f 電子系における多重極秩序と中性子散乱

椎名 亮輔

(首都大学東京 理工学系)

Multipolar Order and Neutron Scattering in f Electron Systems

Ryousuke Shiina

Department of Physics, Tokyo Metropolitan University

ABSTRACT

In this report we review recent theoretical studies on antiferro-quadrupolar orders in CeB_6 and $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$. Their characteristic phase diagrams originating from (quasi-)quartet crystal field levels are shown to provide a good opportunity to study orbital degrees of freedom of f electrons. The important role of neutron scattering experiments in studying hidden multipoles and their dynamic fluctuations is discussed.

Keywords: multipolar order; f electron, hexaboride, skutterudite, crystal field, magnetic field

1. はじめに

Ce などの希土類イオンや U などのアクチナイドイオンを含む化合物、いわゆる f 電子系の物性研究はここ 30 年ほどで飛躍的な発展を遂げたが、初期の研究の焦点は重い電子状態や異方的超伝導に代表される新現象の普遍的な側面にあったように思う。しかし、90 年以降、本稿の主題である f 電子系の秩序相の複雑さや奥深さが再認識され、各秩序状態について典型物質を具体的かつ詳細に調べることに重点が移ってきた[1]。これは、f 電子系研究がその定量的理解へ向って一歩前進し、同時に新たな研究の階層が形成されつつあることも関連している。

こうした大きな流れとともに、f 電子系の秩序相への関心を高める契機となったのが、謎めいた相転移の問題である。f 電子系では、熱力学量に明確な特異点が現れるものの、従来の手法では主要な秩序変数を決めることが困難な相転移がしばしば見出されてきた。これらは一筋縄でない f 電子秩序の典型として活発に研究が進められたが、その鍵になると考えられたのが、f 電子がもつ磁性以外の自由度、多重極モーメントであった。実際、多重極の存在自体は古くから漠然と意識されてはいたが、実験と理論の両面で深く精密な研究が行われたのはほんのここ 10 年ほどの間である。この意味で多重極研究は、最近物性研究の表舞台に現れた古くて新しい分野であると言える。

多重極研究では、中性子散乱をはじめとするミクロな測定手段がその技術向上を背景に十二分に威力を発揮したが、実験結果は多くの場合非常に複雑であった。こうして実験に密着した理論研究への取り組みが、実験そのものの解釈や計画の推進においても重要な役割を担った経緯がある。特

に徹底的な研究がなされたのが CeB_6 の四重極転移であり、その成果はその後見出された様々な化合物における秩序相の解明にも生かされている。本稿では、比較的結晶場準位の簡単な f^1 系の CeB_6 と f^2 系の $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ を例にとり、最近の多重極秩序の理論研究について中性子実験との関わりを中心にまとめる。

2. 磁場中の CeB_6 における多重極秩序

CeB_6 の結晶構造は単純で、Ce イオンの立方格子の中心に B_6 の八面体が位置するというものである (Fig.1)。にもかかわらず、低温領域で複雑かつ興味深い相転移現象を示す物質として、その希釈系も含めて長年研究されてきた。なかでも特に、II 相と呼ばれる反強的四重極秩序相の性質や起源を巡って近年大きな進展があり、その平均場描像は確立したと言える。この点については既にいくつかの解説があるが[2,3]、後の議論のための定義なども含めて、ここで簡単にまとめておく。

Fig.1 Crystal structure of CeB_6 and level scheme of Ce 4f states. Ce ions form a simple cubic lattice and their crystal-field ground state is a quartet Γ_8 .

多重極の研究では局在状態の正確な記述が出發

点になる。一般に f^1 配位の Ce イオンでは軌道とスピンの合成角運動量 $J = 5/2$ の六重項が基底となる。それがさらに立方結晶場により二重項 Γ_7 と四重項 Γ_8 に分裂するするが、 CeB_6 では中性子散乱や磁化測定から Γ_8 基底であることが確認された。また Γ_7 への励起エネルギーは 540 K と非常に大きく、 Γ_7 は低温物性に影響しないと考えられている。

局在 f^1 系における秩序変数は、 $J = 5/2$ の角運動量演算子から構成されるテンソルとして与えられ、多重極モーメントと呼ばれる。 CeB_6 の場合、 Γ_8 状態のみ考えればよいので可能な秩序変数は 15 種類に限られ、その内訳は 3 成分の二重極 (J_x, J_y, J_z)、5 成分の四重極、7 成分の八重極となる。これら多重極モーメントは点群 O_h の既約表現として分類しておくとして便利である。一例として Γ_3 および Γ_5 四重極演算子を示しておくとして、

$$(O_2^0, O_2^2) \propto (2J_z^2 - J_x^2 - J_y^2, \sqrt{3}(J_x^2 - J_y^2))$$

$$(O_{yz}, O_{zx}, O_{xy}) \propto (J_y J_z, J_z J_x, J_x J_y) \quad (1)$$

となる。ここで角運動量演算子の x, y, z 成分の可能な置換和を意味する。

以下、磁場中の四重極相を考えよう。重要な問題は、秩序変数が(1)のうちどれか、あるいはどのような組み合わせか、ということである。この点に関して、特に相転移が二次の場合、群論による考察が極めて有用であることが示されている[2,4]。すなわち、磁場中の四重極相では、磁場方向に依存した対称性の低下を考慮することで、磁場誘起される二重極と八重極を群論により決めることができる。一例として最も単純な(001)方向の磁場に対する四重極秩序変数と磁場誘起多重極をまとめた結果を Table 1 に示す。この表において、誘起多重極は四重極と同じ波数の反強磁性的配列をとる。こうして、中性子散乱で誘起反強磁性の構造を調べることで、中性子と直接結合のない四重極秩序変数を決定することが可能になるのである。

Table 1 Symmetry relation of primary quadrupolar order parameters with field-induced dipoles and octupoles in magnetic field parallel to (001) [4]. In CeB_6 , AF O_{xy} order is realized.

対称性	四重極	二重極	八重極
Γ_1	O_2^0	J_z	T_z^a
Γ_3	O_2^2	—	T_z^b
Γ_4	O_{xy}	—	T_{xyz}
Γ_5	O_{yz}	J_y	T_y^a, T_y^b
Γ_5	O_{zx}	J_x	T_x^a, T_x^b

CeB_6 の場合この誘起反強磁性は早い段階で中性子散乱により観測されていたが、相補的な情報が得られると期待される NMR の結果との間に、反強磁性の構造に関して深刻な矛盾があり、この問題がその後 10 年以上にもわたり II 相の理解を阻んだ。しかし、Table 1 から明らかなように、磁

場中の四重極相では反強磁性に加えて誘起八重極も存在するはずであり、このような考え方に立って NMR における B 核と Ce 多重極の相互作用効果に関する詳細な研究が行われた[2]。その結果、相転移にともなう共鳴線の分裂をもたらししているのが反強磁性ではなく八重極 $T_{xyz} \propto J_x J_y J_z$ であり、その影響を適切に取り入れるることにより、NMR の結果が中性子散乱と全磁場方向で整合することが示された。さらにこの誘起八重極が、Ce 間の大きな八重極相互作用を通じて、転移温度の磁場による上昇をもたらす主因となっていることも分かった。こうして CeB_6 における四重極秩序変数は確立したが、同時にそれはより高次の八重極の役割が明らかされた最初の例として知られるようになった。

この一連の研究から得られる教訓をまとめれば、多重極の研究ではミクロな実験手段によって観測しているものが異なる場合がある、ということであろう。 CeB_6 の場合は、中性子散乱は反強磁性(二重極)を、また NMR は八重極を見ていたことになる。また、ごく最近では、X 線による四重極の直接観測も進められている。f 電子系の秩序相においては、このような多面性が初期の研究の混乱のもとであったが、一旦そのからくりを見通してしまえば、逆にこうした性質を利用することにより各実験手段から詳細な情報を読み取ることができていることを意味している。

3. CeB_6 における多重極揺らぎとダイナミクス

上述のように、 CeB_6 の平均場理論は 90 年代の終わりまでにはほぼ完成した。しかし一方で、 CeB_6 の相図の形状や比熱、磁化などの磁場温度変化は大きな揺らぎの存在を示唆しており、定量的に見ると平均場解からのずれは小さくない。また、集団励起に伴う動的揺らぎの特性とその非弾性中性子散乱との関連も残された重要な課題であった。以下に筆者らのこの方向の研究を紹介しよう[5,6]。

まず、解析の出発点となる多重極モデルを定義する。それは、 Γ_8 における全ての多重極相互作用が等しい場合に対応する SU(4)モデルに基礎を置き、四重極及び八重極相互作用の優位による対称性の低下を考慮したものである。こうしたモデルの記述には多重極の擬スピン表示が便利であり、 Γ_8 四重項に対して大きさ 1/2 の 2 種類のスピント σ を用いれば、相互作用は以下のように書ける。

$$H = D \sum_{\langle ij \rangle} (\vec{\tau}_i \cdot \vec{\tau}_j + \vec{\sigma}_i \cdot \vec{\sigma}_j + 4(\vec{\tau}_i \cdot \vec{\tau}_j)(\vec{\sigma}_i \cdot \vec{\sigma}_j))$$

$$+ \delta D_Q \sum_{\langle ij \rangle} 4\tau_i^x \tau_j^x (\vec{\sigma}_i \cdot \vec{\sigma}_j) + \delta D_O \sum_{\langle ij \rangle} \tau_i^x \tau_j^y \quad (2)$$

第 1 項目が SU(4)極限、2 項目と 3 項目が四重極及び八重極相互作用の増加分である。磁場効果を表すゼーマン項は磁場 h のスケールを適当にとれば、

$$H_Z = \sum_i (\vec{\sigma}_i + c\vec{\eta}_i) \cdot \vec{h} \quad (3)$$

と形式的に書ける. $c=4/7$ であり, 磁場効果の異方性を与える演算子 η は擬スピンを用いて

$$\bar{\eta} = (-\tau^x \sigma^x + \sqrt{3} \tau^x \sigma^y, -\tau^x \sigma^y - \sqrt{3} \tau^x \sigma^z, 2\tau^z \sigma^z) \quad (4)$$

と定義される.

このモデルが CeB_6 に対して正しい秩序変数を導くことは分かっている. ここではまず磁場-温度相図に関する平均場解からの揺らぎの影響について述べる. Fig.2 の点線, 実線, 破線の理論値は, モデル(2-4)を各磁場領域に応じてさらに単純化して得られた結果であり, 全体を繋ぐことにより相図を構成できる. 弱磁場領域での転移点の上昇は平均場近似でも八重極の寄与により得られていたが, 揺らぎによりそれが顕著になることが示された. この弱磁場の大きな揺らぎは比熱やエントロピーにも平均場解からのずれとして表れ, 実験事実をよく説明する. 相図の形状は, (001) 磁場方向では理論実験ともに 40 T あたりから転移点が増加に転じ 70 T ほどで相図が閉じることを示している. 一方, 磁場異方性は, 希釈系 $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{B}_6$ において超音波実験により詳しく調べられており, Fig.2 の理論値とのよい一致が報告されている[7].

こうした揺らぎ効果による理論実験の一致の改善は, モデルのパラメータを絞り込むと同時に, これまでの平均場描像の定性的な正しさを裏付けている. また, d電子系も含めて軌道揺らぎの影響がはっきり現れている現象は少なく, CeB_6 の物理の面白さをより一層際立たせている.

Fig.2 Phase diagram of CeB_6 in magnetic field. The solid, dashed and dotted lines are the theoretical results given by the model (2-4) for the field parallel to (001), (111) and (110). The open circles and the closed dots are the experimental results for the field direction (001). See ref. [5] for detailed definitions.

CeB_6 の非弾性中性子散乱は, 10 年以上前に Bouvet 等によって試みられている. しかしながら, その詳細は実験精度の問題のためか Bouvet の学位論文にまとめられるに留まり[8], 現在まで公開されていない. 多重極のダイナミクスはこれまでにあまり研究の蓄積がない領域であり, その意味で典型物質の CeB_6 において深く研究されること

が望ましい. こうして我々は, この埋もれつつある実験結果に光を当て同時に新しい実験を促すために, モデル(2-4)の励起状態の解析を行った[6]. その際, スピン系での常套手段であるスピン波近似を一般化し, 多重極演算子のボソン展開法を定式化した. この手法の一つの利点は, 励起モードの対称性による分類とそれによる選択則の解明が容易になることである.

励起エネルギーの分散関係は多モードになるので複雑であり, スピン系と異なり実験との詳細な比較は困難と思われた. そこで我々は, 多重極励起の特徴が散乱強度に現れることを考慮し, 中性子散乱の動的構造因子を直接計算し実験と比較することを試みた. 計算結果の一例を Fig.3 に示す. 磁場下での大雑把な特徴としては 1 meV 程度に大きなピークが現れ, これは通常の磁気 (二重極) 的な励起に対応する. 一方, 八重極的な励起も存在し, 大きな八重極相互作用を反映してより高エネルギー (2~3 meV) に小さなピークを作る. これらの特徴は Bouvet の実験と定性的には合っているように見えるが, 実験値における正確なピーク位置などには問題が残っている. また磁気的な縮退が残る有限温度ゼロ磁場では, 秩序変数の対称性からギャップレス励起の存在が予想される. 磁場や温度変化などを含めて多重極励起に関する今後の実験研究の進展に期待したい.

Fig.3 Neutron inelastic scattering spectra of CeB_6 in magnetic field. The solid lines are the theoretical results given by the model (2-4) for the field parallel to (001) and (110). The open circles with error bar are the corresponding experimental results at $h=6\text{T}$ by Bouvet et al.

4. Pr スクッテルダイトにおける四重極秩序

スクッテルダイト化合物の異常物性は, 現在活発に研究されているトピックの一つであるが, 中でも Pr 系で見出された四重極秩序は Ce 化合物とは異なる点があり, 興味を集めている[9]. 電子配位が f^2 であることに加えて, スクッテルダイト構造は特有の対称性 (点群 T_h) を持ち, それらが多重極秩序をはじめ種々の現象に対して新しい舞台を提供している. ここでは, 超伝導体として脚光を浴びている $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ の磁場誘起相転移を中心に Pr スクッテルダイトの多重極の物理をまとめた.

スクッテルダイトは結晶構造を Fig.4 に示すように一種の籠状物質とみなすことができる. すな

わち Pr イオンは 12 個のプニクトゲンによる籠に取り囲まれる形で存在し、体心立方格子を構成している。籠の形状を良く見ると、Pr サイトの周りで x, y, z の各軸は等価であるが四回対称軸のない構造であり、これを T_h 対称性と呼ぶ。Pr イオンは多くの場合 f^2 配位でフント則により $J=4$ 基底をとるが、それがさらに結晶場により分裂する。スクテルダイトでは、一重項 (Γ_1) が結晶場基底となり、三重項 (Γ_4) が低エネルギー励起状態をとるものが多いようである。特に、 $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ では一重項—三重項以外の他の準位が 100 K 以上の高エネルギーにあることが分かっており、本質的な物理はこの擬四重項によってもたらされると考えられている。

Fig.4. Crystal structure of $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ and level scheme of Pr 4f states[9]. Pr ions surrounded with pnicogen cages form a body-centered cubic lattice and their low-lying crystal-field levels are a singlet Γ_1 and a triplet Γ_4 .

以下 $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ に議論を絞ろう。この物質は 1.85 K 以下で超伝導を示しその異常な性質が注目を集めているが、もう一つの興味深い点として 5 T 以上で現れる秩序相の問題がある。この磁場誘起秩序については、早い段階で中性子散乱がなされ反強磁性が観測されたが、その大きさが $0.025 \mu_B$ と非常に微弱なものであり、四重極が主要な秩序変数であろうと予想された[10]。しかし、この一重項—三重項系での四重極とは如何なるものか、またそもそも磁場中でのみ存在する秩序相に対して四重極と磁性を如何に区別するか、など解明すべき問題も残された。このような中で最近筆者らは $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ への理論的取り組みを行い[11]、上記疑問を含むいくつかの点を解明できたと思うので、次にその概略を述べよう。

CeB_6 と同様に相互作用の記述には擬スピンの有用であるが、ここではスピンダイマー系との類似性を意識すると、さらに問題の見通しが良くなる。すなわち 2 種類のスピン s_1, s_2 を導入し、合成スピン $S=0$ 状態を一重項に、 $S=1$ 状態を三重項に対応付ける。このとき結晶場とゼーマン項は、それぞれのスケールを適当に選べば、

$$H_{CF} + H_Z = \Delta \sum_i (3/4 + \vec{s}_{1i} \cdot \vec{s}_{2i}) + \vec{h} \cdot \sum_i (\vec{s}_{1i} + \vec{s}_{2i} + \delta(\vec{s}_{1i} - \vec{s}_{2i})) \quad (5)$$

となる。Ce の Γ_8 と異なりこの段階で磁場異方性は現れない。また、ゼーマン項に T_h 結晶場に比例した 2 スピンの交替的な寄与 (δ 部分) が生じることに特徴がある。 δ が小さければ、スピンダイマー系と同様に磁場による一重項—三重項のレベルクロスが生じ、磁場誘起秩序が現れることが期待される。

この系の主要な秩序変数、 Γ_5 四重極モーメント (1式参照) は 2 スピンのベクトル積 $\vec{s}_1 \times \vec{s}_2$ と対称テンソル $\vec{\mu} = (\vec{s}_{1x}\vec{s}_{2x}, \vec{s}_{1x}\vec{s}_{2y}, \vec{s}_{1y}\vec{s}_{2x}, \vec{s}_{1y}\vec{s}_{2y})$ の線形結合で与えられる。重要なポイントは、 z 軸に磁場をかけたとき (5) 式の δ 部分によって $s_1 \leftrightarrow s_2$ の入れ替えが禁止され、その結果として O_{yz} と O_{zx} が非等価になることである。これは磁気モーメント (J_x, J_y) にない性質であり、 T_h 対称の影響が四重極のみに出ることを表している。この性質が以下の型の四重極相互作用を通じて、相図に特徴的な磁場異方性を導くことが示された。

Fig.5 Phase diagram of $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ in magnetic field parallel to (001), (111) and (110), derived from the model (5,6) [11]. A parameter γ characterizes the strength of T_h crystal field.

$$H_Q = D \sum_{\langle ij \rangle} (\vec{s}_{1i} \times \vec{s}_{2i}) \cdot (\vec{s}_{1j} \times \vec{s}_{2j}) + \delta D_1 \sum_{\langle ij \rangle} \vec{\mu}_i \cdot \vec{\mu}_j + \delta D_2 \sum_{\langle ij \rangle} ((\vec{s}_{1i} \times \vec{s}_{2i}) \cdot \vec{\mu}_j + \vec{\mu}_i \cdot (\vec{s}_{1j} \times \vec{s}_{2j})) \quad (6)$$

この相互作用を平均場近似で扱い得られた相図を Fig.5 に示す。これは磁化測定により決められた $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ の相図と良い一致を示し[12]、一重項—三重項系の四重極が T_h 対称性に極めて敏感であるということが明らかになっている。また、秩序変数の主要な成分が $\vec{s}_1 \times \vec{s}_2$ で与えられることから、Table 1 の意味での誘起反強磁性が微弱になること、またその構造が $h \parallel (001)$ では磁場と垂直[10]、 $h \parallel (110)$ では磁場に平行[13]となることなども見通し良く示す事ができる。これらは磁性が主要な秩序変数の場合には現れない性質であり、 f^2 系の四重極秩序を特徴付けている。

なぜ $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ で四重極相互作用が大きいと言えるか、という疑問のより直接的な答えは、ごく最近、非弾性中性子散乱実験により与えられた。それは以下のような考え方に基づく。ゼロ磁場では一重項—三重項間の結晶場励起 (励起子) が存

在し、Pr 間に相互作用があれば励起エネルギーの分散は秩序構造に対応する波数（ゾーン境界）で極小を示すだろう。しかしながら、それ自体は相互作用が磁性的なものか非磁性的（四重極）なものかにはよらない。相互作用の特徴は多重極の動的揺らぎに現れ、それは散乱強度として観測されるのである。こうした動的構造因子の計算は CeB_6 同様、ボソン展開の手法により行われた。相互作用において磁性優位の場合はソフト化が生じる波数で散乱強度の増大が、非磁性優位の場合は減少が得られている。これは中性子が磁気モーメントと直接結合することからの帰結であり、強度解析から相互作用をはっきり同定できることを意味する。このような考えに立って、最近この物質の非弾性散乱実験が行われ、ゾーン境界で励起エネルギーのソフト化に強度減少が伴うことが明らかになった[14]。この実験結果はこの系で四重極相互作用が支配的であることの最も直接的な証拠であり、また同時にパラ相における四重極励起子の典型例を提供している。

$\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ の高磁場相には四重極の問題として CeB_6 がないポイントがあり、新しくかつ重要な教訓が得られたと思う。特に T_h 対称性の影響の現れ方や磁場誘起型の転移に関する考え方など、実験と理論の綿密な対比により理解を深めることができた。今後は、励起子と超伝導との係わりや磁場中での励起子の性質について中性子実験の発展が期待される。

5. 終わりに

f 電子系では、多くの場合スピンと軌道の合成角運動量 J が良い量子数になり、秩序変数は J によるテンソルとして与えられる。これは多重極モーメントと呼ばれ、近年興味深い研究対象として高い関心を集めている。本稿では、低エネルギー結晶場状態が（擬）四重項である f^1 系の CeB_6 と f^2 系の $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ を例にとり、多重極研究の進展について最近の筆者らの研究を中心にまとめた。特に強調したかったのは、多重極が実験的にも理論的にも文字通り多面的な顔をもっており、それらが現実の物質において如何に理解されてきたか、ということである。また、その過程で中性子実験が果たした役割は、今後の研究推進にも重要な指針となると思う。

本稿では、紙面の都合上、筆者が最近関わった二つの物質のみ取り上げたが、無論、多重極研究がそれに尽きる訳ではない。最近四重極の不整合構造が発見された PrPb_3 や正方晶にも係らず四重極相を含む複雑な相図を示す RB_2C_2 系などは、関連しつつも独自の研究の展開を見せている。また NpO_2 や $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{B}_6$ では、より高次の八重極が主要な秩序変数として有望視されており、これまでに例のない八重極相を実証する努力が続けられている。今後、こうした物質を含めた総合的見地から、中性子実験の重要性がますます高まることは疑いない。

多重極研究では、一見地味で複雑なだけのような現象の中に深い意味が埋もれている場合がある。それは、理論研究の中に予期せぬ単純さや高い対称性として現われ、実験結果に統一的な視点を与える。こうした広義の発掘が多重極研究の魅力の一つであり、その一端を本稿でお伝えできたとしたら存外の喜びである。

参考文献

- [1] 「f 電子系の物理の最近の発展」 固体物理 33, No.4 (1998)
- [2] 椎名亮輔, 酒井治, 固体物理 33, 631(1998)
- [3] 世良正文, 固体物理 35, 229(2000)
- [4] R. Shiina et al. J. Phys. Soc. Jpn. 66, 1741 (1997).
- [5] R. Shiina: J. Phys. Soc. Jpn. 70, 2746 (2001); *ibid.* 71, 2257 (2002); *ibid.* 71, suppl. 56 (2002).
- [6] R. Shiina et al. J. Phys. Soc. Jpn. 72, 1261 (2003).
- [7] M. Akatsu et al. Phys. Rev. Lett. 93, 156409 (2004)
- [8] A. Bouvet: Thesis (1993), unpublished.
- [9] Y. Aoki et al. J. Phys. Soc. Jpn. 74, 209 (2005).
- [10] M. Kohgi et al. : J. Phys. Soc. Jpn. 72, 1002 (2003).
- [11] R. Shiina and Y. Aoki, J. Phys. Soc. Jpn. 73, 541 (2004); R. Shiina, J. Phys. Soc. Jpn. 73, 2257 (2004).
- [12] T. Tayama et al. : J. Phys. Soc. Jpn. 72, 1516 (2003).
- [13] K. Kaneko et al.: in preparation.
- [14] K. Kuwahara et al. Phys. Rev. Lett. 95, 107003 (2005).