

平成 12 年度物性若手夏の学校サブゼミテキスト

f 電子化合物における反強四重極転移

東京大学物性研究所 榊原俊郎

1 はじめに

高対称な結晶中にある磁性イオンの結晶場基底準位に軌道縮退が残る場合がある。 $4f$ イオンでは強いスピン・軌道相互作用のために全角運動量 J によって状態が指定されるため、軌道縮退は四重極モーメントの自由度として記述される。従って磁性体におけるスピン（磁気モーメント）整列と同様、四重極モーメントの整列現象が起こり得る。磁気秩序と同様、四重極モーメントの配列が一様な場合を強四重極秩序、交替的なものを反強四重極秩序と呼んでいる。四重極モーメントは格子の歪みと結合（ヤンテラー結合）するため、フォノンや一様歪みを介して四重極モーメント間に相互作用が生じる。これによる軌道整列は普通、結晶対称性の低下を伴う構造転移を示す（協力的ヤンテラー効果）[1]。しかし一部の f 電子化合物では殆ど格子変形を伴わない四重極転移を示すことが知られている。このような転移は交換相互作用型の軌道間相互作用が原因ではないかと考えられており、この場合を狭い意味での「四重極転移」と呼ぶことが多い[2, 3]。四重極転移はかなり低温（数 K 以下）で起きる場合が多いこと、また磁性と複雑に絡み合い磁場中で特異な相図を示すこと等から重い電子系やその周辺物質において最近非常に興味が持たれている。ここでは反強四重極転移の典型物質である CeB_6 と PrPb_3 を中心に反強四重極転移の特徴や相図の理論的解釈等について実験結果を交えながら最近の話題を紹介する。

2 四重極モーメントと相互作用

2.1 四重極演算子

具体的に立方対称場中の Ce^{3+} ($4f^1$) の場合を考えよう。フント則の基底多重項 $^2F_{5/2}$ は図 1 に示すように Γ_8 四重項と Γ_7 二重項とに結晶場分裂する。このうち Γ_7 二重項はクラマース縮退のみを有するが、 Γ_8 四重項はクラマース縮退に加えて電荷分布の異なる 2 つの軌道から構成されている。もし結晶場基底準位が図のように Γ_8 軌道であれば系に軌道縮退が残ることになる。 $3d$ 電子系ではスピン S と軌道角運動量 L は比較的独立した自由度として扱うことができるが、 f 電子系では一般にスピン・軌道相互作用が結晶場に比べてはるかに強いために全角運動量 $\mathbf{J} = \mathbf{S} + \mathbf{L}$ で状態が指定される。このため図 1 の Γ_8 軌道のような軌道自由度を表現するには（電気）四重極モーメントを用いるのが適当である。四重極モーメントには 5 つの成分があり、それらは基底 J 多重項の部分空間内では J について 2 階の既約テンソル演算子（四重極演算子）を用いて表される。表 1 に立方対称群 O_h の既約表現で分類した四重極演算子を示す。これらはそれぞれ異なる電荷分布に対応しており、当然ながら時間反転に対して対称である。図 1 に示した Γ_8 波動関数は O_2^0 を対角化する表示なので図の二つの電荷分布は O_2^0 の正負の四重極成分を表していることになる。他の成分についても図の Γ_8 波動関数の線型結合によって全て作ることができるが、当然ながら一般には縮退軌道準位が 5 つの四重極自由度全てを持つとは限らない。 O_2^0 と O_2^2 のみを持つ Γ_3 軌道の例（ PrPb_3 ）については後ほど紹介する。

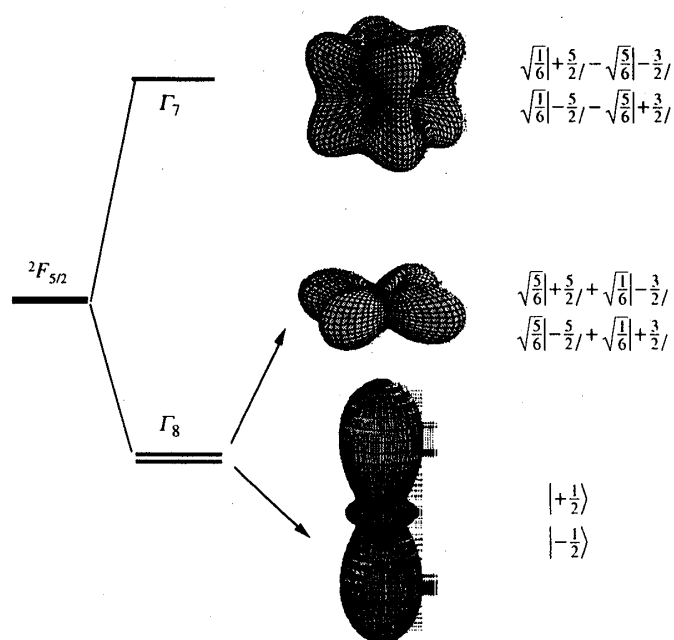
図 1: $4f^1$ の結晶場分裂（立方晶）と電荷分布。

表 1: 立方対称における四重極演算子

既約表現	四重極演算子
Γ_3	$O_2^0 \equiv \frac{1}{2}(2J_z^2 - J_x^2 - J_y^2)$
	$O_2^2 \equiv \frac{\sqrt{3}}{2}(J_x^2 - J_y^2)$
Γ_5	$O_{xy} \equiv \frac{\sqrt{3}}{2}(J_x J_y + J_y J_x)$
	$O_{yz} \equiv \frac{\sqrt{3}}{2}(J_y J_z + J_z J_y)$
	$O_{zx} \equiv \frac{\sqrt{3}}{2}(J_z J_x + J_x J_z)$

2.2 四重極間相互作用と四重極転移

これらの四重極モーメント、即ち f 電子電荷分布がある周期で自発的に秩序化する現象が四重極転移である。この四重極転移は四重極間相互作用によって引き起こされる。立方対称の場合の四重極間相互作用は通常

$$\begin{aligned}
 \mathcal{H}_Q = & - \sum_{i,j} K_{\Gamma_3}(i,j) [O_2^0(i)O_2^0(j) + O_2^2(i)O_2^2(j)] \\
 & - \sum_{i,j} K_{\Gamma_5}(i,j) [O_{xy}(i)O_{xy}(j) + O_{yz}(i)O_{yz}(j) \\
 & + O_{zx}(i)O_{zx}(j)].
 \end{aligned} \tag{1}$$

の形に書かれる [1, 2, 3]。この形は恒等表現にあたるものでスピン系で言えばハイゼンベルグモデルに相当する。一般には異方的相互作用項も存在可能であり、文献 [4] に立方晶の既約表現によって詳しく分類されている。 K_{Γ} の起源としては、まず四重極モーメントが局所的な格子歪みと結合する（ヤンテラー効果）ので四重極間にマクロな格子歪みやフォノンを介した相互作用が存在する [1]。これによって起こる相転移は通常、協力的ヤンテラー効果と呼ばれるものである。一方特に $4f$ 電子系の場合、 $3d$ 系に比較して軌道自由度がかなり低温まで生き残っていることが多いが、これは $4f$ 軌道が Xe 閉殻内に位置するため格子系との結合が弱いことが一つの

理由と考えられる。この場合相互作用の起源としては格子よりはむしろ電子的機構が重要になり得ることが最近の研究で明らかになってきている [4, 5, 6]。後で触れるように反強四重極相では磁場誘起による八重極モーメント間の相互作用が重要になる場合が指摘されているが、八重極間相互作用は電子的機構でしか生じない。

磁性体の場合に磁化率のキュリーワイス則から磁気相互作用の情報が得られるのと同様に、一様な外場に対する四重極の応答から四重極相互作用についての情報を得ることができる。これには超音波を用いた弾性定数の測定 [3, 7] や非線型磁化率 [2] の測定などがあるが、特に前者は四重極自由度を直接探る手段として重要である。詳細は文献 [7] を参照されたい。これらの手段を用いて、いくつかの系では四重極間相互作用係数の大きさが決定されている。

四重極モーメントが自発的に整列する場合の秩序構造は磁性体の磁気構造と同様、 $K_T > 0$ では強四重極 (Ferroquadrupolar, 略して FQ) 配列、 $K_T < 0$ では反強四重極 (Antiferroquadrupolar, 略して AFQ) 配列が実現する。図 2 に O_2^0 の四重極秩序の例を模式的に示した。FQ 配列 (図 2(a)) では四重極モーメントが一様

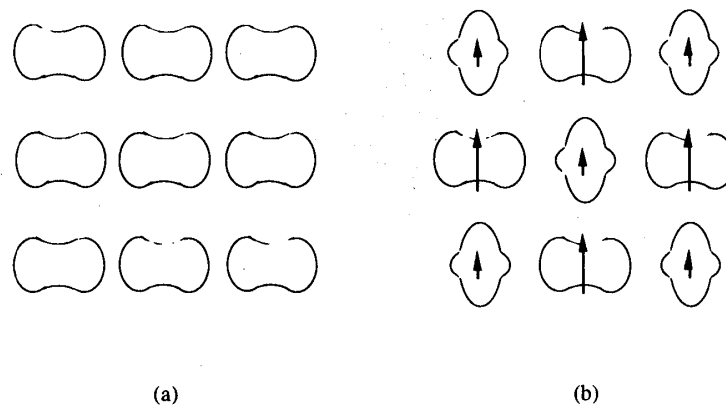


図 2: O_2^0 型四重極モーメントの配列の例。

に整列している。この場合、程度の差はあれヤンテラー結合によって秩序変数と共役な一様歪が発生する。一方 AFQ 配列 (図 2(b)) では秩序変数は有限の波数 k を持つために格子の一様歪と 1 次では結合できない。そのためマクロな歪みからは秩序変数の特定が難しい。ただし AFQ の波数 k に応じた原子変位を伴う超格子構造が現れることがあり、その場合には詳細な構造解析から秩序変数を特定できる可能性がある。その例が UPd_3 の $3-k$ AFQ 構造 [8, 9] である。一方、 CeB_6 のように原子変位が殆ど検出されていない例もあり、このときには秩序変数の決定は容易ではない。反強四重極転移を起こしていると考えられている物質としてはこの他には $TmTe$ [10, 11, 12, 13] や $PrPb_3$ [14, 15, 16, 17, 18]、 RB_2C_2 [19, 20] 等が知られている。特に DyB_2C_2 では共鳴 X 線散乱を用いて f 電子の異方的な電荷分布を検出する実験がごく最近行われている [21, 22]。

次の節では AFQ 秩序を示す典型物質と考えられている CeB_6 について、その相図の特徴とその解釈を中心に紹介する。この物質を取り上げる理由はこれまで最も詳しく研究されているからであるが、その AFQ 転移に関連する特異な振舞いの多くは他の AFQ 秩序系にも共通に見られるものである。

3 CeB_6 の反強四重極転移と相図の解釈

3.1 CeB_6 の相図

CeB_6 の結晶構造は B_6 のクラスターと Ce が CsCl 型の配列をしたものである。 Ce は殆ど 3 価の状態にあり、図 1 に示すような Γ_8 四重項が基底状態であることが種々の実験からわかっている。中性子非弾性散乱 [23] の実験から Γ_7 励起状態とのエネルギー差は約 500 K であるので、低温物性は主として Γ_8 基底状態の部分空間で考えて良い。したがってこの系はクラマース縮退と四重極自由度を合わせ持つ典型物質である。この物質はまた近藤格子化合物でもあり、磁化率・電気抵抗の温度依存性に室温以下で近藤効果の挙動が見られる [24, 25]。

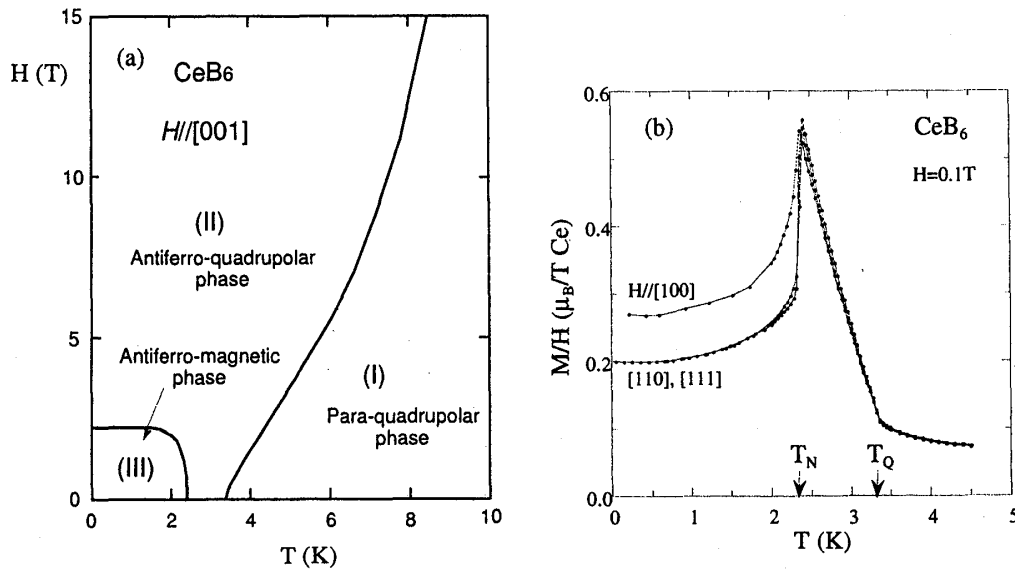


図 3: (a) CeB_6 の $H-T$ 相図、(b) CeB_6 の転移点近傍の磁化率。

しかしこれらの温度依存性より評価された近藤温度 T_K は $1\sim 2\text{ K}$ 程度とそれほど高くはない。以下に述べるように CeB_6 の四重極転移温度は T_K よりも高いため、相転移を議論する出発点としては局在 $4f$ 電子描像で考えて良いであろう。

図 3(a) にこれまでの各種実験から得られた CeB_6 の磁場-温度 ($H-T$) 相図 [26] の概略を示す。相図は大きく分けて I~III の 3 つの部分からなり、I 相は無秩序相、II 相が AFQ 秩序相と考えられる相、そして III 相は反強磁性相である。I-II 相転移温度が磁場とともに急速に上昇している点が注目される。図の相図は $[100]$ 方向に磁場をかけたときのものであるが、他の磁場方向についても若干の異方性を除いて基本的には同じ構造である。III 相内にはさらに細かい相境界（磁気構造の変化）が種々の実験から確認されているが [26]、図では省略した。以下では I-II および II-III 相境界をそれぞれ $T_Q(H)$, $T_N(H)$ と表すことにする。比熱には T_Q および T_N において明瞭なピークが現れる [27]。ただし T_N におけるピークは非常にシャープであるのに対し、 T_Q のピークはゼロ磁場ではややブロードであり、かなり高温まで裾を引く。 f 電子を持たない LaB_6 の寄与を差し引いた $4f$ エントロピーを評価すると T_N で $R\ln 2$ (R は気体定数) にほぼ達し、 T_N 以下でクラマース縮退が解かれたことを裏付ける。しかし $4f$ エントロピーが Γ_8 四重項で期待される $R\ln 4$ に達するのは 30 K 以上と T_Q にくらべかなり高温である [27]。Ce 濃度約 1% の $(\text{La,Ce})\text{B}_6$ 系のエントロピーは数 K でほぼ $R\ln 4$ に達する [28] のでこれは高濃度系固有の特徴と考えられ、この点をどう考えるかは解釈における鍵の一つとなる。なお磁場が強くなるにつれて T_Q における比熱の異常は段々とシャープになる傾向にある [29]。超音波測定から見積もられた四重極間相互作用係数は AFQ 的である [30, 31]。 CeB_6 の低温 X 線回折実験はこれまでも試みられてはいるが、今までのところ II 相において歪みや超格子構造は検出されていない。中性子散乱の結果 II 相において時間反転対称性の破れはなく、III 相で反強磁性秩序を示す磁気ブラッグ散乱が出現する [26]。その磁気構造は 4 つの波数ベクトル $\mathbf{k}_1 = [1/4, 1/4, 0]$, $\mathbf{k}_2 = [1/4, -1/4, 0]$, $\mathbf{k}'_1 = [1/4, 1/4, 1/2]$, $\mathbf{k}'_2 = [1/4, -1/4, 1/2]$ からなる複雑なものである。このような多重 $\mathbf{k}$ ベクトルの出現は以下に述べる II 相の構造と深く関係していると考えられ、III 相が AFQ 秩序下の反強磁性相であることを意味している。磁化に関してもこれまで多くの研究があるが [32, 24, 33]、図 3(b) には低温付近の磁化の温度変化を示す。I-II 転移で磁化に折れ曲がりが見られ、II 相では磁化が増大している。この I-II 転移に伴う磁化の温度変化は通常反強磁性体とは逆の傾向であることに注意されたい。後で触れるがこの磁化の挙動は $T_Q(H)$ の振舞と関係がある。

3.2 AFQ 構造の決定

CeB₆ のように AFQ 転移において電荷分布の変化や超格子構造が検出されない場合において AFQ 転移を確認する方法、またその秩序変数を決める手段はあるだろうか。これには以下に示すように磁場で誘起される反強磁性成分を検出する方法が最も有効である。II 相の AFQ 秩序状態では各々の部分格子にクラマース縮退がまだ残っており、磁気的には擬スピン 1/2 の常磁性状態にある。ただしその有効 g テンソルは軌道秩序と強いスピン・軌道相互作用を反映して異方的であり、かつ部分格子ごとにその主軸（容易軸）が異なる。このため一様磁場を印加すると各 Ce 原子は「常磁性磁化」するが、このとき生じる $4f$ 磁気モーメントには一様成分に加えて AFQ 構造を反映した反強磁性成分が現れることになる。必ずしも CeB₆ の AFQ 秩序に対応してはいないが最もわかりやすい O_2^0 の AFQ 整列の例が図 2(b) である。このような磁場誘起の反強磁性成分は中性子散乱によって観測することが可能であり、これより AFQ 構造が間接的に決定できる。立方晶について主要な磁場方向に対する可能な四重極秩序変数と磁場で誘起される反強磁性成分との関係は椎名らによって調べられている（表 2 第 3 列）。CeB₆ の場合、中性子散乱の実験では $H \parallel [110]$ に対して $[001]$ 方向に反強磁性成分が

表 2: AFQ 秩序変数と磁場誘起反強磁性（多重極）モーメントとの関係（椎名ら [34] による）。

磁場方向	秩序変数	磁場誘起反強磁性	磁場誘起反強八重極
[001]	O_2^0	J_z	T_z^α
	O_2^2	none	T_z^β
	O_{xy}	none	T_{xyz}
	O_{yz}	J_y	T_y^α, T_y^β
	O_{zx}	J_x	T_x^α, T_x^β
[110]	O_2^0, O_{xy}	$J_x + J_y$	$T_x^\alpha + T_y^\alpha, T_x^\beta - T_y^\beta$
	O_2^2	$J_x - J_y$	$T_x^\alpha - T_y^\alpha, T_x^\beta + T_y^\beta$
	$O_{yz} + O_{zx}$	J_z	T_{xyz}, T_z^α
	$O_{yz} - O_{zx}$	none	T_z^β
[111]	$O_2^0, 2O_{xy} - O_{yz} - O_{zx}$	$2J_z - J_x - J_y$	$2T_z^\alpha - T_x^\alpha - T_y^\alpha, T_x^\beta - T_y^\beta$
	$O_2^2, O_{yz} - O_{zx}$	$J_x - J_y$	$T_x^\alpha - T_y^\alpha, 2T_z^\beta - T_x^\beta - T_y^\beta$
	$O_{xy} + O_{yz} + O_{zx}$	$J_x + J_y + J_z$	$T_x^\alpha + T_y^\alpha + T_z^\alpha, T_{xyz}$

観測され、その波数ベクトル $\mathbf{k}$ は $[1/2, 1/2, 1/2]$ と決められた [26, 35]。この分極条件を満たす四重極秩序変数は表 2 より $O_{zx} + O_{yz}$ に限られ、II 相のゼロ磁場の秩序変数は Γ_5 対称性の四重極の可能性が高いことが指摘される [35]。AFQ 相における磁場誘起反強磁性は NMR によっても調べることができる。CeB₆ では ^{11}B 核の NMR 実験が行われている [36]。詳細は省略するが、瀧川らの解析によると ^{11}B 核の感じる内部磁場の角度依存性を説明するためには II 相において中性子散乱の結果とは異なる $3\mathbf{k}$ -構造 ($\mathbf{k}_1 = [1/2, 0, 0]$, $\mathbf{k}_2 = [0, 1/2, 0]$, $\mathbf{k}_3 = [0, 0, 1/2]$) を仮定しなければならなかった [36]。この二つの実験の「不一致」が長年に渡る謎であったが、最近になってこの問題は $T_Q(H)$ の説明とともに、ほぼ解決された [38, 37]。

3.3 熱力学的考察

CeB₆ の相図の最も大きな特徴は、 $T_Q(H)$ が磁場とともに顕著に上昇していることである。このような $T_Q(H)$ の上昇は AFQ 転移を示す物質にかなり共通に見られる特徴である。一様磁場は AFQ 秩序変数に共役な外場ではないので有限温度・磁場で I-II 相境界が消滅することはない。従って図 3(a) の $T_Q(H)$ はいずれ高磁場でゼロ K まで下がってくるはずであるが、これにはかなりの強磁場が必要であることが推測される。この相図についての熱力学的な考察は有用と思われるので以下に示そう。一般に 2 次相境界 $T_0(H)$ においてエントロピーの

連続性の条件からいわゆるエーレンフェスト関係式

$$\Delta \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right) = - \frac{dT_0}{dH} \Delta \left(\frac{C}{T} \right), \quad (2)$$

が導かれる。ここで ΔX は高温側から低温側へ相境界を横切ったときの物理量 X の変化を表すものとする。 $\Delta(C/T)$ は常に正であるので、 $\Delta(\partial M/\partial T) > 0 (< 0)$ に対して $dT_0/dH < 0 (> 0)$ が言える。実際 CeB_6 の I-II 転移では図 3(a) の磁場範囲において $dT_Q/dH > 0$ であるが、これは図 3(b) の磁化の温度変化と対応している。(2) 式で $H = 0$ の極限では普通 $M = 0$ のため、 $dT_0/dH = 0$ とならなければならない。この場合には

$$\Delta \left(\frac{\partial \chi}{\partial T} \right) = - \frac{d^2 T_0}{dH^2} \Delta \left(\frac{C}{T} \right), \quad (3)$$

が成り立ち、 $\Delta(\partial \chi/\partial T)$ が有限であれば $T_0(H)$ は H^2 でシフトするはずである。反強磁性体では T_N が H^2 で減少することは良く知られている。一方 CeB_6 の T_Q は H^2 で増大することが期待されるが、しかし図 3(a) の相図では I-II 相境界はゼロ磁場から斜めに直線的に立ち上がっているように見え、一見上の議論と合わない。 $T_Q(0)$ が何らかの多重臨界点であれば上式は成立しなくても良いが、 CeB_6 における最近の詳しい測定によると非常に弱磁場領域では H^2 依存性を示すことがわかっている。

3.4 反強四重極相図についての理論的解釈

CeB_6 を含め多くの AFQ 転移系では図 4(a) のようなリエントラント型の相図が見られる。一方、(1) 式の $\mathcal{H}_Q$ にゼーマン項 $\mathcal{H}_Z = -gJ\mu_B \mathbf{H} \sum_i \mathbf{J}_i$ (gJ はランデの g 因子、 μ_B はボーア磁子) を加えたものに平均場近似を行うと、基底状態にもよるが概ね反強磁性体の場合のように $T_Q(H)$ が磁場とともに減少する結果が得られる (図 4(b))。では図 4(a) のような相図はどのような機構によるのだろうか。この点について最近二つの立場からの理論的發展があったので次にその概略を紹介する。

秩序変数の揺らぎの効果

磁場によって転移温度が上昇する例は、実は擬 1 次元のハイゼンベルグ/XY スピン反強磁性体においても見られる [39]。この機構は以下の通りである。これらの系ではスピンの揺らぎの効果が大きいためにゼロ磁場における反強磁性転移温度がもともと平均場の値よりもかなり小さく抑えられている。外部磁場を適当な方向に作用させると反強磁性モーメントはゼーマンエネルギーを最も得る向き (磁場と垂直方向) に固定されるので、スピンの実質的な自由度 (スピン次元) を下げることができる。つまりハイゼンベルグ (or XY) 型から XY (or イジング) 型へのクロスオーバーが起こる結果、揺らぎの効果が抑えられて転移温度が上昇する [40]。これと類似の考え方で CeB_6 等の異常な相図を説明しようとする立場がある [41, 42]。四極子転移に伴う揺らぎの効果が大きいことを示唆する実験事実としては、前に述べたように Γ_8 軌道の軌道縮退のエントロピーが T_Q よりもかなり高い温度から失われ始めていることがあげられる。倉本らはモデルハミルトニアンとして $\mathcal{H}_Q$ と

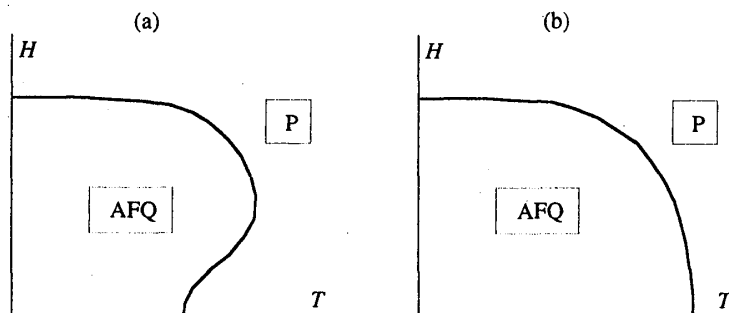


図 4: (a) 多くの AFQ 系の $H-T$ 相図、(b) 四重極相互作用とゼーマン項を考慮した平均場モデルの相図。

$\mathcal{H}_Z$ を考え、揺らぎの効果を一般的に扱うことのできる動的有効媒質理論を展開し [43] CeB₆ や TmTe の AFQ 相図を定性的に説明する結果を得た [42]。Γ₈ 軌道は Γ₃ 及び Γ₅ 対称性の計 5 つの四重極モーメントを持ちうるので、両者の相互作用エネルギーが等しい時には秩序変数は大きな縮重度を持つことになる。このような場合には 3 次元系と言えども揺らぎの効果が大きく $T_Q(0)$ は平均場の値よりもかなり低く抑えられる。これに磁場を作用させると発生した磁気モーメントがスピン・軌道相互作用を通して軌道を歪ませ四極子ゆらぎの独立成分を減少させるので、顕著に $T_Q(H)$ が上昇することになる。

磁場誘起多重極モーメントの効果

もう一つの立場は磁場誘起多重極モーメントの効果である。この理論は CeB₆ に対して混成効果に基づく Γ₈ 軌道間相互作用を用いて展開されたが [5, 34] 物理的機構はより一般的と思われるので、まずその要点を現象論的に説明する。仮定により AFQ の 2 次相転移が起きているものとする H について 2 次までの関係する自由エネルギーは以下のように書ける。

$$F = \frac{\alpha}{2}(T - T_{Q0})Q_s^2 + \frac{\chi_s^{-1}}{2}M_s^2 - \beta Q_s M_s m + \frac{\gamma}{2}Q_s^2 m^2 + \frac{\chi_0^{-1}}{2}m^2 - mH + \delta Q_s^4, \quad (\alpha, \beta, \gamma, \delta > 0), \quad (4)$$

ここで Q_s は AFQ 秩序変数、また T_{Q0} はその $H = 0$ における転移温度である。 m は一様磁化、 χ_0 は四重極軌道のないときの一様磁化率である。上式のポイントは $Q_s M_s m$ の結合項が存在し得ることで、 M_s は Q_s と同じ波数を持ち時間反転対称性を破る何らかの秩序変数を表し χ_s はその感受率である。 M_s を通常の反強磁性モーメントと考えるとこの項は磁場誘起反強磁性を導く。重要な点は、対称性の違いにより Q_s と M_s との 1 次の結合は有限磁場下 ($m \neq 0$) でのみ許されることで、そのためにゼロ磁場の秩序変数は常に純粋な四重極となる。すなわち、系は一般に存在するであろう磁氣的相互作用を $H = 0$ では得できない。ところが磁場下で有限の磁化が生じると、上式の結合項によって M_s が秩序変数に混ざってくるために磁氣的相互作用を利用でき、その結果転移温度が上昇し得る。このことは (4) を解くことによって具体的に示すことができ、転移温度および磁化率として

$$T_Q(H) = T_{Q0} + \frac{\beta^2 \chi_s - \gamma}{\alpha} (\chi_0 H)^2, \quad (5)$$

$$\chi/\chi_0 = 1 + (\beta^2 \chi_s - \gamma) \chi_0 Q_s^2, \quad (6)$$

が得られる。もし χ_s が十分大きければ (M_s の反強的相互作用が十分大きければ)、 $T_Q(H)$ が上昇しかつ AFQ 相 ($Q_s > 0$) で磁化率が增大することがわかる。

以上がこの機構の概略であるが、この議論で注意すべき点は Q_s と M_s の組み合わせが表 2 のように対称性から決まっていることで、特定の AFQ 秩序変数・特定の磁場方向では通常の反強磁性モーメントが全く誘起されない場合もある。実は CeB₆ の $H \parallel [001]$ がこれに当たり、この磁場方向では AFQ 秩序変数が O_{xy} であることがわかっているが [26]、表によるとこの場合磁場誘起反強磁性モーメントが生じない。にもかかわらず実験結果では $T_Q(H)$ の顕著な上昇が観測されている。ここが CeB₆ の重要かつ大変興味深い点で、前述の中性子散乱と NMR との不一致とも関わる問題である。これに関しての最近の重要な進展が、(1) M_s として $J_x J_y J_z$ の形を持った (磁気) 八重極モーメント T_{xyz} を考えればよいこと、(2) この八重極モーメント間の反強的相互作用がかなり強いと考えられること、の 2 点である。

伝導電子との混成によってもたらされる Γ₈ 軌道間の相互作用は周期アンダーソンモデルに基づいて初め大川により考察された [5]。その結果得られた RKKY タイプの相互作用は Γ₈ の部分空間で有効な擬スピン表示によるものであったが、椎名らはこの大川モデルと多重極相互作用との関係を明らかにした [34]。それは次のような項を含む。

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{RKKY}} = & - \sum_{i,j} \left[K_J J(i) J(j) + K_{\Gamma_3} (O_2^0(i) O_2^0(j) + O_2^2(i) O_2^2(j)) \right. \\ & + K_{\Gamma_5} (O_{xy}(i) O_{xy}(j) + O_{yz}(i) O_{yz}(j) + O_{zx}(i) O_{zx}(j)) \\ & \left. + K_\alpha T^\alpha(i) T^\alpha(j) + K_\beta T^\beta(i) T^\beta(j) + K_{xyz} T_{xyz}(i) T_{xyz}(j) \right]. \end{aligned} \quad (7)$$

Γ_8 四重項の部分空間で表現できる独立な演算子（4行4列のエルミート行列）はスカラーを除くと全部で15個あり、このうち3個が磁気双極子（ J_x, J_y, J_z ）、5個が表1の電気四重極であるが、残る7個は磁気八重極に対応させることができる。八重極演算子は $\mathbf{J}$ について3階の既約テンソル演算子で書かれ、 Γ_4 型の $\mathbf{T}^\alpha = (T_x^\alpha, T_y^\alpha, T_z^\alpha)$ 、 Γ_5 型の $\mathbf{T}^\beta = (T_x^\beta, T_y^\beta, T_z^\beta)$ および Γ_2 型（擬スカラー）の T_{xyz} からなり時間反転に対して符号を変える。式(7)はこれらのモーメント間の相互作用を全て含んだものとなっている。各八重極演算子の具体的表式は文献[34]を参照されたい。大川モデルはこれら多極子間の相互作用係数が負（反強的）でかつ相互作用エネルギーが等しい場合に当たることが示されている[34]。(7)式の相互作用を平均場近似を用いて扱い、 CeB_6 の相図を説明するために $|K_{\Gamma_5}|$ が最も大きいと仮定すると、上で述べたようにゼロ磁場では純粋な O_{xy} 型のAFQ相が現れる。磁場中では秩序変数は方向に応じて $O_{xy}([001]), O_{yz} + O_{zx}([110]), O_{xy} + O_{yz} + O_{zx}([111])$ の形をとるが、どの方向に対しても表2にあるように T_{xyz} 八重極の交替成分が誘起され、その相互作用エネルギーを得る結果転移温度の上昇が導かれる[37]。また、 T_{xyz} 八重極と ^{11}B 核スピンの超微細相互作用を考えると、NMRの実験結果も中性子散乱の結果と同じAFQ構造 $\mathbf{k}=[1/2, 1/2, 1/2]$ で説明できることがわかっている[38, 44]。

CeB_6 の場合、比熱やエントロピーの振舞いを説明する上では揺らぎの効果は無視できないと考えられるが、相図や磁化・熱膨張などに見られる特異な挙動を理解するには八重極相互作用の効果が不可欠であると考えられている[37, 45]。

4 PrPb_3 における反強四重極転移と相図

この節では Γ_3 非クラマース二重項を基底状態にもつ系における四重極転移の例として PrPb_3 を取りあげる。 Γ_3 二重項自体は非磁性であるが、磁場をかけることによって励起準位との混合が生じ、その結果顕著な磁場効果を示す。この場合もやはり磁場誘起の磁気（多重極）モーメントが重要な役割を演じていることが最近の研究から明らかになった。

4.1 PrPb_3 の実験結果と相図

PrPb_3 は立方晶 AuCu_3 型構造の金属である。 Pr^{3+} ($4f^2$)の基底多重項 3H_4 は結晶場によって四つの準位 $\Gamma_1, \Gamma_3, \Gamma_4, \Gamma_5$ に分裂するが、中性子非弾性散乱[46, 14]の実験や弾性定数の解析[14]から結晶場基底状態は非磁性の Γ_3 二重項と考えられており、第一励起準位 Γ_4 三重項は十数K上にある（表3）。従ってこの系は Γ_3 対称性の四重極自由度を基底状態に持つ。比熱の測定[47]から約0.4 Kに2次相転移が存在することがわかっているが、中性子散乱の実験からは磁気転移や格子歪みは確認されていない。非線型磁化率の測定から反強四極子的な相互作用の存在が報告されているのでこの転移は Γ_3 型のAFQ転移の可能性が大きい[15]。

磁場を[100]方向にかけたときの磁化率の温度変化を図5(a)に示す。全体的な結晶場分裂は比較的小さいために50 K以上で磁化率はキュリーワイス則に従い、これよりワイス温度-7 K程度の反強磁性相互作用が存在

表 3: PrPb_3 中の Pr^{3+} の結晶場分裂

エネルギー	波動関数
35.3 K	$\Gamma_1 \quad \frac{1}{2}\sqrt{\frac{5}{6}} +4\rangle + \frac{1}{2}\sqrt{\frac{7}{3}} 0\rangle + \frac{1}{2}\sqrt{\frac{5}{6}} -4\rangle$
28.3 K	$\Gamma_{5\pm}^{(1)} \quad \frac{1}{2}\sqrt{\frac{7}{2}} \pm 3\rangle - \frac{1}{2}\sqrt{\frac{1}{2}} \mp 1\rangle$
	$\Gamma_5^{(2)} \quad \sqrt{\frac{1}{2}} +2\rangle - \sqrt{\frac{1}{2}} -2\rangle$
14.7 K	$\Gamma_{4\pm}^{(1)} \quad \frac{1}{2}\sqrt{\frac{1}{2}} \mp 3\rangle + \frac{1}{2}\sqrt{\frac{7}{2}} \pm 1\rangle$
	$\Gamma_4^{(2)} \quad \sqrt{\frac{1}{2}} +4\rangle - \sqrt{\frac{1}{2}} -4\rangle$
0	$\Gamma_3^{(1)} \quad \frac{1}{2}\sqrt{\frac{7}{6}} +4\rangle - \frac{1}{2}\sqrt{\frac{5}{3}} 0\rangle + \frac{1}{2}\sqrt{\frac{7}{6}} -4\rangle$
	$\Gamma_3^{(2)} \quad \sqrt{\frac{1}{2}} +2\rangle + \sqrt{\frac{1}{2}} -2\rangle$

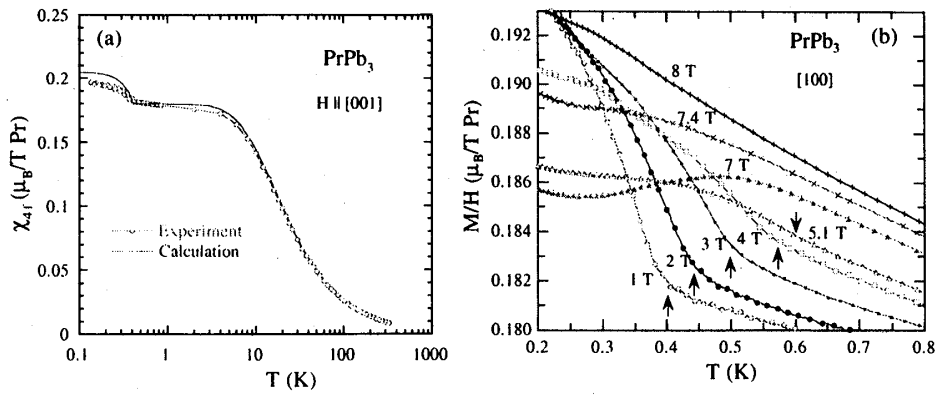


図 5: PrPb_3 の磁化の温度変化。磁場は $\langle 100 \rangle$ 方向。(a) の実線は計算結果。

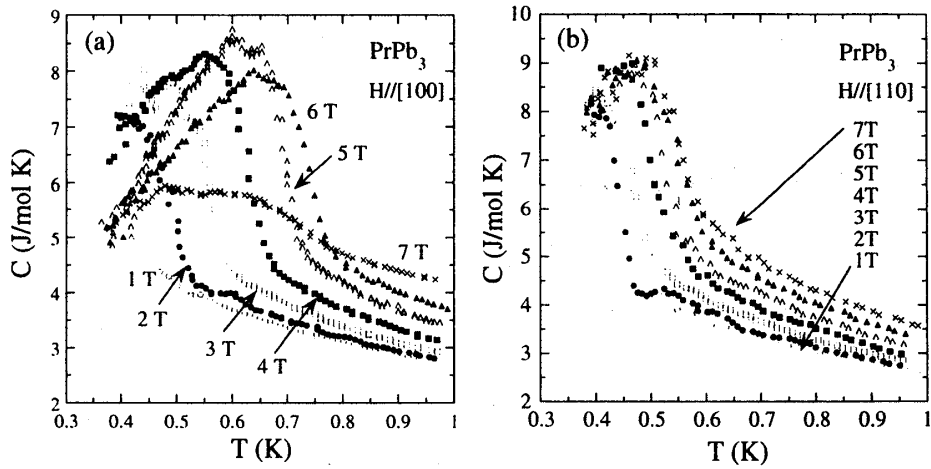


図 6: PrPb_3 の比熱。

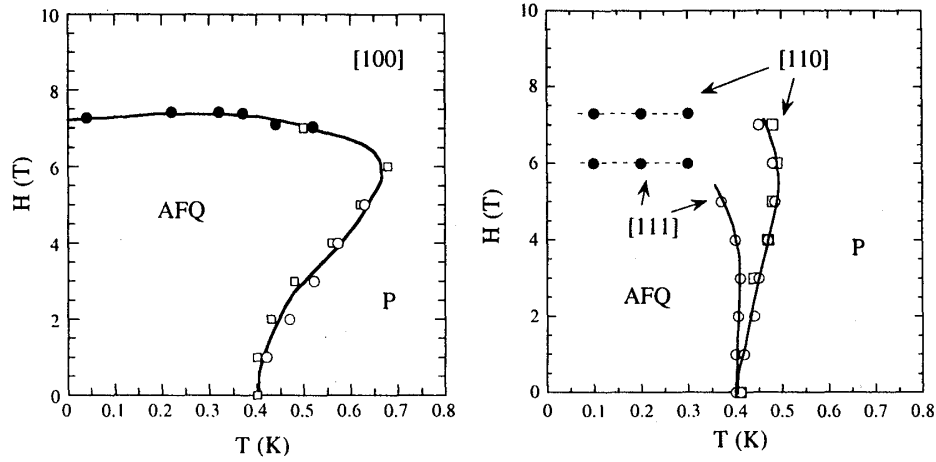
することがわかっている。低温では磁化は Γ_3 基底状態を反映して 10 K 以下でバンプレック的な挙動を示す。やはり AFQ 転移温度 T_Q 以下で僅かではあるが磁化が増大している様子が図からわかる。各磁場で同様な測定を行って得た結果が図 5(b) である。この系でもやはり T_Q は磁場とともに顕著に上昇していることがわかる。 T_Q 以上での磁化はバンプレック機構によりほぼ直線的に増大するだけであるが、50 mK の $[100]$ 方向のデータには $H_c \sim 7$ T 付近にメタ磁性的な増加が見られた [17]。AFQ 相で認められたヒステリシスもこの磁場付近で消失しているので、これが AFQ からパラ相への転移であると考えられる。なおこのメタ磁性転移ははじめ青木らによる交流磁化率の測定 [16] によって見つけれられた。

図 6 には緩和法により測定された PrPb_3 の磁場中比熱のデータを示す。測定温度範囲が 0.4 K 以上のため、弱磁場での相転移点は不明確であるが、磁場とともに比熱のピークが高温にシフトしていく様子がよくわかる。 $H \parallel [100]$ では 7 T 以上で比熱のピークが急速に低温側へ移動しているので、AFQ 相が急速に閉じているものと考えられる。

比熱および磁化測定から求めた各磁場方向の相図を図 7 に示す。 $T_Q(H)$ の磁場変化はかなり異方的であり、 $[100]$ 方向がもっとも大きく $[111]$ 方向には殆ど上昇が見られないのが特徴である。

4.2 PrPb_3 の AFQ 相図の解釈

PrPb_3 の AFQ 相図の特徴はやはり $\langle 100 \rangle$ 方向での $T_Q(H)$ の顕著な増大である。この機構について考えてみよう。まず、結晶場基底状態が Γ_3 二重項であることから、四重極の自由度としては O_2^0 と O_2^2 だけである。従っ

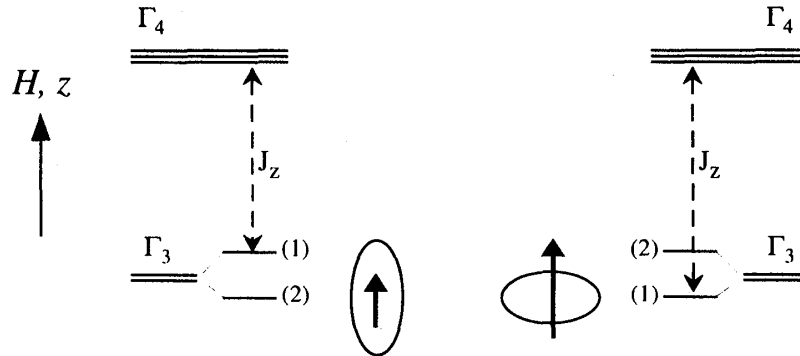
図 7: PrPb₃ の $H-T$ 相図の実験結果。

てこの場合秩序変数の揺らぎの効果は大きくないであろう。そこで、磁場誘起モーメントの効果を考察する。PrPb₃ の AFQ 構造はまだ実験的には決定されていないので、ここでは図 2(b) のような単純な 2 部分格子を仮定し、簡単のために磁場が [001] 方向の場合をまず考えることにする。この場合、関与するモーメントは J_z および O_2^0 だけである。図 8 に示すように AFQ 相では Γ_3 二重項は各部分格子ごとに自発的に分裂しているが、ゼロ磁場では部分格子磁化はない。しかし分裂した各状態と励起準位との間の J_z の行列要素が異なるためにバンプレック磁化率は各部分格子で異なった大きさを持つ。そのために磁場がかかると常磁性状態にもかかわらず図 2(b) の矢印で示したように AFQ 構造を反映した反強磁性モーメントが発生するはずである。この磁場誘起反強磁性モーメントによる磁気相互作用エネルギーの利得によって $T_Q(H)$ の増大が期待される。定量的には次の平均場ハミルトニアン

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{A(B)}^I = & \mathcal{H}_{\text{CEF}} - gJ\mu_B \mathbf{J} \cdot \mathbf{H} - (K_1 \langle \mathbf{J} \rangle_{B(A)} + K_2 \langle \mathbf{J} \rangle_{A(B)}) \mathbf{J} \\ & - K_{\Gamma_3} [\langle O_2^0 \rangle_{B(A)} O_2^0 + \langle O_2^0 \rangle_{A(B)} O_2^0], \end{aligned} \quad (8)$$

を解くことによって $T_Q(H)$ が求まる。ここで $\mathcal{H}_{\text{CEF}}$ は結晶場ハミルトニアン [48] で表 3 の結晶場分裂を与える。また K_1 および K_2 はそれぞれ部分格子間および部分格子内の反強磁性相互作用係数である。以下の解析において K_2 は必要である。四重極相互作用については Γ_3 四重極のみ考慮すれば十分である。

パラメータが多くて面倒そうであるが、実際はそうでもない。まず $T > T_Q$ の弱磁場磁化率は四重極相互作用の影響を受けず反強磁性相互作用のみを反映するので、キュリーワイス則のフィッティングから $K_1 + K_2 = -1.1 \text{ K}$

図 8: O_2^0 AFQ 状態における磁場誘起反強磁性の説明。実際には Γ_5 励起準位との J_z の行列要素や四重極相互作用による波動関数の混合の効果も考慮する必要がある。

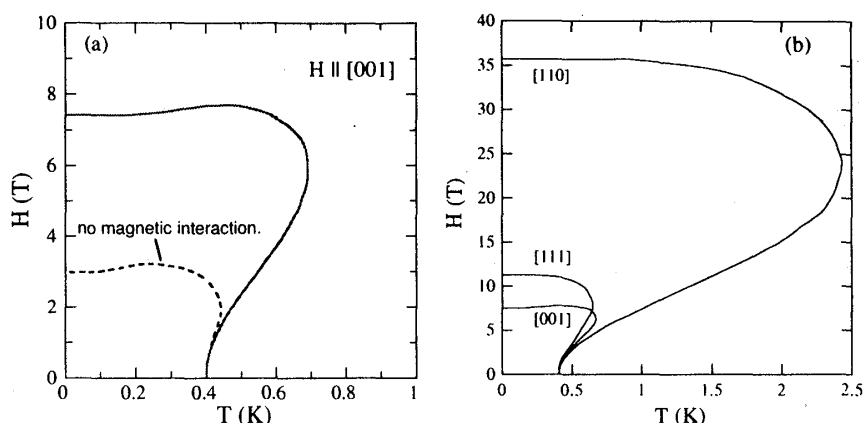


図 9: $H - T$ 相図の計算結果。 $K_1 = 0.73$ K, $K_2 = -0.37$ K, $K_{\Gamma_3} = -22.4$ mK。

が得られる。また $H = 0$ での転移温度は K_{Γ_3} だけで決まるため実験値 $T_Q = 0.4$ K から $K_{\Gamma_3} = -22.4$ mK が決まる。有限磁場下での転移温度は O_2^0 を秩序変数として決まり、臨界磁場 H_c を実験結果に合うように K_2 を選んだ結果を図 9(a) に実線で示す。磁場とともに顕著に転移温度が上昇する様子が再現されている。この効果が実際反強磁性相互作用によるものであることは、 $K_1 = K_2 = 0$ と置いた計算（破線）と比べて見ればわかる。反強磁性相互作用が無いと $T_Q(H)$ の上昇は小さく、またパラ相への転移磁場 H_c も低く抑えられてしまう。なお破線の結果でわずかながら $T_Q(H)$ が上昇する理由は励起準位との混合によって四重極モーメントが増大する効果と考えられる。

図 9(a) の計算（実線）では K_2 の存在が重要である。 $K_1 + K_2 = -1.1$ K の条件の下に K_2 の絶対値を小さくしていくと、 $T_Q(H)$ 、 H_c 共に大きくなりすぎ、ついには 1 次の反強磁性転移が現れてしまう。この系で反強磁性相互作用が比較的大きいにもかかわらずゼロ磁場で反強磁性転移を示さない理由の一つには基底状態が非磁性の Γ_3 であることであるが、最隣接・第二隣接の反強磁性相互作用が競合していることも重要な点である [14]。また同じパラメータを用いて計算した磁化率の結果が図 5 の実線であり、[100] 方向の実験結果を良く再現している。以上の様に (8) の簡単なモデルで [100] 方向の相図や磁化の振舞いが実に良く説明出来る。

そこで次に同じモデルで [110] 及び [111] 方向についても計算した結果が図 9(b) である。すぐわかるように [110] 方向の $T_Q(H)$ 、 H_c の増大が顕著である。この方向では O_2^0 の AFQ 相が安定となり、磁場に対して垂直 ([1 $\bar{1}$ 0]) 方向に反強磁性成分が発生する。この磁気モーメントの配置は反強磁性体のスピントロップ相と類似していて、ゼーマンエネルギーをロスすることなく反強磁性エネルギーが稼げるために $T_Q(H)$ が大きく上昇するものと考えられる。しかしこの計算結果は実験とは著しく合わない。[111] についても同様である。この問題に対して我々は AFQ 相で磁場誘起される多重極モーメントを再検討したところ、[110]、[111] 方向においてのみ T^β 型八重極の交替成分が非常に大きく誘起されていることを見出した。もしこの八重極モーメント間の相互作用がフェロ的であれば [110]、[111] 方向の相図の実験結果を良く再現できることがわかっている。詳細は文献 [18, 49] を参照されたい。

参考文献

- [1] G. A. Gehring, K. A. Gehring: Rep. Prog. Phys. **38** (1975) 1.
- [2] P. Morin and D. Schmitt: *Ferromagnetic Materials*, eds. K.H.J. Buschow and E.P. Wohlfarth (Elsevier Science, Amsterdam, 1990) Vol.5, p1.
- [3] P. Thalmeier and B. Lüthi: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, vol.14, eds. K.A. Gshneider, Jr. and L. Eyring (Elsevier Science Publishers, B.V. 1991) p.225.
- [4] D. Schmitt and P. M. Levy: J. Magn. Magn. Mater. **49** (1985) 15.
- [5] F. J. Ohkawa: J. Phys. Soc. Jpn. **52** (1983) 3897; **54** (1985) 3909.
- [6] H. Shiba, O. Sakai and R. Shiina: J. Phys. Soc. Jpn. **68** (1999) 1988.
- [7] 後藤輝孝：固体物理 25 卷 1 号（1990） 1.
- [8] K.A. McEwen, U. Steigenberger and J.L. Martinez: Physica B 186-188 (1993) 670.
- [9] M.B. Walker, C. Kappler, K.A. McEwen, U. Steigenberger and K.N. Clausen: J. Phys. Condens. Matter **6** (1994) 7365.
- [10] T. Matsumura, S. Nakamura, T. Goto, H. Amitsuka, T. Sakakibara and T. Suzuki: J. Phys. Soc. Jpn. **67** (1998) 612.
- [11] P. Link, A. Gukasov, J.-M. Mignot, T. Matsumura and T. Suzuki: Phys. Rev. Lett. **80** (1998) 4779.
- [12] R. Shiina, H. Shiba and O. Sakai: J. Phys. Soc. Jpn. **68** (1999) 2105.
- [13] T. Sakakibara, S. Honma, T. Tayama, K. Tenya, H. Amitsuka, T. Matsumura and T. Suzuki: Physica B **281-282** (2000) 566.
- [14] M. Niksch, W. Assmus, B. Lüthi, H. R. Ott, J. K. Kjems: Helvetica Physica Acta **55** (1982) 688.
- [15] P. Morin, D. Schmitt and E. du Trémolet de Lacheisserie: J. Magn. Magn. Mater. **30** (1982) 257.
- [16] D. Aoki, Y. Katayama, R. Settai, Y. Inada, Y. Ōnuki, H. Harima and Z. Kletowski: J. Phys. Soc. Jpn. **66** (1997) 3988.
- [17] T. Sakakibara, T. Tayama, K. Tenya, H. Amitsuka, D. Aoki, Y. Ōnuki and Z. Kletowski: Physica B **259-261** (1999) 340.
- [18] T. Sakakibara, T. Tayama, K. Kitami, M. Yokoyama, K. Tenya, H. Amitsuka, D. Aoki, Y. Ōnuki and Z. Kletowski: J. Phys. Soc. Jpn. **69** (2000) Suppl. A, 25.
- [19] H. Yamauchi, H. Onodera, K. Ohyama, T. Onimaru, M. Kosaka, M. Ohashi and Y. Yamaguchi: J. Phys. Soc. Jpn. **68** (1999) 2057.
- [20] H. Onodera, H. Yamauchi and Y. Yamaguchi: J. Phys. Soc. Jpn. **68** (1999) 2526.
- [21] Y. Tanaka, T. Inami, T. Nakamura, H. Yamauchi, H. Onodera, K. Ohyama and Y. Yamaguchi: J. Phys. Condens. Matter. **11** (1999) L505.
- [22] K. Hirota, T. Matsumura, H. Nakao, Y. Wakabayashi, Y. Murakami and Y. Endo: Phys. Rev. Lett. **84** (2000) 2706.

- [23] E. Zirngiebl, B. Hillebrands, S. Blumenru:der, G. Gu:ntherodt, M. Lowenhaupt, J.M. Carpenter, K. Winzer and Z. Fisk: Phys. Rev. B 30 (1984) 4052.
- [24] N. Sato, S. Kunii, I. Oguro, T. Komatsubara and T. Kasuya: J. Phys. Soc. Jpn. **53** (1984) 3967.
- [25] N. Sato, A. Sumiyama, S. Kunii, H. Nagano and T. Kasuya: J. Phys. Soc. Jpn. **54** (1985) 1923.
- [26] J. M. Effantin, J. Rossat-Mignod, P. Burlet, H. Bartholin, S. Kunii and T. Kasuya: J. Magn. Magn. Mater. **47&48** (1985) 145.
- [27] T. Fujita, M. Suzuki, T. Komatsubara, S. Kunii, T. Kasuya and T. Ohtsuka: Solid State Commun. **35** (1980) 569.
- [28] H. Gruhl and K. Winzer: Solid State Commun. **57** (1986) 67.
- [29] H. Hiroi, M. Sera, N. Kobayashi and S. Kunii: Phys. Rev. B **55** (1997) 8339.
- [30] B. Lu:thi, S. Blumenru:der, B. Hillebrands, E. Zirngiebl, G. Gu:ntherodt and K. Winzer: Z. Phys. B **58** (1984) 31.
- [31] S. Nakamura, T. Goto, S. Kunii, K. Iwashita and A. Tamaki: J. Phys. Soc. Jpn. **63** (1994) 623.
- [32] M. Kawakami, S. Kunii, T. Komatsubara and T. Kasuya: Solid State Commun. **36** (1980) 435.
- [33] T. Tayama, T. Sakakibara, K. Tenya, H. Amitsuka and S. Kunii: J. Phys. Soc. Jpn. **66** (1997) 2268.
- [34] R. Shiina, H. Shiba and P. Thalmeier: J. Phys.Soc.Jpn. **66** (1997) 1741.
- [35] W.A.C. Erkelens, L.P. Regnault, P. Burlet, J. Rossat-Mignod, S. Kunii and T. Kasuya: J. Magn. Magn. Mater. **63&64** (1987) 61.
- [36] M. Takigawa, H. Yasuoka, T. Tanaka and Y. Ishizawa: J. Phys. Soc. Jpn. **52** (1983) 728.
- [37] R. Shiina, O. Sakai, H. Shiba and P. Thalmeier: J. Phys. Soc. Jpn. **67** (1998) 941.
- [38] O. Sakai, R. Shiina, H. Shiba and P. Thalmeier: J. Phys. Soc. Jpn. **66** (1997) 3005.
- [39] W. J. M. de Jong, J. P. A. M. Hijmans, F. Boersma, J. C. Schouten and K. Kopinga: Phys. Rev. B **17** (1978) 2922.
- [40] J. Villain and J. M. Loveluck: J. Phys. (France) **38** (1977) L-77.
- [41] G. Uimin, Y. Kuramoto and N. Fukushima: Solid State Commun. **97** (1996) 595.
- [42] N. Fukushima and Y. Kuramoto: J. Phys. Soc. Jpn. **67** (1998) 2460.
- [43] Y. Kuramoto and N. Fukushima: J. Phys. Soc. Jpn. **67** (1998) 583.
- [44] K. Hanzawa: J. Phys. Soc. Jpn. **69** (2000) 510.
- [45] M. Sera and S. Kobayashi: J. Phys. Soc. Jpn. **68** (1999) 1664.
- [46] W. Gross, K. Knorr, A.P. Murani and K.H.J. Buschow: Z. Phys. B (1980) 123.
- [47] E. Bucher, K. Andres, A. C. Gossard, J. P. Maita: Proc. Int. Conf. Low Temp. Phys. LT13, vol.2, eds. K.D. Timmerhaus, W.J. O'Sullivan and E.F. Hammel, (Plenum press, New York, 1974) 322.
- [48] K. R. Lea, M. J. M. Leask and W. P. Wolf: J. Phys. Chem. Solids **23** (1962) 1381.
- [49] T. Tayama, T. Sakakibara, K. Kitami, M. Yokoyama, K. Tenya, H. Amitsuka, D. Aoki, Y. Ōnuki and Z. Kletowski: to be published in J. Phys. Soc. Jpn.