイトに Fe^{2+} ($3d^6$) や Ni^{2+} ($3d^8$) が入っている場合、しばしば立方晶から正方晶に構造相転移することが知られているが、A サイトは互いに孤立しているため、ヤーン-テラー効果と呼ばれることが多い。 FeV_2O_4 は Fe^{2+} のヤーン-テラー効果と V^{3+} の軌道秩序が競合するため、逐次構造相転移が起こる[7]。

5. ボンド秩序型軌道秩序と共鳴 x 線回折

スピン自由度の秩序状態として、反強磁性や強磁性の他に、スピンパイエルス相のようなスピンシングレットを基底状態とするものもある。同様に軌道秩序の場合も、特定の軌道を占有した電子が隣同士でスピンシングレットを形成する場合がある。これは、 MnV_2O_4 などの軌道秩序が「サイト秩序型」なのに対して、「ボンド秩序型」とよばれる。

ボンド秩序型の典型例は、 $LiVO_2$ にみられる、三量体を伴う軌道秩序である。これは三角格子上的 V^{3+} ($3d^2$) が、図 6 に示すように各辺で xy 軌道どうし、 yz 軌道どうし、 zx 軌道どうし、全部で 3 つのスピンシングレットのボンドを形成し、結果としてその V-V の結合長が短くなるもの (=三量体) である。3 つの V^{3+} イオンに 2 個ずつ、全部で 6 個ある電子が、3 つのシングレットボンドに 2 個ずつ分配されることになる[8]。

しかし実験的には、 $LiVO_2$ では三倍周期に由来する超格子ピークは確認されているものの、構造解析そのものがなされておらず、結晶構造として本当に三量体となっているのかどうかさえ明らかになっていない。これはこの物質では Li 欠損が起こりやすく、正規組成の $LiVO_2$ が作製しにくいことに由来する。三量体については、別の V 酸化物で実験的に確認されている。例えば $BaV_{10}O_{15}$ では図 7 に示すような V 三量体が形成されている[9]。 $Ba_2V_{13}O_{22}$ という物質においても、V 三量体相転移が観測されている[10]。

ところで、軌道秩序の実験的観測という点について、これまでは軌道秩序に付随する結晶構造の歪の測定についてのみ議論してきた。スピンの場合は、強磁性の場合はマクロな

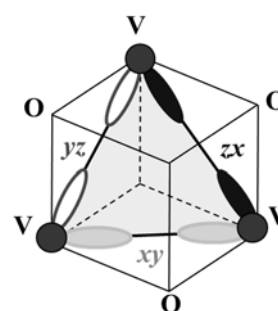


図 6 三量体を伴う V^{3+} の軌道整列

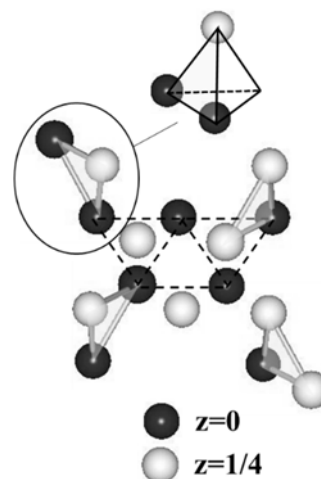


図 7 $BaV_{10}O_{15}$ における三量体構造

磁化測定で測定が可能であるし、そうでなくても中性子散乱やNMRなど、直接スピンを観測できる方法がある。それに比べると、格子の変化で軌道秩序を間接的に観測するのだけでは心許ない。軌道を直接見る方法として、共鳴x線回折実験がある。これは、x線のエネルギーが特定の原子の内殻励起に共鳴することにより、特定の準位(軌道)の情報を回折実験から得るものである。具体的には様々な q 空間の共鳴ピークの強度比を解析することによって、軌道の向きに関する情報が得

ることができる。これまでに様々な軌道秩序について共鳴x線回折実験が行われてきており、 $\text{BaV}_{10}\text{O}_{15}$ の三量体相転移についても、図8に示すような実験結果によって、図6のような軌道秩序の証拠が得られている[11]。

ただし、この実験の限界についても述べておく必要がある。まず、共鳴する遷移のエネルギーが低いと、対応するx線の波長が長すぎて結晶格子に対する回折条件を満たすことができない。 $3d$ 遷移金属酸化物では、 $1s \rightarrow 3d$ は遷移確率が小さく、 $2p \rightarrow 3d$ ではエネルギーが低すぎて上記のように回折条件を満たせないため、 $1s \rightarrow 4p$ 等への遷移を使って共鳴回折実験が行われているが、これだと間接的にしか $3d$ 軌道を観測していないことに留意する必要がある。(一方、 $5d$ 軌道の場合は $2p \rightarrow 5d$ 遷移が共鳴条件と回折条件を同時に満たすことができる。)また別の問題点として、共鳴したこと由来する回折強度の増大は、もともとのトムソン散乱によるx線回折によるピークに比べて非常に弱いということが挙げられる。トムソン散乱由来の回折ピークが重なると、共鳴x線回折ピークの解析は非常に困難である。したがって通常の実験では、トムソン散乱による回折が映進面(glide plane)の存在によって禁制になっている回折ピークを用いる場合が多い。ただし、glide planeが軌道秩序と直結したものでないスピネル型 MnV_2O_4 のような物質では、共鳴x線回折実験はあまり有効ではない。

三量体があるならそれ以上のN量体はあるのであろうか? 例えば $\text{BaV}_{13}\text{O}_{18}$ という物質の高温相では、図9左に示すような四量体を形成する[12]。四量体にV-Vボンドは5個あり d 電子は10個収容されるので、V1個あたりの d 電子数は2.5個となる。すなわち d 電子数が非整数であるのが特徴であり、実際この物質のV1個あたりの d 電子数は $34/13=2.61\dots$ である。さらに AlV_2O_4 の場合は、図9右に示すような七量体を作る[13]。このとき、ボンドの数は9なので d 電子は18個あり、V1個あたりの d 電子数は $18/7=2.57\dots$ となる。しかし最近の研

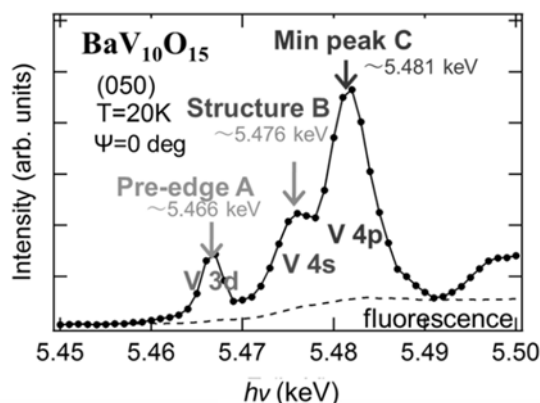


図8 $\text{BaV}_{10}\text{O}_{15}$ の共鳴x線散乱スペクトル

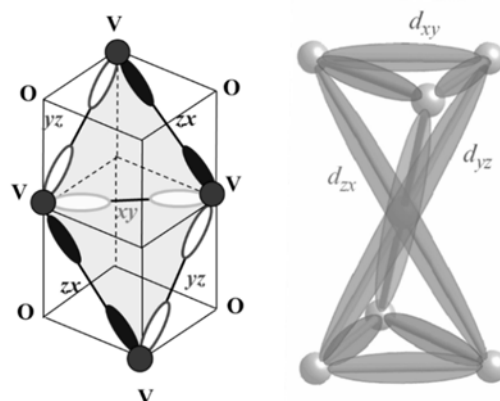


図9 四量体(左)や七量体(右)の例

究では、 AlV_2O_4 の秩序は七量体ではなく四量体と三量体に分かれているという実験結果が得られている[14]。このとき、三量体（正三角形）は上のように V1 個あたりの d 電子 2 個であり、四量体（正四面体）の方は V1 個あたりの d 電子がちょうど 3 個になると考えられる。

6. 軌道秩序と乱れ

軌道秩序の特徴の一つとして、乱れに弱いということが挙げられる。例として、 MnV_2O_4 の V サイトに Al をドーピングした実験 [15]を見ると、軌道秩序（構造相転移）は 10%の Al 置換で消失するが、フェリ磁性の転移温度は（Al が非磁性であるにも関わらず）ほとんど変化しない。この対照的な振舞は、**random filed** と **randomness in the interaction** の違いに由来する。すなわち Al ドーピングは、スピンにとっては磁氣的相互作用に対して乱れを導入するものであり、この場合はかなり多くの乱れがないと秩序が消えたりはしない。一方、軌道自由度にとって、Al ドーピングは相互作用のみでなく、構造の乱れを通じて軌道自由度への乱れた磁場として作用する。このような **random field** の存在によって長距離秩序が短距離秩序へと劇的に変化する現象はスピン系でも知られている。実際に、軌道秩序において不純物ドーピングによって短距離秩序へと変化する様子が、電子線回折実験の暗視野像によって観測されている[16]。

7. 軌道秩序・軌道ゆらぎとマクロ物性

軌道秩序がマクロな物性に与える影響の例として、電気抵抗率の振舞を見てみよう。例えば $\text{BaV}_{10}\text{O}_{15}$ では、三量体相転移を伴う軌道秩序が起こると電気抵抗が 3 桁程度上昇する（図 10 左）[9]。ただし、この場合はもともとの V の平均価数が 2.8 価（V1 個あたりの d 電子数が 2.2 個）なので、軌道秩序だけではなく電荷秩序も同時に起こっていることに留意する必要がある。いずれにせよ、軌道秩序が起こると電気抵抗率が増大するのは一般的に観測される現象である。さらに、軌道秩序によって電気抵抗率に異方性が発生することも多い（図 10 右）[12]。

スピンの場合、スピン秩序が電気抵抗に影響を与えるだけでなく、スピンの揺らぎも電気抵抗に影響を与える。様々な磁性金属において、 T_c より上でスピン揺らぎのために電気抵抗率が上昇し、 T_c 以下でスピンが秩序化すると電気抵抗率が減少する現象が観測される。

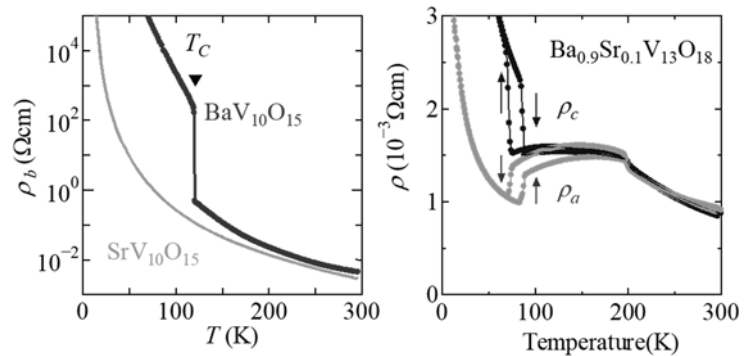


図 10 $\text{BaV}_{10}\text{O}_{15}$ (左) や $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{V}_{13}\text{O}_{18}$ (右) における軌道秩序に伴う電気抵抗率の変化

同様な現象が軌道自由度の場合も観測されるであろうか？軌道秩序が起きる物質において、軌道揺らぎがありえそうな温度領域（転移温度の上）の電気抵抗率はたいてい温度低下とともに上昇するが、これはギャップが空いた絶縁体やポーラロン伝導等で普通に見られる現象であり、必ずしも軌道揺らぎによるとは言えない。

一方、フォノン熱伝導度は軌道秩序と軌道揺らぎに対してより特徴的な振舞を示す。固体中の熱伝導は、電子によって運ばれるものと格子振動（フォノン）によって運ばれるものがある。このうち電子熱伝導度は、電気伝導度と温度の積に比例して、その比例定数は物質共通の値であるというヴィーデマン-フランツ則に従う。我々が議論しているような物質の電気伝導度から見積もった電子熱伝導度はほぼ無視できる値であり、熱は基本的にはフォノンによって運ばれている。 MnV_2O_4 の熱伝導度の温度依存性を見ると、軌道秩序の転移温度に向けて熱伝導度は減少し、軌道秩序では熱伝導度は急激に上昇する(図 11)

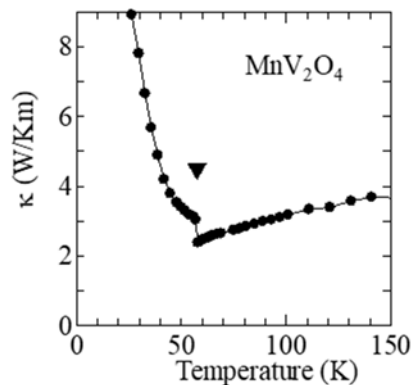


図 11 MnV_2O_4 における軌道整列に伴う熱伝導度の変化

[14]. 一般的にフォノン熱伝導度は、室温付近だと温度低下とともに（フォノン-フォノン散乱の減少により）熱伝導度は増加することが知られている。 MnV_2O_4 の熱伝導度の振舞は、転移温度以上では軌道の揺らぎによってフォノンが散乱されるため熱伝導度が減少し、転移温度以下では軌道秩序によってフォノンが散乱されなくなるために熱伝導度が上昇したと考えることができる。このような軌道揺らぎによるフォノン熱伝導度の抑制と軌道秩序によるフォノン熱伝導度の増大は、様々な軌道秩序物質で観測されている[17]。

8. 軌道自由度に関する未解決問題

軌道自由度に関する未解決の問題、あるいはこれから解決すべき課題について述べよう。

これまでに議論してきた軌道秩序を起こす物質は、主として $3d$ 遷移金属酸化物であった。 $4d$ 遷移金属酸化物の軌道秩序については、主に Ru 酸化物に関して議論されているが、基本的な振舞は $3d$ 遷移金属酸化物とはあまり変わらない。一方、スピン軌道相互作用が強い $5d$ 電子の場合、スピン軌道相互作用が強いため、スピンと軌道角運動量の合成角運動量 J がよい量子数となることが知られている。この場合、スピン自由度から独立した軌道自由度は実質的には消失することになる。しかし、スピン軌道相互作用が中間的な大きさだったり、エネルギーの近い多重項があったりすると、単純な Kugel-Khomskii 相互作用では表せない（新しいタイプの）軌道秩序がありうるのではないだろうか？

軌道秩序と電子の遍歴性の関係もよくわからないことが多い。例えば MnV_2O_4 は構造相転移を伴う軌道秩序を起こすが、それと比較して CoV_2O_4 の構造相転移は非常に小さいものである[18]。これは Co の方がイオン半径が小さいために格子定数も小さくなり、結果として V の d 軌道の遍歴性が大きくなるからであると考えられる。しかし、遍歴性が大きくても軌

道秩序が起こって電子が局在する例 ($\text{BaV}_{10}\text{O}_{15}$ など) はたくさんあり、その違いはよく分かっていない。さらに、 $\text{BaV}_{13}\text{O}_{18}$ などにおいては、軌道秩序を起こしても電気抵抗率は低い値に留まる[12]。こうした系の基底状態は不明のままである。

軌道秩序においては、「完全に秩序した状態」と「完全に無秩序の状態」の間に何か別の状態があるのではないかという期待がある。例えば鉄系超伝導体で、「軌道ネマティック秩序」というものが議論されている[19]。ネマティック秩序とは液晶相の一種で、分子の方向について秩序化しているが、分子の位置については秩序化していない状態のことである。これを軌道に当てはめた場合、軌道の方向は決まっているが軌道の位置は決まっていないということになるが、軌道の位置は結晶中に周期的にならんだ原子の位置しかありえないので、ネマティックといってもよくわからないところがある。これとよく似ていて、かつより古くから議論されていたものとして、スピルネマティック秩序と呼ばれる状態がある。これはスピルの異方性 (スピルの向く軸方向) が決まっているが、磁気秩序を伴わない、すなわちスピルの向きが決まっていない状態のことである。ただ、スピルの異方性が常磁性相でも観測される例は多いが、それはスピルネマティック秩序とは呼ばれない。実験的には、無秩序状態からネマティック状態への相転移、それからさらに秩序相への相転移と、2つの相転移を観測することが重要になるであろう。さらに、ネマティック秩序だけでなく、コストリッツ-サウレス相に対応するようなトポロジカル秩序は軌道自由度にはないのであるか？

9. 終わりに

最後は何やら怪しい話を書き散らすことになってしまったが、軌道自由度は新しい物理の舞台となりうると筆者は強く信じているので、ぜひ若い人がこの分野に参入して新しい問題にチャレンジしてくれることを願うばかりである。なお、参考文献は完全なものにしようとする膨大なものになるので、我々のグループの研究成果を中心に並べた。いずれも”and references therein”の意味であると考えて頂ければ幸いである。

10. 参考文献

- [1] K. I. Kugel and D. I. Khomskii, *Sov. Phys. JETP* **37**, 725 (1973).
- [2] A. J. Millis, *Nature* **392**, 147 (1998).
- [3] Y. Tomioka *et al.*, *Phys. Rev. B* **53**, R1689 (1996).
- [4] T. Suzuki *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 127203 (2007).
- [5] K. Adachi *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 197202 (2005).
- [6] K. Takubo *et al.*, *Phys. Rev. B* **82**, 020401(R) (2010).
- [7] T. Katsufuji *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **77**, 053708 (2008).
- [8] H. F. Pen *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1323 (1997).
- [9] T. Kajita, *et al.*, *Phys. Rev. B* **81**, 060405(R) (2010).

- [10] J. Miyazaki *et al.*, Phys. Rev. Lett. **104**, 207201(2010).
- [11] K. Takubo *et al.*, Phys. Rev. B **86**, 085141 (2012).
- [12] T. Kajita *et al.*, Phys. Rev. B **96**, 245126 (2017).
- [13] Y. Horibe *et al.*, Phys. Rev. Lett. **96**, 086406 (2006).
- [14] A. J. Browne *et al.* Phys. Rev. Mater. **1**, 052003(R) (2017).
- [15] T. Omura *et al.*, Phys. Rev. B **86**, 054436 (2012).
- [16] T. Katsufuji *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **68**, 1090 (1999).
- [17] T. Katsufuji *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **85**, 013703 (2016).
- [18] R. Koborinai *et al.*, Phys. Rev. Lett. **116**, 037201 (2016).
- [19] R. M. Fernandes *et al.*, Nature Phys. **10**, 97 (2014).