

f 電子系における多重極モーメント - CeB₆ の相図を巡って -

東京工業大学理学部 椎名亮輔

1 はじめに

重い電子系と呼ばれる一群の f 電子系化合物は、強い電子相関を反映して、大多数が低温で相転移を起こし長距離秩序を生じる。しかし、その低温秩序相の性質は、通常の超伝導、磁性といった従来から知られていた秩序相のそれとは大きく異なることが指摘されている。こうした秩序相の特異性や多様性は、 f 電子特有の複雑な電子状態を反映したものと考えられているが、その詳細な機構については不明な点が多い。現在も様々な化合物 (URu₂Si₂, CeCu₂Si₂, CeB₆ 等) で低温相の秩序変数や相図の起源を巡って活発な研究が続けられている。そして、このような特異な秩序相を理解する上で一つの鍵となり得るのが、以下に紹介する f 電子系における隠れた自由度、多重極モーメント、なのである。ここでは、80 年代初頭から日本を中心に研究されてきた CeB₆ を例にとり¹⁻¹²⁾、多重極モーメントという観点で CeB₆ の相図がどのように理解できるのかを最近の理論研究の成果¹³⁻¹⁵⁾を中心にまとめる。

2 CeB₆における主な実験事実

CeB₆は、低温領域で複雑かつ興味深い磁場-温度相図をもつことで知られている。今回取り上げるのは、その中で II 相と呼ばれている領域である。この相は古くから、 f 電子がもっている四重極モーメントによる長距離秩序であると信じられてきた。しかし、そもそも四重極秩序相とは何か、という素朴な疑問も含めて、そのミクロな起源は未解決の難問として残されてきた。以下に、問題点を整理しつつ、この系の理論研究の基礎となる主要な実験事実を示す。

2.1 相図

CeB₆には、10K 以下の低温で二つの相次ぐ相転移が存在する。図 1 が、実験的に決定された相図である。低温弱磁場で安定な III 相は、そこで自発磁気モーメントが観測されていることから、磁性相であることが確立している。一方、強磁場に広がる II 相では、ゼロ磁場で磁性は存在せず、音波に強い異常が見られるものの、如何なる構造変形も観測されていない。これらの実験事実は II 相が四重極秩序相であることを強く示唆する。ここで、四重極モーメントとはある種の電荷分極を意味し(図 2)、その対称性によって Γ_5 型 (O_{yz}, O_{xz}, O_{xy})、 Γ_3 型 (O_2^0, O_2^2) の 5 成分が定義される。秩序変数がこのうちのどれかという問題は、II 相を理解する上で最も重要なポイントであり、後に改めて詳しく議論する。図 1 に見られる II 相の転移温度の振舞も特記に値する。それは、磁場とともに急激な増加を示し、強磁場領域ですら減少の兆候は全く見えない。これは、通常の磁性体には見られない特徴である。

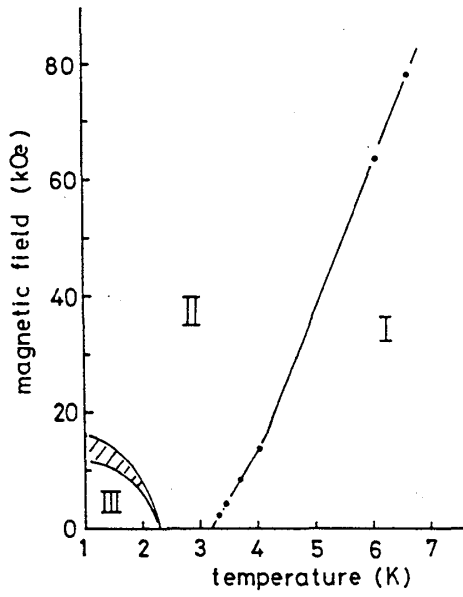


図1. CeB₆ の相図.^{1,2,6)}

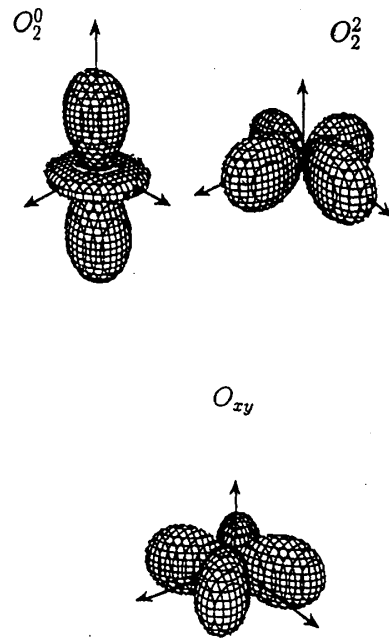
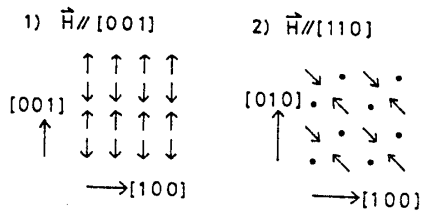
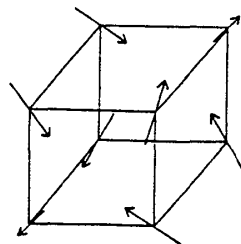


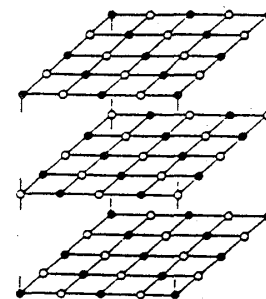
図2. 四重極モーメント.



3) $\vec{H} // [111]$



NMR



中性子回折

図3. 磁場誘起反強磁性.^{2,6)}

2.2 磁場誘起反強磁性

II 相の特性の一つに磁場誘起反強磁性がある。四重極秩序相はもともとゼロ磁場では如何なる磁気秩序ももち得ないが、 CeB_6 では、有限磁場下で反強磁性が観測されるのである。その磁気構造は、中性子回折と NMR を用いて調べられている。中性子回折は通常の $(1/2, 1/2, 1/2)$ 型の反強磁性を観測し⁶⁾、一方 NMR は図 3 に示すような複雑な磁気構造を示唆している²⁾。つまり、中性子回折と NMR の結果には深刻な矛盾がある。後に示すように、誘起反強磁性の構造は II 相の秩序変数の対称性と空間配列を決定する上で重要な鍵になるのであるが、この矛盾がそれを阻んでいるのである。

2.3 結晶構造と結晶場準位

この系の結晶構造を図 4 に示す。Ce イオンは単純立方格子を構成し、6 個の B による正八面体がその中心に位置する。

一般に Ce イオンでは f^1 配置が安定であり、強いスピン軌道相互作用で $J = 5/2$ 状態が基底多重項 (六重縮退) となる。CeB₆ の場合、これが、さらに立方結晶場によって Γ_7 二重項と Γ_8 四重項に分裂するわけである。当初、結晶場基底状態は、エントロピーの測定から Γ_7 と考えられていたが、その後、ラマン・中性子散乱、超音波測定、磁化測定などから、 Γ_8 であることが確認された^{4,5,8)}。また、 Γ_7 への励起エネルギーは、実験的に 540K と見積もられている (図 5)。

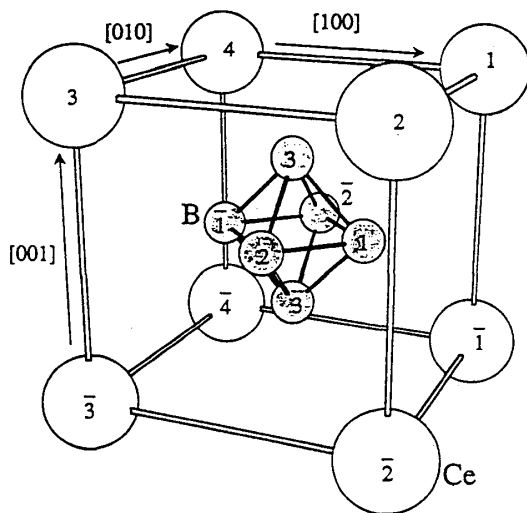


図 4. 結晶構造.

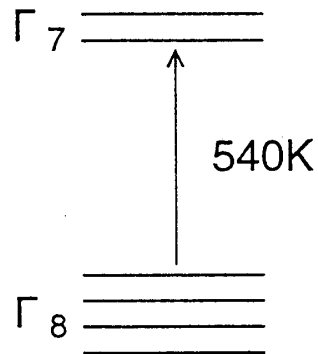


図 5. 結晶場準位.

3 秩序変数とその磁場効果に関する群論的考察¹³⁾

CeB₆ではII相の転移温度に比べてΓ₈-Γ₇励起エネルギーが非常に大きいので、Γ₇状態の影響は無視できる。つまり、理想的なΓ₈系であると言える。ここでは以下のΓ₈四重項において可能な四重極秩序相とその磁場効果を対称性の観点から考える。

$$|+\uparrow\rangle = \sqrt{\frac{5}{6}}|+\frac{5}{2}\rangle + \sqrt{\frac{1}{6}}|-\frac{3}{2}\rangle, \quad (1)$$

$$|+\downarrow\rangle = \sqrt{\frac{5}{6}}|-\frac{5}{2}\rangle + \sqrt{\frac{1}{6}}|+\frac{3}{2}\rangle, \quad (2)$$

$$|-\uparrow\rangle = |+\frac{1}{2}\rangle, \quad (3)$$

$$|-\downarrow\rangle = |-\frac{1}{2}\rangle. \quad (4)$$

3.1 活性な多重極モーメント

局所多重極モーメントは、Stevensの等価演算子の考え方のもとでは、 $J = 5/2$ の角運動量演算子から構成されるテンソルとして与えられる。ランク p ($2p+1$ 成分)の既約テンソルは次の公式で定義される。

$$J_p^{(p)} = (-1)^p \sqrt{\frac{(2p-1)(2p-3)\cdots 3\cdot 1}{2p(2p-2)\cdots 2}} J_+^p, \quad (5)$$

$$J_{q-1}^{(p)} = \frac{1}{\sqrt{(p+q)(p-q+1)}} [J_-, J_q^{(p)}]. \quad (6)$$

一般にテンソル演算子は $J = 5/2$ の多重項の場合、ランク5まで定義されるが、CeB₆のように結晶場による基底の制約がある場合、独立なテンソルの個数も大幅に減る。ランク4及び5のテンソルは、Γ₈基底ではランク1、2、3テンソルの線形結合と等価になり独立ではなくなる。表1に、活性な多重極モーメントを立方対称群O_hの既約表現として示す。四重項(3.1)-(3.4)では、3成分の双極子(dipole)、5成分の四重極(quadrupole)、7成分の八重極(octupole)、計15成分が独立なモーメントである。

3.2 磁場効果

表1から明らかなように、quadrupoleの対称性は、dipoleとoctupoleとは異なる。このため、相転移が二次の場合、ゼロ磁場では純粋な四重極秩序が期待される。ところが、外部磁場下では事情が異なってくる。磁場の方向に応じて系の対称性が低下するため、表1に示した表現はもはや既約ではなくなり、quadrupoleと同じ表現に属するdipoleとoctupoleが現れるのである。こうして、純粋な四重極秩序は磁場下では不可能になり、様々なモーメントが磁場とともに誘起されてくる。表2に立方晶の対称軸方向の磁場に対する可能な四重極相を分類した。この群論的考察から、磁場誘起反強磁性の構造が秩序変数の対称性と一義的に対応していることがわかる。また、誘起octupoleの存在も重要である。octupoleの様な高次の多重極子は実験的に観測されにくい、四重極相におけるその影響は無視できない。

表 1. Active moments in Γ_8 -quartet system.

Moments	Irreducible representations	Operators
Dipolar moments	Γ_4^-	$\frac{1}{\sqrt{2}}(-J_1^{(1)} + J_{-1}^{(1)}) = J_x$ $\frac{1}{\sqrt{2}}(J_1^{(1)} + J_{-1}^{(1)}) = J_y$ $J_0^{(1)} = J_z$
Quadrupolar moments	Γ_3^+ Γ_5^+	$J_0^{(2)} = \frac{1}{2}(2J_x^2 - J_x^2 - J_y^2) \equiv O_2^0$ $\frac{1}{\sqrt{2}}(J_2^{(2)} + J_{-2}^{(2)}) = \frac{\sqrt{3}}{2}(J_x^2 - J_y^2) \equiv O_2^2$ $\frac{1}{\sqrt{2}}(J_1^{(2)} + J_{-1}^{(2)}) = \frac{\sqrt{3}}{2}\overline{J_y J_x} \equiv O_{yz}$ $\frac{1}{\sqrt{2}}(-J_1^{(2)} + J_{-1}^{(2)}) = \frac{\sqrt{3}}{2}\overline{J_x J_x} \equiv O_{zz}$ $\frac{1}{\sqrt{2}}(-J_2^{(2)} + J_{-2}^{(2)}) = \frac{\sqrt{3}}{2}\overline{J_x J_y} \equiv O_{xy}$
Octupolar moments	Γ_2^- Γ_4^- Γ_5^-	$\frac{1}{\sqrt{2}}(-J_2^{(3)} + J_{-2}^{(3)})$ $= \frac{\sqrt{15}}{6}\overline{J_x J_y J_x} \equiv T_{xyz}$ $\frac{1}{4}[\sqrt{5}(-J_3^{(3)} + J_{-3}^{(3)}) - \sqrt{3}(-J_1^{(3)} + J_{-1}^{(3)})]$ $= \frac{1}{2}(2J_x^3 - \overline{J_x J_y^2} - \overline{J_y^2 J_x}) \equiv T_x^\alpha$ $-\frac{1}{4}[\sqrt{5}(J_3^{(3)} + J_{-3}^{(3)}) + \sqrt{3}(J_1^{(3)} + J_{-1}^{(3)})]$ $= \frac{1}{2}(2J_y^3 - \overline{J_y J_x^2} - \overline{J_x^2 J_y}) \equiv T_y^\alpha$ $J_0^{(3)} = \frac{1}{2}(2J_x^3 - \overline{J_x J_x^2} - \overline{J_y^2 J_x}) \equiv T_x^\alpha$ $-\frac{1}{4}[\sqrt{3}(-J_3^{(3)} + J_{-3}^{(3)}) + \sqrt{5}(-J_1^{(3)} + J_{-1}^{(3)})]$ $= \frac{\sqrt{15}}{6}(\overline{J_x J_y^2} - \overline{J_y^2 J_x}) \equiv T_x^\beta$ $\frac{1}{4}[-\sqrt{3}(J_3^{(3)} + J_{-3}^{(3)}) + \sqrt{5}(J_1^{(3)} + J_{-1}^{(3)})]$ $= \frac{\sqrt{15}}{6}(\overline{J_y J_x^2} - \overline{J_x^2 J_y}) \equiv T_y^\beta$ $\frac{1}{2}(J_2^{(3)} + J_{-2}^{(3)}) = \frac{\sqrt{15}}{6}(\overline{J_x J_x^2} - \overline{J_y^2 J_x}) \equiv T_x^\beta$

The bars on the products of the angular-momentum operators represent the sum with respect to possible permutations of the indices x, y and z ; for example, $\overline{J_x J_y} = J_x J_y + J_y J_x$. The superscript (\pm) on Γ refers to negative or positive parity under time reversal.

3.9 擬スピン表示

上記のような複雑な自由度を記述するにあたって、擬スピンを導入すると便利である。四重項 (1)-(4) を $|\tau, \sigma\rangle$ と書こう。このとき、 f 電子の生成消滅演算子を空状態 $|0\rangle$ に対して $f_{\tau, \sigma}^\dagger |0\rangle = |\tau, \sigma\rangle$ 、 $f_{\tau, \sigma} |\tau, \sigma\rangle = |0\rangle$ と定義できる。これを用いて、以下に大きさ $1/2$ の二種類の擬スピン τ と σ を導

表 2 . Possible quadrupolar phases for typical field directions.

Field direction	Quadrupolar moments	Induced dipolar moments	Induced octupolar moments	Symmetry
(0, 0, 1)	O_2^0	J_x	T_x^α	$C_{4v}(\Gamma_1)$
	O_2^2	-	T_x^β	$C_{4v}(\Gamma_3)$
	O_{xy}	-	T_{xyz}	$C_{4v}(\Gamma_4)$
	O_{yz}	J_y	T_y^α, T_y^β	$C_{4v}(\Gamma_5)$
	O_{zx}	J_x	T_x^α, T_x^β	$C_{4v}(\Gamma_5)$
(1, 1, 1)	$O_2^0, 2O_{xy} - O_{yz} - O_{zx}$	$2J_x - J_x - J_y$	$2T_x^\alpha - T_x^\alpha - T_y^\alpha, T_x^\beta - T_y^\beta$	$C_{3v}(\Gamma_3)$
	$O_2^2, O_{yz} - O_{zx}$	$J_x - J_y$	$T_x^\alpha - T_y^\alpha, 2T_x^\beta - T_x^\beta - T_y^\beta$	$C_{3v}(\Gamma_3)$
	$O_{xy} + O_{yz} + O_{zx}$	$J_x + J_y + J_z$	$T_x^\alpha + T_y^\alpha + T_x^\alpha, T_{xyz}$	$C_{3v}(\Gamma_1)$
(1, 1, 0)	O_2^0, O_{xy}	$J_x + J_y$	$T_x^\alpha + T_y^\alpha, T_x^\beta - T_y^\beta$	$C_{2v}(\Gamma_1)$
	O_2^2	$J_x - J_y$	$T_x^\alpha - T_y^\alpha, T_x^\beta + T_y^\beta$	$C_{2v}(\Gamma_4)$
	$O_{yz} + O_{zx}$	J_x	T_{xyz}, T_x^α	$C_{2v}(\Gamma_3)$
	$O_{yz} - O_{zx}$	-	T_x^β	$C_{2v}(\Gamma_2)$

The definitions of the multipolar-moment operators are given in Table I. The horizontal bar represents the absence of induced moments.

入する。

$$\tau = \frac{1}{2} \sum_{\tau, \tau', \sigma} f_{\tau, \sigma}^\dagger \rho_{\tau, \tau'} f_{\tau', \sigma} \quad (7)$$

$$\sigma = \frac{1}{2} \sum_{\tau, \sigma, \sigma'} f_{\tau, \sigma}^\dagger \rho_{\sigma, \sigma'} f_{\tau, \sigma'} \quad (8)$$

ここで $\rho_{\tau, \tau'}$ は Pauli 行列である。

立方対称群における変換演算子を

$$\hat{R}|\tau, \sigma\rangle = \sum_{\tau', \sigma'} R(\tau', \sigma'; \tau, \sigma) |\tau', \sigma'\rangle, \quad (9)$$

と定義すれば、この基底変換によって擬スピンの各成分は

$$\hat{R}\tau^\alpha\hat{R}^{-1}, \hat{R}\sigma^\alpha\hat{R}^{-1} \quad (10)$$

のように変換される。こうして擬スピンの対称性を調べることで、立方対称群の既約表現を擬スピンを用いて再構成することができる。表 1 の多重極演算子と Γ_8 基底での行列要素を比較し、15 種類の多重極の擬スピン表示を表 3 に得る。

表 3. Pseudo-spin representation of multipoles.

Vectorial notations	Pseudo-spin representations	Original multipolar operators
τ'	(τ^x, τ^z)	$\frac{1}{8}(O_2^0, O_2^2)$
μ	$2(\tau^y\sigma^x, \tau^y\sigma^y, \tau^y\sigma^z)$	$\frac{1}{2}(O_{yz}, O_{zx}, O_{xy})$
σ	$(\sigma^x, \sigma^y, \sigma^z)$	$\frac{7}{15}J - \frac{2}{45}T^\alpha$
η	$(-\tau^z\sigma^x + \sqrt{3}\tau^x\sigma^z, -\tau^z\sigma^y - \sqrt{3}\tau^x\sigma^y, 2\tau^z\sigma^z)$	$-\frac{1}{15}J + \frac{7}{90}T^\alpha$
ζ	$(-\sqrt{3}\tau^z\sigma^x - \tau^x\sigma^z, \sqrt{3}\tau^z\sigma^y - \tau^x\sigma^y, 2\tau^z\sigma^z)$	$\frac{\sqrt{5}}{30}T^\beta$
ξ	τ^y	$\frac{\sqrt{5}}{45}T_{xyz}$

Here $T^\alpha = (T_x^\alpha, T_y^\alpha, T_z^\alpha)$ and $T^\beta = (T_x^\beta, T_y^\beta, T_z^\beta)$.

4 対称 RKKY 模型

CeB₆ における安定な四重極秩序相を調べるにあたって、サイト間相互作用の型が重要な問題となる。ここでは、解析の出発点として、大川による RKKY 模型をとる^{13,16)}。一般に RKKY 相互作用は伝導バンドや f -状態との混成要素の型に依存して複雑になるが、混成が局所的で軌道に依らないとき RKKY の各交換過程で軌道は保存され、相互作用の型は比較的単純になる。このとき、相互作用は擬スピンを用いて

$$H = D \sum_{\langle i,j \rangle} \left(\tau_i \cdot \tau_j + \sigma_i \cdot \sigma_j + 4(\tau_i \cdot \tau_j)(\sigma_i \cdot \sigma_j) \right) \quad (11)$$

となる。ここで、反強磁性 ($D > 0$) の最近接相互作用を仮定している。表 3 に示した擬スピンと各多重極との対応関係を用いて、(11) を多重極間相互作用に書き換えれば次式を得る。

$$H = D \sum_{\langle i,j \rangle} \left(\tau'_i \cdot \tau'_j + \mu_i \cdot \mu_j + \sigma_i \cdot \sigma_j + \eta_i \cdot \eta_j + \zeta_i \cdot \zeta_j + \xi_i \cdot \xi_j \right). \quad (12)$$

このように (11) は、表 3 に定義された多重極間に等しい相互作用を与える模型になっている。この意味で (11) を「対称 RKKY 模型」と呼ぶ。

次に Zeeman 項を考える。磁場 H に対して Zeeman 項は

$$H_Z = -g\mu_B \sum_i \mathbf{J}_i \cdot \mathbf{H} \quad (13)$$

となるが、基底を Γ_8 に限っているので、

$$H_Z = -\frac{7}{3}g\mu_B \sum_i \left(\sigma_i + \frac{4}{7}\eta_i \right) \cdot \mathbf{H} \quad (14)$$

と書ける。この式は、(13) と異なり、既に結晶場効果による異方性を含んでいる。

(12) に平均場近似を適用し、表 2 で考察した対称性に注意すれば、磁場下で可能な全ての相の平均場解を得ることができる。それに基づいて以下に議論を進める。

4.1 相図

各相の自由エネルギーを比較すれば、安定相に関する相図が得られる。(001)、(111) 磁場方向の各相図を図6に示す。(001) 磁場では、弱磁場領域で O_2^0 相が安定であり、強磁場領域では O_{xy} 相と O_2^0 相が縮退する。常磁性相から四重極相への転移は常に二次であり、実験と同様の転移温度の上昇が見られる。これは、磁場による dipole と octupole の強い誘起によって、四重極秩序がさらに安定性を増すためである。(111) 磁場 (及び (110) 磁場) でも同様の相図が得られ、表2の分類のもとでともに弱磁場相は Γ_1 であり、強磁場相にはやはり二重縮退がある。これらの結果を比較すれば、転移温度は弱磁場ではほとんど等方的であるが、磁場の増加とともに $T_Q(001) < T_Q(110) \sim T_Q(111)$ のような異方性を示す。これも実験と定性的に一致している。

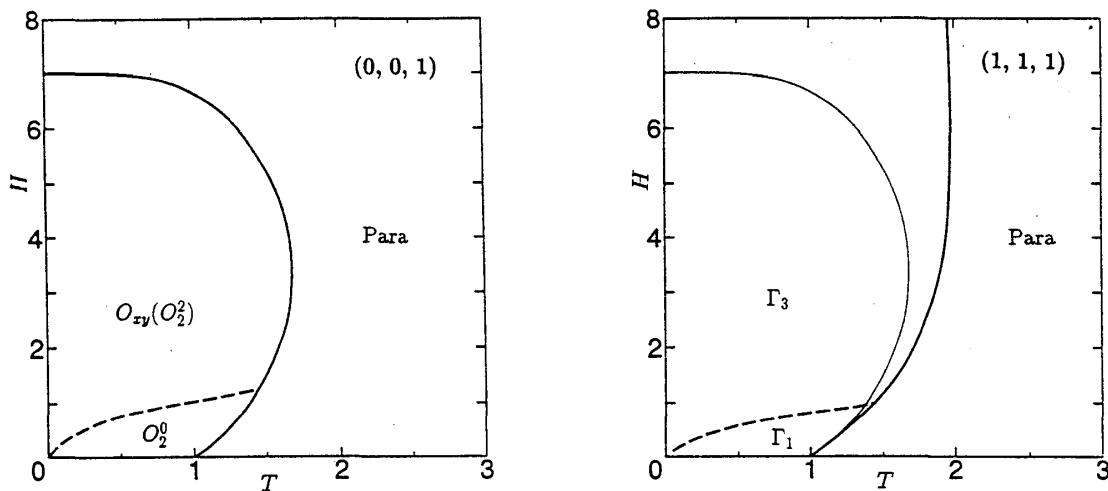


図6. 対称 RKKY 模型の相図.

4.2 磁化

四重極子秩序の形成は磁化過程にも強い影響を与えることが予想される。このことを調べるため、各磁場方向の磁化曲線も計算した。結果を図7に示す。弱磁場領域では、孤立した Γ_8 基底での結果と比べて、上記の安定な四重極相の磁化は若干増加する。一方で、強磁場になると、容易軸である (001) 方向の磁化が強く抑えられるため、孤立系で存在した $M(001) > M(110) > M(111)$ のような異方性が弱まり、結果として等方的に近くなる。この結果は、 $Ce_xLa_{1-x}B_6$ における $x=1$ と $x \rightarrow 0$ の各場合の単位 Ce 当たりの磁化に対応し、図8に示す実験値と一致を得ている。ただし、理論では近藤効果の影響を考慮していないため、定量性については問題が残る。

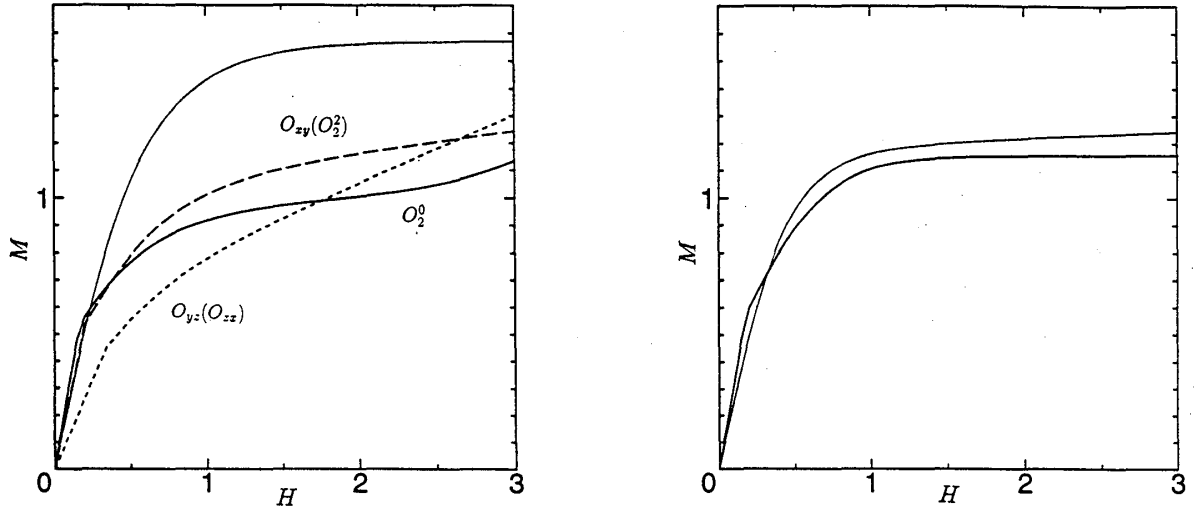


図7. 各相の磁化：細線は孤立系の値.

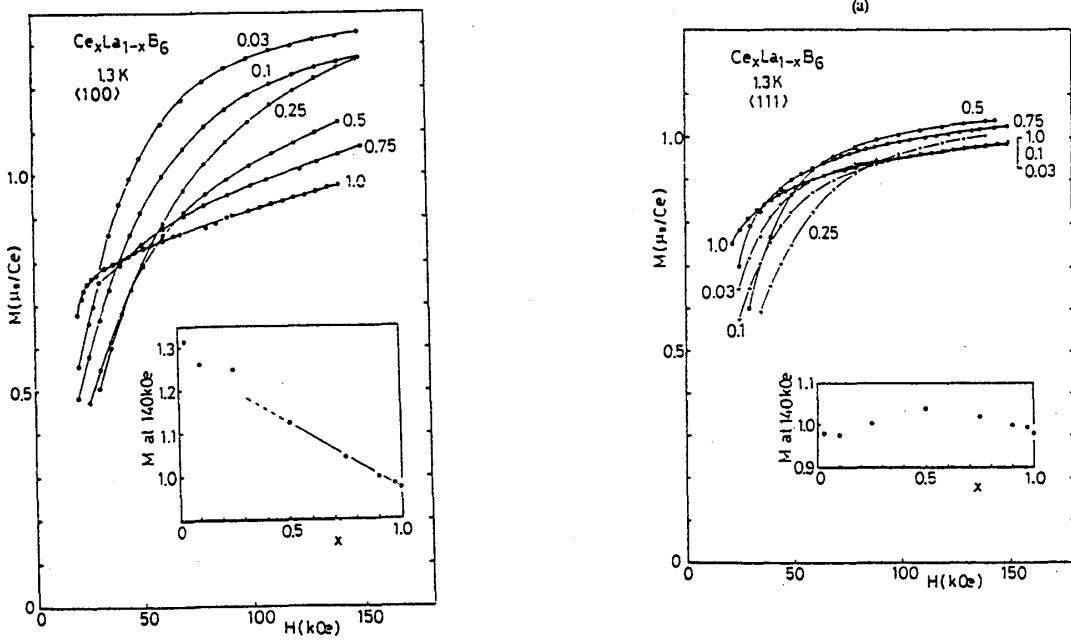


図8. $Ce_{1-x}La_xB_6$ の磁化⁵⁾

5 CeB₆の有効模型¹⁵⁾

II 相の転移温度や磁化の定性的な振舞に関して、対称 RKKY 模型は良い出発点となっていることを見た。しかし模型の高い対称性のため、相の競合や縮退を生じ、II 相の秩序変数を特定するまでには至らない。秩序変数の対称性を曖昧さなく決めるためには、(12) の相互作用に現実の効果を取り込むことが不可欠になるわけだが、その際重要となるのが超音波実験の結果である。超音波で測定される弾性ゆがみは直接四重極モーメントと結合しており、このため NMR や中性子回折と異なり、サイト間相互作用のみによって決まるゼロ磁場での純粋な四重極相の情報が得られるからである。それによれば、ゼロ磁場で転移点における弾性定数 c_{44} の異常が $c_{11} - c_{12}$ のそれに比べて大きい。このことは、ゼロ磁場で Γ_5 型 (O_{yz}, O_{zx}, O_{xy}) の相が安定化していることを示唆し、また同時に Γ_5 型の四重極相互作用が全ての多重極相互作用のうち最も大きいことを意味する。こうして、次の有効模型を得る。

$$H = D \sum_{(ij)} \left(\tau'_i \cdot \tau'_j + \sigma_i \cdot \sigma_j + \eta_i \cdot \eta_j + (1 + \delta) \mu_i \cdot \mu_j + \zeta_i \cdot \zeta_j + \xi_i \cdot \xi_j \right) \quad (15)$$

ここで、 δ が Γ_5 型の四重極相互作用の増加分を表している。

5.1 平均場解

$\delta = 0$ の場合の結果が前章にあるので、ここではまず $\delta > 0$ の場合に安定相がどう変化を示そう。(001) 方向では、強磁場相の縮退が O_{xy} に解け、それが結果的にゼロ磁場まで安定化する。(110) 方向でも同様で、強磁場の $O_{yz} + O_{zx}$ (Γ_3) 相が全領域の安定相として選ばれる。一方、(111) 方向では、弱磁場相の $O_{yz} + O_{zx} + O_{xy}$ (Γ_1) 相が強磁場側に安定領域を広げてゆく。つまり、少なくとも T_Q の上昇が見られる程度の磁場領域において、各磁場方向の安定相とその際の誘起反強磁性の構造は以下の様に一義的に決まる (表 2 参照)。

- (001) $\rightarrow O_{xy}$ 相：誘起反強磁性は存在せず
- (111) $\rightarrow O_{xy} + O_{yz} + O_{zx}$ 相：磁場と平行な反強磁性モーメント
- (110) $\rightarrow O_{yz} + O_{zx}$ 相：磁場と垂直な反強磁性モーメント (J_z)

このときの誘起反強磁性の磁場依存性を図 9 に示す。(111) 及び (110) 方向では反強磁性が誘起されるが、その値は強磁性成分に比べて非常に小さい。 T_{xyz} 型の誘起 octupole も図 9 にプロットした。反強磁性とは対照的に、各磁場方向で強い誘起が見られ、この型の octupole が全方向で主要な誘起モーメントとなっていることがわかる。前にも指摘した様に、誘起モーメントの存在が T_Q の上昇をもたらしていると解釈できるわけであるが、上記の三方向の相はいずれも T_{xyz} 型 octupole を誘起することによって安定化しているのである。特に、(001) 磁場では反強磁性の誘起が対称性から禁止されるので、このときの T_Q の上昇は純粋に octupole からの寄与によっている。

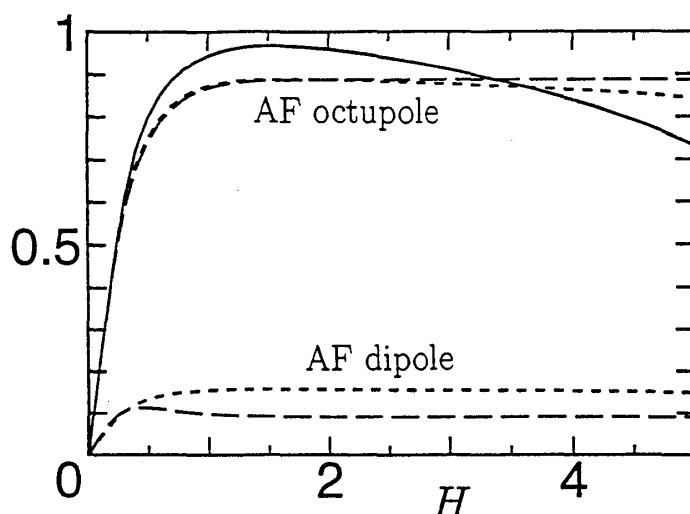


図9. 磁場誘起モーメント：実線－(001) 磁場、破線－(111) 磁場、点線－(110) 磁場.

5.2 中性子回折実験との比較

二章で述べた様に、磁場誘起反強磁性は、中性子回折と NMR によって調べられている。平均場理論の結果は次の中性子回折の結果と一致している。

- 反強磁性は (001) 磁場に対して観測されていない。(ただし、実験はそれが存在しないこと自体を示したわけではない。)
- (111) 磁場での反強磁性モーメント ($0.1\mu_B$) は、その強磁性成分 ($0.9\mu_B$) に比べて非常に小さい。
- (110) 磁場に対して磁場と垂直方向 (J_z) のモーメントが観測されている。

このように、平均場理論は中性子回折の主要な結果を説明する。一方、NMR の結果を議論する際には、核スピンの超微細相互作用に関する正しい知識が必要になる。この点については次章で詳しく議論する。

§6. NMR の新しい解釈^{14, 15)}

CeB₆ の NMR は、単位胞当たり 6 個ある ¹¹B に関して行われた。その結果は、これまで、中性子回折の結果と矛盾していると考えられており、それが II 相に関する我々の理解を阻んでいた。一方、これまでの理論的考察によって、磁場下での II 相は dipole、quadrupole、octupole の混合相であることがわかった。こうして、この多重極子の混合相という視点で NMR の実験結果をもう一度見直すことが必要になってきたのである。

6.1 実験事実

最初に、¹¹B NMR の基礎的事項を簡単に説明する。¹¹B は大きさ 3/2 の核スピンをもつので、それを I と表記すれば、外部磁場下での核スピン状態は主に以下の局所的なハミルトニアンによって

決まる。

$$H = -\gamma I \cdot H + q(3I_z^2 - I^2). \quad (16)$$

ここで、第一項は核ゼーマン項、第二項は核四重極相互作用である。 $q=0$ のとき、ゼーマン分裂した核スピン状態間のエネルギー差は常に等しくなるので (γH)、このとき、唯一つの磁場方向に依らない共鳴線が得られる。一方、 $q \neq 0$ となると、状態間のエネルギー差は異なってくるので、共鳴線は分裂し三本になり、弱い角度依存性をもつようになる。実際、 CeB_6 の I 相の NMR は、このような立場でほぼ完全に解釈できる。

次に、II 相の実験結果を見ていこう。実験は、図 10 に示す (001), (111), (110) の各対称軸を含む一般の方向の磁場に対して行われた。結果は、(001) 軸からの磁場の角度 θ について、図 11 に与えられている。これより、II 相に入ると I 相における三本の共鳴線がさらに各々二重に分裂し、各 B サイト当たり六本になっていることがわかる。この共鳴線の分裂は、II 相での四重極秩序に起因して、新たな内部磁場が発生したことを意味している。この内部磁場が II 相の秩序変数に関する情報を担っているのだが、それを明らかにするためには、B 核スピンの超微細相互作用を用いた解析が必要になる。この点に関して、滝川等は Ce サイトに誘起された dipole との相互作用を用いて可能な磁気構造を調べ、それが中性子回折と矛盾していることを指摘した。これに対して、我々は先に、多重極という観点で超微細相互作用を考え直すことの必要性を強調した。以下に、図 4 に示した結晶構造における各 B 核スピンと Ce サイトの誘起多重極との可能な相互作用の型を導く。

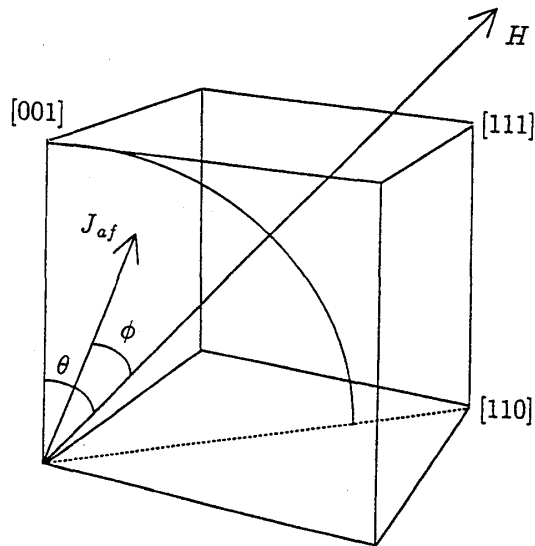


図 10. 一般の磁場方向.

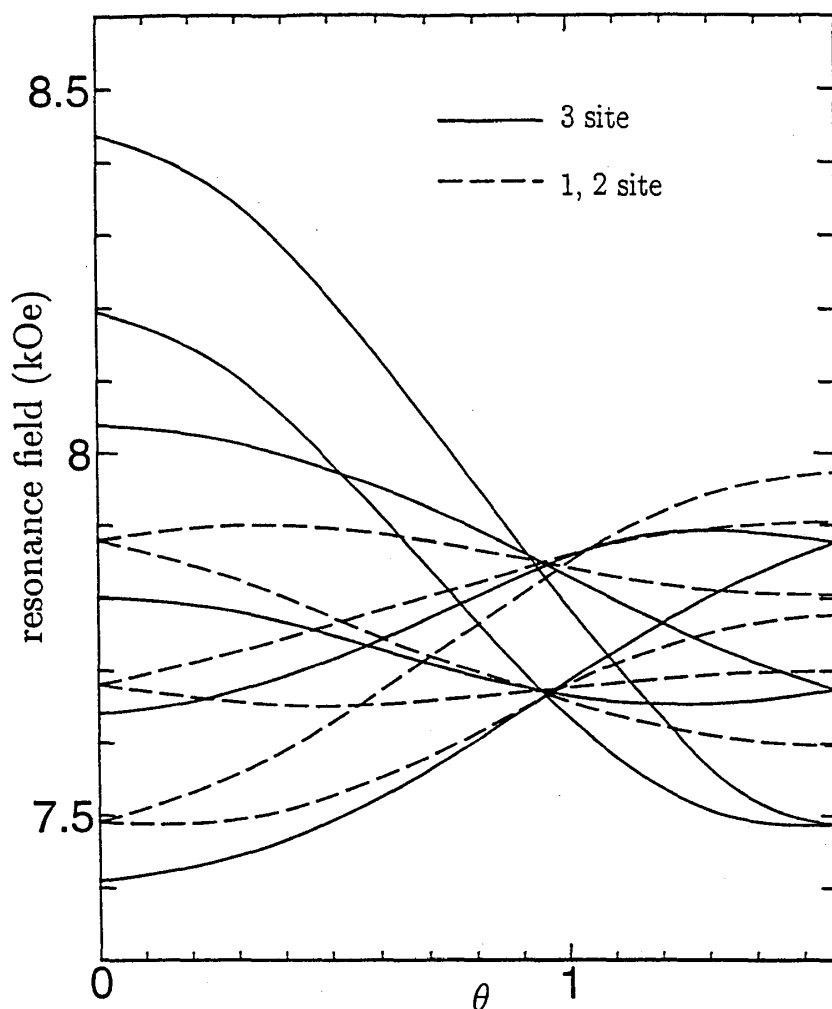


図 11. NMR 共鳴線 (実験値).³⁾

6.2 II 相における超微細相互作用

まず、 $B^{(3)}-Ce^{(1)}$ 相互作用を考えよう。(各原子の番号は図 4 による。) 一般に、相互作用の型は、各格子点の周りではなく相互作用軸の周りの対称性によって決まる。 $B^{(3)}-Ce^{(1)}$ 相互作用の場合、B イオンが低対称点に位置しているため、唯一可能な対称変換は $(\bar{1}, 1, 0)$ 面に対する鏡映である。こうして、 CeB_6 自体は立方晶であるにもかかわらず、超微細相互作用のもつべき対称性はこの鏡映不変性のみということになる。ここで、鏡映変換の基底として各モーメントを even と odd に分類しておこう。核スピンのについては、 I_x 及び $I_x + I_y$ を even、 $I_x - I_y$ を odd とする¹⁷⁾。このとき、Ce 多重極は表 4 のように分類される。時間反転不変性から、B 核スピンの結合可能なのは dipole と octupole である。それらに関して、parity の等しいもの同士の積の適当な線形結合が、相互作用の一般形となる。この手続きは $B^{(3)}-Ce^{(2)}$, $Ce^{(3)}$, $Ce^{(4)}$ の各相互作用にも全く同様に適用できる。

ここで、再び、中性子回折から示唆されている $(1/2, 1/2, 1/2)$ 型の秩序を仮定しよう。このとき、各モメントの $Q = (1/2, 1/2, 1/2)$ 成分を $J(Q)$ 、 $T(Q)$ と書けば、 $B^{(3)}$ の核スピンの誘起多重極の Q 成分との相互作用は以下ようになる。

$$H_3^{hf} = aI_x\tilde{T}_{xyz}(Q) + b\{I_x\tilde{J}_y(Q) + I_y\tilde{J}_x(Q)\} \\ + c\{I_x\tilde{T}_y^\alpha(Q) + I_y\tilde{T}_x^\alpha(Q)\} + d\{I_x\tilde{T}_y^\beta(Q) - I_y\tilde{T}_x^\beta(Q)\}. \quad (17)$$

ここで、 \tilde{J} 、 \tilde{T} は各々の飽和値でスケールした量を意味する。(17) の導出にあたって最近接相互作用のみを考えたが、仮に $Ce^{(1-4)}$ との結合を考慮しても、型自体は変化しない。同様に $B^{(1)}$ の核スピンの相互作用は次のようになる。

$$H_1^{hf} = aI_x\tilde{T}_{xyz}(Q) + b\{I_y\tilde{J}_z(Q) + I_z\tilde{J}_y(Q)\} \\ + c\{I_y\tilde{T}_z^\alpha(Q) + I_z\tilde{T}_y^\alpha(Q)\} + d\{I_y\tilde{T}_z^\beta(Q) - I_z\tilde{T}_y^\beta(Q)\}. \quad (18)$$

このように、超微細相互作用を慎重に考えると、通常の dipole との相互作用のみならず、octupole との相互作用も可能であることがわかる。

表 4 . Possible quadrupolar phases for general field directions.

Quadrupoles	Induced dipoles	Induced octupoles	Symmetry
O_2^0 $O_{yz} + O_{zx}$ O_{xy}	$J_x + J_y$ J_z	$T_x^\alpha + T_y^\alpha$ T_z^α $T_x^\beta - T_y^\beta$ T_{xyz}	Even
O_2^2 $O_{yz} - O_{zx}$	$J_x - J_y$	$T_x^\alpha - T_y^\alpha$ $T_x^\beta + T_y^\beta$ T_z^β	Odd

Quadrupolar phases in the general field direction are classified by the parity under the reflection. In both even- and odd-parity phases, the primary quadrupolar order parameter is mixed with various components of dipoles and octupoles as well as another types of quadrupoles, as shown in this table.

6.3 一般の磁場方向の平均場解と NMR 分裂幅

図 11 における II 相での分裂を詳しく見ていこう。三本の共鳴線の分裂は、核四重極の分裂への影響を無視すれば等価なはずで、実際実験的にも誤差の範囲でそうになっている。そこで、各分裂を平均してプロットした結果を図 12 に示す。分裂自体の角度変化は比較的単純であり、次のような特徴を示している事がわかる。

- $B^{(3)}$ における $\cos\theta$ 的依存性
- $B^{(1)}$ における $\sin\theta$ 的依存性
- (111) 方向での交差

さて、このような実験結果と比較し得る理論値を計算するためには、図 10 に示す一般の磁場方向の平均場解が必要になる。このとき、各四重極と誘起多重極との関係は再び表 4 で整理できる。一般の磁場方向での四重極相は、同じ parity をもつ全ての多重極を誘起するので、対称軸方向の磁場下のそれに比べてさらに複雑になる。dipole と octupole T_{xyz} の角度依存性の計算値が図 13、14 である。§5 における対称軸方向の安定相は全て even parity なので、角度変化に対して相転移はない事が予想されるが、結果はやはり全角度で連続的である。反強磁性モーメントは (001) 方向で誘起されず、そこからずれると誘起されてくるが、(111) 方向のとき一旦極小をもつ。これは、inset に示したように、(111) の近傍でモーメントが磁場に垂直から平行に急激に向きを変えることに関係しているものと思われる。octupole T_{xyz} は角度変化が少なく、その値は全角度で非常に大きい。これらの結果を (17) 及び (18) と組み合わせて、以下に分裂の理論値を議論する。

ここで、 $H_{3(1)}^{hf}$ を $B^{(3)}$ 及び $B^{(1)}$ の相互作用とすれば、 $H_{3(1)}^{hf} = -H_{3(1)}^{hf}$ が成り立つので、実は (17) と (18) それ自体が共鳴線の分裂幅と比例関係にある。一般に核ゼーマン項は超微細相互作用に対して十分大きいので、核スピン I を磁場方向の値

$$I \propto \frac{1}{\sqrt{2}}(\sin\theta, \sin\theta, \sqrt{2}\cos\theta). \quad (19)$$

で置き換えることができる。(正確には、一次摂動計算を行えばよい。) こうして、NMR の分裂幅を以下の形に求める事ができる¹⁸⁾。

$$\Delta_3^{hf}(\theta) = \tilde{a}\tilde{T}_{xyz}(Q)\cos\theta - \left\{ \tilde{b}\tilde{J}_x(Q) + \tilde{c}\tilde{T}_x^\alpha(Q) \right\} \sin\theta \quad (20)$$

$$\begin{aligned} \Delta_1^{hf}(\theta) = & \frac{\tilde{a}}{\sqrt{2}}\tilde{T}_{xyz}(Q)\sin\theta - \left\{ \frac{\tilde{b}}{2}\tilde{J}_z(Q) + \frac{\tilde{c}}{2}\tilde{T}_z^\alpha(Q) \right\} \sin\theta \\ & - \left\{ \frac{\tilde{b}}{\sqrt{2}}\tilde{J}_y(Q) + \frac{\tilde{c}}{\sqrt{2}}\tilde{T}_y^\alpha(Q) \right\} \cos\theta. \end{aligned} \quad (21)$$

ここで \tilde{a} , \tilde{b} , \tilde{c} は (6.2) の a , b , c に比例する定数である。もし、ここで octupole の寄与を全て無視し、dipole からの寄与のみを考慮すれば、明らかに上式は実験を説明できない。滝川等が (1/2, 1/2, 1/2) 型の配列を否定したのは、この理由による。しかし、octupole を考慮することで状況が一変するのである。先だって指摘した様に、平均場理論は octupole T_{xyz} の強い誘起を導き、それがほとんど磁

場方向によらない事を示している。この結果は、上式と併せてみると、NMR の実験結果にうまく適合するのである。すなわち、 T_{xyz} の寄与のみを考え、その角度依存性を無視すれば、それだけで実験の主要な特徴である Δ_3^{hf} の $\cos\theta$ -依存性と Δ_1^{hf} の $\sin\theta$ -依存性が説明できる。さらに詳細に実験結果を見ると、そこには単純な $\cos\theta$ 、 $\sin\theta$ からのずれが存在する。これは、おそらく他の弱い誘起モーメントの影響であることが予想される。(20) と (21) で、 J と T^α からの寄与も想定しパラメータを $\bar{a} = \bar{b} = \bar{c}$ と設定すれば、図 12 に示した理論値が得られる。理論値は、若干 Δ_1^{hf} の $\sin\theta$ からのずれを過大評価するが、単純なパラメータの割にはよく一致している。

こうして、NMR の主要な結果は、平均場理論に基づいて多重極との超微細相互作用を適切に考慮することで理解することができる。5 章の結果と総合して、我々は、中性子回折と NMR に何ら矛盾は存在しないと結論する。NMR、中性子回折ともに Π 相が octupole を強く誘起した $(1/2, 1/2, 1/2)$ 配列の四重極秩序相であることを示している。そして重要なことは、NMR が実はその誘起 octupole を観測していたということである。つまり CeB_6 は f 電子系の特異な秩序相における octupole の役割が明確に理解された最初の例と言えるであろう。

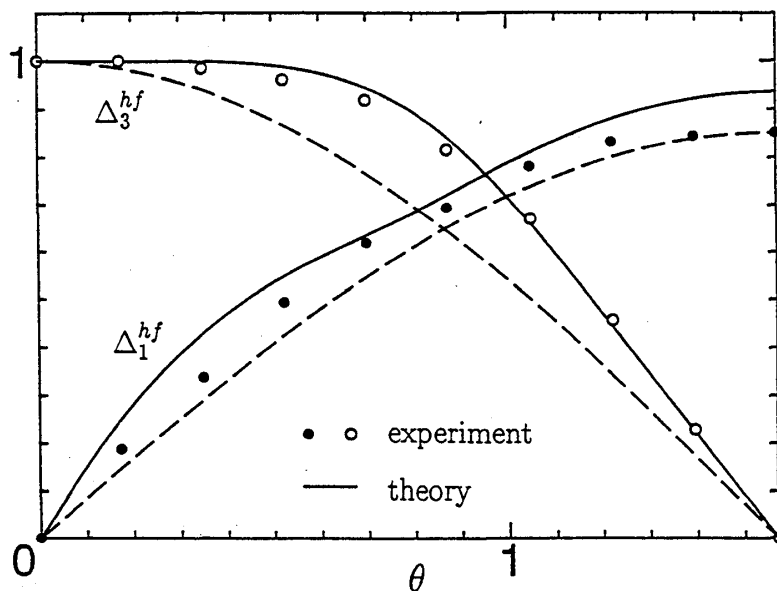


図 12. NMR 分裂幅：破線は $\cos\theta$ 及び $\sin\theta$.

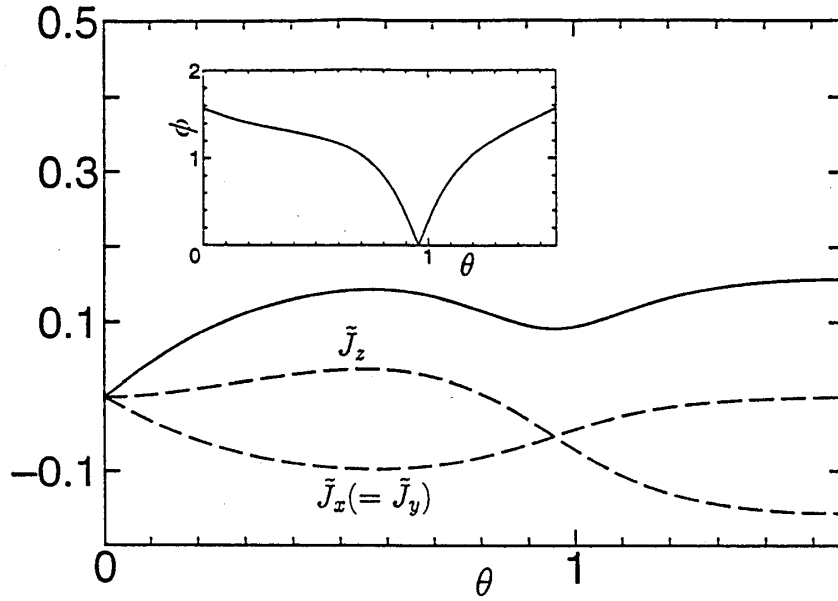


図 13. 誘起 AF dipole : inset に磁場との相対的な角度を示す.

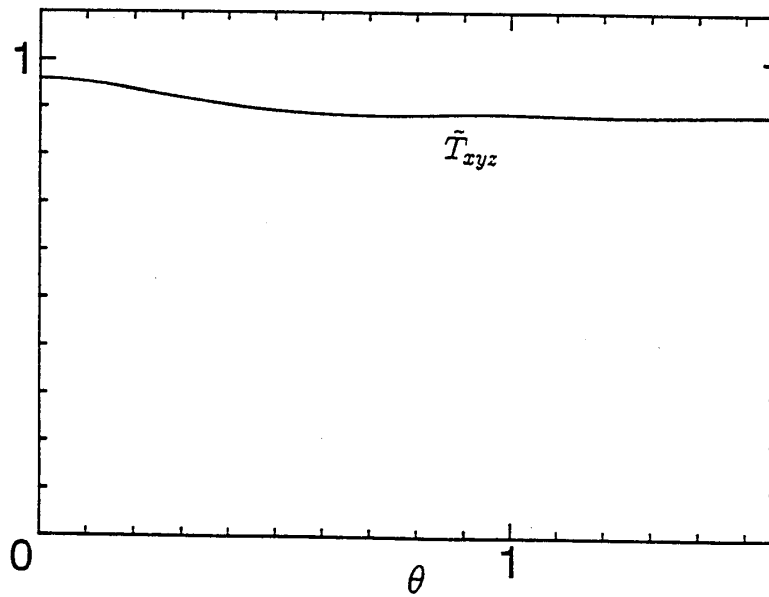


図 14. 誘起 AF octupole T_{xyz} .

7 まとめ

一般に、 f 電子系化合物において結晶場状態に縮退がある場合、もしくは結晶場が小さい場合、多重極以上の多重極モーメントが現象に関与する可能性が出てくる。このような多重極相互作用は小さいと考えられがちであるが、RKKY 相互作用が主要な相互作用である場合、全ての多重極間の相互作用はテンソルの階数によらず同程度の大きさになる。つまり f 電子系では高次の多重極が主要な秩序変数になり得るのである。一例として CeB_6 を取り上げ、その相図が【多重極モーメント】という視点でどの様に理解できるかを見てきた。高次の多重極 octupole が、この系における二つのミステリー、すなわち磁場中での転移温度の上昇と中性子回折・NMR の矛盾の謎を解く鍵であることが明らかになった。

f 電子系の秩序相は、その複雑さゆえ、理論的にはっきり理解されている系はむしろ少数で、今だにその大多数が未知の領域にある。ここに紹介した【多重極モーメント】は、複雑さの中に潜む f 電子系特有の現象として、今後の研究の重要なポイントになり得る。最後に、 CeB_6 とともにこれまで精力的に研究されてきた URu_2Si_2 と CeCu_2Si_2 の特異な秩序相についてその問題点を簡単にまとめておく。 URu_2Si_2 は低温で超伝導を示すが、その前に 17.5K で比熱、帯磁率等に異常があり、弱い反強磁性の存在が中性子回折から確認されている。比熱の大きさとびに対して磁気モーメントの大きさが極端に小さいことから、隠れた秩序変数の存在が示唆されているが、現段階でその詳細は解っていない¹⁹⁾。 CeCu_2Si_2 はやはり超伝導体として有名だが、その相図は複雑で、低温弱磁場の超伝導相を囲むように A 相、B 相と素性のわからない相が強磁場領域まで広がっている。そこでは、弱い反強磁性すら見つかっていない²⁰⁾。これらの系の秩序変数を決定し、相図を理解することも今後の重要な課題である。

謝辞

本稿で紹介した CeB_6 に関する一連の研究は、斯波弘行、酒井治、Peter Thalmeier 各先生との共同研究である。また、実験結果の解釈については、世良正文、後藤輝孝両先生に多くを教えて頂いた。ここに改めて感謝する。

-
- 1) T. Fujita, M. Suzuki, T. Komatsubara, S. Kunii, T. Kasuya and T. Ohtsuka: J. Phys. Soc. Jpn. **35** (1980) 569.
 - 2) M. Takigawa, H. Yasuoka, T. Tanaka and Y. Ishizawa: J. Phys. Soc. Jpn. **52** (1983) 728.
 - 3) M. Takigawa, Doctor thesis (University of Tokyo, 1982, unpublished)
 - 4) E. Zirngiebl, B. Hillebrands, S. Blumenröder, G. Güntherodt, M. Loewenhaupt, J. M. Carpenter, K. Winzer and Z. Fisk: Phys. Rev. B **30** (1984) 4052.
 - 5) N. Sato, S. Kunii, I. Oguro, T. Komatsubara and T. Kasuya: J. Phys. Soc. Jpn. **53** (1984) 3967.
 - 6) J. M. Effantin, J. Rossat-Mignod, P. Burllet, H. Bartholin, S. Kunii and T. Kasuya: J. Magn. Magn. Mater. **47&48** (1985) 145.
 - 7) W. A. C. Erkelens, L. P. Regnault, P. Burllet and J. Rossat-Mignod: J. Magn. Magn. Mater. **63&64** (1987) 61.
 - 8) B. Lüthi, S. Blumenröder, B. Hillebrands, E. Zirngiebl, G. Güntherodt and K. Winzer Z. Phys. B **58** (1984) 31.
 - 9) S. Nakamura, T. Goto, S. Kunii, K. Iwashita and A. Tamaki: J. Phys. Soc. Jpn. **63** (1994) 623.
 - 10) S. Nakamura, T. Goto and S. Kunii: J. Phys. Soc. Jpn. **64** (1995) 3941.

- 11) M. Hiroi, S. Kobayashi, M. Sera, N. Kobayashi and S. Kunii: J. Phys. Soc. Jpn. **66** (1997) 1762.
- 12) M. Hiroi, M. Sera, N. Kobayashi and S. Kunii: Phys. Rev. B. **55** (1997) 8339.
- 13) R. Shiina, H. Shiba and P. Thalmeier: J. Phys. Soc. Jpn. **66** (1997) 1741.
- 14) O. Sakai, R. Shiina, H. Shiba and P. Thalmeier: J. Phys. Soc. Jpn. **66** (1997) No.10.
- 15) R. Shiina, O. Sakai, H. Shiba and P. Thalmeier: submitted to J. Phys. Soc. Jpn.
- 16) F. J. Ohkawa: J. Phys. Soc. Jpn. **52** (1983) 3897; *ibid.* **54** (1985) 3909.
- 17) 厳密に言えば、 \hat{R} を鏡映、 \hat{T} を時間反転としたとき、磁場は $\hat{R} \otimes \hat{T}$ に対して不変である。このとき、dipole は J_x と J_y が入れ替わるので、これを本文中で『鏡映』と呼んでいる。
- 18) ここでは $\hat{T}^\beta(Q)$ からの小さな寄与を無視している。
- 19) M. B. Walker, W. J. L. Buyers, Z. Tun, W. Que, A. A. Menovsky and J. D. Garrett: Phys. Rev. Lett. **71** (1993) 2630; M. B. Walker and W. J. L. Buyers: Phys. Rev. Lett. **74** (1994) 4097; D. F. Agterberg and M. B. Walker: Phys. Rev. B **50** (1994) 563. P. Santini and G. Amoretti: Phys. Rev. Lett. **73** (1994) 1027; *ibid.* **74** (1994) 4098.
- 20) G. Bruls, B. Wolf, D. Finsterbusch, P. Thalmeier, I. Kouroudis, W. Sun, W. Assmus, B. Lüthi, M. Lang, K. Gloos, F. Steglich and R. Modler, Phys. Rev. Lett. **72** (1994) 1754; P. Thalmeier: Z. Phys. **95** (1994) 39.