

遍歴と局在のはざ間でせめぎ合う電荷・スピン・軌道自由度

東京大学大学院工学系研究科 求 幸年

固体中の電子が互いにクーロン斥力を強く感じながら運動する系 - 強相関電子系 - では、見かけの単純さからは全く想像もつかないような多彩な物性が現れる。特に、電子相関の結果として電子が局在あるいは局在しかかった状態にあるとき、通常の金属には見られない異常な物性が、磁性や伝導・光学特性などに現れることがある。これは、電荷の自由度が凍結しかけたことによって、電子のもつ「別の顔」であるスピンや軌道の自由度が表に出てきて、種々の対称性の破れや揺らぎを通じてマクロな物性を支配するためである。こうした新奇な物性の発現メカニズムをミクロな視点から明らかにすることが、強相関電子系研究における目標のひとつである。本講義では、急速かつ濃密に展開する強相関電子系研究におけるダイナミズムを、電子のもつ電荷・スピン・軌道自由度の競合と協調という切り口で紹介する。電子のもつスピンや軌道の自由度とは何か？それらはどのような場合にどのような形でマクロな物性に顕在化するのか？といった基本的な問いに答えることから始めて、研究のフロンティアにおける最新の話題まで議論する。具体的に取りあげるトピックは、3d 軌道の電子が主役となる系のうち、 e_g 軌道あるいは t_{2g} 軌道の縮退が重要な役割を果たしているペロフスカイト化合物、 t_{2g} 軌道の自由度と格子構造のフラストレーションが絡んだ面白い物性を示すスピネル酸化物、および巨大磁気抵抗効果を示すマンガン酸化物系などである。基本となる概念の学習と最先端の研究の間のギャップを埋めて、この分野に不慣れな方にも強相関電子系研究の面白さを感じてもらえるようにしたい。

1 はじめに

物性物理の世界に足を踏み入れるとすぐに、ブロッホの定理やバンド理論を学び、物質に金属と絶縁体が存在する最も基本的な理由を知るだろう。そこでは、原子軌道の波動関数からブロッホ関数が構成され、その性質と結晶構造からエネルギーバンド構造が定まり、単位胞あたりの平均電子数によってバンドの充填状況が決まる。あるバンドの途中まで状態が占有されている場合には金属、あるバンドまでの状態が全て占有されていて、占有されていないバンドの下端までエネルギー的にギャップが開いている場合が絶縁体となる。単純かつ明快である。しかしすぐに疑問に思うかもしれない。こんな単純な話で良いのか？現実にはこんなに単純だろうか？— もちろんそこには単純明快さとひきかえに支払っている犠牲がある。この枠組みの予測する金属や絶縁体は、これといって際立った特徴のない「退屈」な状態であって、我々がたびたび目にする個性的で特徴のある物性 - 磁性を帯びたり超伝導になったりする - を説明するにははなはだ不十分なものである。

この基本的な枠組みに抜け落ちて重要な要素は、電子間に働いているクーロン相互作用や電子と格子振動の間に働く相互作用である。我々をとりまく多様な物質の示す性質を、個別的にであれ統一的にであれ理解しようと思うならば、相互作用する電子系という量子多体問題に取り組まなければならない。もちろんこれは一筋縄ではいかない問題である。残念なことに、固体中を運動するアボガドロ数程度の電子の従うハミルトニアンを厳密に解く方法を、我々は未だに手に入れていないからである。

1986 年の高温超伝導体の発見以来、物性物理学が正面からの攻略を余儀なくされているのは、この本質的に取り扱いの困難な量子多体系である「強相関電子系」と呼ばれる物質群である。そこでは、電子間の相互作用（電子相関）のエネルギースケールが、電子のもつ運動エネルギーと比べて同等かあるいはそれより大きい。そのため、従来スタンダードに用いられてきた摂動論や平均場近似などに基づいた体系的な描像では、これらの系の本質を捉えることは困難である。

なぜそんな難しい問題に皆で頭を抱えて（あるいは

嬉々として) 取り組んでいるのだろう。物理学の世界でもしばしば言われる「そこに山があるから」という理由だろうか。そうした動機が人によって多少はあるのかもしれないが、もっと重要で多くの人にアピールする理由は、この強相関電子系と呼ばれる物質群の示す驚くほど多彩で魅力的な物性にあるだろう。例えば代表的な物質群である遷移金属化合物では、似たような元素で構成された化合物が、伝導特性や磁性、光学特性などにおいて全く異なった性質を示し、しかも温度や圧力、磁場などに対して物性をがらりと変えたりする。主役を担っているのは、どの系においても一見すると似たような電子集団であるはずなのに、これほどまでに多彩な物性や劇的な変化が生じるのは驚きである。こうしたいわば「手品」のような現象を目の当たりにして、その背後にある支配法則を知りたいという欲求を刺激されるのは、物理学を志す者として当然の反応だろう。

このような知的欲求を刺激する「材料」は、高温超伝導体だけにとどまらず、この20余年間に次々と発見されている。その中には昔から知られていた物質や理論モデルがもう一度新しい観点から検討され、未知だった性質が引き出される“再”発見の例も多く見られる。問題の難しさと奥深さから、あらゆる実験手段と理論手法が駆使され、濃密でダイナミックな研究が現在進行形で展開している。高温超伝導フィーバーという言葉があるが、まさに今はそこから続いている強相関電子系フィーバーとでも呼べる時代といえるだろう。

この講義では、こうした強相関電子系研究の最近の展開の一部を紹介する。この分野の研究は、対象も研究方法も広範にわたるため、著者の限られた知識と力量では網羅的な解説は到底不可能なので¹、電子のもつ基本的な自由度である電荷・スピン・軌道自由度の競合と協調というテーマを切り口として²、理論研究の最近の展開において著者が関わってきたトピックを中心に解説する。この研究分野に不慣れな方でもエッセンスを理解出来るように、基礎知識として教科書的な内容も盛り込んである。特に、近年の研究で急速に脚光を浴びつつある軌道の自由度に関して、簡単で必要十分な解説を含めるよう努めた。この講義を通じて、物質の示す驚くほど多彩な物性が、電子のもつ基本的な自由度である電荷・スピン・軌道の自由度と電子相関の効果からどのように現れるのか、物質の個性とその背後に潜む普遍性とがどのように理解出来るのか、という強相関電子研究の醍醐味を少しでも味わって頂ければ幸いである。もう一步踏み込んで、この分野の最

先端に躍り出し、フロンティアを切り拓いていこうと思われるきっかけになるならば望外の喜びである。

テキストの構成は以下のようになっている。2章では、電子の内部自由度であるスピンや軌道の自由度を強相関電子系においてどのように扱うかを解説する。そこではまず2.1節において、強い電子相関によって実現するモット絶縁体について考察し、電子相関がいかにして電子の内部自由度を顕在化させるかについて議論する。次に2.2節では、スピン自由度に比べて比較的なじみの薄いと思われる軌道の自由度について、理論的な取り扱い方を学ぶ。ここでは、軌道縮退と結晶場分裂について、および軌道の自由度に関わる相互作用について解説する。その後2.3節において、強相関電子系を理論的に考える上で広く用いられている多軌道ハバードモデルを導入し、2.4節でその強相関領域での有効モデルを求めて、その性質を調べる。2.5節では、軌道自由度が加わったことによって期待される物性の一般的な側面について議論する。これら2章の内容は、教科書的な内容を多く含むので、なじみの深い読者や、3章以降の具体的な最近の研究の展開にのみ興味のある読者は、適当に読みとばして頂きたい。3章と4章では、2章で用意した道具立てを使って、実際の物質中における電荷・スピン・軌道自由度の競合および協調による物性を調べる。3章では電子が局在したモット絶縁体におけるスピンと軌道自由度の物理に注目する。3.1節では、最もシンプルで基本的な例として、2重縮退した e_g 軌道の自由度をもつペロフスカイト系の性質を解析する。3.2節では、同じペロフスカイト系のうち、3重縮退した t_{2g} 軌道が重要な役割を果たす系について調べる。3.3節では t_{2g} 軌道が主役であるスピネル系について解説する。そこでは、スピネル構造がもつ幾何学的なフラストレーションが、スピンと軌道の自由度の競合にどのような影響を及ぼすかを議論する。4章では、いよいよ電子が動きだし、電荷・スピン・軌道の全ての自由度が絡んだ物性が議論される。4.1節では、巨大磁気抵抗効果を示すマンガン酸化物系について議論する。電荷とスピンの自由度が関わる二重交換相互作用の説明から始めて、この系に現れる2つの絶縁相の性質を調べた後に、巨大磁気抵抗効果のメカニズムにおける電荷・スピン・軌道自由度の競合と協調の果たす役割を議論する。4.2節では、スピネル構造をもつ物質群において、遷移金属イオンが混合原子価をとるものについて紹介する。電荷・スピン・軌道自由度を通じてフラストレーションによる縮退がどのように解放されるのか、また解放されない場合に何が起きうるのかを議論する。最後に5章で全体のまとめを述べる。

¹最近では強相関電子系の物理を取り扱う教科書が数多く出版されている。ここではそのごく一部として [1, 2, 3, 4] を挙げておく。

²この切り口による優れた解説も世に多く出されている。ここでは [5, 6, 7] を挙げておくことにする。

2 電子のもつスピンと軌道の自由度

2.1 モット絶縁体 — 強い電子相関によって 顕在化する電子の内部自由度 —

電子のもつスピンと軌道自由度の物理を具体的に議論する前に、電子相関がもたらす本質的に新しい状態のひとつであるモット絶縁体について説明しておく必要がある。モット絶縁体とは、強い電子相関が電子の運動エネルギーに打ち勝って、電子を実空間で局在させてしまった状態のことである [8]。これは結晶格子の格子点当たり平均して整数個の電子がある場合に生じうる状態で、特に平均電子数が奇数の場合にはバンド理論は必ず金属を予測することから、そこで現れるモット絶縁体は電子相関がもたらす本質的に新しい状態と言える。

バンド絶縁体とモット絶縁体の違いについて少し詳しく見ておこう。バンド絶縁体は、あるエネルギーバンドまでの全ての状態が占有されて、非占有バンドとの間にエネルギーギャップが開いている状態である。占有されているバンドでは、波数空間でブリルアンゾーン全体にわたって全てのブロッホ状態が上向きと下向きのスピンをもつ電子によって占有されている。つまり、波数空間で利用出来る状態がなくなることによって系が絶縁体になっている状態である。従って、電子にとってスピンの向きを選択する余地（自由度）は残されていない。また、一般に各エネルギーバンドを構成する状態は様々な原子軌道関数の線形結合で構成されているが、どの占有バンドにも利用可能な空き状態はないので、バンド絶縁体においてはどのバンドを占有するかという意味での軌道の選択の自由度も残されていない。

一方、モット絶縁体では事情が大きく異なる。ここでは、実空間で局在した電子にスピンや軌道の自由度が残りうる。このことを直感的に理解するには、思考実験として、各格子点間の距離が離れていくことにより格子点間の電子の飛び移り（運動エネルギー）が相対的に小さくなって絶縁体になることを想像してみれば良い。こうして実現するモット絶縁体の状態は、ほとんど独立な原子やイオンで構成されていると見なせるので、完全に孤立した原子やイオンにおける場合と同様に、スピンの自由度や、縮退した原子軌道のどれを占有するかという軌道の自由度が残りうる事が理解できるだろう。

以上で概念的な説明はほぼ尽きているが、数式を用いてもう少し具体的に説明しておくことにしよう。上記のようなバンド絶縁体とモット絶縁体の違いを見るのに適した最も簡単なモデルのひとつがハバードモデルである [9]。軌道の自由度に関する説明は次節以降に譲ることにして、ここでは電子軌道をひとつしかもたない単バンドハバードモデルを考えよう。そのハミルトニアンは以下の式で与えられる。

$$\mathcal{H} = \sum_{i,j} \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} t_{ij} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \quad (1)$$

ここで、 $c_{i\sigma}^\dagger, c_{i\sigma}$ は σ スピンをもった電子を i 番目の格子点に生成・消滅する演算子、 t_{ij} は強束縛近似 (tight-binding approximation) における i, j 格子点間の重なり積分、 U は電子が同一格子点上に来たときに働くクーロン相互作用、 $n_{i\sigma} = c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma}$ は数演算子である。電子相関が弱い極限 ($U/t_{ij} \rightarrow 0$) では、 t_{ij} による電子の飛び移りで構成されるエネルギーバンドに基づいたバンド理論が適用出来る。一方、電子相関が強い極限 ($t_{ij}/U \rightarrow 0$) では、各格子点は孤立してしまうため、電子密度によってはモット絶縁体と考えられる状態になる可能性がある。このように、このシンプルなモデルは金属・バンド絶縁体・モット絶縁体の全てを包含するものとなっている。

さて、式 (1) のハミルトニアンで与えられる系において、バンド絶縁体と呼べる状態はどのように現れるだろうか？ 先の議論から、電子相関の弱い領域において、エネルギーバンド（今の場合にはひとつしかない）が完全に空っぽか、あるいは完全に占有されている時に現れると考えられる。単位胞に1つの格子点しか含まない単純な格子構造を考えると、ブリルアンゾーンにおける利用可能な状態数は格子点の数 N にスピン自由度の2をかけたものに等しいので、バンド絶縁体は格子点あたりの平均電子数（電子密度）が0か2の場合に現れるということになる。各々基底状態は $|0\rangle$ と $\prod_{\mathbf{k} \in \text{BZ}} c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}\downarrow}^\dagger |0\rangle$ （波数 $\mathbf{k}$ の積はブリルアンゾーン内全ての波数に対してとる。 $|0\rangle$ は真空。）と書けるので、例えばスピン反転 $S_{\mathbf{k}}^+ = c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}\downarrow}$ 、 $S_{\mathbf{k}}^- = c_{\mathbf{k}\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}\uparrow}$ を施すとどちらの状態もゼロになることから、スピンの自由度が残っていないことは自明である。

一方、バンド理論では予測されないモット絶縁体の状態は、電子相関が強く、電子密度が1の場合に現れる。そこでは、同じ格子点上に2つの電子が来ると大きなエネルギー損失 U が生じるため、各格子点上にひとつずつ電子が局在した状態が基底状態となる。一般の t_{ij}/U の値に対して基底状態を書き下すことは出来ないが、 $t_{ij}/U \rightarrow 0$ の極限（強相関極限）では、各格子点は完全に独立になるので、基底状態は $\prod_{i=1}^N c_{i\sigma_i}^\dagger |0\rangle$ という形に書ける。ここで各電子のスピンの向き σ_i は各格子点で自由にとることができるため、系全体として基底状態は 2^N 重に縮退している。これらの基底状態は、電荷の自由度は凍結しているために、スピン演

算子のみで記述される。このスピン自由度が $t_{ij} \neq 0$ の場合に相互作用し合って、種々の磁気秩序を含む磁性が生じることになる。実際に、 $t_{ij} \ll U$ として式 (1) の第 1 項の運動エネルギー項に関する 2 次の摂動を実行することにより、このスピン演算子のみで記述される部分空間における有効ハミルトニアンとして

$$\mathcal{H}_{\text{eff}} = \sum_{ij} J_{ij} \left(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - \frac{1}{4} \right) \quad (2)$$

というハイゼンベルグ型のスピンモデルが得られる [10]。ここで、 $\mathbf{S}_i$ は i 番目の格子点における $S = 1/2$ のスピン演算子、 J_{ij} は有効交換相互作用で

$$J_{ij} = \frac{4t_{ij}^2}{U} \quad (3)$$

で与えられる。 $J_{ij} > 0$ より、式 (2) は、モット絶縁体ではスピン間に反強磁性的な交換相互作用が働くことを示している。

このように、強い電子相関は通常の金属やバンド絶縁体では表立って目立つことのない電子の内部自由度を顕在化させる。上のハバードモデルの議論ではスピン自由度だけに着目したが、以下の節で議論するように、この事情は軌道の自由度についても共通である。また、モット絶縁体と金属の間の相転移であるモット転移 — これは電子相関の強さや平均電子数の変化によって引き起こされる — の近傍では、スピンと軌道の自由度だけでなく、電荷の自由度も絡んでくることになり、問題が難しくなる反面、より多彩な物理が期待出来ることになる [11, 12]。こうして顕在化した電子の内部自由度が、強相関電子系の見せる「手品」の道具立てになっているのである。

2.2 軌道自由度をどう記述するか？

2.2.1 軌道縮退、結晶場分裂

前節で、モット絶縁体の強相関極限では、系は孤立した原子やイオンの集合と見なせるものとなり、スピンや軌道の自由度が現れうることを見た。ここでいう軌道の自由度とは具体的にはどのようなものだろうか？ この問いに答えるために、ここではまずは孤立した原子の電子状態の簡単な復習から始めよう³。

孤立した原子内の電子状態は量子数 n, l, m によって良く記述され、主量子数 n ($n = 1, 2, 3, \dots$) によって決まるエネルギー固有状態について、軌道角運動量 l は n 通り ($l = 0, 1, \dots, n-1$)、各 l に対して磁気量子数

³この 2.2.1 節および 2.2.2, 2.2.3 節の内容は [13] の教科書に詳しく解説されているものをもとにしている。適宜参照されたい。また、[14] も参考になる。

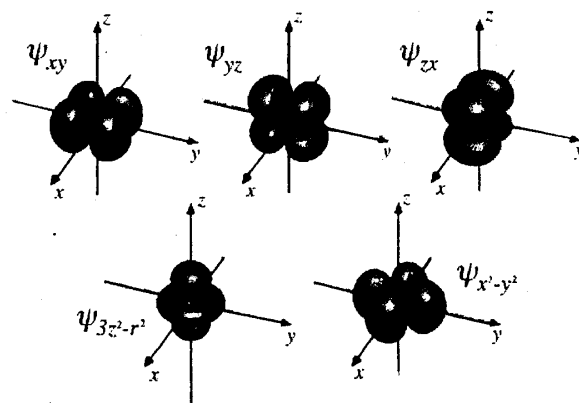


図 1: 3d 原子軌道関数の形。図は波動関数の 2 乗、つまり確率振幅の等値面を示す。

m は $(2l+1)$ 通り ($m = -l, -l+1, \dots, +l$) の値をとる。従って例えば、以下の議論で取り扱う 3d 軌道状態 ($n = 3, l = 2$) は $2l+1 = 5$ 重の縮退をもっている。後の議論のために、この 5 つの 3d 軌道の具体的な形を示しておく事にしよう。簡単のため、角度依存性だけに着目すると、実数化した固有関数は

$$\psi_{xy} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_{322} - \Psi_{32-2}) \propto \sin^2 \theta \sin 2\phi \quad (4)$$

$$\psi_{yz} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_{321} + \Psi_{32-1}) \propto \sin \theta \cos \theta \sin \phi \quad (5)$$

$$\psi_{zx} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_{321} - \Psi_{32-1}) \propto \sin \theta \cos \theta \cos \phi \quad (6)$$

$$\psi_{3z^2-r^2} = \Psi_{320} \propto 3 \cos^2 \theta - 1 \quad (7)$$

$$\psi_{x^2-y^2} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_{322} + \Psi_{32-2}) \propto \sin^2 \theta \cos 2\phi \quad (8)$$

と書ける。ここで、 Ψ_{nlm} は量子数 n, l, m に対する固有関数で、 $\Psi_{nlm} = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi)$ というように、動径部分を表す関数 R_{nl} と角度部分を表す球面調和関数 Y_{lm} の積で書ける。図 1 に各波動関数の電子密度分布を示す。原子の基底状態は、こうして得られたエネルギー準位 (殻構造) にエネルギーの低い軌道から順番に必要な数だけ電子をつめていくことによって得られる (ハートリー近似)。最もエネルギーの高い占有軌道 (最外殻軌道) では、パウリの原理と電子相関の効果に由来するフントの規則に従って電子をつめればよい。

以上が孤立した原子の場合であるが、実際の結晶中では、各原子は他の原子やイオンに囲まれているため、それらから様々な影響 — 結晶場 — を受けて、原子の電子状態は変化することになる。結晶場の中で重要な寄与をする静電場の影響を考えよう。ここでは具体的に、現実の物質中でしばしば現れる立方対称場について議論する。実際、3 章以下で議論するペロフスカイト系やスピネル系では、3d 電子はこの立方対称場を感じて運動している。立方対称場とは、図 2 にあるように、3d 電

子 (電荷 $-e$) を含む原子を原点とした時に、電荷 $-Ze$ をもった6つのイオンが正八面体状に $\mathbf{R}_n = (\pm a, 0, 0)$, $(0, \pm a, 0)$, $(0, 0, \pm a)$ に位置する状況に対応する。簡単のために、それぞれのイオンは点電荷であるとする (点電荷モデル)。この場合、 $\mathbf{r}$ にいる d 電子が感じる静電場ポテンシャルは

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{n=1}^6 \frac{Ze^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_n|} \quad (9)$$

で与えられる。ここで $|\mathbf{r}| = r \ll |\mathbf{R}_n| = a$ として Legendre 関数 P_l を用いて和の中身を展開すると

$$\begin{aligned} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_n|} &= \frac{1}{\sqrt{r^2 + a^2 - 2ar \cos \alpha_n}} \\ &= \sum_{l=0}^{\infty} \frac{r^l}{a^{l+1}} P_l(\cos \alpha_n) \end{aligned} \quad (10)$$

となるが (ここで α_n は $\mathbf{r}$ と $\mathbf{R}_n$ の成す角度)、ここでさらに Legendre 陪関数の加法定理を用いて

$$\begin{aligned} P_l(\cos \alpha_n) &= \sum_{m=-l}^l \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} P_l^{|m|}(\cos \theta) \\ &\quad P_l^{|m|}(\cos \theta_n) e^{m\phi} e^{-m\phi_n} \\ &= \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l Y_{lm}^*(\theta_n, \phi_n) Y_{lm}(\theta, \phi) \end{aligned} \quad (11)$$

と書き直す。 $\mathbf{r} = (r, \theta, \phi)$, $\mathbf{R}_n = (a, \theta_n, \phi_n)$ である。まとめると静電場ポテンシャルは

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l r^l A_{lm} Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (12)$$

と書けることになる。ここで A_{lm} は周囲のイオンの情報のみで決まる係数で

$$A_{lm} = c_l \sum_{n=1}^6 Y_{lm}^*(\theta_n, \phi_n) \quad (13)$$

で与えられる。ここで $c_l = 4\pi Ze^2 / (2l+1)a^{l+1}$ とした。具体的に $\{\theta_n, \phi_n\}$ の値を代入すると、球面調和関数の性質より l が奇数となる項からの寄与は全てゼロになることが分かる。 l が偶数の時には、 $Y_{lm} = \Theta_{lm}(\theta_n) \Phi_m(\phi_n)$ として

$$A_{l0} = \frac{c_l}{\sqrt{2\pi}} \left[\Theta_{l0}(0) + \Theta_{l0}(\pi) + 4\Theta_{l0}\left(\frac{\pi}{2}\right) \right] \quad (14)$$

$$A_{lm} = \frac{c_l}{\sqrt{2\pi}} \Theta_{lm}\left(\frac{\pi}{2}\right) \sum_{k=0}^3 e^{i\pi km/2} \quad (15)$$

と書き下すことが出来る。

l の次数ごとに係数 A_{lm} の計算を実行して、式 (12) における静電場ポテンシャル $V(\mathbf{r})$ への寄与を考えてみよう

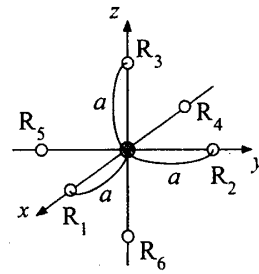


図 2: 原点位置に立方対称場を与えるイオンの配置。白丸がイオンを示す。

う。まず $l=0$ の項は、 $Y_{00} = 1/\sqrt{4\pi}$ より $V^{(l=0)}(\mathbf{r}) = 6Ze^2/a$ となり、これは原点に対する静電場ポテンシャルを与える (マードラングエネルギー)。この項は定数なので電子状態を変えない。次に $l=2$ の項については、 $\Theta_{20} \propto 3\cos^2\theta_n - 1$ を用いて式 (14) より $A_{20} = 0$ 、また $A_{2\pm 1}$ と $A_{2\pm 2}$ についても式 (15) よりゼロとなることが分かる。従って $l=2$ からの寄与はない。重要な寄与は $l=4$ で初めて現れることになる。 $\Theta_{40} = (3/8\sqrt{2})(35\cos^4\theta_n - 30\cos^2\theta_n + 3)$, $\Theta_{4\pm 4} = (3\sqrt{35}/16)\sin^4\theta_n$ を用いると

$$A_{40} = \frac{7\sqrt{\pi}}{3} \frac{Ze^2}{a^5}, \quad A_{4\pm 2} = 0, \quad A_{4\pm 4} = \frac{\sqrt{70\pi}}{6} \frac{Ze^2}{a^5} \quad (16)$$

と求める。まとめると立方対称場の最低次の寄与として

$$\begin{aligned} V^{(l=4)}(\mathbf{r}) &= r^4 A_{40} \left[Y_{40}(\theta, \phi) \right. \\ &\quad \left. + \sqrt{\frac{5}{14}} \{ Y_{44}(\theta, \phi) + Y_{4-4}(\theta, \phi) \} \right] \end{aligned} \quad (17)$$

を得ることができた⁴。

さて、この結晶場が d 軌道の電子状態をどう変化させるか見てみよう。まずは最もシンプルな場合として、 $3d$ 電子がひとつしかない場合を考えよう。この場合、固有状態は式 (4)-(8) で与えられるので、それらを用いて $V^{(l=4)}(\mathbf{r})$ の行列要素を計算すればよい。この計算において、まず非対角要素が全てゼロになることが示せる。これは、行列要素の計算に現れる $\int Y_{2m}^* Y_{4m''} Y_{2m'} \sin\theta d\theta d\phi$ のような積分において $(m, m' = -2, -1, 0, 1, 2; m'' = -4, 0, 4)$ 、 ϕ に関する部分が $\int d\phi \exp\{i(-m+m''+m')\phi\}$ という形になり、 $m'' = m' - m$ が成り立つときしか値をもたないことから容易に分かる。対角要素については、角度積分を実行することにより

$$\langle \psi_{t_{2g}} | V^{(l=4)} | \psi_{t_{2g}} \rangle = -\frac{2}{3} \frac{Ze^2}{a^5} r^4 \equiv -4Dq \quad (18)$$

⁴ここで考えている d 電子の場合には、 $l=6$ 以上の項において、 $V(\mathbf{r})$ の行列要素がゼロになるため、この $l=4$ の項が唯一の重要な寄与になる。

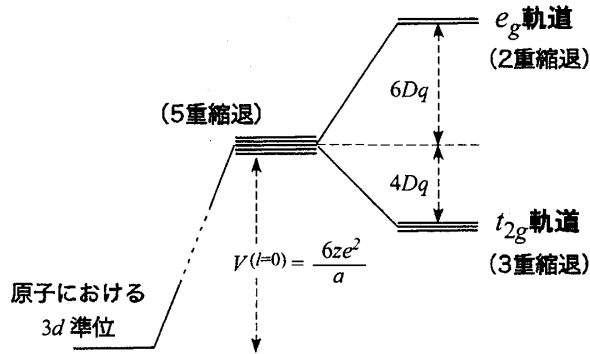


図 3: 立方対称場中における 3d 軌道のエネルギー準位の結晶場分裂の様子。

$$\langle \psi_{e_g} | V(l=4) | \psi_{e_g} \rangle = \frac{Ze^2}{a^5} \bar{r}^4 \equiv 6Dq \quad (19)$$

を得る。ここで、 $t_{2g} = \{xy, yz, zx\}$ 、 $e_g = \{3z^2 - r^2, x^2 - y^2\}$ を表し、

$$D = \frac{35Ze}{4a^5}, \quad q = \frac{2e}{105} \bar{r}^4 = \frac{2e}{105} \int r^4 |R_{32}(r)|^2 r^2 dr \quad (20)$$

である。従って、原子では 5 重に縮退していた d 軌道のエネルギー準位が、立方対称の結晶場により 3 重 (xy, yz, zx) と 2 重 ($3z^2 - r^2, x^2 - y^2$) に分裂し、両者の間に $10Dq$ のエネルギーギャップが開くことになる (図 3)。このように、結晶場の影響でエネルギー準位が分裂することを結晶場分裂という。今の場合には分裂した各々のグループには群論による対称性に由来した名前がついていて、3 重縮退した xy, yz, zx を t_{2g} 軌道、2 重縮退した $3z^2 - r^2, x^2 - y^2$ を e_g 軌道と呼ぶ。今考えていた 3d 電子 1 個の場合には、電子はエネルギーの低い t_{2g} 軌道のどれかを占有することになる。

それでは電子が 2 個以上いる場合にはどう考えれば良いだろうか。この場合には、結晶場のエネルギースケールと電子間のクーロン相互作用の大きさによってアプローチの仕方が変わってくる。結晶場のエネルギースケールの方がずっと大きい場合には、まず電子間相互作用がないとして、上の議論で得た t_{2g} と e_g 軌道に電子をつめてスレーター行列式の形で基底状態を作り、それらを用いて電子間相互作用の効果を摂動的に取り扱うことになる。これは強い結晶場の取り扱いと呼ばれる。一方、これとは逆に電子間のクーロン相互作用の方がずっと大きい場合には、まずは結晶場がないとして原子の状態に戻ってフントの規則に従って多重項を構成し、それらを基底として結晶場の効果を摂動的に取り扱えばよい。こちらは弱い結晶場の取り扱いと呼ばれる。これらの両極限の中間領域については「田辺一菅野ダイヤグラム」なるものが計算されており [15]、強

い結晶場と弱い結晶場の固有状態間の関係や、中間領域での結晶場分裂の様子が明らかにされている。

2.2.2 結晶格子の歪みとの結合 — ヤーン・テラー相相互作用

前節の手順に従って求めた結晶中の原子の基底状態に軌道縮退が残る場合がある。例えば、前節で調べた立方対称場の場合には、3d 電子が 1 個いる時には、3 重縮退した t_{2g} 軌道のどれかを占有するという自由度が残っている。あるいは逆に、3d 電子が 9 個いる時には、電子の占有していない状態 - ホール - が 2 重縮退した e_g 軌道のどちらかに入るという縮退が残っている。このように軌道縮退が残る場合には、電子の軌道状態と結晶格子の歪みとの結合を介して、格子構造の自発的な変形が生じて軌道縮退が解かれる。これをヤーン・テラー効果という。この効果の簡単な説明は以下の通りである。格子歪みの大きさを ε としたときに、 ε の小さいところで、軌道エネルギーの分裂は ε に比例するのに対して、格子歪み自体の弾性エネルギーは ε の 2 乗に比例する。従って、格子歪みによるエネルギーの変化分は $E = \pm a\varepsilon + b\varepsilon^2$ と書ける (a, b は定数)。これを整理すると

$$E = b \left(\varepsilon \pm \frac{a}{2b} \right)^2 - \frac{a^2}{4b} \quad (21)$$

となることから、もはや歪みのない状態 ($\varepsilon = 0$) はエネルギー的に安定でなく、必ず有限の歪み ($\varepsilon = \pm a/2b$) が生じてエネルギーを最小化する ($E_{\min} = -a^2/4b$) ことが分かる。注意すべき点としては、この議論には格子歪みの運動エネルギーの効果が入っていないということと、歪み $\varepsilon = +a/2b$ も $-a/2b$ も同じ $E_{\min}$ を与えるために実際に生じる歪みの方向が定まらないということが挙げられる。これらの点については後ほど議論する。

さて、実際にこのヤーン・テラー効果がどのように生じるのかを、前節と同じく立方対称場を与える正八面体配位の場合について少し詳しく調べておこう。 t_{2g}, e_g 軌道と結合する可能性のある反転対称な基準振動のモードは以下の 6 つである。

$$Q_{A_{1g}} = (\varepsilon_1^x + \varepsilon_2^y + \varepsilon_3^z - \varepsilon_4^x - \varepsilon_5^y - \varepsilon_6^z) / \sqrt{6} \quad (22)$$

$$Q_{E_g, u} = \{2(\varepsilon_3^z - \varepsilon_6^z) - (\varepsilon_1^x + \varepsilon_2^y - \varepsilon_4^x - \varepsilon_5^y)\} / \sqrt{12} \quad (23)$$

$$Q_{E_g, v} = (\varepsilon_1^x - \varepsilon_2^y - \varepsilon_4^x + \varepsilon_5^y) / 2 \quad (24)$$

$$Q_{T_{2g}, \xi} = (\varepsilon_2^y + \varepsilon_3^z - \varepsilon_5^z - \varepsilon_6^y) / 2 \quad (25)$$

$$Q_{T_{2g}, \eta} = (\varepsilon_1^x + \varepsilon_3^x - \varepsilon_4^z - \varepsilon_6^x) / 2 \quad (26)$$

$$Q_{T_{2g}, \zeta} = (\varepsilon_1^y + \varepsilon_2^x - \varepsilon_4^y - \varepsilon_5^x) / 2 \quad (27)$$

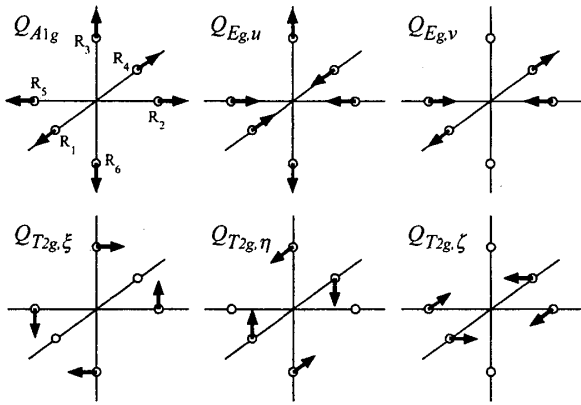


図 4: 正八面体配位における t_{2g}, e_g 軌道と結合する可能性のある反転対称な基準振動のモード。

ここで ε_n^μ は n 番目のイオンの平衡位置からの $\mu = x, y, z$ 方向へのずれで、例えば平衡位置が $(a, 0, 0)$ で与えられている 1 番目のイオンの座標は $\mathbf{R}_1 = (a + \varepsilon_1^x, \varepsilon_1^y, \varepsilon_1^z)$ と書ける。各基準振動の様子を図 4 に示す。

例として $3d$ 電子が 9 個いる場合を考えよう。この場合には基底状態の対称性が E_g であることから、これらと結合する基準振動は $Q_{E_g,u}$ と $Q_{E_g,v}$ の 2 つである⁵。前節の点電荷モデルの取り扱いにならって $V(\mathbf{r})$ を展開して式 (7), (8) で与えられる e_g 軌道状態に関する行列要素を計算することにより

$$\mathcal{H}_{JT} = -g \{ Q_{E_g,u} (n_1 - n_2) + Q_{E_g,v} (c_1^\dagger c_2 + c_2^\dagger c_1) \} + \frac{1}{2} k (Q_{E_g,u}^2 + Q_{E_g,v}^2) \quad (28)$$

というハミルトニアンを得る。 $c_1^\dagger, c_2^\dagger$ (c_1, c_2) はそれぞれ $3z^2 - r^2, x^2 - y^2$ 軌道の電子に対する生成 (消滅) 演算子、 $n_\alpha = c_\alpha^\dagger c_\alpha$ ($\alpha = 1, 2$) である (ここでの議論に関係ないスピン自由度は無視してある)。また、 g はウィグナー・エッカートの定理を用いて得られる還元行列要素で与えられる定数、弾性定数 k を含む第 2 項は基準振動の弾性エネルギーである。このような電子の軌道状態と格子振動の間の相互作用をヤーン・テラー相互作用と呼ぶ。

式 (28) は簡単に対角化することができて、得られる固有エネルギーは

$$\begin{aligned} E &= \mp g \sqrt{Q_{E_g,u}^2 + Q_{E_g,v}^2} + \frac{1}{2} k (Q_{E_g,u}^2 + Q_{E_g,v}^2) \\ &= \mp g Q + \frac{1}{2} k Q^2 \\ &= \frac{1}{2} k \left(Q \mp \frac{g}{k} \right)^2 - \frac{g^2}{2k} \end{aligned} \quad (29)$$

⁵群論の言葉を用いると、 $E_g \times E_g$ の対称表現は A_{1g} と E_g であるため、全体の膨張・収縮である A_{1g} を除いて行列要素をもちうるのは E_g モードの基準振動だけ、ということである [13]。

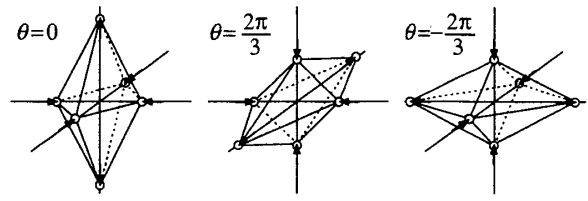


図 5: 立方対称場中の E_g 基底状態に対するヤーン・テラー歪み。(非調和項と相互作用の 3 次の寄与を考慮した結果。)

となる。ここで

$$(Q_{E_g,u}, Q_{E_g,v}) = Q (\cos \theta, \sin \theta) \quad (30)$$

とおいた。本質的に式 (21) と同じ結果が得られたことが分かるだろう。この結果から、 $g^2/2k$ のエネルギー利得を伴う自発的な格子歪み $(Q_{E_g,u}, Q_{E_g,v}) = \pm(g/k)(\cos \theta, \sin \theta)$ が生じて、 e_g 軌道の 2 重縮退が解かれることが分かる。固有関数はそれぞれ

$$\Phi_{e_g,+} = \psi_{3z^2-r^2} \sin \frac{\theta}{2} + \psi_{x^2-y^2} \cos \frac{\theta}{2} \quad (31)$$

$$\Phi_{e_g,-} = \psi_{3z^2-r^2} \cos \frac{\theta}{2} - \psi_{x^2-y^2} \sin \frac{\theta}{2} \quad (32)$$

で与えられる。

式 (29) の結果から、この計算の範囲内ではエネルギー利得が θ に依存しないことが分かる。つまり、式 (30), (31), (32) において、格子歪みの形や電子の固有状態が具体的に定まらない。これは式 (21) の後で注意したことと同様の事情である。こうした縮退は、格子変形に関する高次の寄与 (非調和項) や相互作用の高次の寄与によって解かれる。今の例の場合には、これらの高次の寄与として $k'Q^3 \cos 3\theta$ という 3 次の寄与があることが分かり、 k' の符号によって実際の歪み方が決まる。例えば $k' < 0$ の場合には、エネルギー最小の状態は幾何学的に同等な $\theta = 0, 2\pi/3, -2\pi/3$ の 3 状態で与えられることになる (図 5)。式 (31), (32) の固有関数を考えると、例えば $\theta = 0$ の状態は $\psi_{3z^2-r^2}$ の状態のエネルギーを下げて、 $\psi_{x^2-y^2}$ の状態のエネルギーを上げている。これは図 1 の波動関数の形を考えると直感的にも理解出来ることだろう。

ここでは e_g 軌道の 2 重縮退に関して考察したが、 t_{2g} 軌道の 3 重縮退におけるヤーン・テラー効果を論じる場合には、式 (23)-(27) の全ての基準振動を考慮して上記と同様の議論を行えばよい⁶。

ヤーン・テラー効果は軌道縮退が残っている場合には必ず生じるが、その大きさは軌道の対称性によって

⁶群論的には、 $T_{2g} \times T_{2g}$ の対称表現は $A_{1g} + T_{2g} + E_g$ であることによる [13]。

異なる。例えばここで考えた立方対称場中の e_g , t_{2g} 軌道の場合には、 e_g 軌道に対するヤーン・テラー相互作用の方が t_{2g} 軌道のそれよりも大きい。このことは行列要素の計算を行なわなくとも、図 1 に示した波動関数の形から直感的に理解できる。 e_g 軌道の波動関数は周囲の 6 つのイオンの方向に振幅が大きいので、ヤーン・テラー相互作用が強いが、 t_{2g} 軌道の波動関数はイオンを避ける方向に振幅が大きいので、一般にヤーン・テラー相互作用は小さい。しかし、後にも述べるように、実際の物質中におけるヤーン・テラー相互作用のパラメータ [例えば式 (28) でいう g や k] を定量的に決めることは難しく、理論計算の範囲ではモデルパラメータとして扱われることが多い。

以上の議論では周囲のイオンの振動に関する運動エネルギーを無視してきた。こうして得られる軌道縮退の解放は静的ヤーン・テラー効果と呼ばれる。また、ここではひとつの正八面体だけを考えていたが、実際の結晶中では次章で見るように、イオンは隣り合う正八面体間で共有されていることが多い。この場合には、各正八面体は独立に歪むことは出来ず、静的ヤーン・テラー効果が結晶全体にわたって生じることによる結晶構造の変化が生じる。このような効果を協力的ヤーン・テラー効果と呼ぶ。

一方、イオン振動の運動エネルギーを考慮に入れた場合には、例えば上の例における $\theta = 0, 2\pi/3, 4\pi/3$ のような異なる歪みの間を行き来する可能性が生じてくる。この行き来が観測時間に対して十分速く起きる場合には、あたかも格子変形がないように見えることがある。これは動的ヤーン・テラー効果と呼ばれる。この場合には、系の状態はもはや電子の波動関数と格子振動の状態の単純な積では書けなくなり、電子状態と格子振動が強く結合したいわゆるパイブロニックな状態となる。

2.2.3 相対論的スピン軌道相互作用 (LS 結合)

軌道自由度が直接関与する相互作用として、ヤーン・テラー相互作用の他に、相対論的なスピン軌道相互作用 (LS 結合) がある。これはその名の通り、電子の軌道運動による相対論的な効果から来ており、古典的には以下のように理解される。原子核の周りを運動する電子から見れば、電子の周りを原子核が運動していることになり、その原子核のもつ電荷の運動によって、ビオ-サバール則により電子の位置に磁場が働く。この磁場は電子の軌道角運動量 l に比例することになるため、スピン磁気モーメント s との磁気的な相互作用として

$$\mathcal{H}_{LS} = \lambda(l \cdot s) \quad (33)$$

が働くことになる。原子における実際の係数を正しく求めるには、ディラック方程式を用いた議論が必要になるがここでは割愛する⁷。いずれにせよ結晶内では電子の運動の様子が原子の場合とは異なるため、 LS 結合の大きさは原子における値をそのまま用いることには注意が必要である。

さて、基底状態に軌道縮退が残っていない場合には、軌道角運動量の期待値はゼロになる。これを軌道角運動量の消失と呼ぶ。このことは基底状態が必ず実関数で書けるのに対して、軌道角運動量演算子が純虚数であることによる。このため軌道縮退が残っていない場合には LS 結合をあらわに考える必要はない。(高次の摂動の効果として LS 結合が物性に影響することはある。)

e_g 軌道に関しては、軌道縮退が残っている場合にも軌道角運動量の消失が起きる。これは、式 (7), (8) にあるように、固有関数が実関数で、それぞれ $|l^z = 0\rangle$, $(|l^z = +2\rangle + |l^z = -2\rangle)/\sqrt{2}$ と書けているためである。一方、 t_{2g} 軌道においては、一般に軌道角運動量が有限に残り、式 (33) の LS 結合を考慮に入れる必要がある。このことは、例えば $3d$ 電子 1 個の場合に、 t_{2g} 軌道の固有関数 (4)-(6) から、

$$|l^z = 0\rangle = |\psi_{xy}\rangle \quad (34)$$

$$|l^z = \pm 1\rangle = \mp \frac{1}{\sqrt{2}}(|\psi_{zx}\rangle \pm i|\psi_{yz}\rangle) \quad (35)$$

という形で有効軌道角運動量 $l = 1$ の基底を構成出来ることから分かる。

従って、立方対称場中で t_{2g} 軌道に縮退が残っている場合には、ヤーン・テラー相互作用と LS 結合の両方を考える必要がある。以下で見るように両者はある意味で排他的な関係にあり、どちらの相互作用が支配的かで基底状態が異なってくる [16]。

例として $3d$ 電子が 1 個の場合を考えよう。この時、もしヤーン・テラー相互作用が支配的なならば、式 (23)-(27) の格子振動との結合を通じて格子歪みが生じる。簡単のために、実際の格子歪みは式 (23) の $Q_{E_g,u}$ との結合を通じて正八面体を z 軸方向に伸縮するように生じるとしよう。すると今の場合には、 xy 軌道のエネルギー準位を下げ、 yz , zx 軌道のエネルギー準位を上げるように、正八面体は z 方向に縮む歪みが生じることになる。このエネルギー準位の下がった xy 軌道を 1 個の電子が占有することにより、前節の式 (29) のようなエネルギー利得が生じることになる。この場合、軌道縮退は完全に解けているので軌道角運動量が消失し、 LS 結合をあらわに考える必要はない [図 6(a)]。

一方、 LS 結合が支配的な場合には、式 (34), (35) か

⁷例えば、シッフ, “量子力学” (吉岡書店, 1968) を見よ。

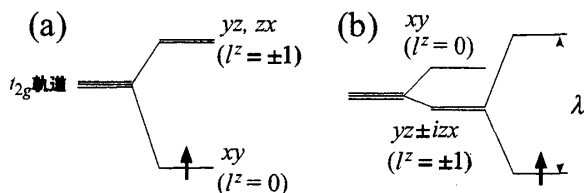


図 6: ひとつの 3d 電子が立方対称場中にある時のヤーン・テラー相互作用と LS 結合の競合による軌道分裂の様子。(a) ヤーン・テラー相互作用が支配的な場合、(b) LS 結合が支配的な場合。

ら明らかなように、 LS 結合の λ の符号に応じて $|l^z = +1\rangle$ か $|l^z = -1\rangle$ が基底状態として選ばれることになる。この場合、一見するとヤーン・テラー相互作用は何の寄与もしないようと思われるがそうではなく、実際の基底状態はヤーン・テラー相互作用と LS 結合の両者が寄与して構成される。つまり、まずヤーン・テラー相互作用を通じて上とは逆の格子歪み、つまり yz, zx 軌道のエネルギーを下げるように正八面体が z 軸方向に伸び、この 2 重縮退した状態によって式 (35) の $|l^z = \pm 1\rangle$ の状態が構成される。そこに LS 結合が働いて、この 2 つの状態をさらに分裂させる。この場合には、格子歪みによるエネルギー利得に加えて、 LS 結合から $\lambda/2$ のエネルギー利得があることになる [図 6(b)]。

このように、ヤーン・テラー相互作用は軌道縮退を解く方向への格子変形を好み、 LS 結合は有限の軌道角運動量を得るために軌道縮退を残す方向への格子変形を好む。この意味で両者は一般に排他的である。ただし排他的という意味には少し注意が必要で、支配的な方だけ考えて他方を完全に無視して良いという意味ではない。すぐ上で見たように、 LS 結合が支配的な場合にも、ヤーン・テラー相互作用からの寄与があるからである。

2.3 多軌道ハバードモデル

固体中を運動する電子の集団を考える際にも、前節で学んだ軌道自由度の取り扱いが基本となる。つまり、原子軌道からワニエ軌道を構成し、それをもとに議論を進めていくわけである。結果として、軌道自由度を含む系を記述できるように式 (1) で考えたハバードモデルを拡張することになる。こうして拡張されたモデルは多軌道ハバードモデルと呼ばれる。そのハミルトニアンは以下のように 4 つの項からなる。

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_t + \mathcal{H}_{\text{int}} + \mathcal{H}_{\text{JT}} + \mathcal{H}_{\text{LS}} \quad (36)$$

第 1 項は電子が格子点間を飛び移ることによる運動

エネルギーを記述する項で

$$\mathcal{H}_t = \sum_{ij} \sum_{\alpha\beta} \sum_{\sigma} t_{ij}^{\alpha\beta} c_{i\alpha\sigma}^{\dagger} c_{j\beta\sigma} \quad (37)$$

で与えられる。ここで、 $c_{i\alpha\sigma}^{\dagger}$, $c_{i\alpha\sigma}$ は α 軌道・ σ スピンの電子を i 番目の格子点上で生成・消滅する演算子である。 $t_{ij}^{\alpha\beta}$ は i, j 格子点間、 α, β 軌道間の重なり積分で、

$$t_{ij}^{\alpha\beta} = \int d\mathbf{r} \tilde{\psi}_{i\alpha}^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) \tilde{\psi}_{j\beta}(\mathbf{r}) \quad (38)$$

と与えられる。ここで $\tilde{\psi}_{i\alpha}$ は i 番目の格子点における α 軌道を表すワニエ関数である。この形からも分かるように、各軌道の波動関数の空間的な異方性に起因して、一般に $t_{ij}^{\alpha\beta}$ は i, j ボンドの方向と軌道の組み合わせ α, β に依存する。

第 2 項は電子間のクーロン相互作用を記述する項で

$$\mathcal{H}_{\text{int}} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{\alpha\beta\alpha'\beta'} \sum_{\sigma\sigma'} U_{\alpha\beta\alpha'\beta'} c_{i\alpha\sigma}^{\dagger} c_{i\beta\sigma'}^{\dagger} c_{i\beta'\sigma'} c_{i\alpha'\sigma} \quad (39)$$

と書ける。行列要素 $U_{\alpha\beta\alpha'\beta'}$ は

$$U_{\alpha\beta\alpha'\beta'} = \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \tilde{\psi}_{i\alpha}^*(\mathbf{r}_1) \tilde{\psi}_{i\beta'}^*(\mathbf{r}_2) \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \tilde{\psi}_{i\alpha'}(\mathbf{r}_1) \tilde{\psi}_{i\beta}(\mathbf{r}_2) \quad (40)$$

と与えられる。これは、同じ軌道内のクーロン斥力 $U \equiv U_{\alpha\alpha\alpha\alpha}$ 、異なる軌道間のクーロン斥力 $U' \equiv U_{\alpha\beta\alpha\beta}$ 、異なる軌道間に働く交換相互作用 $J_H \equiv U_{\alpha\beta\beta\alpha}$ 、および異なる軌道間のペアホッピング $J'_H \equiv U_{\alpha\alpha\beta\beta}$ の 4 種類の寄与に分けることが出来る。これらの異なる寄与を分けて

$$\mathcal{H}_{\text{int}} = \mathcal{H}_U + \mathcal{H}'_U + \mathcal{H}_{J_H} + \mathcal{H}'_{J_H} \quad (41)$$

と書くこともできて、この場合にそれぞれの項は

$$\mathcal{H}_U = U \sum_i \sum_{\alpha} n_{i\alpha\uparrow} n_{i\alpha\downarrow} \quad (42)$$

$$\mathcal{H}'_U = U' \sum_i \sum_{\alpha > \beta} n_{i\alpha} n_{i\beta} \quad (43)$$

$$\mathcal{H}_{J_H} = J_H \sum_i \sum_{\alpha > \beta, \sigma, \sigma'} c_{i\alpha\sigma}^{\dagger} c_{i\beta\sigma} c_{i\beta'\sigma'}^{\dagger} c_{i\alpha'\sigma'} \quad (44)$$

$$\mathcal{H}'_{J_H} = J'_H \sum_i \sum_{\alpha \neq \beta} c_{i\alpha\uparrow}^{\dagger} c_{i\beta\uparrow} c_{i\alpha\downarrow}^{\dagger} c_{i\beta\downarrow} \quad (45)$$

と与えられる。ここで現れた相互作用パラメータ U, U', J_H, J'_H は互いに独立ではなく、クーロン相互作用の回転対称性から $U = U' + 2J_H, J_H = J'_H$ の関係が要請される [13]。

式 (36) の第 3 項と第 4 項は、2.2.2 節および 2.2.3 節で学んだヤーン・テラー相互作用と相対論的なスピン軌道相互作用 (LS 結合) である。これらは軌道状態や結晶の対称性などに依存するので一般的な形としては書き下すことは出来ない。次章における現実の物質系への適用例の中で、個々の場合に対して具体的な形を議論する。

2.4 強相関領域での有効ハミルトニアン — スピン軌道交換相互作用 —

系がモット絶縁体である場合には、電荷ギャップが開くことにより電荷の自由度が凍結している。このような場合には、2.1 節でみたように、強相関極限から摂動論的に物事を考えるのが適当な場合が多い。そこで考えた単バンドハバードモデルの場合には、強い電子相関の効果によりスピンの自由度が顕在化したわけだが、ここで論じる多軌道ハバードモデルでは、スピンと軌道の両方の自由度が顕在化して物性に大きく寄与することになる [16, 17, 18]。

数学的な手順は 2.1 節と同様で、式 (36) で与えられる多軌道ハバードモデルに対して強相関極限を考え、運動エネルギー項に関する摂動計算をして有効ハミルトニアンを求めればよい。一般の場合を論じると話が煩雑になるので、ここでは最もシンプルな場合のひとつとして、軌道自由度が 2 つしかない場合 (2 重縮退) を考えよう。また以下の議論では簡単のために $\mathcal{H}_{JT}$ および $\mathcal{H}_{LS}$ は無視する。

まず強相関極限を考える上で電子密度が整数の場合を考えると、自明な絶縁体である電子密度が 0 と 4 の場合を除いて、電子密度は 1, 2, 3 のいずれかの値をとりうることになる。このうち 1 と 3 の状態は電子とホールを入れ替えれば同様に議論できるので、ここでは電子密度が 1 と 2 の場合について考えよう。まず前者の場合、強相関極限における基底状態 ($\mathcal{H}_{int}$ の固有状態) は、独立な格子点にひとつずつ電子が局在している状態になる。そこではスピンと軌道自由度の各々について 2 重の縮退があるため、各格子点の基底状態は全部で 4 重に縮退している。これらは、単バンドモデルの時に基底状態がスピン自由度だけで書けたように、スピンと軌道の自由度だけで記述出来る。そのことを見るために、スピン演算子 $\mathbf{S}$ と、軌道自由度を記述する擬スピン演算子 $\mathbf{T}$ を以下のように定義する。

$$\mathbf{S}_i = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1,2} \sum_{\sigma\sigma'} c_{i\alpha\sigma}^\dagger \hat{\sigma}_{\sigma\sigma'} c_{i\alpha\sigma'} \quad (46)$$

$$\mathbf{T}_i = \frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_{\alpha,\beta=1,2} c_{i\alpha\sigma}^\dagger \hat{\sigma}_{\alpha\beta} c_{i\beta\sigma} \quad (47)$$

ここで $\hat{\sigma}$ はパウリ行列である。軌道状態に関して、 $\alpha = 1, 2$ がそれぞれ $T^z = \pm 1/2$ に対応するので、4 重に縮退した状態は $(S^z, T^z) = (1/2, 1/2), (1/2, -1/2), (-1/2, 1/2), (-1/2, -1/2)$ と書けることになる。運動エネルギー項に関する摂動計算から得られる有効ハミルトニアンには、これらのスピンと軌道の自由度が現れることが期待される。

一方で電子密度が 2 の時には、強相関極限における基底状態は、 $\mathcal{H}_{int}$ において $J_H > 0$ よりスピンに関しては 3 重項が選ばれ、かつ $U > U'$ より 2 つの電子は異なる軌道を占有するものとなる。従って軌道の自由度は凍結してしまい、基底状態は $S = 1$ のスピン演算子のみで記述される状態となる。つまりこの場合の有効ハミルトニアンには、スピン自由度のみが現れ、軌道自由度は現れないことが期待される。

さて、これらをふまえて各々の場合に対して有効ハミルトニアンを求めてみよう。一般の $\mathcal{H}_t$ に対する摂動計算は煩雑になるので、ここでは簡単のため、式 (38) の重なり積分は、最近接格子点間の同じ軌道間のみでゼロでなく、さらに軌道に依存しない値 $-t$ をとると仮定する。つまり、式 (36) の第 1 項が

$$\mathcal{H}_t = -t \sum_{\langle ij \rangle} \sum_{\alpha=1,2} \sum_{\sigma} (c_{i\alpha\sigma}^\dagger c_{j\alpha\sigma} + c_{j\alpha\sigma}^\dagger c_{i\alpha\sigma}) \quad (48)$$

という形をとることを仮定する。ここで $\langle ij \rangle$ の和は最近接格子点間のみでとるものとする。

するとまず電子密度が 1 の場合の有効ハミルトニアンは、単バンドの時と同様に $\mathcal{H}_t$ に関する 2 次摂動から

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{eff} = & J_1 \sum_{\langle ij \rangle} \left(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j + \frac{3}{4} \right) \left(\mathbf{T}_i \cdot \mathbf{T}_j - \frac{1}{4} \right) \\ & + J_2 \sum_{\langle ij \rangle} \left(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - \frac{1}{4} \right) \left(2T_i^y T_j^y + \frac{1}{2} \right) \\ & + J_3 \sum_{\langle ij \rangle} \left(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - \frac{1}{4} \right) \\ & \quad \left(\mathbf{T}_i \cdot \mathbf{T}_j - 2T_i^y T_j^y + \frac{1}{4} \right) \end{aligned} \quad (49)$$

と得られる。ここで

$$J_1 = \frac{J}{1-3\eta}, \quad J_2 = \frac{J}{1-\eta}, \quad J_3 = \frac{J}{1+\eta} \quad (50)$$

と与えられる。ただし $J = 4t^2/U$, $\eta \equiv J_H/U$ とし、 $U = U' + 2J_H$, $J_H = J'_H$ の関係を用いている。式 (49) には、上の強相関極限の議論で期待された通り、スピンと軌道の自由度が絡んだ形で交換相互作用が現れていることが分かる。これをここではスピン軌道交換相互作用と呼ぶことにする。

式 (49) の有効ハミルトニアンに関していくつかコメントしておこう。ひとつは相互作用の対称性についてである。式 (49) では、スピンの自由度に関しては全てスピン空間で等方的な $\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j$ という形、つまり SU(2) の対称性のある形をしている。一方で軌道の自由度に関しては、 $T_i^y T_j^y$ という項が現れていることから分かるように、SU(2) の対称性は破れて異方的になっている。もう一つは、スピン軌道交換相互作用は基本的に、スピンが強磁性的な場合には軌道に関する擬スピンを反強的に、逆にスピンが反強磁性的な場合には擬スピンを強的にそろえようとする点である。このことは、現実的な状況 $U > U' > J_H$ を考えると $J_1 > J_2 > J_3$ となるので、式 (49) では第 1 項が支配的で、スピン強磁性・軌道反強的な相関が発達しやすいことから分かる。また、第 2 項と第 3 項においても、仮に $J_2 = J_3$ としてやれば

$$J_2 \sum_{(ij)} \left(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - \frac{1}{4} \right) \left(\mathbf{T}_i \cdot \mathbf{T}_j + \frac{3}{4} \right) \quad (51)$$

とまとめられることから同様の傾向が見てとれるだろう。これらの 2 つの特徴は、ここで調べたシンプルな重なり積分 [式 (48)] に限られた話ではなく、一般の場合に見られるものである。

別の状況として電子密度が 2 の場合の有効ハミルトニアンを考えよう。 $\mathcal{H}_i$ についての摂動計算から、

$$\mathcal{H}_{\text{eff}} = 2J_3 \sum_{(ij)} (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - 1) \quad (52)$$

が得られる。 $\mathbf{S}_i$ は定義式 (46) から分かるように $S = 1$ のスピン演算子である。この場合には上の強相関極限における議論で期待した通り、スピンの自由度だけで有効ハミルトニアンが書けたわけである。

ここで見てきたように、モット絶縁体でどの自由度が重要な役割を果たすかは、強相関極限における 1 サイトの基底状態を考えれば分かる。それは電子密度と原子における軌道縮退の様子で決まる。ただし、有効ハミルトニアンとしてどのようなスピン軌道交換相互作用が働くのかは、重なり積分の具体的な形に依存しているので、摂動計算を実際に行ってみなければ分からない。ただし、先に注意したように、交換相互作用の対称性や、優先されるスピンと軌道の相関の相互関係は、モデルに依らず広く一般的に成り立つことである。

2.5 軌道自由度によって何が起きるのか？

ここまで解説してきた内容で、現実の物質中で見られる電荷・スピン・軌道自由度の競合と協調と、それらによって引き起こされる物性を議論する道具立てが

揃ったことになる。具体的な物質ごとの議論は次章以降に譲ることにして、特に軌道の自由度が加わったことによってどのような新しい側面が期待されるのかを、一般的な形としてここで考えておこう [5, 6, 7]。

前節の議論で明らかになった重要な点は、軌道の自由度を擬スピン演算子を用いて記述することで、スピンの自由度と平行に扱う事ができるということである。このことから、スピン自由度がながしのかの長距離秩序を伴って相転移を起こすように、軌道自由度も秩序化することが期待される。このような軌道秩序が生じる起源はいくつかあって、例えば電荷の自由度の凍結したモット絶縁体を考えてみると、(i) スピン軌道交換相互作用、(ii) ヤーン・テラー相互作用、(iii) LS 結合、の 3 つの異なるメカニズムが挙げられる。これらのうちどれが支配的かによって、現れる物性が変わってくることになる。例えば (ii) のヤーン・テラー効果が支配的な場合には、2.2.2 節で見たように、この効果はスピン自由度と直接関係しないため、結晶構造の変化を伴う軌道秩序が磁気秩序とは独立に起こりうる。これは実際に 3.1 節で論じる e_g 軌道系でしばしば見られる現象で、磁性の現れる温度よりずっと高温で軌道秩序が生じるという特徴が見られる。一方、(i) や (iii) の相互作用は、基本的にはスピン自由度と軌道自由度がお互いに強く関係するものなので、一方の自由度における秩序化は、同じエネルギースケールで他方に強い影響を与えることになる。従ってこの場合には、一般に両者の秩序化する温度はそう違わないものになることが期待される。これは実際に 3.2 節や 3.3 節で議論する t_{2g} 軌道系で見られる特徴である。

軌道秩序が生じるとどのような物性に影響を与えるだろうか。軌道自由度の元をたどると、図 1 にあるような電子の波動関数のもつ空間的な異方性に行き着くことから、それが秩序化することは波動関数の形が規則的に並ぶということになる。異方的な波動関数の配列は、化学的な結合や伝導性に直接影響を与える。つまり、軌道秩序が生じることにより、磁性や伝導特性、光学的な特性などに空間異方性が生じる可能性がある。磁性に関しては、上で挙げた (i) の交換相互作用を考えてみれば、軌道秩序のパターンに応じてスピンの間の有効的な相互作用が大きさや符号を変化させて異方的になることは理解出来るだろう。伝導特性や光学特性については、異方的な波動関数が空間的に方向をそろえる様子を、波動関数を高分子に見立てて、“液晶的な状態”が実現していると思えば直感的に理解出来ると思う。いずれの場合にも、軌道秩序は系の電子状態を異方的なものに変化させる。極端な場合には、電子状態の有効的な空間次元を下げる効果 (dimensionality reduction) を示すこともある。実際、次章以降のいく

つかの例では、3次元的な結晶中において、軌道秩序が電子状態を1次元あるいは2次元にしよう。こうした電子状態の低次元化によって揺らぎの効果が顕著となり、面白い現象を引き起こすこともある。このような次元低下現象を、温度や磁場、圧力などの外場によって制御出来れば、物性の劇的な変化を制御出来ることになる。こうした劇的な応答を用いて、強相関物質による次世代エレクトロニクスに応用しようという野心的な研究も行われている。

また、軌道秩序のもとでの励起状態の構造も興味の対象である。スピン自由度に関して、磁気秩序とともにスピン波励起が観測されるように、軌道自由度に関しても軌道波励起なるものが観測されることが期待されている。そこでは、2.4節で注意したように、一般に軌道に関する擬スピンの交換相互作用は異方的なので、励起構造にギャップを生じる傾向がある。ただし、2.2節の議論でも明らかなように、軌道秩序は格子歪みと多かれ少なかれ結合するため、格子振動に関する励起状態（フォノンの分散関係）と区別することが一般には容易ではないことに注意が必要である。

スピン自由度においてスピン揺らぎが重要な役割を果たしていたように、軌道自由度に関する揺らぎも新しい現象を引き起こす可能性をもっている。特にモット絶縁体近傍の金属状態では、スピン揺らぎと同様に軌道揺らぎも臨界的に増大することが期待される。それによる伝導特性などの物性への影響は興味深いところである。この軌道揺らぎの効果については、上の軌道励起に関する問題とともに、未解明な部分が多く、今後の研究により新しい物理が見出されることが大いに期待されるトピックである。

3 局在電子系におけるスピン・軌道自由度の競合と協調

以下では、2章で解説した理論的な道具立てを使って、実際にいくつかの物質の示す性質の記述を試みる。この章ではまず、電荷の自由度が凍結しているモット絶縁体において、スピンと軌道の自由度の競合と協調から生じる物性を考える。まず3.1節では、最も基本的な系のひとつである、 e_g 軌道の2重縮退が重要となるペロフスカイト系について議論する。次に3.2節では、 e_g 軌道系とは対照的な振る舞いを示す例として、 t_{2g} 軌道の3重縮退が重要となるペロフスカイト系を取りあげる。3.3節では、 t_{2g} 軌道系の別の例として、スピネル構造をもつ物質群について考察する。そこでは格子構造の幾何学的フラストレーションという新しい要素が絡んできて、さらに興味深い現象が生じる。

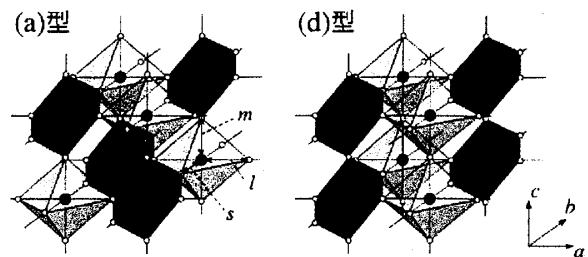


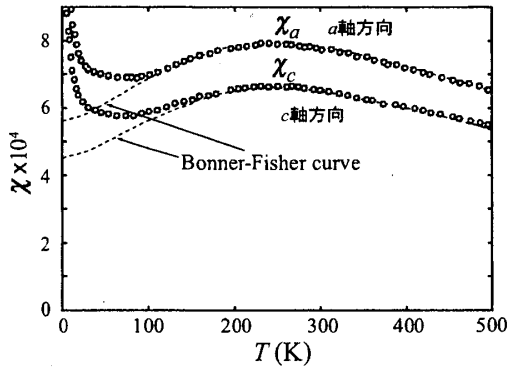
図 7: KCuF_3 の2つの結晶構造 [19]。

3.1 ペロフスカイト構造をもつ e_g 軌道系

最もシンプルな系の一つは、ペロフスカイト構造をもつ e_g 軌道縮退系である。ここではその一例として、 KCuF_3 という物質を取りあげて、スピンと軌道の自由度がどのように物性に影響するのかを見てみることにしよう [17, 19]。

KCuF_3 の結晶構造は、 CuF_6 八面体が頂点の F を共有して三次元的につながったペロフスカイト構造である（図 10 参照）。Cu のみに注目するとほぼ立方格子を構成している。Cu の形式価数は $2+$ で、Cu あたり平均 9 個の電子があることになる。2.2.2 節で議論した結晶場の効果により、 $3d$ 軌道は3重縮退した t_{2g} 軌道と2重縮退した e_g 軌道に分裂しているため、9 個の電子は、6 個がエネルギーの低い t_{2g} 軌道に、残り 3 個が e_g 軌道に入ることになる。別の見方をすれば、1 個のホールが2重縮退した e_g 軌道に入った状態と考えることが出来るため、この2重縮退した軌道の自由度が物性に顔を出すことが期待される。以下ではこのホールの描像で話を進めることにする。

結晶構造には 700K 以上という高温からすでに CuF_6 八面体の歪みによる協力的ヤーン・テラー効果が観測されている。結晶としては、図 7 に示す (a) 型と (d) 型の両方が得られている。どちらも ab 面内だけを見ると歪んだ八面体が交互に並んだ構造をしていて、(a) 型と (d) 型が異なる点は c 軸方向の積み重ね方だけである。(a) 型では c 軸方向にも交互に配列するのに対し、(d) 型では同じパターンで積み重なっている。このヤーン・テラー歪みとともにこの系に特徴的な性質は、帯磁率の温度依存性に見られる強い1次元性である。帯磁率は、図 8 に示すように、 $T \sim 280\text{K}$ 程度にゆるやかな山をもち、1次元系に特有な Bonner-Fisher 型の振る舞いを示している [19]。この振る舞いから、 $J \sim 190\text{K}$ 程度の強い1次元的な反強磁性交換相互作用の存在が示唆されている。磁気転移は J に比べて低温の $T_c \sim 20 - 40\text{K}$ で起き、基底状態は c 軸方向の反強磁性鎖が ab 面内で強磁性的に並んだいわゆる A 型の反強磁性状態である [19]。

図 8: KCuF₃ における帯磁率の温度依存性 [19]。

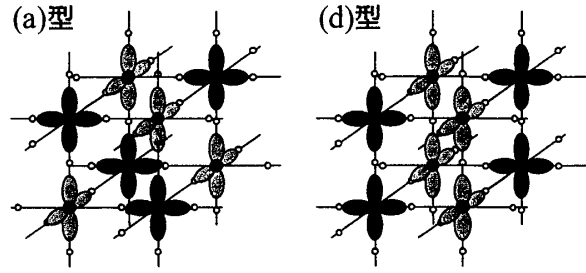
これらの格子構造と 1 次元的な磁性はどのように理解出来るだろうか？ 2.3 節と 2.4 節で議論した多軌道ハバードモデルとその強相関領域での有効モデルを使って考えてみよう。まずは、協力的ヤーン・テラー現象について、式 (36) のヤーン・テラー項 $\mathcal{H}_{JT}$ のみを考えて、2.2.2 節での議論を応用して考察してみることにする [20]。 (a) 型、 (d) 型ともに Cu-F のボンド長は、 ab 面内では長いボンドと短いボンドの 2 種類が交互に現れ、 c 軸方向には 1 種類のボンドだけが現れる。それぞれのボンド長を l, s, m とすると、実験値は $l = 2.25 \text{ \AA}$, $s = 1.89 \text{ \AA}$, $m = 1.96 \text{ \AA}$ である。 2.2.2 節で議論したように、 e_g 軌道に結合するのは式 (23), (24) の 2 つの基準振動なので、これらのボンド長から、式 (30) のヤーン・テラー歪みにおける角度 θ が ab 面内の 2 つの副格子点 A, B に対して $\theta_A \simeq 0.608\pi$, $\theta_B \simeq -0.608\pi$ と求まる。これにより、式 (31) の固有関数はそれぞれ

$$\Phi_A = 0.092x^2 - 0.908y^2 + 0.816z^2 \quad (53)$$

$$\Phi_B = 0.908x^2 - 0.092y^2 - 0.816z^2 \quad (54)$$

と与えられることになる。これらの電子軌道はそれぞれ $z^2 - y^2$, $x^2 - z^2$ に近いことから、波動関数の形としては式 (8) で与えられるものに類似していて、それぞれ yz , zx 面内に寝た形をしていることが分かる。 (a) 型ではこれらの波動関数が 3 次元的に反強的に、 (d) 型では ab 面内で反強的、 c 軸方向に強的に並んでいることになる (図 9)。

2.2.2 節で議論したように、ここで考えているような 2 重縮退した e_g 軌道の自由度をもつ系では、3 次の補正項まで考慮して生じるヤーン・テラー歪みは $\theta = 0$, $\pm 2\pi/3$ であった。従って、もし系がヤーン・テラー相互作用のみで支配されているならば、もっと正確に言うところ、この 3 次までの寄与が支配的であるならば、 $\theta = 0$, $\pm 2\pi/3$ の歪みが適当に交互に配列した協力的ヤーン・テラー効果が観測されるはずである。今の KCuF₃ の場合であれば、 $\theta = \pm 2\pi/3$ が交互に配列して (a) 型や

図 9: KCuF₃ の 2 つの結晶構造における軌道秩序の様子 [20, 17]。ホールの波動関数が描いてある。

(d) 型の構造を構成してよいはずである。しかし上で議論したように、実験のボンド長を用いた解析から得られた θ は $\pm 0.535\pi$ と $\pm 2\pi/3$ からずれている。このずれはどこから来ているのだろうか？これは、以下で見るように、2.4 節で議論したスピン軌道交換相互作用の効果として解釈出来る。

そこで、式 (49) を導いたのと同様にして、今の e_g 軌道系に対する有効ハミルトニアンを導出してみよう [17]。式 (49) の場合との違いは、もとの多軌道ハバードモデルにおける電子の重なり積分にある。今の場合には、 e_g 軌道の波動関数の異方性から、重なり積分も異方的になり、かつ軌道にも依存する複雑な形となる。ただし、今のように Cu-F-Cu が直線的に並んでいる場合には比較的簡単な形になることが分かる。例えば z 方向を向いたボンドを考えると、Cu の $3d$ の e_g 軌道と F の $2s$ あるいは $2p$ 軌道の対称性から、Cu イオン間の重なり積分は、軌道に関する非対角成分はゼロで、かつ $x^2 - y^2$ 軌道同士の重なり積分もゼロという簡単な形をとることが分かる。このことを利用して、 $3z^2 - r^2$ の軌道間の重なり積分に関する 2 次の摂動計算を実行すると、 z 方向に対する有効ハミルトニアンとして

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{eff}}^{(z)} = & \frac{J_1}{2} \sum_{\langle ij \rangle_z} \left(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j + \frac{3}{4} \right) \left(T_i^z T_j^z - \frac{1}{4} \right) \\ & + \frac{J_2}{4} \sum_{\langle ij \rangle_z} \left(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - \frac{1}{4} \right) (T_i^z + T_j^z + 1) \\ & + \frac{J_3}{2} \sum_{\langle ij \rangle_z} \left(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - \frac{1}{4} \right) \\ & \left(T_i^z + \frac{1}{2} \right) \left(T_j^z + \frac{1}{2} \right) \quad (55) \end{aligned}$$

が得られる⁸。ここで $\langle ij \rangle_z$ の和は z 方向の最近接サイト間でとるものとし、 J_1, J_2, J_3 は式 (50) で与えられる。また、 $\mathbf{S}_i, T_i^z$ はホールに対して定義されたスピンと擬スピン演算子である。式 (55) では、擬スピンに関

⁸ 文献 [17] の有効ハミルトニアンは J_H/U に関する展開の形をとっているが、本質的には式 (55) と同じ。

する部分は完全にイジング型の異方的なものになっているが、これは重なり積分が、軌道に関して対角的かつひとつの軌道間には行列要素のない形をとっているためである。

x, y 方向の有効ハミルトニアンは、 e_g 軌道の適当な線形結合を基底に取り直せば（例えば x 方向であれば、 $3x^2 - r^2$ と $y^2 - z^2$ ）、式 (55) と同じ形に書ける。これは具体的には、式 (55) で

$$T_i^z \rightarrow -\frac{1}{2}T_i^z \mp \frac{\sqrt{3}}{2}T_i^x \quad (56)$$

という置き換えをすればよいことになる。ここで符号は $-$ が x 方向、 $+$ が y 方向に対応する。

この有効モデルに対して、平均場近似的な解析が行われた [17]。そこでは、磁気的な秩序として、強磁性と G, C, A 型の反強磁性が仮定され、それらの中で最も安定な軌道秩序が調べられた。ここで、 G 型とは通常のネール状態 [波数 (π, π, π)]、 C 型とは c 軸方向の強磁性鎖が ab 方向に反強磁性的に並んだ配列 [波数 $(\pi, \pi, 0)$]、 A 型とは ab 面内の強磁性状態が c 軸方向に反強磁性的に積み重なった状態 [波数 $(0, 0, \pi)$] を指す。その結果、最もエネルギーの低い状態は、スピンについては A 型の反強磁性、軌道については G 型もしくは A 型の反強磁的なものであることが示された。軌道の固有関数は、式 (31) における角度 θ が $\theta \sim \pm\pi/3$ という値をとり、それぞれ $\psi_{y^2-z^2}$ 、 $\psi_{z^2-x^2}$ に近いものが得られた。

このスピン軌道交換相互作用による結果と、先のヤーン・テラー相互作用による結果を合わせて考えてみよう。まず、軌道秩序のパターン（波数）だけを見るならば、どちらの相互作用も実際の結晶に見られる (a) 型および (d) 型とコンシステントである G 型と A 型を安定化する。2つの相互作用の違いは軌道の固有関数の形である。ヤーン・テラー相互作用が支配的な場合には、 $3x^2 - r^2$ と $3y^2 - r^2$ という固有関数が選ばれるのに対して、交換相互作用に対する平均場近似による計算からは $y^2 - z^2$ と $z^2 - x^2$ という固有関数が選ばれる。現実的には2つの相互作用は両方存在しているので、固有関数はこれら両極端の中間の形をとると考えられる。どちらの形に近いかは、ヤーン・テラー相互作用とスピン軌道交換相互作用の相対的な重要性に依って決まる。今考えていた KCuF_3 では、実験の結晶構造が示唆する軌道の固有関数は $y^2 - z^2$ と $z^2 - x^2$ に近いものだったので、交換相互作用が相対的に重要な役割を果たしていると考えることが出来る。

誤解のないように注意しておくと、ここでいうヤーン・テラー相互作用とスピン軌道交換相互作用の拮抗とは、ヤーン・テラー相互作用において実際の歪みの形（角度 θ ）を決定している格子歪みの非調和項や相互

作用の高次の寄与と、スピン軌道相互作用との間の競合のことである。実際にこの KCuF_3 では、ヤーン・テラー変形は 700K 以上という高温から生じていることから、ヤーン・テラー相互作用そのものは格子変形と軌道秩序に対して最も重要な役割を果たしていると考えられ、転移温度自体はヤーン・テラー相互作用とスピン軌道交換相互作用の協調的な働きによって決まっていると思われる。軌道秩序の形から示唆されるのは、格子歪みからの高次の寄与とスピン軌道交換相互作用が同じエネルギースケールで拮抗しているということである。

ここまでの議論で、実験で観測されているスピンと軌道の秩序状態の起源を理解することが出来た。では、磁気転移温度以上で観測されている強い磁気的な1次元性はどのように理解すればよいだろうか？磁気的な相互作用は式 (55) のスピン軌道交換相互作用を通じて、軌道秩序の影響を強く受ける。その様子を、 $z^2 - y^2$ 、 $x^2 - z^2$ の2つの軌道による反強磁的な秩序が生じている場合について調べてみよう [17]。議論を簡単にするために、 $J_1 = J_2 = J_3$ と仮定する ($U = U' + 2J_H$ の関係式から、 $J_H = 0$ と仮定したことになる)。すると式 (55) は

$$\mathcal{H}_{\text{eff}}^{(z)} = J_1 \sum_{\langle ij \rangle_z} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \left(T_i^z + \frac{1}{2} \right) \left(T_j^z + \frac{1}{2} \right) + \frac{J_1}{4} \sum_{\langle ij \rangle_z} \left\{ \left(T_i^z - \frac{1}{2} \right) \left(T_j^z - \frac{1}{2} \right) - 1 \right\} \quad (57)$$

という形になる。ここで、軌道の自由度に関しては平均場解の軌道秩序が生じているとして、 $\psi_{y^2-z^2}$ 、 $\psi_{z^2-x^2}$ の状態に対応する $\langle T_i^z \rangle = 1/4$ を代入することによって、軌道秩序状態におけるスピン間の有効的な交換相互作用を調べることが出来る。

例として (a) 型の結晶、つまり G 型の反強磁的な軌道秩序状態について考えよう。まず z 方向に対しては、式 (57) に $\langle T_i^z \rangle$ の値をそのまま代入することによって

$$\mathcal{H}_{\text{spin}}^{(z)} = \frac{9}{16} J_1 \sum_{\langle ij \rangle_z} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j + \text{const.} \quad (58)$$

という有効スピンハミルトニアンが得られる。 $J_1 > 0$ なので、 z 方向には J_1 程度の反強磁性相互作用が働いていることが分かる。同様にして ab 面内を考えてみよう。先に述べた通り、 x, y 方向の有効ハミルトニアンは基底のとり方を変えれば式 (57) と同じ形に得られる。ここで軌道秩序を構成している $\psi_{y^2-z^2}$ 、 $\psi_{z^2-x^2}$ の波動関数は、 z 方向に対して考えていた基底の $\psi_{x^2-y^2}$ 、つまり $\langle T_i^z \rangle = -1/2$ の状態に相当するので、これらが反強的に配列した場合、式 (57) の $(\langle T_i^z \rangle + 1/2)$ と $(\langle T_j^z \rangle + 1/2)$ のうちどちらかが必ずゼロになってしまう

う。すなわち x, y 方向についてはスピン間の有効交換相互作用はゼロである。従ってこの近似の範囲では、反強磁性な軌道秩序のもとでは、スピン系は有効的に1次元反強磁性ハイゼンベルグモデルになることが分かる。これが、実験の帯磁率に見られている強い1次元性の起源と考えられる。この強い1次元性は、ここで考えた近似 $J_1 = J_2 = J_3$ をゆるめて、式 (55) に戻って考えた場合にも同様に結論される。この場合には、 z 方向にやはり J_1 程度の強い反強磁性相互作用、 x, y 方向にはそれより J_H/U 程度小さな強磁性的な相互作用が働くことが分かる。これらの磁気的な相互作用によって、低温で A 型の反強磁性秩序が実現することになる。

以上の議論から、 KCuF_3 に見られる強い1次元的な磁性は、2.5節で論じたスピンと軌道の自由度の絡み合いによる次元低下の典型的な例であることが分かる。軌道秩序によって波動関数の「液晶的」な配列が起こり、3次元格子上的電子系に1次元的な電子状態が生じたわけである。つまりこの系では、まず軌道秩序ありきで、その影響でスピン状態が決まるという、軌道が“主”でスピンの“従”の関係が見られる。この関係は、ヤーン・テラー相互作用が重要となる e_g 軌道縮退系で広く一般的に見られるものである。

ここで議論した次元低下に類似した現象は、 e_g 軌道縮退をもつ他の系でも多々見られる。典型的な例としては MnF_3 や LaMnO_3 が挙げられる。後者の LaMnO_3 は後に議論する CMR マンガン系の母物質であり、これに関しては4.1節で詳しく論じることにする。

3.2 ペロフスカイト構造をもつ t_{2g} 軌道系

次に、同じペロフスカイト構造をもつ物質のうち、 t_{2g} 軌道の縮退が重要となる系について見てみることにしよう。2.2.2節で議論したように、 t_{2g} 軌道の状態は e_g 軌道に比べて一般にヤーン・テラー相互作用が小さい。そのため、2.5節で触れたように、スピン軌道交換相互作用や LS 結合が重要な役割を果たすことになり、スピンと軌道の自由度の典型的なエネルギースケールが拮抗し、両者の競合や協調がより顕著になることが期待される。ここではその最たる例のひとつとして、前節の KCuF_3 とは対照的に、スピンの“主”で軌道が“従”という特徴的な振る舞いを見せる AVO_3 について考察することにする [21]。

結晶構造は前節の KCuF_3 と同じくペロフスカイト構造である。ここでは、 A サイトに La , Ce などの希土類元素や Y などといった3価のイオンが入り V の形式価数が3+, つまり V あたり平均2個の $3d$ 電子をもつ系を考える。すると、この2つの電子が3重縮退した t_{2g} 軌道に入ること、軌道の自由度が生じてくる。ス

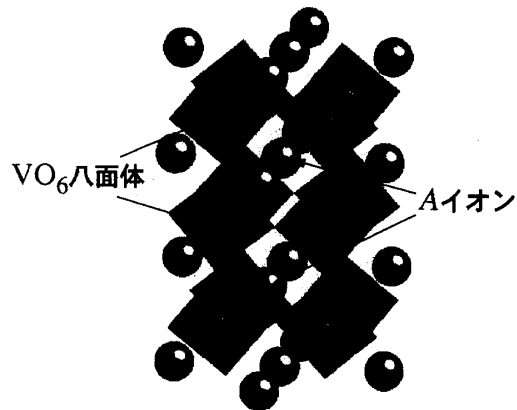


図 10: ペロフスカイト構造。GaFeO₃ 型の歪みが生じている。

ピンに関してはフント結合により $S = 1$ の状態をとるので、2つの電子は異なる軌道に入ることになる。

A サイトのイオンは同じ価数3+をもつので、その入れ替えによって V の平均 $3d$ 電子数は変化しないが、イオン半径の違いを通じて格子構造に変化が現れる。図10に示すように、 A イオンは VO_6 八面体のネットワークのすき間に入っているため、そのイオン半径の変化はすき間の体積を変えることになる。このすき間の変化を補填するように、 VO_6 八面体はその八面体構造を保ったまま、傾いたり回転したりする。このような格子変形は GaFeO_3 型の歪みと呼ばれる。この構造変化によって、 V - O - V のボンドのなす角度が変化し、有効的に V サイト間の電子の重なり積分が変わることになる。一般に V - O - V のボンド角が180度に近いほど重なり積分は大きい。このように、 A イオンの置換は、電子の重なり積分の変化を通じて V の $3d$ 電子系のバンド幅を変えることになる。これはバンド幅制御と呼ばれる。

図11に A イオンの置換に対する AVO_3 の相図を示す [22, 23]。横軸を A イオンのイオン半径 r_A としている。 $A = \text{Lu} \sim \text{Pr}$ の r_A が小さい領域、すなわち V - O - V のボンド角の180度からのずれが大きく、バンド幅が小さい領域では、温度を下げてくると、まず $T = T_0$ で構造相転移を伴って G 型の反強磁性な軌道秩序 [波数 (π, π, π)] が生じ、さらに低温の $T = T_N$ で C 型の反強磁性秩序 [波数 $(\pi, \pi, 0)$] が現れる。そのうち、 $A = \text{Lu} \sim \text{Dy}$ では、さらに低温でスピンと軌道の相転移が同時に起き、 G 型磁気秩序・ C 型軌道秩序が現れる [24, 25, 26]。軌道秩序については、結晶構造の解析などから、1個の電子が全てのサイトで xy 軌道を占有し、もう1個の電子が yz と zx 軌道を反強的に占有するパターンであることが示唆されている。図12に2

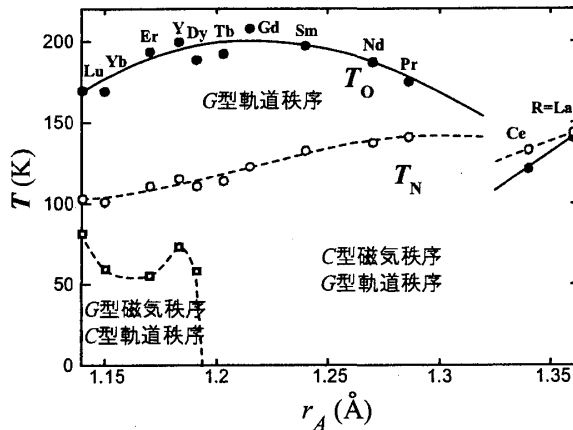


図 11: AVO_3 の A サイト置換に対する相図 [23]。横軸は A サイトイオンのイオン半径。

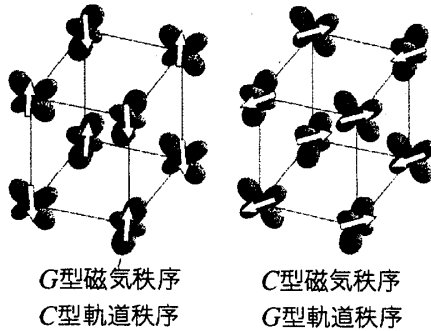


図 12: AVO_3 の 2 つの異なる基底状態における磁気・軌道秩序。図を見やすくするために、全てのサイトに占有されている xy 軌道は省略してある。

つの異なる基底状態を模式的に示しておく。一方、 r_A の大きい領域、つまり V-O-V のボンド角が 180° に近く、バンド幅の大きい領域にある $A = \text{Ce, La}$ では、まず $T = T_N$ で C 型の反強磁性秩序が生じ、若干低温の $T = T_O$ で G 型の反強磁性軌道秩序が現れる。

この相図で特徴的なのは、 r_A の大きい LaVO_3 と CeVO_3 では、軌道秩序よりも高温で磁気秩序が生じていることである。これは、一般に軌道秩序が磁気秩序に比べてはるかに高温で起きる e_g 軌道縮退系とは対照的な振る舞いである。 r_A に対する転移温度の系統的な変化を追いかけてみることにしよう。 r_A の小さい方から A イオンを Lu から Pr まで変えていくことによって、 T_N は単調に増加していく振る舞いが見られる。一方で、 T_O は Gd 付近で最大となり、 r_A の増加とともに減少していく。両者は $A = \text{Pr}$ と Ce の間で交差し、 $A = \text{Ce, La}$ では $T_N > T_O$ となる。ここで興味深いことは、 T_O は $A = \text{Gd}$ から Pr の延長として降下していかずに、 T_N の上昇に伴ってそれに寄り添うように上昇

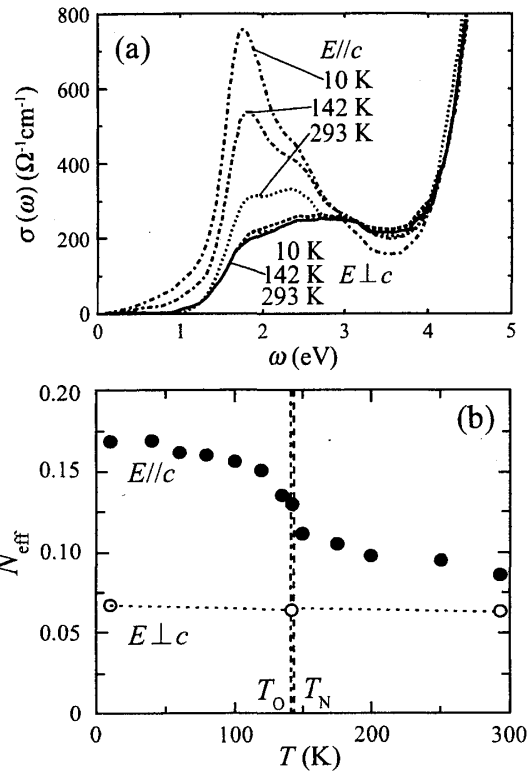


図 13: (a) LaVO_3 における光学伝導度の異方性 [28]。 $E \parallel c$ ($E \perp c$) は電場を c 軸に平行 (垂直) にかけたときのデータ。(b) 光学伝導度を 2.8eV まで積分して求めた振動子強度の異方性。

している点である。特に、 LaVO_3 では、2 つの相転移は例えば比熱の異常として明確に区別されて観測されるものの、転移温度は $T_N = 143\text{K}$, $T_O = 141\text{K}$ と非常に接近している [27]。この興味深い T_N と T_O の振る舞いは、スピンと軌道の自由度の密接な絡み合いに起因するものと考えられ、これがどのようなメカニズムで生じているのかは、この AVO_3 における問題のひとつである。

もうひとつの問題として、この $T_N > T_O$ となる r_A の範囲において、光学伝導度に現れる顕著な 1 次元性がある。図 13 に LaVO_3 における実験結果を示す [28]。電場を c 軸に垂直な方向にかけた場合には、光学伝導度はほとんど温度依存性を示さないのに対して、電場を c 軸に平行にかけた場合には、温度の低下とともに 2eV 付近にピークが現れる [図 13(a)]。このスペクトルを積分した振動子強度で見ると、この c 軸に平行な電場に対する応答は $T_N \simeq T_O$ 近傍で急速に大きくなっていることが分かる [図 13(b)]。この強い 1 次元的な電子状態の起源がもうひとつの問題である。

これらの問題を 2 章で準備した理論的な枠組みを用

いて考察してみよう。まず、スピンと軌道の自由度に関する交換相互作用の寄与を考える。2.4 節および 3.1 節と同様にして、多軌道ハバードモデルから出発して、強相関領域での有効ハミルトニアンを求めてみよう。この場合にも V サイト間の重なり積分は、 t_{2g} 軌道の空間的な異方性により、ボンドの方向と軌道に依存する形になる。今興味があるのは V-O-V ボンド角が比較的 180 度に近い領域なので、簡単のために、以下では V-O-V ボンド角は 180 度と仮定する。すると、例えば z 方向に対しては、 xy 軌道は全ての軌道との間に重なり積分をもたない。 yz, zx 軌道についても、重なり積分の軌道に関する非対角要素は全てゼロで、対角成分のみが値をもち、その値は 2 つの軌道で同じになる。これらのことは x, y 方向についても同様に成り立つので、各方向について 3 つの t_{2g} 軌道のうち 2 つだけが同じ軌道間のみに重なり積分をもつことになる。従って、2 次摂動によって導かれる有効ハミルトニアンにおいても、各ボンド方向につき 2 つの軌道自由度しか顔を出さないことになる。このことから、この 3 つの軌道をもつ t_{2g} 軌道系においても、2.4 節や 3.1 節の e_g 軌道系と同様に、 $T = 1/2$ の擬スピン演算子 $\mathbf{T}$ を用いることが可能であることが分かる。ただし注意が必要なのは、どの 2 つの軌道で擬スピン演算子を定義するかがボンドの方向に依存していることである。これらのことを考慮して 2 次摂動を行うことで得られる有効ハミルトニアンは以下のように書ける [29, 30]。

$$\mathcal{H}_{\text{eff}} = J_0 \sum_{\langle ij \rangle} [(2 + \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j) F_{ij} - (1 - \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j) G_{ij}] \quad (59)$$

ここで、 $J_0 = t^2/U$ (t は重なり積分の対角成分)、

$$F_{ij} = A \left\{ \tilde{\mathbf{T}}_i \cdot \tilde{\mathbf{T}}_j + \frac{1}{4} (\bar{n}_{i\alpha(ij)} \bar{n}_{j\alpha(ij)} - \bar{n}_{i\alpha(ij)} - \bar{n}_{j\alpha(ij)}) \right\} \quad (60)$$

$$G_{ij} = B \left(\tilde{T}_i^z \tilde{T}_j^z + \frac{1}{4} \bar{n}_{i\alpha(ij)} \bar{n}_{j\alpha(ij)} \right) + C \left(\bar{n}_{i\alpha(ij)} + \bar{n}_{j\alpha(ij)} + \tilde{T}_i^+ \tilde{T}_j^- + \tilde{T}_i^- \tilde{T}_j^+ \right) + D \left(\tilde{T}_i^+ \tilde{T}_j^+ + \tilde{T}_i^- \tilde{T}_j^- \right) \quad (61)$$

である。また各係数は $\eta \equiv J_H/U$ として

$$A = \frac{4}{3(1-3\eta)}, \quad B = \frac{2(1-\eta)}{3(1+2\eta)}, \quad C = \frac{1}{3}, \quad D = -\frac{\eta}{1+2\eta} \quad (62)$$

で与えられる。 $\tilde{\mathbf{T}}_i$ はボンドの方向に依存した擬スピン演算子 ($\tilde{T}_i^\pm$ はその昇降演算子)、 $\alpha(ij)$ はその方向に重なり積分をもたない軌道 (例えば ij ボンドが z 方

向の場合には xy 軌道) を表し、 $\bar{n}_{i\alpha(ij)} = 2 - n_{i\alpha(ij)}$, $n_{i\alpha(ij)} = \sum_{\sigma} c_{i\alpha(ij)\sigma}^\dagger c_{i\alpha(ij)\sigma}$ である。

式 (59) に基づいて議論を進める上で、まず、実験で観測されている C 型の反強磁性磁気秩序を仮定したもとの軌道自由度の振る舞いを調べてみることにしよう [30]。これは、今注目している LaVO_3 や CeVO_3 では $T_N > T_0$ となっていて、スピンの“主”で軌道が“従”に見えることに基づいた考察である。そこで、3.1 節で式 (58) を導く際に、軌道秩序を仮定してスピン自由度の振る舞いを調べたのと同様の手順を用いて、スピン演算子をその平均値で置き換える。さらに簡単化のために、実験結果から示唆されている、全てのサイトにおける xy 軌道の占有も仮定する。これらの仮定のもとで以下のような軌道自由度に関する有効ハミルトニアンを導出することができる。 c 軸方向に対しては

$$\mathcal{H}_{\text{orb}}^{(c)} = J_c \sum_{\langle ij \rangle_z} \left(\mathbf{T}_i \cdot \mathbf{T}_j - \frac{1}{4} \right) \quad (63)$$

ab 面内に対しては

$$\mathcal{H}_{\text{orb}}^{(ab)} = \sum_{\langle ij \rangle_{x,y}} \left(J_{ab}^- T_i^z T_j^z - \frac{J_{ab}^+}{2} - \frac{J_{ab}^{xy}}{2} \right) \quad (64)$$

である。ここで

$$J_c = \frac{4J_0}{1-3\eta} \quad (65)$$

$$J_{ab}^\pm = 2J_0 \left(\frac{1-2\eta}{1-3\eta} \pm \frac{1+\eta}{1+2\eta} \right) \quad (66)$$

$$J_{ab}^{xy} = 2J_0 \frac{1+\eta}{1+2\eta} \quad (67)$$

とし、和 $\langle ij \rangle_z$, $\langle ij \rangle_{x,y}$ はそれぞれ z 方向、 x, y 方向の最近接サイト間でのみとる。また、擬スピン演算子 $\mathbf{T}_i$ は、式 (59) における $\tilde{\mathbf{T}}$ とは異なり、ボンドの方向に依らずに yz と zx の軌道の間で定義されるものとなっている。これは xy 軌道の占有を仮定したために、生き残っている軌道自由度は yz と zx のみとなったためである。

この有効軌道ハミルトニアンに見られる特徴の一つは、軌道に関する交換相互作用の強い 1 次元性である。現実的な t, U, J_H の値を用いると、 $J_c \simeq 33\text{meV}$, $J_{ab}^- \simeq 2\text{meV}$ となり、 c 軸方向と ab 面内の相互作用の間に 17 倍程度の大きな差があることが分かる。ここで J_{ab}^- が小さな値をとっているのは、2 次摂動のプロセスに、お互いにほぼキャンセルし合う符号の異なる項が現れるためである。後に詳しく議論するように、この軌道自由度の強い 1 次元性から、光学伝導度に見られた 1 次元性が理解されることになる。

もうひとつの特徴としては、有効軌道交換相互作用の対称性がボンドの方向に応じて大きく異なる点が挙

げられる。 c 軸方向には $\mathbf{T}_i \cdot \mathbf{T}_j$ という等方的なハイゼンベルグ型をとるのに対し、 ab 面内では $T_i^z T_j^z$ というようにイジング型をしている。このことと $J_c \gg J_{ab}$ を考え合わせると、擬スピンの量子性が重要となって、 c 軸方向に軌道に関するシングレット状態が実現する可能性が考えられる [29]。もしこれが実現すれば、軌道自由度の物理として大変興味深いものであるが、現実的にはここまでの議論で考慮していないヤーン・テラー相互作用によって軌道の量子性がかなり抑制されてしまうことを以下で議論しよう [30]。

式 (63), (64) の交換相互作用に加えて、ヤーン・テラー相互作用の寄与を考える。今考えている状況では、 yz と zx の軌道が縮退しているため、この縮退を解くようなヤーン・テラー相互作用項は

$$\mathcal{H}_{JT} = g \sum_i Q_i T_i^z + \frac{1}{2} \sum_i Q_i^2 \quad (68)$$

という形に書ける。ここで、弾性定数が 1 となるように、相互作用定数 g と歪みの大きさ Q_i に繰り込んである。2.2.2 節で触れた通り、一般に t_{2g} 軌道系ではヤーン・テラー相互作用は e_g 軌道系に比べて小さいことが期待されるが、その大きさの見積りは容易ではない。ひとつの試みとして、第一原理計算を用いた見積りが行われ、ヤーン・テラー歪みによるエネルギー利得として $E_{JT} = g^2/8 \simeq 27\text{meV}$ という値が得られている [30]。この大きさは交換相互作用項における $J_c \simeq 33\text{meV}$ と同程度である。別の見積りとして、ラマン散乱のスペクトルの解析からは、 $E_{JT} \simeq 5.3\text{meV}$ という値が得られている [31]。信頼出来る定量的な評価は難しいところだが、これらの結果を考慮して、式 (68) における相互作用定数としては $g \sim 1.5 - 2.5$ 程度という値を用いることが許されるだろう。

これらの他に LS 結合の寄与について考えてみよう。そのハミルトニアンは式 (33) を各サイトで和をとったもので与えられるが、今の場合に磁気モーメントが ab 面内に寝ているという実験結果と、軌道角運動量演算子 L^x, L^y が ψ_{xy} と ψ_{yz}, ψ_{zx} の間に行列要素をもつことを考慮すると、擬スピン空間に射影した有効ハミルトニアンとして $\mathcal{H}'_{LS} = \zeta \sum_i T_i^z$ という形が得られる。ここで $\zeta = \lambda^2/\Delta$ で、 Δ は xy 軌道と yz, zx 軌道準位のエネルギー差である。この有効ハミルトニアンは擬スピンに対するゼーマン項の形をしており、その結合定数は、 λ に関して V 原子の値として $\sim 20\text{meV}$ 、 Δ に関しては第一原理計算からの見積りとして $\sim 1\text{eV}$ を用いると、 $\zeta \sim 0.4\text{meV}$ となる。これは J_c に比べて十分小さいので以下の議論では無視することにする。

これらをまとめると、 G 型の反強磁性秩序のもとで

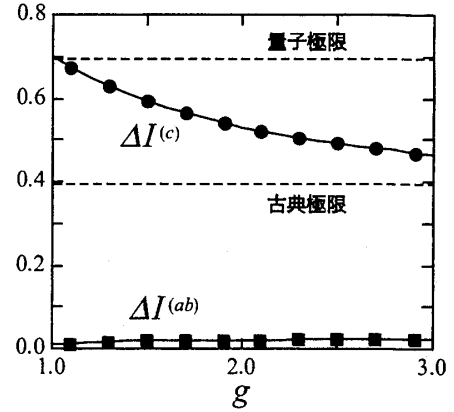


図 14: 振動子強度の温度変化する部分に対応する式 (70), (71) の計算結果 [30]。量子・古典極限の値については本文参照。

の有効軌道ハミルトニアンとして

$$\mathcal{H}_{\text{eff,orb}} = \mathcal{H}_{\text{orb}}^{(c)} + \mathcal{H}_{\text{orb}}^{(ab)} + \mathcal{H}_{JT} \quad (69)$$

を考えることになる。このモデルに対して厳密対角化および量子転送行列法を用いた数値計算が行われた [30]。その結果から、実験で観測された光学伝導度の 1 次元的な異方性と転移温度 T_N, T_0 の振る舞いについて考えていくことにしよう。

まずは光学伝導度について考える。振動子強度は一般に電子の運動エネルギーで与えられる。今考えているモット絶縁体では、電子の運動によって交換相互作用が生じているので、振動子強度 I は交換相互作用項の期待値を用いて $I = -\pi \langle \mathcal{H}_{\text{orb}} \rangle / 2N$ と与えられることになる。図 14 に数値計算で得られた

$$\Delta I^{(c)} = -\frac{\pi J_c}{2N} \sum_{\langle ij \rangle_z} \langle \mathbf{T}_i \cdot \mathbf{T}_j \rangle \quad (70)$$

$$\Delta I^{(ab)} = -\frac{\pi J_{ab}}{2N} \sum_{\langle ij \rangle_{ab}} \langle T_i^z T_j^z \rangle \quad (71)$$

を示す [30]。これらの量は、高温極限 $\langle \mathbf{T}_i \cdot \mathbf{T}_j \rangle = \langle T_i^z T_j^z \rangle = 0$ から基底状態までの振動子強度の変化量に対応する。図から分かる通り、 c 軸方向の変化量は ab 面内のものに比べてずっと大きな値をとり、実験の温度変化の強い 1 次元性を説明するものになっている。この異方性は式 (63), (64) における交換相互作用 J_c, J_{ab} の大きな差に起因している。

図 14 の $\Delta I^{(c)}$ は、ヤーン・テラー相互作用 g を大きくするに従って小さくなる。これはヤーン・テラー相互作用が yz, zx 軌道の縮退を解くことにより、擬スピン空間でのイジング性を強めるため、 $\langle \mathbf{T}_i \cdot \mathbf{T}_j \rangle$ における量子性からの寄与を抑制するからである。このよ

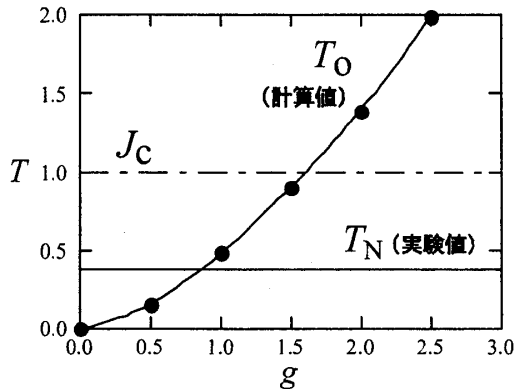


図 15: 軌道秩序温度 T_O の計算結果 [30]。 T_N は磁気秩序温度の実験値を示す。

うに、この系では、交換相互作用における軌道の量子性と、ヤーン・テラー相互作用による古典的な振る舞いが競合している。比較のために図には、量子極限として 1 次元ハイゼンベルグモデルの厳密解による値と、古典極限として $\langle \mathbf{T}_i \cdot \mathbf{T}_j \rangle = -1/4$ とした値とを示してある。現実的と思われるヤーン・テラー相互作用 $g \sim 1.5 - 2.5$ のあたりでは、量子性がかかなり抑制されていることが分かる。(g の小さいところで量子極限を超えてしまう振る舞いは有限サイズ効果である。) 同様の計算は有限温度においても行われ、実験結果を半定量的に説明出来る結果が得られている [32, 33]。

光学伝導度の異方性に関しては、式 (69) に基づいた計算によって理解する事ができたので、次に転移温度の振る舞いについて考えてみよう。軌道秩序の相転移温度を見積もるために、量子転送行列法を用いた計算が行われた [30]。これは、 ab 面内の相互作用に関しては非制限ハートリーフォック近似を用い、 c 軸方向の 1 次元鎖内は量子転送行列法によって解くことにより、 c 軸方向の量子揺らぎを取り込んだ計算である。図 15 に計算結果を示す。 g の大きいところで $T_O \sim g^2/4$ に従って発散的に増大してしまうが、これは計算における近似のせい、実際には T_O は J_C 程度の値で飽和すると考えられる。いずれにせよ、軌道秩序温度 T_O は g に従って増加し、現実的な $g \sim 1.5 - 2.5$ のあたりでは、実験の磁気転移温度 $T_N = 141\text{K}$ より高い値をとることが分かる。

この結果は一見、実験の軌道秩序温度が T_N より低いことと矛盾しているように思われる。しかしここで、この計算値はあくまで C 型の反強磁性秩序を仮定して導出された有効軌道ハミルトニアンに基づいて見積もられたということに注意しよう。つまりこの結果は、 C 型の反強磁性秩序が生じることによって、 G 型の軌道秩序への大きな不安定性が誘起されることを示唆

していることになる。この大きな不安定性は、軌道自由度の強い 1 次元性によって増大した格子歪みの不安定性と考えることが出来る。

これらの考察をふまえて、図 11 の AVO_3 の相図を見直してみると、転移温度 T_O と T_N の r_A 依存性に関して以下のようなシナリオが浮かび上がってくる。ここでは、基底状態が同じスピン C 型・軌道 G 型秩序をもつ $A = \text{Tb} \sim \text{La}$ の領域について議論することにしよう。まず、 r_A を大きくするにつれて T_N が増加するのは、磁気的な交換相互作用 $\sim t^2/U$ が重なり積分 t の増大につれて大きくなるためと考えることが出来る。一方、 $T_O > T_N$ の領域で、 r_A の増大に伴って T_O が減少するのは、バンド幅の増大によってヤーン・テラー歪みの安定化エネルギーが相対的に小さくなるためと解釈できる。従ってどこかで両者が交差するだろう。これがちょうど $A = \text{Pr}$ と Ce の間で起きていることと考えられる。さらに r_A が大きい $A = \text{Ce}, \text{La}$ の領域では、まず $T = T_N$ で C 型磁気秩序が生じるわけだが、上で示唆されたように、ひとたび磁気秩序が安定化すると、軌道自由度に強い 1 次元性が現れ、 G 型軌道秩序への大きな不安定性が生じる。これにより、この領域では磁気秩序によって軌道秩序がただちに誘起され、 T_O は T_N に近接することが予想される。これが $A = \text{Ce}, \text{La}$ では T_O が下がらずに、 T_N に寄り添うように上昇している理由と考えられる。この 1 次元的な電子状態による軌道秩序への不安定性は、 V-O-V のボンド角の大きいほど大きくなると予想されるため、 T_N と T_O の差が $A = \text{Ce}$ から La へと狭まっていることも、このシナリオとコンシステントな結果と考えることが出来る。

以上、 AVO_3 において A サイトイオンのイオン半径が大きい領域で見られる光学伝導度の 1 次元的な異方性と、磁気秩序と軌道秩序の生じる転移温度の奇妙な振る舞いの起源に関して、スピンと軌道の交換相互作用とヤーン・テラー相互作用を取り込んだ有効モデルに基づいて議論してきた。磁気秩序が軌道秩序を誘起するという、スピンの“主”で軌道が“従”の関係の帰結として、これらの特徴的な振る舞いを理解することができた。しかし、ここでの議論はいくつかの仮定に基づいたものであって、例えば交換相互作用に関して式 (59) のスピンと軌道の競合や協調を全て考慮して相転移などを議論したわけではない。実際に、こうした有効モデルの範囲で、実験の相図を再現できるかどうかは未解決の問題として残されている。特に、 r_A の小さい $A = \text{Lu} \sim \text{Dy}$ の領域では、 T_N より低温で再度スピンと軌道の相転移が起き、スピン G 型・軌道 C 型という異なる基底状態が現れることをどのように理解すれば良いかというのはひとつの問題である。これらを、式 (59) に基づいて、単純なバンド幅制御として理論的に理解で

きるかどうかは疑問である。例えば、 GdFeO_3 型の歪みによる V-O-V のボンド角の変化に応じて、軌道に関して非対角な成分も含めた重なり積分の複雑な変化を定量的に考慮することが重要になるかもしれない。また別の定量的な問題として、ヤーン・テラー相互作用の見積りに関しても決着がついていない。この問題は、軌道自由度の量子性がどの程度物性に影響を与えるか、という観点から重要な問題である [30, 31, 34, 35, 36, 37]。

3.3 スピネル構造をもつ t_{2g} 軌道系

この節では、 t_{2g} 軌道の縮退が重要となる別の系として、スピネル構造をもつ物質群を調べてみることにしよう。スピネルとは、元々は尖晶石と呼ばれる鉱物 MgAl_2O_4 を指す名称であるが、これと同等な格子構造をもつ物質群を総称してここではスピネル系と呼ぶ。人類が発見した最古の磁性体といわれるマグネタイト Fe_3O_4 も、このスピネル構造をもつ物質のひとつである。

ペロフスカイト系と比較した際、スピネル系の最も際立った特徴は、格子構造の幾何学的フラストレーションである。前節までで見たように、ペロフスカイト構造では、遷移金属イオンは基本的にほぼ立方格子を組んでいる。立方格子は2つの副格子に分けられる bipartite な性質を持っているので、例えば単純な反強磁性体を考えると基底状態はユニークに決まる。しかしすぐ後で見ると、ここで我々が議論するスピネル系では、遷移金属イオンは正三角形を基本ユニットとした格子構造をとる。この格子構造は bipartite ではないため、反強磁性相互作用に対して、全てのボンド上で同時にスピン反平行の条件を満たすことは出来ない。そのせいで一般に基底状態が一意的に定まらず大きな縮退が残る。このような系を幾何学的なフラストレーションがある系と呼ぶ。ここで考えるスピネル系では、スピン・軌道自由度の競合と協調に加えて、この幾何学的フラストレーションが新しい要素として重要な役割を果たし、さらに複雑で興味深い現象が起こりうる。

具体的にスピネル系の格子構造を見てみよう。組成式は一般に AB_2X_4 と与えられる。その結晶構造は、図 16(a) に示すように、A を中心とした X_4 四面体と、B を中心とした X_6 八面体とが、X を共有して複雑な3次元構造を作っている。遷移金属イオンは A, B サイトの両方に入りうる。X には O, S, Se などが入る。例えば先に挙げたマグネタイト Fe_3O_4 では、A, B サイトともに Fe が入り、X サイトには酸素が入る。

以下の節で我々が議論するのは、いわゆる B スピネルと呼ばれる物質群で、これは A サイトが例えば Zn や Mg といった閉殻の電子構造をもつ非磁性のイオン

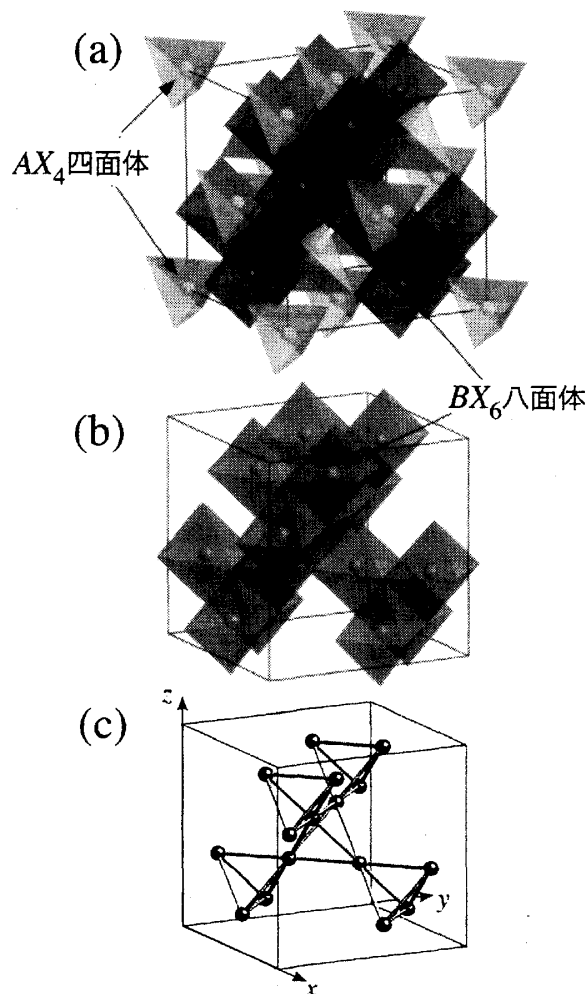


図 16: (a) スピネル AB_2X_4 の結晶構造。(b) BX_6 八面体の辺共有によるネットワーク。(c) B サイトが構成するパイロクロア格子。

が入るものである。これらの物質群では、A サイトのイオンは物性に積極的な寄与をしないと考えられるので、さしあたり無視することが出来る。そうすると、図 16(a) の結晶構造において AX_4 を忘れて、 BX_6 八面体によるネットワークのみを考えてやればよい。これが図 16(b) に示したもので、そこでは隣り合う BX_6 八面体が辺を共有していることが分かるだろう。この辺共有のネットワークは、頂点を共有して八面体がつながっていたペロフスカイト構造との大きな違いであり、後に見るように、遷移金属イオン間の電子の重なり積分の形に大きく影響してくることになる。

さらに格子構造の特徴を詳しく見るために、B サイトのみを取り出して最近接サイト間をボンドで結んで表示した構造が図 16(c) である。ここでようやく、スピネル構造における遷移金属イオンが正三角形を基本ユニットとした構造を構成することが分かるだろう。こ

の B_4 正四面体から成る特徴的な構造はパイロクロア格子と呼ばれる。これは、いたるところが正三角形で構成された等方的な3次元格子ということで、フラストレーションの度合いが強いことで有名な格子構造である。この強いフラストレーションが、強相関電子系におけるスピン・軌道の物理に大きな影響を与えることにより、面白い現象を引き起こすのである [38]。

B サイトに入る遷移金属イオンの電子状態は、 BX_6 八面体における6配位した X イオンからの立方対称な結晶場によって、ペロフスカイトと同様に、3重縮退した t_{2g} 軌道と2重縮退した e_g 軌道に分裂したエネルギー構造をもっている。以下では2つの異なる酸化物の系 ($X = O$) として、この t_{2g} 軌道に3d電子が2つ入ったV系と、3d電子が1つ入ったTi系を考えることにする。

3.3.1 AV_2O_4 ($A = Zn, Mg$): 2つの相転移と複雑な磁気秩序

まずは B サイトにバナジウムが入っている場合から考えよう。 B スピネル AV_2O_4 ($A = Zn, Mg$) では、Vイオンの形式価数は3価となり、3.2節で見た AVO_3 と同様に、各Vイオンは2つの3d電子をもつ。これらが3重縮退した t_{2g} 軌道のいずれかを占有するという軌道の自由度が重要な役割を担うと期待される系である。

これらの物質は、図17に示した帯磁率の温度変化に見られるように2つの相転移を示す [39]⁹。X線散乱の結果から、 $T = T_{c1}$ における相転移は高温側の立方晶から低温側の正方晶への構造変化を伴うものであることが示された。この際、 c 軸方向の格子定数が縮むゆがみが観測されている。また、中性子散乱の結果からは、 $T = T_{c2}$ における相転移は磁気的なもので、 $T < T_{c2}$ における磁気秩序は図18に示すような複雑な反強磁性的スピン配列を示すことが分かっている [41, 42]。また、この系は全温度領域にわたって絶縁体である [43]。

まず、相転移温度について特徴を挙げておこう。ひとつは、これら2つの相転移は、系の典型的なエネルギースケールに比べて非常に低温で起きるということである。帯磁率の高温での Curie-Weiss 的な振る舞いから見積もられる磁気的な相互作用のエネルギースケールは、数100Kから1000K程度となり、数10Kという相転移温度に比べて1桁以上大きい [44]。こうした振る舞いはフラストレーションの強い系に典型的に見られるもので、これらの物質において、パイロクロア構造

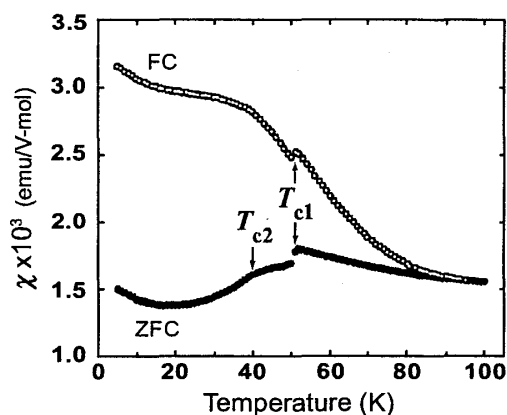


図 17: ZnV_2O_4 における帯磁率の温度依存性 [39]。

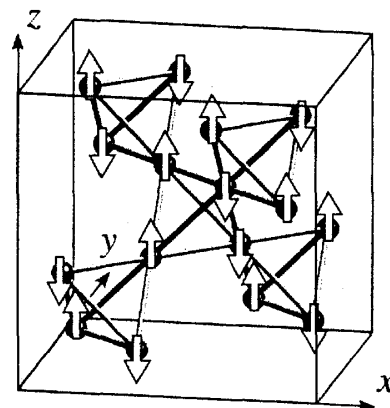


図 18: ZnV_2O_4 の $T < T_{c2}$ における反強磁性秩序の模式図 [41, 42]。

のもつフラストレーションが重要な役割を果たしている証拠と考えられる。また別の特徴として、2つの相転移温度に大きな差がない点が挙げられる。これは例えば、3.1節で e_g 軌道縮退系において見たような、軌道秩序を伴った構造相転移が磁気転移と大きく異なる温度で起きる振る舞いとは対照的で、3.2節の AVO_3 と同様に、ヤーン・テラー効果のエネルギースケールが小さい t_{2g} 軌道縮退系の特徴が現れていると考えることが出来る。

次に低温相での反強磁性秩序の特徴を見ておこう。図18に示した秩序パターンは複雑なものだが、3つの1次元的な構造に分けて考えると特徴が捉えやすい。そのために、パイロクロア構造を、それぞれ xy , yz , zx 面内を走る1次元鎖の集合体と考えてみる。例えば xy 面内の1次元鎖は cubic の結晶軸に対して、 $[110]$ と $[\bar{1}\bar{1}0]$ の方向に走っているという具合である。こうして見ると、この複雑な磁気秩序は、 xy 面内の1次元鎖上では $\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\cdots$ というネールの反強磁性秩序、 yz , zx 面

⁹ 図17に見られる FC と ZFC のデータの大きな隔たりに関しては、その原因が未だにはっきりしていない。最近のデータでは、 T_{c1} 以上では FC と ZFC に差が見られないものもある [40]

内の1次元鎖上では $\uparrow\downarrow\downarrow\downarrow\cdots$ という4倍周期の秩序を示していることが分かる。

ここで問題となるのは、これらの相転移を、スピンと軌道の自由度を取り入れた理論的な枠組みで理解出来るかということである。具体的には、(1) 2つの相転移はどのようなメカニズムで起きているか、(2) 上で議論した2つの相転移温度の特徴を再現出来るか、(3) 低温相での複雑な反強磁性秩序パターンが何故現れるのか、といったことが明らかにすべき問題である。

議論の出発点は、式(36)で与えられる多軌道ハバードモデルである。ここで、この系が高温相からすでに絶縁体であることから強相関領域にあると考えて、2.4節で議論した手順にならって有効ハミルトニアンを導くわけだが、その際に簡単化のためにいくつかの近似を行う[45, 46]。ひとつは、式(38)にある電子の重なり積分の形に関してである。上で見たように、スピネル構造では VO_6 八面体が辺を共有したネットワークを作っている。この状況で、最も重要な寄与をするのは、共有している辺の方向に波動関数の振幅が大きい同じ d 軌道同士の重なり $-\sigma$ ボンドと考えられる。例えば xy 面内にある辺を共有している2つの VO_6 八面体を考えると、これらの V サイト間では xy 軌道同士の重なり積分が大きな寄与をする。ここでは簡単のために、この最も重要な σ ボンドの寄与のみをモデルに取り入れることにする。ただし最近接 V サイト間の重なり積分 t_{nn} だけでなく、第3近接(同じ1次元鎖内の第2近接)サイト間の重なり積分 t_{3rd} も考慮することにする。同じ結晶構造をもつ LiV_2O_4 に対する第一原理計算による見積りとして $t_{nn} \sim -0.32\text{eV}$, $t_{3rd} \sim -0.045\text{eV}$ という値が得られている[47]。もう一つの近似は、 LS 結合の項 $\mathcal{H}_{LS}$ を無視するということである。2.2.3節で言及した通り、結晶中での LS 結合の強さの見積りは難しいため、これを無視することが妥当かどうかは吟味の必要なところである。この点については後ほど議論することにしよう。

以上の近似に基づいて、2.4節の手順に従って求めた有効ハミルトニアンは、以下のように2つの寄与からなる[45, 46]。

$$\mathcal{H}_{\text{eff}} = \mathcal{H}_{\text{SE}} + \mathcal{H}_{\text{JT}} \quad (72)$$

ここで、第1項は2.4節でいう式(49)に相当するスピン軌道交換相互作用、第2項はヤーン・テラー相互作用である。

まずスピン軌道交換相互作用項 $\mathcal{H}_{\text{SE}}$ は、

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{SE}} = & -J_{nn} \sum_{\langle ij \rangle} \left[h_{o-\text{AF}}^{(ij)} + h_{o-\text{F}}^{(ij)} \right] \\ & - J_{3rd} \sum_{\langle\langle ij \rangle\rangle} \left[h_{o-\text{AF}}^{(ij)} + h_{o-\text{F}}^{(ij)} \right] \end{aligned} \quad (73)$$

のように最近接サイト間 $\langle ij \rangle$ および第3近接サイト間 $\langle\langle ij \rangle\rangle$ の寄与からなり、それぞれの項は

$$\begin{aligned} h_{o-\text{AF}}^{(ij)} &= (A + B \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j) \\ &\quad (n_{i\alpha(ij)} \bar{n}_{j\alpha(ij)} + \bar{n}_{i\alpha(ij)} n_{j\alpha(ij)}) \quad (74) \\ h_{o-\text{F}}^{(ij)} &= C (1 - \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j) n_{i\alpha(ij)} n_{j\alpha(ij)} \quad (75) \end{aligned}$$

と書ける。ここで、 $\mathbf{S}_i$ は $S=1$ のスピン演算子、 $n_{i\alpha} = \sum_{\sigma} c_{i\alpha\sigma}^{\dagger} c_{i\alpha\sigma}$, $\bar{n}_{i\alpha} = 1 - n_{i\alpha}$ であり、また、 $\alpha(ij)$ は i, j サイト間に σ 結合をもっている軌道を示す $[\bar{n}_{i\alpha}, \alpha(ij)]$ の定義が式(60), (61)とは異なるので注意。各パラメータは

$$J_{nn} = \frac{(t_{nn})^2}{U}, \quad J_{3rd} = \frac{(t_{3rd})^2}{U} \quad (76)$$

$$A = \frac{1-\eta}{1-3\eta}, \quad B = \frac{\eta}{1-3\eta}, \quad C = \frac{1+\eta}{1+2\eta} \quad (77)$$

と与えられる($\eta = J_{\text{H}}/U$)。重なり積分については先に挙げた見積りを用い、クーロン相互作用については $U \sim 6\text{eV}$, $J_{\text{H}} \sim 0.68\text{eV}$ 程度と考えたと[48]、 $J_{nn} \sim 200\text{K}$, $J_{3rd} \sim 4\text{K}$ 程度である。式(73)における交換相互作用も、2.4節で言及した一般的な特徴をもっていることに注意しておこう。まず、相互作用の対称性としては、スピン部分は等方的なのに対して、軌道部分は異方的になっている。特に今の場合には、電子の重なり積分に関して、対角的な σ 結合がひとつの空間方向にはひとつの軌道間にだけ値をもつという仮定をおいたために、軌道部分の相互作用が対角的なイジング型のものになっている(正確に言うと、3つの自由度があるので3状態ポッツ型)。これは式(55)で見たのと本質的には同じ事情である。また、スピンと軌道の相関の競合に関しても、 $h_{o-\text{AF}}$ ではスピンが強磁性的で軌道が反強磁性な相関を好むのに対して、 $h_{o-\text{F}}$ ではスピンが反強磁性的で軌道が強磁性な相関を好むという特徴をもっている。

式(72)における第2項に関しては、本来は式(22)-(24)の基準振動との結合を考察して導出する必要があるが、ここでは簡単のために、実験で観測されている c 軸方向に縮む構造変化に対応する式(23)のモードのみを取り込んで考えることにする。するとヤーン・テラー相互作用項は

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{JT}} = & g \sum_i Q_i (n_{i,yz} + n_{i,zx} - 2n_{i,xy}) \\ & + \frac{1}{2} \sum_i Q_i^2 - \lambda \sum_{\langle ij \rangle} Q_i Q_j \end{aligned} \quad (78)$$

と書くことが出来る。ここで、 g はヤーン・テラー相互作用の結合定数を表し、弾性定数が1になるように歪みの大きさ Q_i とともに規格化してある。また、第3

項は協力的ヤーン・テラー効果を積極的に取り込んだ項で、辺共有した八面体のネットワークからは強的な歪みが期待されるため、 $\lambda > 0$ ととる。

まずは、このモデルにおいてどのような相転移が期待されるか簡単に議論してみよう [45, 46, 49]。そのために、高温極限でスピン・軌道ともに秩序のない状態から出発して、温度を下げていった時にどのような相関が発達しうるかを調べてみる。まず最初に、軌道自由度が完全に無秩序な場合、つまり $\langle n_{i,xy} \rangle = \langle n_{i,yz} \rangle = \langle n_{i,zx} \rangle = 2/3$ とおける場合を考えよう。この時には、式 (73)-(75) における軌道部分（数演算子で書けている部分）を期待値で置き換えることが出来て、定数部分を除いて

$$\mathcal{H}_{SE}^{(s)} = J_{nn}^{(s)} \sum_{\langle ij \rangle} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j + J_{3rd}^{(s)} \sum_{\langle\langle ij \rangle\rangle} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (79)$$

という有効スピンハミルトニアンが得られる。（以下では断りなく定数部分を除くものとする。）ここで

$$J_{nn}^{(s)} = \frac{4}{9} J_{nn}(C - B) > 0, \quad J_{3rd}^{(s)} = \frac{4}{9} J_{3rd}(C - B) > 0 \quad (80)$$

なので、式 (79) は第 3 近接の交換相互作用まで含むパイロクロア格子上的のハイゼンベルグスピンモデルになっている。このモデルの性質を $S = 1$ の量子スピン系の場合について論じることは難しいが、少なくとも $S = \infty$ の古典スピン系では、基底状態においても磁気秩序が生じないことが分かっている [50]。このことから、軌道自由度が完全に uniform な状況下では、どのようなスピン相関も容易には発達出来ないと考えられる。

逆にスピン自由度が完全に無秩序であると仮定してみよう。この場合には式 (73)-(75) で $\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j$ を $\langle \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \rangle = 0$ で置き換えることによって、

$$\mathcal{H}_{SE}^{(o)} = J_{nn}^{(o)} \sum_{\langle ij \rangle} n_{i\alpha(ij)} n_{j\alpha(ij)} + J_{3rd}^{(o)} \sum_{\langle\langle ij \rangle\rangle} n_{i\alpha(ij)} n_{j\alpha(ij)} \quad (81)$$

という軌道に関する有効ハミルトニアンを得る。ここで

$$J_{nn}^{(o)} = J_{nn}(2A - C) > 0, \quad J_{3rd}^{(o)} = J_{3rd}(2A - C) > 0 \quad (82)$$

である。これは $\alpha(ij)$ が ij ボンドの空間方向に依存することから、空間的に異方的な相互作用をもつ反強磁的 3 状態ポッツモデルになっている。この相互作用の異方性によって、異なる軌道配列の間にエネルギー差が生じる。特に式 (78) のヤーン・テラー相互作用を考慮に入れば、最低エネルギーをとる軌道秩序のパターンは一意的に決まることが分かる。それは、 c 軸方向に VO_6 八面体が縮むことによりエネルギーの下がった xy 軌道に全ての V サイトで 1 つの電子が入り、もう

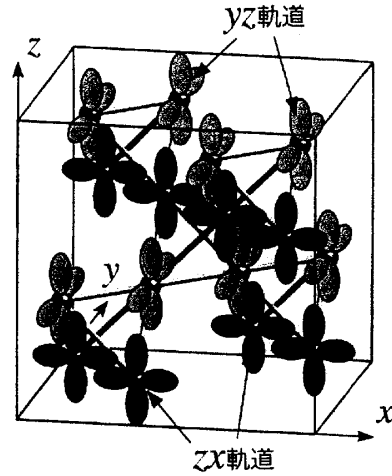


図 19: スピン軌道交換相互作用とヤーン・テラー相互作用によって安定化される軌道秩序の模式図 [45, 46, 49]。全てのサイトで xy 軌道にひとつ電子が入っているが、図を見やすくするために省いてある。

1 つの電子が yz と zx 軌道を規則的に占有する配列である。 yz と zx 軌道秩序のパターンは、 ab 面内では全ての V サイトで yz か zx 軌道のどちらか一方だけが占有され、それが c 軸方向に交互に積層したものとなる (図 19)。

これらの考察により、高温極限から温度を下げてきた時には、スピンではなく、まず軌道自由度において相転移が起きることが示唆される。これはスピン軌道交換相互作用とヤーン・テラー相互作用が協調して働いた結果によるものである。では、この軌道秩序が生じたとして、そのもとでのスピン自由度の振る舞いを調べてみよう。そのために、上で得られた図 19 の軌道秩序が生じているとして、これまでの議論と同様に軌道部分を電子密度の期待値で置き換えてやると、

$$\begin{aligned} \tilde{\mathcal{H}}_{SE}^{(s)} = & J_{nn}C \sum_{\langle ij \rangle_{xy}} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - J_{nn}B \sum_{\langle ij \rangle_{yz,zx}} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \\ & + J_{3rd}C \sum_{\langle\langle ij \rangle\rangle_{xy}} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j + J_{3rd}C \sum_{\langle\langle ij \rangle\rangle_{yz,zx}} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (83) \end{aligned}$$

という有効スピンハミルトニアンを得る。第 1 項は xy 面内の最近接サイト間に働く反強磁性相互作用、第 2 項は yz, zx 面内の最近接サイト間に働く強磁性的相互作用、第 3 項と第 4 項はそれぞれ xy 面内と yz, zx 面内の第 3 近接サイト間に働く反強磁性相互作用である。最後の第 4 項の和は、 yz 面内では yz 軌道が占有されているペア同士、 zx 面内では zx 軌道が占有されているペア同士のみでとる。有効相互作用の大きさを見積もると、 $\eta = J_H/U$ は典型的には 0.1 程度と考えられるので、 $J_{nn}C \gg |J_{nn}B| \gg J_{3rd}C$ と考えられる。つま

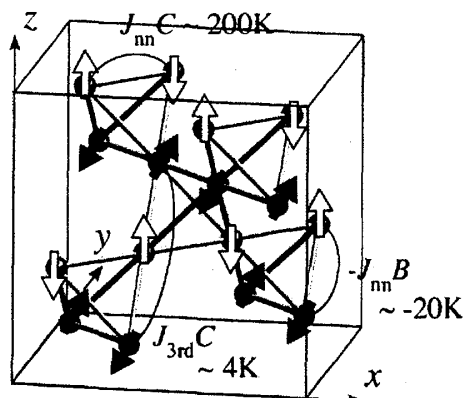


図 20: 式 (83) の有効スピンハミルトニアンにおける有効交換相互作用と期待されるスピン秩序 [45, 46, 49]。白とグレーのスピンが 2 つの副格子秩序を示す。両者は揺らぎを介して共線的にそろろう。

り、 xy 方向の 1 次元鎖内の最近接反強磁性相互作用が最も支配的で、この 1 次元鎖が弱い最近接強磁性相互作用とさらに弱い第 3 近接反強磁性相互作用で結合したモデルになっていることが分かる (図 20)。こうして現れる擬 1 次元性は、3.1 節で KCuF_3 で見たのと同様に、2.5 節で議論した軌道秩序による次元低下現象の典型的なものである。

式 (83) の有効スピンハミルトニアンにおいてどのような磁性が期待出来るだろうか？第 1 項が支配的なので、まずは xy 方向の 1 次元鎖内に反強磁性的な相関が発達することが期待される [51, 52]。仮にその xy 鎖内に完全な反強磁性秩序が出来たとすると、鎖間のフラストレーションにより、次に支配的な第 2 項は全く寄与しないことになる。その際重要な役割を果たすのは第 4 項の yz, zx 方向の第 3 近接相互作用で、これにより図 20 に示すような 2 つの副格子上で 3 次元的な反強磁性秩序が発達することが期待される。このレベルの議論では、これら 2 つの副格子秩序は独立になってしまうが、例えば量子揺らぎを考慮することによって、互いに共線的 (collinear) な磁気秩序が安定化されることを示すことが出来る。こうして最終的に、図 18 に示した中性子散乱の実験結果とコンシステントな磁気秩序パターンが得られると期待出来る。

ここまでの有効ハミルトニアンを用いた簡単な「平均場的」な解析で、先に挙げた (1) 2 つの相転移のメカニズム、(3) 低温相での複雑な磁気秩序の起源、という問いに対して大まかなシナリオを描くことが出来た。このシナリオをさらに詳細に検討し、残された問い (2) 相転移温度の特徴の定量的再現が可能かどうか、を調べるために、モンテカルロ法を用いた数値解析が行われた [46, 49]。フラストレーションのある量子系にお

る負符号問題を避けるために、ここではモデルの自由度を古典的なものに置き換えてシミュレーションが実行された。このためには、式 (72) のハミルトニアンでは、量子的な自由度はスピンだけなので、 $S = 1$ のスピン演算子を古典的なベクトルスピンと置き換えればよい。

図 21 にモンテカルロシミュレーションによって得られた比熱と軌道・スピン秩序変数の温度依存性を示す [46, 49]。上の議論で期待されたように、たしかに 2 つの相転移が現れ、高温側の相転移は 1 次転移で格子歪みを伴う軌道秩序によるもの、低温側の相転移は 2 次転移で反強磁性的な磁気秩序によるものであることが分かった。得られた軌道秩序および磁気秩序パターンは、上の議論で期待された通りのもので、図 19 と図 18 に示したものである。この計算では量子揺らぎを無視しているにもかかわらず共線的な反強磁性秩序が得られるのは不思議に思われるかもしれないが、これは熱揺らぎの効果である。つまり、量子揺らぎ、熱揺らぎともに共線的な磁気秩序を安定化する傾向を持っているわけである¹⁰。先の見積り $J_{mn} \sim 200\text{K}$, $J_{3rd} \sim 4\text{K}$ を考えると、軌道秩序温度が 40K 程度、磁気秩序温度が $20\text{--}30\text{K}$ 程度と、実験結果と半定量的に一致した結果が得られた。フラストレーションによって転移温度が、系の典型的なエネルギースケール J_{mn} に比べておさえられていること、2 つの転移温度が接近していること、という特徴が再現出来たことになる。

さて、少し長くなったので、この節で議論してきたことを整理しておこう。ここでは、 V スピネル系の物性を、モット絶縁体におけるスピン・軌道自由度の競合と協調という観点から理解出来るかを吟味してきたわけである。そのために式 (72) のような強相関領域での有効ハミルトニアンを導いて、その性質を平均場的な議論とモンテカルロシミュレーションを用いた数値計算とから調べた。結果として、スピン軌道交換相互作用とヤーン・テラー相互作用の協調的な働きにより軌道秩序相転移が起き、その軌道秩序のもとで次元低下が生じることにより、スピン交換相互作用のフラストレーションが一部解放されて磁気秩序転移が起きることが明らかになった。この議論は、スピン・軌道自由度の関わる相互作用のエネルギースケールとして、(スピン軌道交換相互作用) $\sim$ (ヤーン・テラー相互作用) $\gg$ (LS 結合) という仮定のもとで行われていることに注意しておこう。

この議論と異なる立場として、 LS 結合を重要視した解析も行われている [54, 55]。その場合には得られる軌道秩序のパターンは、上記の結果と異なり、 yz, zx 軌

¹⁰このような揺らぎによる秩序化を order from disorder 現象と呼ぶ [53]。

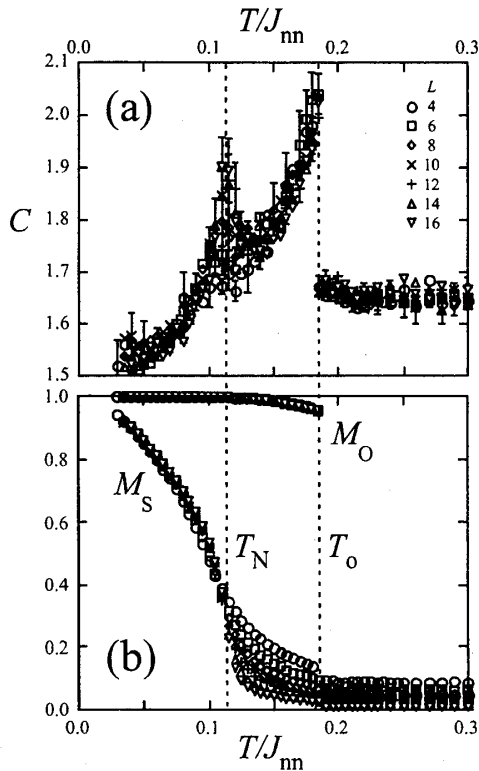


図 21: 式 (72) のモデルに対するモンテカルロシミュレーションの結果 [46, 49]。 (a) 比熱、 (b) 軌道秩序変数 M_o と磁気秩序変数 M_s の温度依存性。

道に関して $|\psi_{yz} + i\psi_{zx}\rangle$ という複素数の状態が全 V サイトで一様に占有されるものになる。軌道の自由度は多かれ少なかれ必ず格子歪みと結合するため、異なる軌道秩序は異なる結晶構造の対称性に現れることになる。従って理想的には、X 線散乱などによる結晶の対称性の解析からどちらの理論が現実的かを判定出来るはずであるが、良質の単結晶が得られないことと、わずかな対称性の破れを検出するためには高精度の実験が必要であることなどから、現在のところこの問題に決着はついていない [56, 57]。ごく最近になって、同じ V スピネル系である MnV_2O_4 の単結晶を用いた実験で、 yz , zx 軌道に関して図 19 と同様の交代的な軌道秩序とコンシステントな結果が得られている [58]。しかしこの物質では、Mn も磁気モーメントをもつなど、ここで議論してきた V スピネルとは異なる点があるため、同じメカニズムで論じることが出来るのかは今のところ分かっておらず、今後の課題である。

3.3.2 $MgTi_2O_4$: ヘリカルダイマー形成によるスピン 1 重項状態

次に B サイトにチタンが入った B スピネルを考えてみよう。Ti イオンの形式価数は 3 価で、各 Ti における平均 d 電子数は 1 である。従ってこの系では、パイロクロア構造をもつ $S = 1/2$ の量子スピン系が実現する可能性がある。 $S = 1/2$ のパイロクロアスピン系は、フラストレーションと強い量子効果により、スピン液体状態などを含む新しいスピン状態が実現することが理論的に期待され、精力的な研究が行われている系である [59, 60, 61, 62]。そのため ATi_2O_4 は大変興味ある物質であるが、合成に成功したのはごく最近のことである。

実際に合成された $MgTi_2O_4$ の電気抵抗と帯磁率の温度変化を図 22 に示す [63]。この図から分かるように、この物質は約 260K において相転移を示す。そこでは、電気抵抗は高温における半導体的な振る舞いから低温における絶縁体的な振る舞いへ変化し、帯磁率は高温におけるほとんど温度によらない振る舞いから転移点以下で急激な減少を示す（低温での発散的振る舞いは不純物による Curie 的な寄与と考えられる）。このことから、転移点以下の低温相は、スピンギャップを伴ったスピン 1 重項の絶縁体と考えられる。残念ながら、 $S = 1/2$ のパイロクロアスピン系で期待されているようなギャップのないスピン液体的な挙動は見られないわけだが、この $T = 260K$ における相転移がどのようなメカニズムで起きているのかは大変興味深いところである。

結晶構造の観点から見ると、この相転移は構造変化を伴っている。高温相では $a = b = c$ の立方対称な構造だが、低温相では $a = b > c$ となって、一見単純な正方対称な構造になるように見える [63]。しかし、その後の詳細な構造解析により、低温相では隣り合う Ti サイト間の距離が 3 種類の異なる値をもつ複雑な構造になっていることが明らかになった [64]。その構造を図 23 に示してある。そこでは、長い Ti-Ti ボンドと短い Ti-Ti ボンドが、 c 軸方向にらせん状に交互に並んでいる。このらせん状の 1 次元的な構造が、 ab 面内にある中間的な長さをもつ Ti-Ti ボンドでお互いにつながっている構造である。

1 次元系では電子状態は格子歪みと強く結合して、電子密度に応じてボンド長が周期的に変化するパイエルス転移を起こすことがよく知られている。特に、強相関領域で系が有効的にスピン系と考えられる場合には、スピンの自由度が格子歪みと結合して、スピンパイエルス転移を起こすことがある。例えば $S = 1/2$ のスピン系では、格子点間のボンド長の長いものと短いもの

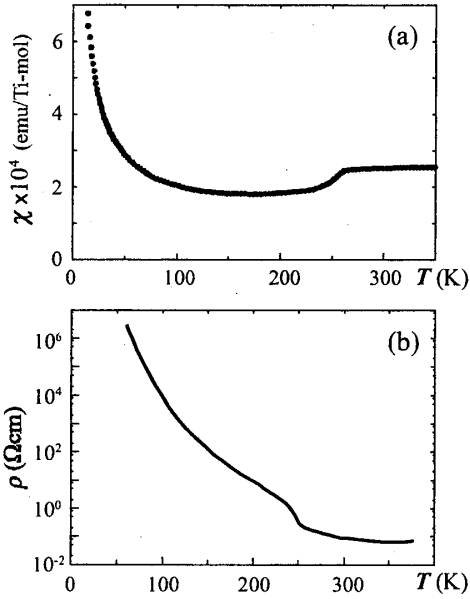


図 22: MgTi_2O_4 における (a) 帯磁率と (b) 電気抵抗の温度依存性 [63]。

が交互に並んで並進対称性を破る相転移を起こす。この時、短いボンド上でスピン 1 重項のペアが形成されることになり、スピン励起に 3 重項状態へのギャップが生じることになる。上の MgTi_2O_4 に現れたスピンギャップとらせん状の 1 次元的な構造は、このスピンパイエルズ転移を彷彿とさせるものである。

この複雑な構造変化とスピン 1 重項の起源を調べる目的で、前節と同様の強相関領域での有効ハミルトニアンを用いた解析がなされた [65, 66]。式 (72) の導出と同様にして

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{eff}} = & -J_1 \sum_{\langle ij \rangle} (A \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j + B) \\ & (n_{i\alpha(ij)} \bar{n}_{j\alpha(ij)} + \bar{n}_{i\alpha(ij)} n_{j\alpha(ij)}) \\ & + J_2 \sum_{\langle ij \rangle} \left(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - \frac{1}{4} \right) n_{i\alpha(ij)} n_{j\alpha(ij)} \quad (84) \end{aligned}$$

というスピン・軌道自由度に関する有効ハミルトニアンが得られる。ただしここでは $\mathbf{S}_i$ は $S = 1/2$ のスピン演算子である。各パラメタは、 $J_0 = (t_{nn})^2/U$ として、

$$J_1 = \frac{J_0}{1-3\eta}, \quad J_2 = \frac{4}{3} J_0 \left(\frac{2}{1-\eta} + \frac{1}{1+2\eta} \right) \quad (85)$$

$$A = \frac{2\eta}{1-\eta}, \quad B = \frac{2-3\eta}{2(1-\eta)} \quad (86)$$

と与えられる ($\eta = J_H/U$)。前節では第 3 近接までの相互作用を考えたが、ここでは最近接のみを考える。

式 (84) からすぐに分かることは、第 1 項はスピン強磁性的・軌道反強的な相関を好み、第 2 項は逆にスピン

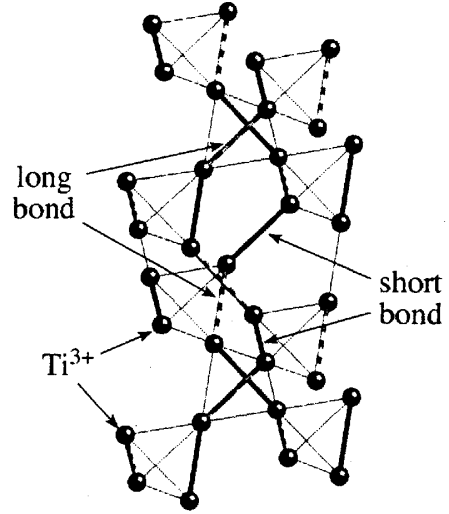


図 23: MgTi_2O_4 の低温相に見られるらせん状のダイマー状態 [64]。太い実線（点線）が短い（長い）Ti-Ti ボンドを表す。

反強磁性的・軌道強的な相関を好むことである。交換相互作用の大きさを比較すると、 $J_2 \gg J_1 A$ より、後者のスピン反強磁性的・軌道強的な配置が最もエネルギーを利得することが分かる。今の場合に重要な点は、スピンの大きさが $S = 1/2$ なので量子効果が大きいことである。この量子効果によるエネルギー利得は、スピン反強磁性的なボンドが孤立するときに $\langle \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \rangle = -3/4$ となり最大になる。

これらのことをふまえて、種々の軌道配列に対するエネルギーの比較が行われた [65, 66]。正四面体のユニットに対して図 24 の 3 つの異なる軌道配置を考慮し、それらがパイロクロア格子全体を構成した際にどのようなエネルギーになるかを比較する。その結果、上で言及した量子効果まで考慮して比較すると、(b) のスピン反強磁性的なボンドを 1 つ含む配置で全系を構成した場合が最低エネルギーをとることが分かる。ただしこの (b) の配置において、スピン反強磁性的なボンドに含まれない 2 つのサイトの軌道の選択に縮退が残っているので（例えば図の場合には両方 yz 軌道でも両方 zx 軌道でもエネルギーは同じ）、この縮退を反映して、系全体でマクロスコピックな縮退が残ってしまう。つまり、式 (84) の交換相互作用だけでは基底状態が一意的に定まらないということである。

この縮退を解くメカニズムとして、スピン自由度と格子歪みの自由度の結合による磁歪の効果 (magneto-elastic effect) が提案されている [65, 66]。先に触れた 1 次元系におけるスピンパイエルズ転移に見られるように、スピン 1 重項の形成はボンドの伸び縮みという

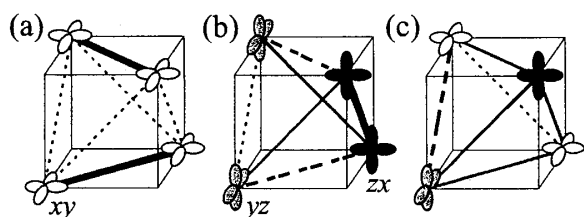


図 24: 式 (84) の有効モデルにおいて異なるエネルギーを与える軌道配置 [65, 66]。

格子歪みに強く結合する。この磁歪の効果を考慮することにより、スピン1重項のボンドの相対配置が定まり、基底状態が一意的に決まる。この基底状態におけるスピンおよび軌道秩序のパターンは、構造解析によりあきらかとなったらせん状の1次元的な構造とコンシステントなものである。

このように、前節のVスピネルに対すると同様に、強相関領域の有効ハミルトニアンを用いた解析から、 MgTi_2O_4 における相転移のメカニズムとスピン1重項の基底状態の起源が理解されることが分かった。しかし、このTiスピネルの系に対しては、全く異なる立場から別のシナリオも提案されている。このシナリオは、強相関領域とは逆の弱相関領域からのアプローチによるもので、1次元系では弱相関領域でもパイエルス転移が起きるという事情に基づいたシナリオである [67]。具体的には、 yz , zx 軌道がそれぞれ電子密度 $1/2$ (quarter filling) の状態となり、 yz , zx 方向の1次元鎖上でパイエルス不安定性が生じて、図 25 に示すような“占有-占有-非占有-非占有...”の4倍周期構造を作るという提案がなされている。ボンドの方向に大きな振幅をもつ同じ軌道によって占有された隣接サイト間には強い σ 結合があるため、格子歪みと結合してボンド長が短くなる。このことを考慮すると、このシナリオでも実験の格子構造とコンシステントな結果が得られることが分かる。

では強相関と弱相関のどちらの描像が現実に近いのだろうか？このことを考えてみる上で、もう一度図 22 の電気抵抗と帯磁率のデータを見直してみよう。転移温度以上で電気抵抗は半導体的とはいえ、この結果が多結晶試料によるものであることを考慮すると、抵抗値そのものはそれほど大きなものではない。帯磁率の方では、転移温度以上ではあまり温度に依存しないため、通常の金属に期待されるパウリ常磁性的な振る舞いを見ることが出来る。実際、帯磁率の値自体も CaVO_3 , SrVO_3 や VO_2 といった金属酸化物での値とほぼ同等であることが指摘されている [63]。従って、この 260K の相転移は金属絶縁体転移と解釈することも出来る。また、構造解析によるらせん状の構造は、第一原理計算

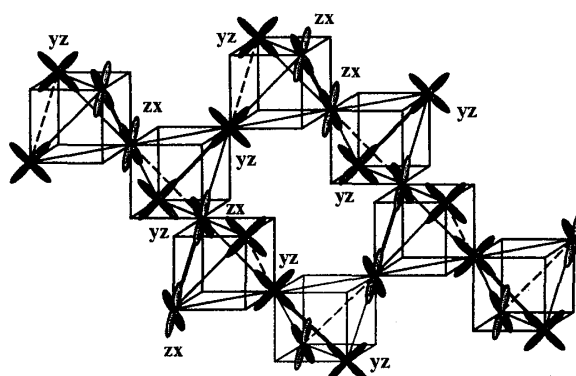


図 25: 弱相関領域からのアプローチによる軌道自由度によるパイエルス転移のシナリオの模式図 [67]。

の結果から得られた軌道秩序パターンともコンシステントであることが指摘されている [64]。これらのことを考えると、弱相関領域のアプローチの方が適当に思える。しかし、上で紹介した弱相関からのシナリオには問題が残されていないわけではなく、実際に次元低下による揺らぎや量子効果などを考慮した上で、図 25 のような4倍周期構造が安定化するかどうかはさらなる検討が必要と思われる。

4 金属絶縁体転移近傍における電荷・スピン・軌道自由度の競合と協調

この章では、最も難しく最も興味深い問題として、電子が局在しかけている状況における電荷・スピン・軌道自由度の競合と協調の問題を考える。4.1 節ではペロプスカイト構造をもつマンガン酸化物系を取りあげる。これらの物質が示す巨大磁気抵抗効果において、電荷・スピン・軌道自由度の競合による揺らぎの効果がどのような役割を果たしているかを議論する。4.2 節では混合原子価状態のイオンを含むスピネル酸化物系を取りあげる。

4.1 CMR マンガン系

この節では、巨大磁気抵抗効果を示すマンガン酸化物系を取りあげる¹¹。巨大磁気抵抗効果 (Colossal Magneto-Resistance、略して CMR) とは、磁場をかけることによって電気抵抗が劇的に小さくなる現象を指す。ここで取りあげるマンガン酸化物では、場合によっては、数テスラの磁場で電気抵抗が数桁も変化する

¹¹マンガン酸化物系に関しては多くのレビューが書かれている。ここではそのごく一部として [68, 69, 70, 71] を挙げておく。

るという驚くべき巨大応答を示す。歴史的に見ると、この負の磁気抵抗効果の存在自体は高温超伝導体発見以前にも報告されていたものであるが[72]、1990年前後に再発見がなされるまで大きな注目を集めることはなかった[73, 74, 75]。その後、近年の試料作成技術の向上と実験手段の発展によって、強相関電子系の示す巨大応答および工学的な応用の可能性という観点から精力的な研究が進められている。

組成式は一般に $A'_{1-x}A''_x\text{MnO}_3$ で与えられ、 A' には La, Pr, Nd, Sm, Y などの3価のイオンが入り、 A'' には Sr, Ca, Ba などの2価のイオンが入る。結晶構造は3.1節、3.2節でとりあげた物質群と同様のペロフスカイト構造で、基本構造は MnO_6 八面体が頂点共有したほぼ立方晶の構造である。 A' , A'' イオンは3.2節の系でいう A サイトに入り、 x の値に応じた濃度で空間的にランダムに配置する（例外的に規則的に配列する場合もある。4.1.3節参照）。

この3価の A' イオンと2価の A'' イオンを混ぜ合わせる比率 x を変えることによって、有効的に Mn イオンの形式価数をコントロールすることが出来る。全て A' イオンである $x=0$ の場合には、 Mn^{3+} で $3d$ 電子の数は4つとなり、強いフント結合によりスピンをそろえた形で t_{2g} 軌道に3つ、 e_g 軌道に1つ入ることになる。ここへ A'' イオンを混ぜていくと、 $\text{Mn}^{(3+x)+}$ となり、高いエネルギーをもつ e_g 軌道に入っていた電子が取り去られていき、 e_g 軌道の電子密度が $1-x$ となる。このように x により、有効的に Mn サイトの電子数を変化させることが出来る。これをドーピング制御と呼ぶ。

一方、 A' , A'' イオンの混合比 x を固定して、 A' , A'' イオンの組み合わせを変化させることも出来る。例えば $x=0$ にして、 A' イオンを La, Pr, Nd, Sm, Y の中から選んだり、あるいはこれらの混ぜ合わせをすることも出来る。この操作は、3.2節の AVO_3 で議論したバンド幅制御に相当する。Mn の形式価数は変化せずに、 A' , A'' のイオン半径に応じて GaFeO_3 型の歪みが生じ（図10参照）、有効的に Mn サイト間の電子の重なり積分が変わることにより Mn 電子系のバンド幅が変化するわけである。

これらのドーピング制御とバンド幅制御をフレキシブルかつ精密に行えることが、マンガン酸化物系を含むペロフスカイト構造をもつ系の特徴である。特にこのマンガン酸化物系では、これらの制御によって、強磁性金属、常磁性絶縁体、強磁性絶縁体、反強磁性絶縁体、電荷・軌道秩序絶縁体などの非常に多彩な電子相が現れることが特筆すべき点である。これらの種々の電子相の間に見られる金属絶縁体転移近傍で、磁場などの外場を印可することによって、巨大磁気抵抗効果

を含む巨大な応答が現れてくることになる。

これらの物性変化を考えるにあたっては、ドーピング量の変化による電荷の自由度と、フント結合や交換相互作用を通じたスピン自由度、および e_g 軌道の2重縮退による軌道の自由度、の全てを考慮に入れる必要があるだろう。これらの自由度が電子相関を通じて互いに強く競合・協調し合うことで、劇的な相変化や外場への巨大応答が現れると考えられる。

以下の節では、シンプルな状況から複雑な状況へと段階的に話を進める。まず4.1.1節では、軌道の自由度をとりあえず忘れて、電荷とスピンの自由度の競合により理解出来る物理を議論する。4.1.2節では、電荷の自由度が凍結した絶縁体領域でのスピンと軌道の自由度がもたらす物性を調べる。最後に4.1.3節で、電荷・スピン・軌道自由度の全てを考慮に入れて、巨大磁気抵抗効果に関して現在までに得られている理解について解説する。

4.1.1 電荷・スピン結合 — Zener の二重交換モデル

マンガン酸化物系の示す巨大磁気抵抗効果は、典型的には、温度を変化させて起きる強磁性金属相への相転移付近で顕著に見られる。まずは、この強磁性金属状態が現れるメカニズムを理解するために、 e_g 軌道の2重縮退による軌道の自由度を無視して、電荷とスピンの自由度だけを考慮した議論をしてみよう。

上で説明したように、 $\text{Mn}^{(3+x)+}$ における $(4-x)$ 個の $3d$ 電子は、強いフント結合 (1eV のオーダーと考えられている) によって、スピンをそろえた形で t_{2g} 軌道に3個、 e_g 軌道に $(1-x)$ 個入る。この t_{2g} 軌道のエネルギーはフェルミエネルギーに比べて十分低いところに位置するため、伝導性には寄与できず、局在状態を形成していると考えられる。伝導性に関与するのは e_g 軌道の電子である。従って、Mn サイト間の重なり積分を通じてバンドを組んだ遍歴的な e_g 電子が、局在した t_{2g} 電子3つからなる $S=3/2$ のスピント、強磁性的なフント結合を介して相互作用しているという描像が得られる（図26）。これをモデルハミルトニアンとして書き下すと

$$\mathcal{H}_{\text{DE}} = -t \sum_{(ij)} \sum_{\sigma} (c_{i\sigma}^{\dagger} c_{j\sigma} + c_{j\sigma}^{\dagger} c_{i\sigma}) - J_H \sum_i \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{S}_i \quad (87)$$

という形になるだろう。ここで、 $c_{i\sigma}^{\dagger}$, $c_{i\sigma}$ は e_g 軌道由来の伝導電子の生成・消滅演算子（軌道の自由度は無視）、 $\mathbf{s}_i$, $\mathbf{S}_i$ はそれぞれ伝導電子のスピンと t_{2g} 局在スピンの演算子で、 J_H はそれらの間の強磁性的なフント結合である。マンガン酸化物系では、 J_H は重なり積分 t よりも1桁程度大きいと考えられる。以下の議論では

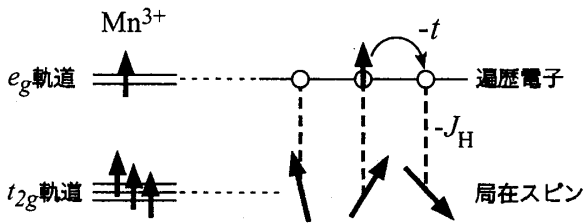


図 26: Mn^{3+} の電子状態と二重交換モデルの概念図。

簡単のために、局在スピン $\mathbf{S}_i$ は古典的に扱えると仮定する。この単純化されたモデルは、Zener の二重交換モデルと呼ばれる [76]。

このモデルは、強いフント結合 J_H を通じた電荷とスピンの自由度の競合を含んでいる。このことを見るために、 i サイトにいる伝導電子が、飛び移り積分 $-t$ を介して j サイトに飛び移ることを考えよう。伝導電子は J_H によって i サイトの局在スピン $\mathbf{S}_i$ と平行な向きを向いているとすると、 $\mathbf{S}_i$ と $\mathbf{S}_j$ が平行であれば、伝導電子はフント結合による影響を感じずに j サイトに移ることが出来る。ところが $\mathbf{S}_i$ と $\mathbf{S}_j$ が反平行の場合には、飛び移ることによって、フント結合から $2J_H S$ という大きなエネルギーの損が生じてしまう ($S = |\mathbf{S}|$)。この簡単な議論から推察される通り、この二重交換モデルでは伝導電子の運動は、局在スピンの相対的な角度に強く依存する。このことは $J_H/t \rightarrow \infty$ の極限を考えるとより明確に分かるだろう。この極限では、各サイトで伝導電子のスピンは完全に局在スピンと平行となるため、サイトごとにその方向にスピンの量子化軸を取り直すことによって有効的にスピンレスのフェルミオンとして扱うことが可能となる。その代償として、重なり積分に局在スピンの相対角があらわに入ってくることになる [77]。この場合の有効ハミルトニアンは

$$\tilde{H}_{DE} = - \sum_{\langle ij \rangle} \tilde{t}_{ij} (\tilde{c}_i^\dagger \tilde{c}_j + \tilde{c}_j^\dagger \tilde{c}_i) \quad (88)$$

と与えられ、重なり積分は

$$\frac{\tilde{t}_{ij}}{t} = \cos \frac{\theta_i}{2} \cos \frac{\theta_j}{2} + \sin \frac{\theta_i}{2} \sin \frac{\theta_j}{2} e^{-i(\phi_i - \phi_j)} \quad (89)$$

の関係を満たす。 (θ_i, ϕ_i) は局在スピン $\mathbf{S}_i$ の向きを表す。式 (89) において ϕ に依存する部分は、電子の飛び移りによって電子が局在スピンから感じるベリー位相の寄与である [78]。この形より、局在スピンが平行の場合に $\tilde{t} = t$ 、反平行では $\tilde{t} = 0$ となり、もしベリー位相の寄与を無視するならば $\tilde{t}/t = \cos(\theta_i - \theta_j)/2$ と書けることから、上の直感的な議論が正しいことを確かめることができる。以上の考察から、この二重交換モデルでは、伝導電子の運動によって局在スピン間に有効的な強磁性相互作用が働くことが分かる。この電荷と

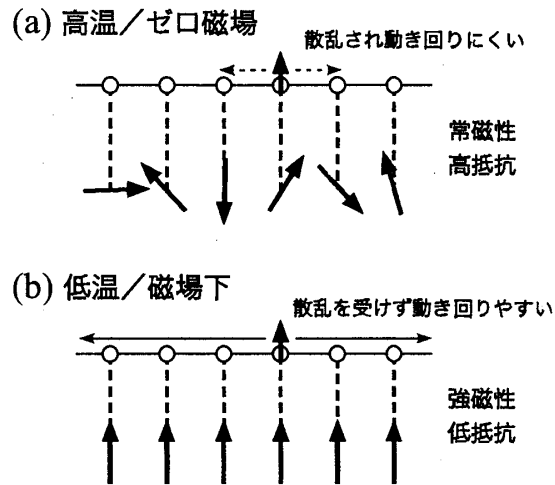


図 27: 二重交換相互作用による強磁性金属状態と負の磁気抵抗効果の発現メカニズムの模式図。

スピン自由度の相関による相互作用を、二重交換相互作用と呼ぶ。(もともと Zener の導入した二重交換相互作用は、遷移金属の間の酸素を介したものであったが、現在では上のモデルにあるような強磁性的な近藤相互作用に由来するものを含めて広く二重交換相互作用と呼ぶ。)

マンガン酸化物系に現れる強磁性金属状態の起源は、この二重交換相互作用によって基本的に理解出来る [76, 77, 79, 80]。まず高温の極限を考えてやると、そこではスピンの無秩序に配列してエントロピーを稼いだ方がエネルギー的に安定なので、常磁性状態が現れる。この時、伝導電子の運動は、ランダムに配列した局在スピンの散乱されるため、電気抵抗は高い値をもつと考えられる [図 27(a)]。温度を下げると、エントロピーの寄与が小さくなるため、局在スピンを強磁性的にそろえて、電子の運動エネルギーを得しようとする [図 27(b)]。従って低温では強磁性の金属状態が安定化されると考えられる。このように、二重交換モデルでは、常磁性で電気抵抗が高い高温相から強磁性で電気抵抗の低い低温相への相転移が期待される。これが、実際にマンガン酸化物系で見られる、強磁性金属状態への相転移の基本的なメカニズムである。

ひとつコメントしておく、高温の常磁性相が金属的 (電気抵抗が温度低下とともに下がる) か絶縁体的 (電気抵抗が温度低下とともに上がる) かは、上の定性的な議論からでは結論出来ない。電気抵抗の理論的な計算は一般に容易ではなく、3 次元の二重交換モデルでの結論は得られていない。空間次元を無限大とした場合に相当する動的平均場近似を用いた計算では、高温相の電気抵抗は温度によらず一定値をとることが示

されている [80]。動的平均場近似では空間的なスピン揺らぎが完全に無視されているが、これを取り込んだ際には、高温相の伝導性がどのようなものになるのかは興味ある問題のひとつである。

負の磁気抵抗効果自体の基本的なメカニズムも、ここで議論した二重交換相互作用によって理解することが出来る。強磁性転移近傍の状態を考えてみよう。局在スピンはそろいかけてはいるものの個々のスピンの向きは大きく揺らいでいるため、伝導電子は散乱を受けて動きにくい状態にある [図 27(a)]。ここに磁場をかけてやると、局在スピンの磁場の方向にそろうため、伝導電子が動きやすくなる [図 27(b)]。このために、磁場をかけることにより電気伝導性が良くなるという負の磁気抵抗効果が生じるわけである。転移点から離れると、高温側ではスピンをそろえるために大きな磁場が必要になり、低温側ではスピンがすでにそろってしまっていて磁場による効果が小さくなるため、どちらの場合にも磁気抵抗効果は小さくなる。実際のマンガ系でも、磁気抵抗効果は強磁性転移近傍で顕著に現れている。このように、負の磁気抵抗効果は、少なくとも定性的には二重交換相互作用のみで理解することが出来る。

しかし二重交換相互作用だけで、数値も電気抵抗が変化するような「巨大な」磁気抵抗効果を定量的に説明出来るだろうか？先に触れた通り、電気抵抗のきちんとした計算は一般に難しいが、動的平均場近似を含む種々の近似計算や数値計算の結果から、二重交換相互作用だけでは不十分であるということが認識されるようになった。式 (87) で無視した軌道自由度や、それに絡んだヤーン・テラー相互作用、後述する乱れの効果などが本質的な役割を果たしているという考えが現在では主流である。詳しくは 4.1.3 節で解説する。

定量性という観点からいうと、式 (87) の二重交換モデル、あるいは式 (88) の有効モデルの範囲でも、ここまでの定性的な議論をこえて定量的な議論を行うのは簡単ではない。なぜならば、これらのモデルは強いフロント結合を含むため本質的に強相関電子系であり、そこでの電荷とスピンの競合における強い揺らぎの効果を定量的に取り扱うことが難しいからである。一例として、強磁性転移温度の定量的な評価に関する混乱を紹介しておこう。1995 年に Millis らは平均場近似を用いた計算により、強磁性転移温度 T_C の見積りとしてバンドの半値幅 W の 0.3 程度という値を得た [81]。これは 3000K 程度に相当し、実験結果の $T_C \sim 300\text{K}$ と比べてはるかに大きいことと、別の近似法による電気抵抗の振る舞いが実験結果と異なることから、彼らは二重交換相互作用だけではマンガ系酸化物系の物理を理解することは出来ないと論じた。ほぼ同時期に行われ

た動的平均場近似による計算では、 $T_C \sim 0.08W$ 程度という見積りが得られ、両者の食い違いが問題になった [82]。その後、モンテカルロシミュレーションを用いた数値計算がいくつかのグループによってなされ、 $T_C \sim 0.02W$ 程度という見積りに収束している [83]¹²。

これらの計算結果の推移を眺めると、この電荷・スピン相関係における揺らぎの効果の重要性が分かるだろう。平均場近似では熱揺らぎ、空間的な揺らぎともに無視されており、動的平均場近似ではそのうち熱揺らぎだけを厳密に取り扱った計算になっている。従って、 $T_C \sim 0.3W$ から $\sim 0.08W$ へのはがりは熱揺らぎの効果と考えられる。さらにモンテカルロ法を用いた計算では、どちらの揺らぎも取り入れられているため、統計誤差の範囲で計算結果は厳密である。従って、 $T_C \sim 0.08W$ から $\sim 0.02W$ への減少は空間的な揺らぎの効果と考えられる。どちらの揺らぎも T_C を数倍程度下げる役割を果たしており、定量的な議論においては無視出来ない要素であることが明らかである。この意味で、先に指摘した電気抵抗の定量的な計算は、単純な二重交換モデルの範囲でも、残された問題として興味深いものである。

この節の最後として、強磁性転移の臨界指数について議論しておこう。二重交換相互作用は伝導電子の運動を介した有効相互作用なので、通常の短距離交換相互作用と同じ普遍性クラスに属する相転移を示すかはそれほど自明ではない。実験的にも、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ が $x \sim 0.3$ 付近で示す 2 次転移における臨界指数 β の見積りとして、0.3 $\sim$ 0.5 の範囲でばらついた値が報告されていた [85]。この問題について、二重交換モデルに対するモンテカルロシミュレーションを用いた数値計算が行われ、計算結果に対する有限サイズスケリングを用いた解析から、 $\beta = 0.36 \pm 0.01$ という見積りが得られた。これは 3 次元ハイゼンベルグ普遍性クラスでの値 $\beta = 0.365$ とコンシステントである [86]。従って、少なくとも理論的には、二重交換モデルは、通常の短距離交換相互作用をもつ局在ハイゼンベルグスピン系と同じ普遍性クラスの相転移を起こすことが分かった。実験における見積りのばらつきは、二重交換相互作用以外の要素によるものか、あるいは臨界性質の見積りの困難から来ているのか、未だに決着がついていない。

4.1.2 モット絶縁相と電荷・軌道秩序絶縁相

次に、マンガ系酸化物系に見られる絶縁相の性質を調べてみよう。 $\text{A}'_{1-x}\text{A}''_x\text{MnO}_3$ では、 $x = 0$ と $x = 0.5$ 、

¹²現在までのところ最も精度の高い見積りは、式 (88) のモデルに対する多項式展開モンテカルロ法を用いた結果で、 $x = 0.30 \pm 0.01$ に対して $T_C = (0.0198 \pm 0.0002)W$ である [84]。

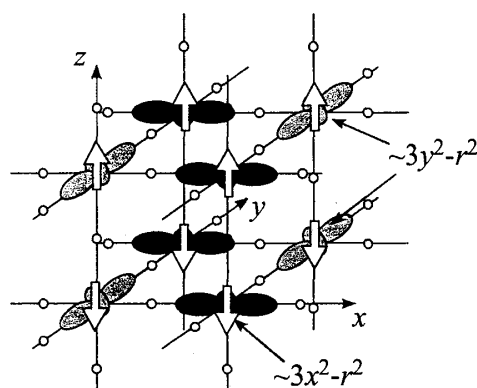


図 28: LaMnO₃ における磁気・軌道秩序の模式図。

つまり e_g 軌道に 3d 電子が Mn あたり平均 1 個と 0.5 個いる状態で、性質の異なる 2 つの絶縁相が現れる。これらの絶縁相と強磁性金属相との間の金属絶縁体転移は、巨大磁気抵抗効果が「巨大」になる鍵を握っている。このこと自体は次節で議論することにして、この節では 2 つの異なる絶縁相の性質について見てみることにしよう。

$x = 0$: 軌道 C 型・スピン A 型秩序

まず $x = 0$ の状態の典型的な例として LaMnO₃ の物性について考える。この物質は 1eV のオーダーのエネルギーギャップをもつ絶縁体で、温度の変化に伴って 2 つの相転移を示す。ひとつは $T_0 \simeq 800\text{K}$ での構造変化を伴った軌道秩序相転移、もうひとつは $T_N \simeq 140\text{K}$ での反強磁性転移である。軌道秩序は、 ab 面内で反強磁性・ c 軸方向には強磁性な C 型のもので、磁気秩序は、 ab 面内で強磁性・ c 軸方向には反強磁性な A 型のものである [87, 88, 89] (図 28)。

この $x = 0$ の LaMnO₃ では、この章の最初でも触れた通り、2 重縮退した e_g 軌道のどちらかを 1 個の 3d 電子が占有している。これは、3.1 節で議論した、 e_g 軌道に 1 個のホールをもつ KCuF₃ と類似した状況である。両者の違いは、KCuF₃ では t_{2g} 軌道には 6 個の電子が詰まってスピンと軌道の自由度の両方が凍結しているのに対して、LaMnO₃ では t_{2g} 軌道には 3 個しか電子がないので、前節で見た通り、 t_{2g} 軌道の局在スピンの自由度が重要になっていることである。従って、強相関領域での有効ハミルトニアンを考える場合に、この局在スピンのフント結合の効果を考慮する必要がある。逆に言えば、この相違点にのみ注意すれば、基本的には 3.1 節での式 (55) と同様の形で、交換相互作用の部分の有効ハミルトニアンを得ることが出来る [90]。また、ヤーン・テラー相互作用についても同様で、2.2.2 節での式 (28) を用いて議論を進めれば良い。

3.1 節における KCuF₃ に対する議論と同様の方法で、

結晶構造をもとにした軌道秩序の解析が LaMnO₃ に対しても行われた [91]。その結果、軌道秩序を構成する固有関数 [式 (31)] における θ は、 $\theta = \pm 2\pi/3$ に近い値となり、 $\psi_{3x^2-r^2}$, $\psi_{3y^2-r^2}$ に近い形をもつ波動関数が C 型反強的に並んでいることが示唆された (図 28)。3.1 節で議論した通り、このパターンはヤーン・テラー相互作用のみを考えた場合のものに近い。つまり、LaMnO₃ では軌道秩序のパターンを決める上で、スピン軌道交換相互作用に比べてヤーン・テラー相互作用、特にその非調和項や高次の寄与が、相対的に重要な役割を果たしていることが分かる。これは、3.1 節で見た KCuF₃ とは対照的な振る舞いといえる。また、この軌道秩序のもとでの有効的なスピン間相互作用についても、3.1 節で式 (57) から式 (58) を導出して議論したのと同様にして調べることができる。得られた c 軸方向と ab 面内の磁気的な有効交換相互作用 J_c , J_{ab} は、 J_c が反強磁性的、 J_{ab} が強磁性的となり、 $T_N = 140\text{K}$ 以下で実現する A 型反強磁性とコンシステントなだけでなく、それぞれの大きさも中性子散乱によるスピン波分散の解析から見積もられた値とほぼ一致した値が得られることが分かっている [90]。さらに、この J_c と J_{ab} の異方性に対応して、3.2 節で LaVO₃ に見られたような異方的な光学伝導度の振る舞いも観測されている [92]。

このように、 $x = 0$ の LaMnO₃ で実現している絶縁体状態におけるスピンと軌道の自由度の振る舞いは、強相関領域でのスピン軌道交換相互作用とヤーン・テラー相互作用によって統一的に理解出来る。この状態に、例えば La を Ca で置き換えていくことによって系にキャリアが導入され、前節で議論した強磁性金属状態に相転移する。ただしその相転移の振る舞いは単純なものではなく、スピンキャント相や強磁性絶縁相、構造相転移などが絡んだ複雑な様相を見せる。このことは、巨大磁気抵抗効果の起源と絡めて 4.1.3 節で詳しく見ることにしよう。

$x = 0.5$: CE 型スピン・電荷・軌道秩序

次に $x = 0.5$ で実現する別の絶縁相に目を向けてみよう。典型的な物質としては La_{0.5}Ca_{0.5}MnO₃ や Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃ が挙げられる。これらの物質では、電荷とスピンと軌道が複雑に絡み合った CE 型と呼ばれる秩序をもつ絶縁体状態が現れる [87, 93]。CE 型秩序における電荷・スピン・軌道の配列の様子を図 29 に示す。 ab 面内の秩序構造を見てみると、まず電荷については、電子密度の高いところと低いところが市松模様に並んでいる。実際にはこの電子密度の差は大きなものではないと考えられているが、模式的にこれらをそれぞれ Mn³⁺ と Mn⁴⁺、つまり e_g 軌道の電子が 1 個いるところと全くいないところが交互に配列している

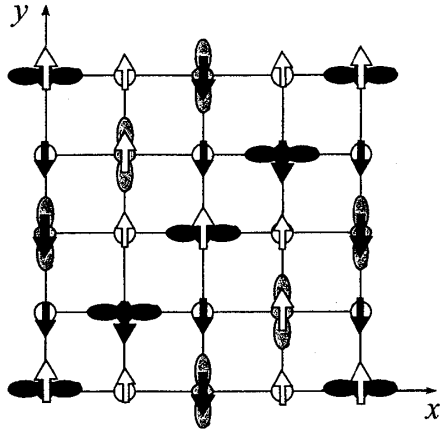


図 29: CE 型電荷・スピン・軌道秩序の ab 面内における様子。軌道の様子が描いてあるサイトが Mn^{3+} を表す。 c 軸方向にはこのまま同じパターンで積み重なっている。

と考えよう。次に軌道の配列を見てみると、 Mn^{3+} のサイトで図のように $\psi_{3x^2-r^2}$ と $\psi_{3y^2-r^2}$ に近い形の波動関数が 1 次元的なジグザグ鎖を作るように並んでいることが分かる。スピンに関しては、このジグザグ鎖の中では強磁性的にそろっており、それらが隣の鎖同士は反強磁性的に並んでいる。こうした ab 面内での複雑な秩序構造が、 c 軸方向にはそのまま積み重なって 3 次元構造をなしているのが CE 型と呼ばれる秩序である。

この複雑な CE 型の秩序の起源については、古くは 1950 年代には $Mn-O$ 間の共有結合性 (covalency) とヤーン・テラー歪みに着目した議論がなされている [93]。近年の巨大磁気抵抗効果の再発見以降は、4.1.1 節で議論した二重交換モデルを拡張したモデルに対する精力的な研究がなされ、平均場近似の計算や数値計算によって CE 相の安定性が議論されている。ここでは、その最近の進展のひとつとして、モンテカルロシミュレーションを用いた数値計算の結果について見てみることにしよう [94]。

磁気秩序にあわせて軌道秩序も現れるため、式 (87) を拡張して、2 重縮退した e_g 軌道の自由度を取り込むことにする。さらに、 t_{2g} 軌道の 3 つの電子からなる局在スピン間には反強磁性的な交換相互作用が働いているとする。これは、式 (2) と同様のスピン自由度のみが関係するもので、 t_{2g} 軌道同士の小さな重なり積分に起因するものである。この反強磁性相互作用は、例えば $CaMnO_3$ などの $x = 1$ の系、つまり e_g 軌道に電子がない系でも $T = 120K$ 程度で G 型反強磁性秩序が生じることからもその存在が示唆されているものである。また、2.2.2 節では取り扱わなかった八面体全体の

膨張・収縮に関する基準振動 $Q_{A_{1g}}$ [式 (22)] も取り込むことにする。これは、今考えている状況では、電子密度が高いところでは八面体が膨張し、低いところでは収縮すると言った具合に、電荷の自由度に直接結合するモード (breathing mode と呼ばれる) として、電荷秩序の安定性に対して重要な寄与をする。以上の要素を加えて拡張された二重交換モデルのハミルトニアンは以下の式で与えられる。

$$\mathcal{H}_{\text{ex-DE}} = \mathcal{H}_t + \mathcal{H}_{J_H} + \mathcal{H}_{AF} + \mathcal{H}_{\text{el-ph}} \quad (90)$$

ここで第 1 項の $\mathcal{H}_t$ は、 e_g 軌道にいる電子の運動項で、

$$\mathcal{H}_t = - \sum_{\langle ij \rangle} \sum_{\alpha\beta} \sum_{\sigma} t_{ij}^{\alpha\beta} (c_{i\alpha\sigma}^\dagger c_{j\beta\sigma} + c_{j\beta\sigma}^\dagger c_{i\alpha\sigma}) \quad (91)$$

と書ける。ここで、重なり積分 $t_{ij}^{\alpha\beta}$ の軌道 α, β 依存性は、Slater-Koster パラメタを用いた計算により、 x, y, z 方向のボンドに対してそれぞれ以下の形で与えられることが分かる [95, 96]。

$$t_{ij \in x} = \frac{t}{3} \begin{pmatrix} 1 & -\sqrt{3} \\ -\sqrt{3} & 3 \end{pmatrix}, \quad (92)$$

$$t_{ij \in y} = \frac{t}{3} \begin{pmatrix} 1 & \sqrt{3} \\ \sqrt{3} & 3 \end{pmatrix}, \quad (93)$$

$$t_{ij \in z} = \frac{4t}{3} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (94)$$

ここで $\alpha, \beta = 1, 2$ はそれぞれ $3z^2 - r^2, x^2 - y^2$ の軌道を表す。

第 2 項は t_{2g} 軌道の局在スピンと e_g 軌道の伝導電子の間に働くフント結合の寄与で

$$\mathcal{H}_{J_H} = -J_H \sum_i \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{S}_i \quad (95)$$

と与えられる。ここで、 $\mathbf{s}_i$ は式 (46) と同様にして e_g 軌道の電子に対して定義されたスピン演算子を表し、 $\mathbf{S}_i$ は t_{2g} 軌道の局在スピンを表す。前節と同様に、 $\mathbf{S}_i$ は古典スピンとして取り扱う。

第 3 項は t_{2g} 軌道の局在スピン間の反強磁性交換相互作用を表す項で、

$$\mathcal{H}_{AF} = J_{AF} \sum_{\langle ij \rangle} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (96)$$

と書ける。

最後の第 4 項はヤーン・テラー相互作用を含む電子格子相互作用の項で、

$$\mathcal{H}_{\text{el-ph}} = \mathcal{H}_{JT} + \mathcal{H}_{\text{br}} \quad (97)$$

と 2 つの寄与からなる。 $\mathcal{H}_{JT}$ は式 (28) で考えた e_g 軌道の 2 重縮退に結合する ($Q_{E_g, u}, Q_{E_g, v}$) = $Q(\cos \theta, \sin \theta)$

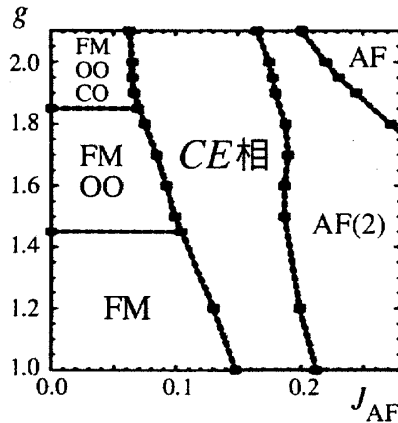


図 30: 式 (90) の拡張された二重交換モデルに対するモンテカルロシミュレーションによって得られた相図 [94]。

の基準振動とのヤーン・テラー相互作用で、式 (47) で定義した軌道の擬スピンを用いて書き直しておく

$$\mathcal{H}_{JT} = -g \sum_i Q_i (T_i^z \cos \theta_i + T_i^x \sin \theta_i) + \frac{1}{2} k \sum_i Q_i^2 \quad (98)$$

となる。右辺第 2 項は、式 (22) の基準振動 $Q_{A_{1g}}$ が電子密度と相互作用する項で

$$\mathcal{H}_{br} = g' \sum_i Q_{A_{1g},i} n_i + \frac{1}{2} k' \sum_i Q_{A_{1g},i}^2 \quad (99)$$

と与えられる。

これらの寄与からなる式 (90) で与えられる拡張された二重交換モデルに対して、モンテカルロシミュレーションによる研究が行われた [94]。現実的と思われるパラメタ領域で計算された相図を図 30 に示す。この結果から、式 (96) における反強磁性相互作用定数 J_{AF} と式 (98) における g を変化させることで、様々な電荷・スピン・軌道秩序相が現れることが分かるだろう。ひとつひとつの相についての詳細な議論はここでは省略するが、重要な点としては、 $J_{AF} \sim 0.15$ 程度のところで g の広い範囲にわたって、実験に見られるものと同じ CE 型の秩序が現れるということである。つまり、二重交換相互作用と t_{2g} 局在スピン間の反強磁性相互作用、および電子格子相互作用を取り込むことにより、複雑な CE 型の電荷・スピン・軌道秩序が再現されるということが分かる。

この $x = 0.5$ の CE 型秩序をもつ絶縁体状態も、先に議論した $x = 0$ の状態と同様に、ドーピング制御によって強磁性金属状態に相転移する。また、 $x = 0.5$ に保ったまま A' , A'' サイトの組み合わせを変えて有効イオン半径を変化させることによるバンド幅制御によっ

ても、 CE 型の秩序が壊され、強磁性金属状態になる。最近の精力的な実験・理論の両面からの研究によって、これらの金属絶縁体転移の近傍で、巨大磁気抵抗効果が非常に「巨大」になりうるということが明らかになってきた。そこでは、ドーピングやバンド幅制御によって壊された CE 型秩序の名残りである電荷や軌道の短距離秩序や揺らぎが重要な役割を果たしていることが分かってきた。また、 A' , A'' サイトの置換に伴うランダムネスも重要な要素であることも明らかになってきた。これらの興味深い競合・協調現象について次節で見ていくことにする。

4.1.3 電荷・スピン・軌道揺らぎと CMR

マンガン酸化物系の話題の最後として、「巨大」磁気抵抗効果そのものの起源に迫ることにしよう。4.1.1 節で議論したように、負の磁気抵抗効果それ自体は二重交換相互作用から定性的に説明が可能であるが、数テスラの磁場で数桁も電気抵抗が変化するような「巨大」な磁気抵抗効果は二重交換相互作用だけでは説明できそうにない。 A' , A'' イオンの置換による幅広い範囲における物質探索、様々な実験手段による精密な測定と、数値計算を含めた理論研究の進展によって、この「巨大」な応答は前節で調べた絶縁相近傍で特に顕著になることが分かってきた。また、そこでは置換されたイオンのランダムな配置による乱れの効果が重要な役割を果たしていることも分かってきた。本節では、巨大磁気抵抗効果の起源と、金属絶縁体転移および乱れの関係について、近年の研究を通じて明らかになってきたことをまとめてみたい。

$x = 0$ の絶縁相からのキャリアドーピング

まずは $x = 0$ の LaMnO_3 に対して、例えば La を Sr や Ca に置換していったキャリアドーピングを行った場合に何が起きるかを見てみよう。図 31 に $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の相図を示す [97, 98, 99]。 x が小さい領域は複雑な様相を呈していることが分かるだろう。まずは磁性について見てみると、基底状態は、 $x = 0$ の A 型反強磁性状態からスピンがキャントした状態に移り、 $x \simeq 0.1$ で強磁性状態に転移する。ただしこの付近の状態に関しては、新しい実験結果が現在も次々と報告されており、完全に解明されているとはいえない。例えば、反強磁性と強磁性とがナノスケールで入り混じった状態が示唆されたり [100]、強磁性相の高温側でランダムネスが重要な役割を果たす Griffiths 相が報告されたりしている [101]。転移温度は、スピンキャント相では x の増加に伴って T_N が緩やかに減少し、強磁性が生じるとその転移温度 T_C は x とともに急激に増大する。

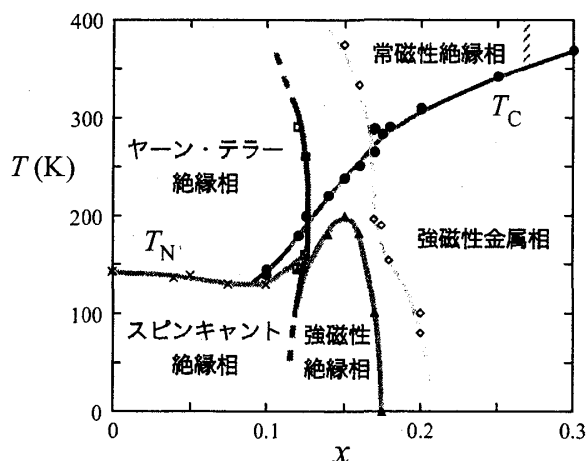


図 31: $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の相図 [97, 98, 99]。

伝導性に関して見てみると、基底状態における金属絶縁体転移は $x \simeq 0.18$ 付近で起き、そこで強磁性絶縁体から強磁性金属へと移り変わる。この強磁性金属相は広く $x \sim 0.5$ まで及んでいて、基本的には 4.1.1 節の二重交換相互作用によって安定化している相である。 $0.1 < x < 0.3$ の領域では、ちょうど強磁性秩序が発現する温度 T_C で、高温の絶縁相から低温の金属相へ転移している。 $x \sim 0.3$ では高温相も金属的になり、 T_C における相転移は常磁性金属から強磁性金属への転移温度となる。興味深いのは $x \sim 0.15$ 付近の振る舞いで、ここでは温度を下げると、まず常磁性絶縁相から強磁性金属相へ転移し、さらに低温でもう一度相転移があって、そこで強磁性のまま再び絶縁化する [97]。この低温側の金属絶縁体転移温度が $x \sim 0.18$ 付近で急激に落ち込んで、基底状態での金属絶縁体転移点へとつながっている。

軌道の自由度に関しては、 x の細かな変化に対して軌道秩序の変化を直接観測することは難しいため詳細には解明されていないが、格子構造の変化から間接的な情報が得られている。 $x = 0$ では $T_0 = 800\text{K}$ で軌道秩序とともに構造変化が生じていたが、この構造相転移温度は x とともに急激に減少し、ちょうどスピncyant相から強磁性絶縁体相へ転移するあたりでゼロへ向かう [98, 99]。しかし $x \sim 0.12$ 付近でも軌道秩序が見えるという報告もあるため [102]、構造相転移の消失と軌道秩序の消失が一致して起きているのかは明らかではない。

この相図をふまえて、巨大磁気抵抗効果の振る舞いを見てみることにしよう。典型的な振る舞いとして、金属絶縁体転移近傍 $x = 0.175$ におけるデータを図 32 に示す [97]。ゼロ磁場での電気抵抗は、常磁性金属相から強磁性金属相への転移に際して、1 ~ 2 桁下がる振

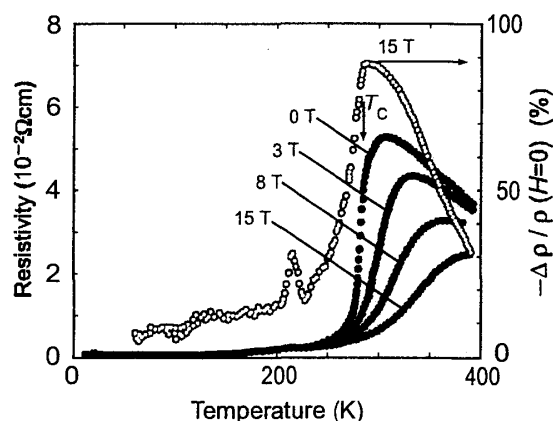


図 32: $\text{La}_{0.825}\text{Sr}_{0.175}\text{MnO}_3$ における磁気抵抗効果 [97]。

る舞いを示している。ここへ磁場をかけていくと、 T_C 近傍で劇的に電気抵抗が減少する。約 15 テスラの磁場ではほぼ 90% 程度の電気抵抗変化が生じていることが分かる。

この磁気抵抗効果の大きさは、金属絶縁体転移の相境界 $x \sim 0.18$ から離れるにつれて減少する。特に $x \sim 0.3$ 程度までいくと、 T_C 以上の常磁性相でも電気伝導は金属的となるため、図 32 に見られるようなゼロ磁場で T_C 直上における急激な電気抵抗の増大はなくなり、結果的に磁気抵抗効果は小さくなる。別の実験結果として、磁気抵抗の大きさを磁化の 2 乗でスケールした際の係数の x 依存性にも、金属絶縁体転移点 $x \sim 0.18$ へ向けての増大が見られている [97, 103]。こうした磁気抵抗効果に見られる金属絶縁体転移へ向けての増大は、 $x = 0$ から続く絶縁相とその近傍の金属相における電荷・スピン・軌道の揺らぎの重要性を示唆していると考えられる。

ここでいう絶縁相近傍における揺らぎの正体は何だろうか？磁気抵抗効果の大きさに直接影響する T_C 以上の絶縁体的な振る舞いには、キャリアドーピングによって融解した協力的ヤーン・テラー秩序の名残りとしてのポーラロンの状態が重要とする議論がある [104, 105]。また最近では、絶縁体状態と金属的な状態がナノスケールで入り交じった相分離が重要とする議論もある [70, 106]。このような揺らぎの現れ方は、 A' と A'' イオンの組み合わせ、つまりバンド幅の大きさにも依存するが、いずれにせよ、 $x = 0$ から続く絶縁体状態におけるヤーン・テラー秩序や軌道秩序、磁気秩序の短距離相関や揺らぎが本質的な役割を果たしていると考えてよいだろう [107, 108]。

この金属絶縁体近傍における揺らぎの効果は、高温相だけでなく、 T_C 以下の強磁性金属相でも見出されている。図 33 に $x = 0.175$ における光学伝導度の温度

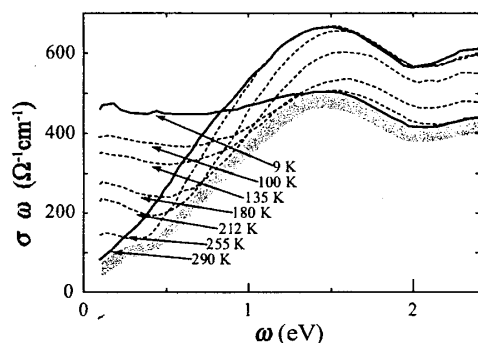


図 33: $\text{La}_{0.825}\text{Sr}_{0.175}\text{MnO}_3$ における光学伝導度の温度依存性 [109]。

依存性を示す [109]。磁化が十分に成長しきっている低温でも、光学応答に強い温度依存性が見られることが分かる。さらに、1eV 以上の広いエネルギー領域にわたって、通常の Drude 的な応答とは異なるインコヒーレントな振る舞いが観測されている¹³。この起源を調べるために、拡張された二重交換モデルを単純化したモデルに対して、モンテカルロシミュレーションと厳密対角化を用いた計算が行われた [111, 112]。その結果、この強いインコヒーレントな電荷の応答はヤーン・テラーと軌道の揺らぎの両方を考慮して初めて定量的に再現されることが分かった。

このように、 $x = 0$ の絶縁相に関係した揺らぎが、磁気抵抗効果の増大を含めた金属絶縁体転移近傍での奇妙な振る舞いの鍵を握っているらしいということが分かってきた。しかしこの場合、金属絶縁体転移自体は $x \sim 0.18$ 付近で起きるため、 $x = 0$ の絶縁体状態との間に様々な複雑な相が入り乱れていて、 $x = 0$ の状態との関係が直接的に見えにくいのは事実である。以下では、絶縁相と金属相とが拮抗して多重臨界的な相図を示し、揺らぎの効果がより直接的に検証できる $x = 0.5$ の場合を調べることにしよう。

$x = 0.5$ における金属絶縁体転移と CMR

4.1.2 節で議論したように、 $x = 0.5$ では電荷・スピン・軌道が複雑に絡み合った CE 型秩序をもつ絶縁相が現れる。この状態に対して、 A' , A'' サイトイオンの置換によるキャリアドーピングやバンド幅制御を行うことによって、強磁性金属状態への相転移を起こすことが出来る。ここでは、最近の精力的な研究によって、巨大磁気抵抗効果の起源に対して重要な知見がもたらされることになった、後者のバンド幅制御による金属絶縁体転移について詳しく見てみることにしよう。

具体的な実験結果の議論に入る前に、まず準備として、バンド幅制御という操作が実際には何をしているのかを詳しく検討しておこう。バンド幅制御とは、3.2 節の AVO_3 でも議論したように、ペロフスカイト構造における A サイトのイオンを価数の同じもので置換して、そのイオン半径の変化に応じた GaFeO_3 型の格子変形を通じて、Mn-O-Mn の重なり積分を変化させる操作であった。今ここで考えている $x = 0.5$ の組成 $A'_{0.5}A''_{0.5}\text{MnO}_3$ では、A サイトにイオン半径の異なる A' と A'' の 2 種類のイオンが半分ずつ入っている。従って、バンド幅制御を考える際のイオン半径とは、この 2 つのイオン半径の平均値 $\langle r_A \rangle = (r_{A'} + r_{A''})/2$ に対応する。これらの A' , A'' イオンは、空間的にランダムに A サイトを占有していることになる。そこで実際に結晶の中で起きていることをミクロスコピックに考えてみると、Mn イオンのおかれた環境、つまり周囲の A' , A'' イオンの配置の仕方によって、Mn サイトの電子を感じる静電的なポテンシャルや弾性エネルギー、Mn-O-Mn の重なり積分などが、サイトごとに若干異なってくるのが容易に想像できる。しかもそれらの乱雑さ具合は、 A' , A'' イオンの組み合わせによって左右される。つまり、もし A' と A'' のイオン半径が近い値をもつならば、それらのランダムな配置が Mn の電子に及ぼす影響は小さく、逆に、 A' と A'' のイオン半径に大きな開きがあるならば、Mn 電子の感じるランダムネスは大きくなると考えられる。従って、単にバンド幅制御といっても、異なるイオン A' と A'' を混ぜている場合には話は単純ではなく、イオン半径の平均値 $\langle r_A \rangle$ には反映されないランダムネスの影響があることが想像できる。このことに留意するために、以下では括弧付きで「バンド幅制御」と書くことにする。

この「バンド幅制御」における乱れの度合いの変化については、以下のような実験からその存在が明確に指摘された [113]。ある x の値に対して、 A' , A'' イオンの組み合わせとして、それらのイオン半径の平均値 $\langle r_A \rangle$ がほぼ同じ値をもつような組み合わせを複数用意することが出来る。もし「バンド幅制御」が単に $\langle r_A \rangle$ に関係しているならば、これらの異なる組み合わせをもつ化合物はどれも定量的に同じ物性を示すことが予想される。しかし現実には、例えば $x = 0.3$ における強磁性転移温度 T_C を調べてみると、同じ $\langle r_A \rangle$ をもつ様々な A' , A'' の組み合わせに対して、 T_C は同じ値にならず、大きなばらつきが見出される。この実験結果を解釈するために、乱雑さの度合いとして、イオン半径の平均値からのずれの 2 乗、 $\sigma^2 = \langle r_A^2 \rangle - \langle r_A \rangle^2$ 、という量が提案された [113]。実際に、平均値 $\langle r_A \rangle$ が同じ組み合わせに対して、 T_C が σ^2 によってよくスケールされることが示された。このことは、「バンド幅制御」

¹³ このデータに関しては、サンプル表面の質の影響が議論された。しかし、表面の処理を適切に行った文献 [110] においても、同様なインコヒーレントな振る舞いが観測されている。

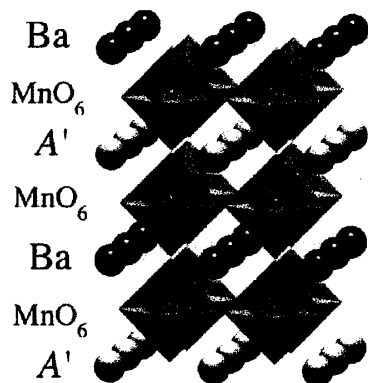


図 34: $A'_{0.5}Ba_{0.5}MnO_3$ において A' イオンと Ba イオンが秩序的に配列している様子。

による影響を考えるには、単純な空間平均された描像では不足で、ミクロスコピックなレベルでのランダムネスの効果まで考慮に入れる必要があることを示している。

以上のことをふまえて、最近行われた「バンド幅制御」による興味深い実験結果を見ていくことにしよう。この実験では A'' イオンを Ba イオンに固定する。Ba は大きなイオン半径をもっているために、結晶の作成方法を工夫することによって、 A' イオンと Ba イオンが空間的に規則的に配列した結晶を作ることが出来る [114]。その配列の仕方を模式的に図 34 に示す。 A サイトを含む $[001]$ 面において、 A' イオンのみを含む面と Ba イオンのみを含む面とが交互に積層していることが分かる。この場合には、結晶が完全であれば、どの Mn サイトをとってきても、その周囲の環境は等価なので、上で議論したようなランダムネスはないことになる。つまり、この状況で異なる A' イオンを選択することによって、ランダムネスの影響のない、本来の意味でのバンド幅制御の効果を調べることが出来るわけである。その一方で、通常の結晶作成の方法を用いれば、 A' と Ba のイオンが完全にランダムに配置した結晶を得ることも出来る。また、結晶作成時のアニール時間を制御することで、この配置の乱雑さ具合を制御することが出来ることも分かっている [115]。つまりこの系では、「バンド幅制御」におけるランダムネスの影響を定量的に調べることが可能なわけである。

この $A'_{0.5}Ba_{0.5}MnO_3$ の相図を図 35 に示す [115, 116]。まず、 A' と Ba が規則的に配列した場合の相図(実線)から見ていこう。 $\langle r_A \rangle$ の小さい領域、つまりバンド幅が小さく相対的に電子相関が強いと考えられる領域では、室温以上という高い温度 T_{CO} で、4.1.2 節で見た CE 型の電荷と軌道の秩序が現れる。一方、 $\langle r_A \rangle$ の大きい領域、つまりバンド幅が大きく相対的に電子

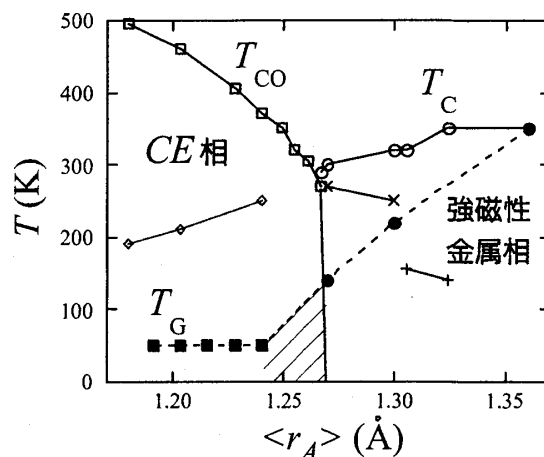


図 35: $A'_{0.5}Ba_{0.5}MnO_3$ の相図 [116]。実線は A' イオンと Ba イオンが秩序的に配列した場合、点線は無秩序に配列した場合の転移温度。 T_C , T_{CO} , T_G はそれぞれ強磁性金属相、 CE 秩序相、ガラス相への転移温度を表す。

相関が弱いと考えられる領域では、室温より高い T_C で強磁性金属相が現れる。これらの CE 型絶縁相と強磁性金属相が $\langle r_A \rangle \simeq 1.27\text{\AA}$ 近傍でぶつかり合い、両者の転移温度がそこで一致するという典型的な多重臨界相図になっている。

一方、 A' と Ba がランダムに配置した結晶の場合には、相図が大きく異なる(図 35 の点線) [115, 116]。まず $\langle r_A \rangle$ の小さいところでは、 CE 型の秩序はもはや安定でなくなり、50K 程度という低温でガラス的な挙動が見られる他には、何の相転移も見られなくなってしまう。その一方で $\langle r_A \rangle$ の大きい領域では、強磁性金属相は残るものの、その転移温度 T_C は大きく抑制される(図中の黒丸)。興味深いのは、 $\langle r_A \rangle \simeq 1.27\text{\AA}$ において強磁性金属相と CE 絶縁層とが接する多重臨界領域近傍では、ランダムネスを導入することによって、 CE 型絶縁相から強磁性金属相へ転移する振る舞いが見られることである(図 35 の斜線領域) [116]。通常、ランダムネスは電子の運動を妨げるため、金属から絶縁体への転移を起こしうるものであることを考えると、この振る舞いは異常なものである。さらに図 36 に示すように、まさにこの多重臨界挙動の近傍においてランダムネスが導入された時に、数テスラの磁場で 3 桁程度も電気抵抗が減少する顕著な巨大磁気抵抗効果が見出されている [116]。この実験結果は、電荷・スピン・軌道の自由度の競合による多重臨界挙動に対してランダムネスが大きな影響を与えることを示すとともに、ランダムネスによって長距離秩序が抑制されたあとに残った強い揺らぎが巨大磁気抵抗効果の起源に大きく関わっ

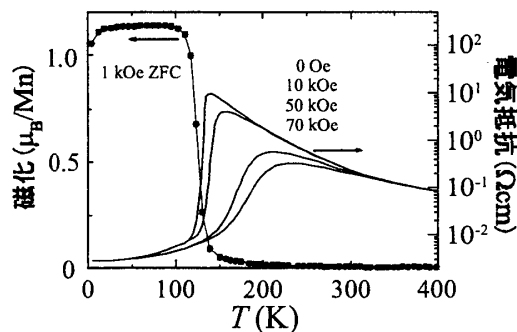


図 36: $\text{Nd}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ において A' イオンと Ba イオンが無秩序に配列した場合の磁化と電気抵抗の温度依存性 [116]。

ていることを示唆している。

同様の結果は $x = 0.45$ の系に対しても得られている [117]。そこでは、より広い範囲で物質探索が行われ、 $\langle r_A \rangle$ および σ^2 の変化に対して、強磁性金属相、 CE 型絶縁相、グラス相の相図が整理されている [118]。また、それらの相の間の多重臨界領域において、ランダムネスによって長距離秩序が抑制されていくにつれて、巨大磁気抵抗効果が増幅されていく振る舞いが見られている。さらに、X 線散乱の結果には、強い散漫散乱 (diffuse scattering) が見られ、その強度が温度の低下とともに増大する振る舞いも観測されている [119]。これらのことは、ランダムネスによって抑制された CE 絶縁相の名残りが電荷と軌道の揺らぎとして残っていることの証拠と考えられる。

これらの興味深い実験結果に対して、拡張された二重交換モデルに基づいた理論的な研究が行われている。ある程度単純化されたモデルとして、式 (98) のヤーン・テラー相互作用を無視して、式 (99) の breathing mode との相互作用だけを取り込んだ単一軌道をもつモデルが考えられ、モンテカルロシミュレーションを用いた計算が行われた [120, 121]。ここでランダムネスの効果は、簡単のために

$$\mathcal{H}_{\text{random}} = \sum_i \varepsilon_i n_i \quad (100)$$

という形で、電子密度に結合するランダムポテンシャルとして考慮された。その結果、電荷秩序相と強磁性金属相との競合が現れ、実験に見られたような、多重臨界相図のランダムネスに対する劇的な変化と、ランダムネスによって誘起される絶縁体から金属への相転移が再現された。本質的に重要な点として、電荷秩序状態は波数 (π, π) というコメンシュレートな波数をもつために、ランダムネスによる pinning の効果が大きく、秩序変数の振幅は残るものの、位相が乱されて長

距離秩序が抑制されているということが明らかにされた。これに対して、強磁性状態は波数ゼロなので、位相が乱されることがなく、ランダムネスに対して比較的安定に残る。従って、この電荷秩序相が抑制された領域では、pinning による電荷の揺らぎが強く残ることになり、系は絶縁体的に振る舞う。このことが、 $T > T_C$ の領域で電気抵抗の値を大きくして、結果的に巨大磁気抵抗効果が「巨大」になる素地を作っていると考えられる。

同様のシナリオは、より現実的と考えられる式 (90) で与えられる軌道自由度を含んだ二重交換モデルにおいても、数値計算を用いて確認されている [122, 123]。そこでは、軌道秩序もコメンシュレートな波数をもつ長距離秩序であるため、ランダムネスに対して本質的には上の電荷秩序と同じ振る舞いをする。つまり、ゼロでないコメンシュレートな波数をもった絶縁体状態に由来する電荷や軌道の揺らぎが、 T_C 以上での絶縁体的な振る舞いに寄与していることが理論的にも明らかになったわけである。

こうした実験・理論の両面からの精力的な研究によって、「巨大」な磁気抵抗効果に本質的な役割を果たしているのは、電荷・スピン・軌道の自由度の競合による多重臨界挙動において、ランダムネスがそれらの長距離秩序を抑制した名残りとしての強い揺らぎであることが明らかになってきた。これらの知見をふまえると、工学的な応用をにらんだ巨大磁気抵抗物質の開発がなかなか一筋縄ではいかないことが分かるだろう。なぜならば、磁気抵抗効果を巨大にするには強い揺らぎを得る必要があり、これにはランダムネスによって転移温度を大きく抑制するというプロセスが伴うが、一方で、応用上は転移温度があまり低いと使いものにならず、出来れば室温付近に保たれていて欲しいからである。この背反する要素を両立するのは大変難しいが、 $\langle r_A \rangle$ と σ^2 の精密なコントロールにより、室温で 1000% 程度の CMR 効果が得られた例もある [124]。転移温度を下げずに強い揺らぎを得るような上手い別のルートが見つければ応用の道も大いに開けるだろう。

4.2 混合原子価をもつスピネル系

最後に、電荷・スピン・軌道の全ての自由度が絡んだ物理が期待される別の系として、混合原子価状態のイオンを含むスピネル酸化物系について議論しよう。混合原子価状態 (mixed-valence state) とは、前節のマンガ酸化物における $\text{Mn}^{(3+x)+}$ イオンのように、整数値ではない半端な価数をもつ状態のことである。まず最初に、最近 7 量体という大きなクラスター形成が提案されている AlV_2O_4 に関して紹介する。その後、

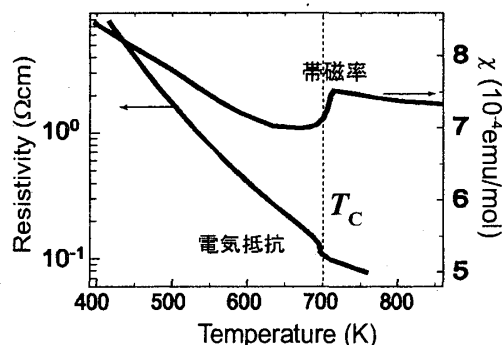


図 37: AlV_2O_4 における電気抵抗と帯磁率の温度依存性 [125]。

3d 電子系で初めての重い電子的挙動が見つかり議論をよんでいる LiV_2O_4 に関して、現状を簡単にまとめてみたい。

4.2.1 AlV_2O_4 : 7 量体化によるスピン 1 重項状態

ここでは、ごく最近になって 7 量体形成という自己組織化現象が議論されている AlV_2O_4 について見てみよう。Al は非磁性イオンなので、 AlV_2O_4 は 3.3 節で議論した物質群と同様の B スピネルである。ただし、ここでは V は形式価数 2.5+, つまり V あたりの平均 3d 電子数は 2.5 個という混合原子価状態にある。

図 37 に AlV_2O_4 の電気抵抗と帯磁率の温度依存性を示す [125]。この物質は $T_c = 700\text{K}$ で相転移を示し、そこで電気抵抗が急激に上昇し帯磁率が減少する。この相転移は構造相転移を伴っており、3 回対称な歪みとともに [111] 方向の単位胞が 2 倍になる構造変化が観測されている。これらの結果をもとに、この相転移の起源として、いわゆる valence skipping 型の電荷秩序が提案された [125, 126]。この電荷秩序の様子を図 38 に示してある。パイロクロア格子は、[111] 方向に垂直な面を考えると、カゴメ格子面と三角格子面の 2 種類の面で構成されている。ここで提案された valence-skipping 型の電荷秩序パターンは、これらのカゴメ格子面と三角格子面の間で電子密度に偏りが生じ、カゴメ格子面内では V^{2+} 、三角格子面内では V^{4+} という整数価数をとることを仮定したものである（途中の V^{3+} をとばしていることから valence-skipping と呼ぶ）。

しかし、この valence-skipping 型の電荷秩序によるシナリオにはいくつか疑問の残る点がある。ひとつは格子構造に関してである。この電荷秩序の周期は、もともとのパイロクロア構造の [111] 方向の単位胞と一致するので、実験結果に見られているような単位胞が 2 倍になる構造変化に対応するものにはなっていない。ま

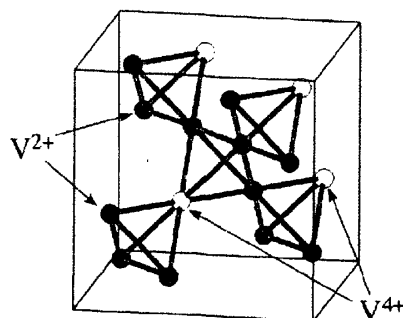


図 38: valence-skipping 型の電荷秩序モデル [125, 126]。

た別の問題として、valence-skipping 型の電荷秩序の形成によって、図 37 に見られる T_c での帯磁率の減少を説明出来るかどうかが自明ではないことも挙げられる。

最近になって低温相の詳細な構造解析が行われ、[111] 方向の単位胞が 2 倍になっているだけではなく、カゴメ格子面内で V サイト間のボンド長が変調を受けていることが見出された [127]。この変調は、図 39 に示すように、カゴメ格子を構成する正三角形がひとつおきに小さくなるもので、いわばカゴメ格子面内における 3 量体形成に相当するものである。さらに、帯磁率の温度依存性が詳細に解析され、転移温度以下の振る舞いが、スピンギャップをもつスピン 1 重項状態からの寄与と Curie-Weiss 的な寄与の和として解釈出来ることも示された [127]。この Curie-Weiss 項における Curie 定数の見積りからは、低温で 8 つの V サイトあたり 1 つのスピン $S = 1$ による磁気モーメントが生き残っていることが示唆された。この解釈が正しいとすると、残りの 7 つの V サイトからスピンギャップ的な振る舞いが生じてると考えられる。これらの結果は、valence-skipping 型の電荷秩序によるシナリオの再検討を促すものといえる。

ここで図 39 の低温相の結晶構造を詳しく見てみよう。低温相では、[111] 方向の単位胞の 2 倍化に伴って、3 つの異なる V サイトが現れている。カゴメ格子面内の V サイトは全て結晶学的には等価で、これを V3 サイトとする。三角格子面内の V サイトは 2 種類あって、それを挟むカゴメ格子面の面間距離が長い方を V1 サイト、短い方を V2 サイトとする。V1-V3 と V2-V3 のボンド長は、それぞれ $3.04\text{\AA}$, $2.81\text{\AA}$ である。また、カゴメ格子面内の 3 量体化に関しては、短い V3-V3 ボンド長が $3.14\text{\AA}$ 、長い V3-V3 ボンド長が $2.61\text{\AA}$ と、その比がおおよそ 1.2 にも及ぶ非常に強い変調になっている。

この格子構造と、先の帯磁率の解析結果を考え合わせると、以下のようなシナリオが浮かびあがってくる [127]。格子構造から、カゴメ格子面内の 2 つの 3 量体 (V3 サイト 6 個) とそれらの上下にある V1, V2 サイト

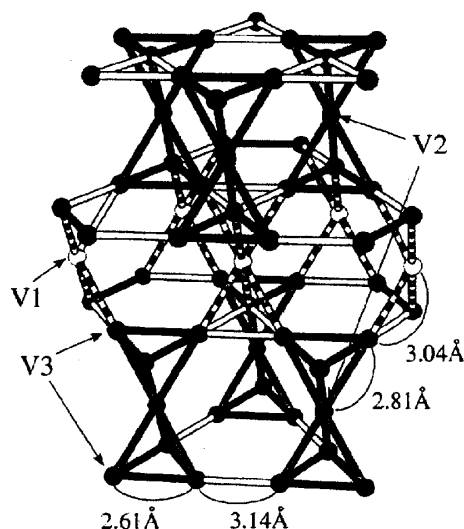


図 39: AlV_2O_4 の詳細な構造解析の結果 [127]。V1, V2, V3 は非等価なサイトを表し、色の異なるボンドは長さが異なる。

を合わせた合計 8 つの V サイトからなるユニットが見える。平均して $\text{V}^{2.5+}$ なので、8 サイトあたり $2.5 \times 8 = 20$ 個の $3d$ 電子を考えることになる。そこでまず、帯磁率の解析で現れた Curie-Weiss 項に寄与する $S = 1$ の局在モーメントは、最も孤立している V1 サイトにあると仮定してみよう。ここに $3d$ 電子が 2 つ入って、フロント結合により $S = 1$ となっていると考える。もしこれが正しいとすれば、問題は、残りの 7 つの V サイトにおいて残り 18 個の $3d$ 電子からどのようにスピングャップをもつスピン 1 重項状態が形成されるかということになる。

この 1 重項形成に関しては、理論計算に基づいて以下のような描像が提案されている [128]。まず 3 量体を形成している V3-V3 ボンドの長さが他に比べてとても短くなっていることに着目し、ここでは 3.3 節で考慮したような t_{2g} 軌道同士の σ 型の重なり積分が最も大きくなっていると考え（今の場合も VO_6 八面体は辺を共有している）。この大きな σ 結合によって、3 量体の各ボンド上では、安定な bonding 軌道に 2 つずつ電子が入ると仮定する。今考えているユニットに 3 量体は 2 つあるので、合計で $2 \times 3 \times 2 = 12$ 個の電子がこの bonding 軌道に参加することになる。すると残りは $18 - 12 = 6$ 個となるので、これらがどのような電子状態をとって、スピン 1 重項状態を作り出しているのかを考えることになる。多軌道ハバードモデルを用いた厳密対角化の計算結果により、電子相関の効果まで考慮した現実的なパラメタ領域では、2 つの 3 量体に属する V3 サイトとそれらの間にある V2 サイトを結ぶ 3

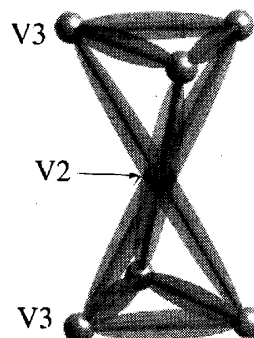


図 40: 7 量体モデルの模式図 [127, 128]。グレーの楕円状のものは σ 結合による bonding 軌道を示す。

本の直線的な V3-V2-V3 ボンド上に bonding 軌道が形成され、それぞれに 2 つずつ電子が入ることによって、縮退のないスピン 1 重項の基底状態が実現していることが分かった。この V3-V2-V3 ボンド上の bonding 軌道も、3 量体内の V3-V3 ボンドと同様に、 t_{2g} 軌道同士の σ 型の重なり積分によるものである。従ってまとめると、7 つの V サイトの基底状態としては、図 40 にあるような全ての V3-V3 および V3-V2-V3 ボンドが σ 型の bonding 軌道で覆われた、いわば「分子」ともいふべき状態になっていることになる。この「分子」内のボンドの結合は、いずれも t_{2g} 軌道のもつ強い空間的な異方性に起因したものである [127, 128]。

この 7 量体「分子」の描像は、格子構造にコンシステントで、かつ帯磁率の温度依存性も統一的に理解できるシナリオを与えている。軌道の自由度の異方性から、こうしたクラスター的な構造が自己組織化的に生じていることは大変興味深い。しかし、ここでの理論的な考察は低温相の結晶構造を基にしたものであるため、パイロクロア格子における強いフラストレーションによる縮退が、なぜこのような自己組織化によって解放されるのか、という基本的な問いの答えにはなっていない。これに答えるには、電荷・スピン・軌道の全ての自由度を考慮に入れた多軌道ハバードモデルを、パイロクロア格子上で解かなければならない。今のところこの問題は未解決のものとして残されている。

4.2.2 LiV_2O_4 : 重い電子的な挙動

最後に、 $3d$ 電子系として初めて重い電子的な挙動が見出され [129]、その後の精力的な研究にも関わらず、未だにその電子状態が謎に包まれている LiV_2O_4 について、実験と理論の現状を簡単にまとめておこう。

この物質は、V の形式価数が $3.5+$ 、つまり $3d$ 電子数が V あたり平均 1.5 個という混合原子価状態のイオ

ンを含む系である。前節の AlV_2O_4 との違いは、この系では測定されている温度範囲で何の相転移も観測されていないことである。電気伝導は全温度領域で金属的で、 $T \sim 20\text{K}$ 程度で温度依存性にゆるやかな変化が見られる [130]。さらに低温の $T < 2\text{K}$ では電子相関の強い系に特徴的に見られる、温度の 2 乗に比例する振る舞いが観測されている [131]。また帯磁率の温度依存性は、高温 $T > 50\text{K}$ では Curie-Weiss 的な振る舞いを示し、局在モーメントの存在を示唆している。低温では、 $T \sim 20\text{K}$ 程度でゆるやかな山を示し、最低温でも有限な値にとどまる振る舞いを示す [129, 131]。

この物質の最大の特徴は顕著な有効質量の増大である [129]。これは低温比熱における温度に比例する項の比例係数（比熱係数 γ ）の増大に現れ、単結晶を用いた測定では $\gamma \simeq 350\text{mJ/molK}^2$ という大きな値が得られている [131]。この値は、 f 電子を含む典型的な重い電子系におけるものと比べて遜色ないもので、この系が「重い電子的物質」と呼ばれる所以となっている。実際、この比熱係数 γ と低温の電気抵抗の T^2 の比例係数 A は、いわゆる Kadowaki-Woods の関係式を満たしている、 LiV_2O_4 は典型的な重い電子系 UPt_3 のごく近傍に位置することが分かる [132]。

問題はこの重い電子的挙動のメカニズムである。通常の重い電子系においては、局在スピンをもつ f 電子と遍歴的な伝導電子の間に反強磁性的な相互作用が働いて、近藤効果によりスピン 1 重項状態が形成されることによって、有効質量の増大が生じる。これに対して、この LiV_2O_4 では、電気伝導や磁性を担うのは t_{2g} 軌道にいる $3d$ 電子だけなので、局在スピンと遍歴電子との分離が自明ではない。このことが、この物質における重い電子的挙動の起源が問題になっている理由である。

理論的には、重い電子的な挙動の起源として、大きく分けて 2 つの異なるシナリオが提案されている。ひとつは、 f 電子系などと基本的に同じ近藤効果によるシナリオである。第一原理計算の結果から、結晶構造の 3 回対称な歪みと電子相関の効果により、局在的な性質をもつ a_{1g} 軌道にある電子と、遍歴的な性質をもつ e_g^* 軌道にある電子という分離が生じることが示唆された [133, 134, 135]。この結果から、これらの局在的な電子と遍歴的な電子が相互作用する有効モデルを導くことができ、そこに現れる近藤効果によって重い電子的な挙動が理解できるとする立場である。もうひとつのシナリオは、 V サイトが構成するパイロクロア構造がもつ強いフラストレーションの効果を重要視するものである [136, 137, 138, 139]。ここでは、フラストレーションによって抑制された長距離秩序の名残りの電荷・スピン・軌道の自由度の強い揺らぎが、重い電子

的挙動を引き起こす可能性が議論されている。精力的な研究が続けられているにもかかわらず、どちらがより現実的かという問題は現在のところ未解決である。

ここでは、これらの 2 つのシナリオを念頭において、主な実験結果をまとめておくことにする。まず、前者の近藤効果によるシナリオを支持するように見える実験結果を見てみよう。ひとつは最近行われた光電子分光の結果である [140]。スペクトルのエネルギーおよび温度依存性の詳細な解析から、フェルミエネルギーより 4meV 程度高いところに鋭いピークが現れることが示された。しかもこのピークは顕著な温度依存性を示し、 $T \sim 20\text{K}$ 以下で急速に成長する。この振る舞いは、近藤効果による準粒子ピークの成長を彷彿とさせるものである。別の実験結果として、 40T 程度の磁場をかけることによってメタ磁性が現れ、さらに同じ磁場領域で磁気抵抗効果が観測されている [141]。これらもいわずに近藤効果による通常の重い電子系に共通に見られる特徴である。

一方、典型的な重い電子系には見られない特徴を挙げておこう。ひとつは電気抵抗の温度依存性である。通常の重い電子系に特徴的な $\log T$ の振る舞いは見られていない。また、高温ではモット極限を超えて電気抵抗が上がり続けるという奇妙な振る舞いが見られている [130, 131]。これらは典型的な重い電子系には見られない特徴である。また別の特徴としては、この LiV_2O_4 が組成として臨界的なところに位置していることが挙げられる。このことは、 $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_4$ という化合物の相図に見てとれる [39]。まず $x = 0$ の ZnV_2O_4 では、3.3.1 節で見たように、構造相転移と反強磁性転移の 2 つの相転移が現れるが、 x を増やしていくと、これらの 2 つの相転移は $x \sim 0.05$ 付近で速やかに消失する。その後 x の広い範囲にわたって、フラストレーション系にしばしば見られるスピングラス的な相転移が観測される。 $x \rightarrow 1$ でこのスピングラス転移温度がゼロに近づいていき、最終的に $x = 1$ の LiV_2O_4 では相転移が消失する。このように、 LiV_2O_4 は、ガラス的な相の臨界領域に位置している。このような特徴も通常の重い電子系には見られないものである。

もうひとつ注目すべき実験結果として、圧力下における金属絶縁体転移が挙げられる [142]。圧力をかけていくと電気抵抗の値が徐々に大きくなり、 8GPa 程度の圧力において、金属絶縁体転移を示すことが見出された。多くの強相関電子系では、圧力をかけると電子の重なり積分が大きくなるために、絶縁体から金属になる傾向が見られるが、ここではその逆の振る舞いが見られていることが興味深い。現在のところ、この圧力下の絶縁体の素性は未解明であるが、前節の AlV_2O_4 に現れたクラスター形成による金属絶縁体転移は、こ

の圧力下の状態に対してなにがしかのヒントを与えてくれるかもしれない。今後の実験・理論研究の進展に期待したい。

5 おわりに

本稿では、強相関電子系における電荷・スピン・軌道自由度のもたらす物理という切り口で、基礎となる物理の教科書的な解説から最先端の研究における未解決の問題まで紹介してきた。まずは、電子のもつ内部自由度がどのような状況下で顕在化し、マクロな物性にどのように影響を与えるのかという基本的な問題から始め、実際にそれらの内部自由度を理論的にどう扱うかを解説し、種々の相互作用の拮抗が具体的にどのように物性に現れるのかを議論した。そうして準備した枠組みを使って、現実の物質へのアプリケーションとして、スピンの自由度と2重縮退した軌道自由度だけが絡んだシンプルな問題から始めて、最後は電荷・スピン・軌道自由度が総出演する未解決の問題まで、順番に話を進めてきた。ここで挙げた適用例は、主に著者がこの10年ほどの研究生生活を通じて実際に関わってきたものと、研究を進めるうちに気になって考えてきたものを中心としている。従って、著者の狭い見識のせいで、大変偏った対象に限られていることをご容赦いただきたい。こうした例を通じて、何を面白がって研究しているのか、という現場の雰囲気を感じて頂くとともに、個々の物質の個性的な振る舞いがいかに不思議でかつ魅力的であるかを少しでも感じて頂ければと思う。また、強相関電子系の不思議の背後に潜んでいる仕組み－「手品」のからくり－が、徐々にではあるけれども解き明かされつつあるということと、個々の「手品」は独立なものではなく背後にある普遍的な支配法則でつながっているということを、少しでもお伝え出来ていればと思う。

本稿は第52回物性若手夏の学校の講義用のテキストとして用意したものです。準備局員と世話人の方々には大変お世話になりました。中でも私の世話人を務めてくださった東京大学の山地洋平氏には、遅筆な筆者への叱咤激励から原稿の校正や図の作成まで、本当に多大なご努力をいただきました。この場をお借りして感謝させていただきたいと思います。

参考文献

- [1] 斯波弘行, “電子相関の物理” (岩波書店, 2001).
- [2] 伊達宗行 [監修] 福山秀敏, 山田耕作, 安藤恒也 [編], “大学院 物性物理 2 強相関電子系” (講談社サイエンティフィク, 1997).
- [3] P. Fulde, “*Electron Correlations in Molecules and Solids*” (Springer, 1995).
- [4] P. Fazekas, “*Lecture Notes on Electron Correlation and Magnetism*” (World Scientific, 1999).
- [5] 前川禎通, “遷移金属酸化物の物理”, 固体物理 **32**, 21 (1997); **32**, 870 (1997); **33**, 414 (1998); **34**, 173 (1999); **34**, 747 (1999); **34**, 931 (1999); **35**, 806 (2000).
- [6] Y. Tokura and N. Nagaosa, Science **288**, 462 (2000).
- [7] 十倉好紀, “強相関電子と酸化物” (岩波書店, 2002).
- [8] N. F. Mott, Proc. Phys. Soc. London, Ser. A **62**, 416 (1949).
- [9] J. Hubbard, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A **276**, 238 (1963); *ibid.* **277**, 237 (1964); *ibid.* **281**, 401 (1964).
- [10] P. W. Anderson, Phys. Rev. **115**, 2 (1959).
- [11] N. F. Mott, “*Metal Insulator Transitions*” (Taylor and Francis, 1990).
- [12] M. Imada, A. Fujimori and Y. Tokura, Rev. Mod. Phys. **70**, 1039 (1998).
- [13] 上村 洸, 菅野 暁, 田辺行人, “配位子場理論とその応用” (裳華房, 1969).
- [14] 芳田 奎, “磁性” (岩波書店, 1991).
- [15] Y. Tanabe and S. Sugano, J. Phys. Soc. Jpn. **9**, 753 (1954).
- [16] K. I. Kugel and D. I. Khomskii, Sov. Phys. Usp. **25**, 231 (1982).
- [17] K. I. Kugel and D. I. Khomskii, Sov. Phys. JETP **37**, 725 (1973).
- [18] K. I. Kugel and D. I. Khomskii, Sov. Phys. Solid State **17**, 285 (1975).
- [19] K. Hirakawa and Y. Kurogi, Prog. Theor. Phys. Suppl. **46**, 147 (1970).
- [20] J. Kanamori, J. Appl. Phys. **31**, s14 (1960).

- [21] 求 幸年, 宮坂茂樹, 固体物理 **38**, 629 (2003).
- [22] V. G. Zubkov, G. V. Bazuev and G. P. Shveikin, Sov. Phys. Solid. State **18**, 1165 (1976).
- [23] S. Miyasaka, Y. Okimoto, M. Iwama and Y. Tokura, Phys. Rev. B **68**, 100406(R) (2003).
- [24] H. Kawano, H. Yoshizawa and Y. Ueda, J. Phys. Soc. Jpn. **63**, 2857 (1994).
- [25] M. Noguchi, A. Nakazawa, S. Oka, T. Arima, Y. Wakabayashi, H. Nakao and Y. Murakami, Phys. Rev. B **62**, R9271 (2000).
- [26] G. R. Blake, T. T. M. Palstra, Y. Ren, A. A. Nugroho and A. A. Menovsky, Phys. Rev. Lett. **87**, 245501 (2001).
- [27] S. Miyasaka, T. Okuda and Y. Tokura, Phys. Rev. Lett. **85**, 5388 (2000).
- [28] S. Miyasaka, Y. Okimoto and Y. Tokura, J. Phys. Soc. Jpn. **71**, 2086 (2002).
- [29] G. Khaliullin, P. Horsch and A. M. Oles, Phys. Rev. Lett. **86**, 3879 (2001).
- [30] Y. Motome, H. Seo, Z. Fang and N. Nagaosa, Phys. Rev. Lett. **90**, 146602 (2003).
- [31] S. Miyasaka, S. Onoda, Y. Okimoto, J. Fujioka, M. Iwama, N. Nagaosa and Y. Tokura, Phys. Rev. Lett. **94**, 076405 (2005).
- [32] G. Khaliullin, P. Horsch and A. M. Oles, Phys. Rev. B **70**, 195103 (2004).
- [33] A. M. Oles, G. Khaliullin, P. Horsch and L. F. Feiner, Phys. Rev. B **72**, 214431 (2005).
- [34] C. Ulrich, G. Khaliullin, J. Sirker, M. Reehuis, M. Ohl, S. Miyasaka, Y. Tokura and B. Keimer, Phys. Rev. Lett. **91**, 257202 (2003).
- [35] Z. Fang and N. Nagaosa, Phys. Rev. Lett. **93**, 176404 (2004).
- [36] S. Miyasaka, J. Fujioka, M. Iwama, Y. Okimoto and Y. Tokura, Phys. Rev. B **73**, 224436 (2006).
- [37] A. M. Oles, P. Horsch and G. Khaliullin, Phys. Rev. B **75**, 184434 (2007).
- [38] 最近のレビューとして、P. G. Radaelli, New. J. Phys. **7**, 53 (2005).
- [39] Y. Ueda, N. Fujiwara and H. Yasuoka, J. Phys. Soc. Jpn. **66**, 778 (1997).
- [40] Z. Zhang, D. Louca, A. Visinoui, S.-H. Lee, J. D. Thompson, T. Proffen, A. Llobet, Y. Qiu, S. Park and Y. Ueda, Phys. Rev. B **74**, 014108 (2006).
- [41] S. Niziol, Phys. Status Solidi A **18**, K11 (1973).
- [42] Yu. A. Izyumov, V. E. Naish and S. B. Petrov, J. Magn. Magn. Mater. **13**, 267 (1979).
- [43] K. Kawakami, Y. Sakai and N. Tsuda, J. Phys. Soc. Jpn. **55**, 3174 (1986).
- [44] Muhtar, F. Takagi, K. Kawakami and N. Tsuda, J. Phys. Soc. Jpn. **57**, 3119 (1988).
- [45] H. Tsunetsugu and Y. Motome, Phys. Rev. B **68**, 060405(R) (2003).
- [46] Y. Motome and H. Tsunetsugu, Phys. Rev. B **70**, 184427 (2004).
- [47] J. Matsuno, A. Fujimori and L. F. Mattheiss, Phys. Rev. B **60**, 1607 (1999).
- [48] T. Mizokawa and A. Fujimori, Phys. Rev. B **54**, 5368 (1996).
- [49] Y. Motome and H. Tsunetsugu, Prog. Theor. Phys. Suppl. **160**, 203 (2005).
- [50] J. N. Reimers, A. J. Berlinsky and A.-C. Shi, Phys. Rev. B **43**, 865 (1991).
- [51] S.-H. Lee, D. Louca, H. Ueda, S. Park, T. J. Sato, M. Isobe, Y. Ueda, S. Rosenkranz, P. Zschack, J. Iniguez, Y. Qiu and R. Osborn, Phys. Rev. Lett. **93**, 156407 (2004).
- [52] Y. Motome and H. Tsunetsugu, Physica B **359-361**, 1222 (2005).
- [53] J. Villain, J. Phys. C **10**, 1717 (1977); Z. Phys. B **33**, 31 (1979).
- [54] O. Tchernyshyov, Phys. Rev. Lett. **93**, 157206 (2004).
- [55] S. Di Matteo, G. Jackeli and N. B. Perkins, Phys. Rev. B **72**, 020408(R) (2005).
- [56] M. Reehuis, A. Krimmel, N. Buttgen, A. Loidl and A. Prokofiev, Eur. Phys. J. B **35**, 311 (2003).

- [57] S.-H. Lee, private communication.
- [58] T. Suzuki, M. Katsumura, K. Taniguchi, T. Arima and T. Katsufuji, Phys. Rev. Lett. **98**, 127203 (2007).
- [59] A. B. Harris, A. J. Berlinsky and C. Bruder, J. Appl. Phys. **69**, 5200 (1991).
- [60] B. Canals and C. Lacroix, Phys. Rev. Lett. **80**, 2933 (1998).
- [61] A. Koga and N. Kawakami, Phys. Rev. B **63**, 144432 (2001).
- [62] H. Tsunetsugu, J. Phys. Soc. Jpn. **70**, 640 (2001).
- [63] M. Isobe and Y. Ueda, J. Phys. Soc. Jpn. **71**, 1848 (2002).
- [64] M. Schmidt, W. Ratcliff II, P. G. Radaelli, K. Refson, N. M. Harrison and S. W. Cheong, Phys. Rev. Lett. **92**, 056402 (2004).
- [65] S. Di Matteo, G. Jackeli, C. Lacroix and N. B. Perkins, Phys. Rev. Lett. **93**, 077208 (2004).
- [66] S. Di Matteo, G. Jackeli, and N. B. Perkins, Phys. Rev. B **72**, 024431 (2005).
- [67] D. I. Khomskii and T. Mizokawa, Phys. Rev. Lett. **94**, 156402 (2005).
- [68] “*Physics of Manganites*”, edited by T. A. Kaplan and S. D. Mahanti (Plenum, 1999).
- [69] “*Colossal Magnetoresistive Oxides*”, edited by Y. Tokura (Gordon & Breach Science Publisher, 2000).
- [70] E. Dagotto, “*Nanoscale Phase Separation and Colossal Magnetoresistance: The Physics of Manganites and Related Compounds*” (Springer, 2003).
- [71] “*Colossal Magnetoresistive Manganites*”, edited by T. Chatterji (Springer, 2004).
- [72] C. W. Searle and S. T. Wang, Can. J. Phys. **47**, 2703 (1969); **48**, 2023 (1970).
- [73] R. M. Kusters, J. Singleton, D. A. Keen, R. McGreevy and W. Hayes, Physica B **155**, 362 (1989).
- [74] R. von Helmolt, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schultz and K. Samwer, Phys. Rev. Lett. **71**, 2331 (1993).
- [75] Y. Tokura, A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido and N. Furukawa, J. Phys. Soc. Jpn. **63**, 3931 (1994).
- [76] C. Zener, Phys. Rev. **82**, 403 (1951).
- [77] P. W. Anderson and H. Hasegawa, Phys. Rev. **100**, 675 (1955).
- [78] E. Muller-Hartmann and E. Dagotto, Phys. Rev. B **54**, R6819 (1996).
- [79] P.-G. de Gennes, Phys. Rev. **118**, 141 (1960).
- [80] N. Furukawa, in ref. [68].
- [81] A. J. Millis, P. B. Littlewood and B. I. Shraiman, Phys. Rev. Lett. **74**, 5144 (1995).
- [82] N. Furukawa, J. Phys. Soc. Jpn. **64**, 2754 (1995).
- [83] Y. Motome and N. Furukawa, J. Phys. Soc. Jpn. **69**, 3785 (2000); *ibid.* **70**, 3186 (2001), and references therein.
- [84] Y. Motome and N. Furukawa, Phys. Rev. B **68**, 144432 (2003).
- [85] N. Furukawa and Y. Motome, Appl. Phys. A **74**, s1728 (2002), and references therein.
- [86] Y. Motome and N. Furukawa, J. Phys. Soc. Jpn. **72**, 2126 (2003).
- [87] E. O. Wollan and W. C. Koehler, Phys. Rev. **100**, 545 (1955).
- [88] G. Matsumoto, J. Phys. Soc. Jpn. **29**, 606 (1970).
- [89] Y. Murakami, J. P. Hill, D. Gibbs, M. Blume, I. Koyama, M. Tanaka, H. Kawata, T. Arima, Y. Tokura, K. Hirota and Y. Endoh, Phys. Rev. Lett. **81**, 582 (1998).
- [90] S. Ishihara, J. Inoue and S. Maekawa, Physica C **263**, 130 (1996); Phys. Rev. B **55**, 8280 (1997).
- [91] A. J. Millis, Phys. Rev. B **53**, 8434 (1996).
- [92] K. Tobe, T. Kimura, Y. Okimoto and Y. Tokura, Phys. Rev. B **64**, 184421 (2001).
- [93] J. B. Goodenough, Phys. Rev. **100**, 564 (1955).

- [94] S. Yunoki, T. Hotta and E. Dagotto, Phys. Rev. Lett. **84**, 3714 (2000).
- [95] J. C. Slater and G. F. Koster, Phys. Rev. **94**, 1498 (1954).
- [96] W. A. Harrison, “*Electronic Structure and the Properties of Solids*” (Dover, 1989).
- [97] A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido and Y. Tokura, Phys. Rev. B **51**, 14103 (1995).
- [98] H. Kawano, R. Kajimoto, M. Kubota and H. Yoshizawa, Phys. Rev. B **53**, R14709 (1996).
- [99] Y. Moritomo, A. Asamitsu and Y. Tokura, Phys. Rev. B **56**, 12190 (1997).
- [100] M. Hennion and F. Moussa, New J. Phys. **7**, 84 (2005).
- [101] J. Deisenhofer, D. Braak, H.-A. Krug von Nidda, J. Hemberger, R. M. Eremina, V. A. Ivanshin, A. M. Balbashov, G. Jug, A. Loidl, T. Kimura and Y. Tokura, Phys. Rev. Lett. **95**, 257202 (2005).
- [102] Y. Endoh, K. Hirota, S. Ishihara, S. Okamoto, Y. Murakami, A. Nishizawa, T. Fukuda, H. Kimura, H. Nojiri, K. Kaneko and S. Maekawa, Phys. Rev. Lett. **82**, 4328 (1999).
- [103] N. Furukawa, J. Phys. Soc. Jpn. **63**, 3214 (1994).
- [104] A. J. Millis, B. I. Shraiman and R. Mueller, Phys. Rev. Lett. **77**, 175 (1996).
- [105] A. J. Millis, R. Mueller and B. I. Shraiman, Phys. Rev. B **54**, 5389 (1996); *ibid.* **54**, 5405 (1996).
- [106] E. Dagotto, T. Hotta and A. Moreo, Phys. Rep. **344**, 1 (2001), and references therein.
- [107] J. A. Verges, V. Martin-Mayor and L. Brey, Phys. Rev. Lett. **88**, 136401 (2002).
- [108] S. Kumar, A. P. Kampf and P. Majumdar, Phys. Rev. Lett. **97**, 176403 (2006).
- [109] Y. Okimoto, T. Katsufuji, T. Ishikawa, A. Urushibara, T. Arima and Y. Tokura, Phys. Rev. Lett. **75**, 109 (1995).
- [110] K. Takenaka, K. Iida, Y. Sawaki, S. Sugai, Y. Moritomo and A. Nakamura, J. Phys. Soc. Jpn. **68**, 1828 (1999).
- [111] Y. Motome and M. Imada, J. Phys. Soc. Jpn. **68**, 16 (1999); Phys. Rev. B **60**, 7921 (1999).
- [112] H. Nakano, Y. Motome and M. Imada, J. Phys. Soc. Jpn. **68**, 2178 (1999); *ibid.* **69**, 1282 (2000).
- [113] L. M. Rodriguez-Martinez and J. P. Attfield, Phys. Rev. B **54**, R15622, (1996); *ibid.* **58**, 2426 (1998).
- [114] F. Millange, V. Caignaert, B. Domenges and B. Raveau, Chem. Mater. **10**, 1974 (1998).
- [115] T. Nakajima, H. Kageyama, H. Yoshizawa and Y. Ueda, J. Phys. Soc. Jpn. **71**, 2843 (2002); *ibid.* **72**, 3237 (2003); *ibid.* **73**, 2283 (2004).
- [116] D. Akahoshi, M. Uchida, Y. Tomioka, T. Arima, Y. Matsui and Y. Tokura, Phys. Rev. Lett. **90**, 177203 (2003).
- [117] Y. Tomioka and Y. Tokura, Phys. Rev. B **66**, 104416 (2002).
- [118] Y. Tomioka and Y. Tokura, Phys. Rev. B **70**, 014432 (2004).
- [119] Y. Tomioka, Y. Okimoto, J. H. Jung, R. Kumai and Y. Tokura, Phys. Rev. B **68**, 094417 (2003).
- [120] Y. Motome, N. Furukawa and N. Nagaosa, Phys. Rev. Lett. **91**, 167204 (2003); J. Mag. Mag. Mater. **272-276**, 1805 (2004); Lecture Notes in Physics **678**, 71, edited by M. Donath and W. Nolting (Springer-Verlag, 2005).
- [121] C. Sen, G. Alvarez and E. Dagotto, Phys. Rev. B **70**, 064428 (2004).
- [122] H. Aliaga, D. Magnoux, A. Moreo, D. Poilblanc, S. Yunoki, and E. Dagotto, Phys. Rev. B **68**, 104405 (2003).
- [123] C. Sen, G. Alvarez, H. Aliaga and E. Dagotto, Phys. Rev. B **73**, 224441 (2006).
- [124] T. Nakajima and Y. Ueda, J. Appl. Phys. **98**, 046108 (2005).

- [125] K. Matsuno, T. Katsufuji, S. Mori, Y. Moritomo, A. Machida, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, N. Yamamoto and H. Takagi, J. Phys. Soc. Jpn. **70**, 1456 (2001).
- [126] K. Matsuno, T. Katsufuji, S. Mori, M. Nohara, A. Machida, Y. Moritomo, K. Kato, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, K. Kitazawa and H. Takagi, Phys. Rev. Lett. **90**, 096404 (2003).
- [127] Y. Horibe, M. Shingu, K. Kurushima, H. Ishibashi, N. Ikeda, K. Kato, Y. Motome, N. Furukawa, S. Mori and T. Katsufuji, Phys. Rev. Lett. **96**, 086406 (2006).
- [128] K. Matsuda, N. Furukawa and Y. Motome, J. Phys. Soc. Jpn. **75**, 124716 (2006).
- [129] S. Kondo, D. C. Johnston, C. A. Swenson, F. Borsa, A. V. Mahajan, L. L. Miller, T. Gu, A. I. Goldman, M. B. Maple, D. A. Gajewski, E. J. Freeman, N. R. Dilley, R. P. Dickey, J. Merrin, K. Kojima, G. M. Luke, Y. J. Uemura, O. Chmaissem and J. D. Jorgensen, Phys. Rev. Lett. **78**, 3729 (1997).
- [130] D. B. Rogers, J. L. Gillson and T. E. Gier, Solid State Commun. **5**, 263 (1967).
- [131] C. Urano, M. Nohara, S. Kondo, F. Sakai, H. Takagi, T. Shiraki and T. Okubo, Phys. Rev. Lett. **85**, 1052 (2000).
- [132] H. Takagi, C. Urano, S. Kondo, M. Nohara, Y. Ueda, T. Shiraki and T. Okubo, Mater. Sci. Eng. B **63**, 147 (1999).
- [133] V. I. Anisimov, M. A. Korotin, M. Zolff, T. Pruschke, K. Le Hur and T. M. Rice, Phys. Rev. Lett. **83**, 364 (1999).
- [134] D. J. Singh, P. Blaha, K. Schwarz and I. I. Mazin, Phys. Rev. B **60**, 16359 (1999).
- [135] I. A. Nekrasov, Z. V. Pchelkina, G. Keller, Th. Pruschke, K. Held, A. Krimmel, D. Vollhardt and V. I. Anisimov, Phys. Rev. B **67**, 085111 (2003).
- [136] V. Eyert, K.-H. Hock, S. Horn, A. Loidl and P. S. Riseborough, Europhys. Lett. **46**, 762 (1999).
- [137] S. Fujimoto, Phys. Rev. B **65**, 155108 (2002).
- [138] H. Tsunetsugu, J. Phys. Soc. Jpn. **71**, 1844 (2002).
- [139] Y. Yamashita and K. Ueda, Phys. Rev. B **67**, 195107 (2003).
- [140] A. Shimoyamada, S. Tsuda, K. Ishizaka, T. Kiss, T. Shimojima, T. Togashi, S. Watanabe, C. Q. Zhang, C. T. Chen, Y. Matsushita, H. Ueda, Y. Ueda and S. Shin, Phys. Rev. Lett. **96**, 026403 (2006).
- [141] S. Niitaka, K. Nishikawa, S. Kimura, Y. Narumi, K. Kindo, M. Hagiwara and H. Takagi, J. Mag. Mag. Mater. **310**, e258 (2007); unpublished.
- [142] C. Urano *et al.*, unpublished.