Pr1-2-20系における四極子秩序と超伝導の理論

飯塚 優人

目次

第1章	序論	3
1.1	背景	3
1.2	Pr1-2-20 系の概略	4
1.3	先行研究	4
1.4	本研究の目的	17
第2章	第一原理計算に基づく有効 196 軌道模型の導出	19
2.1	PrT ₂ Al ₂₀ (T=Ti,V) の第一原理計算	19
2.2	PrT ₂ Al ₂₀ (T=Ti,V) の有効 196 軌道模型	21
2.3	まとめと議論	25
第3章	RKKY 相互作用の解析	27
3.1	定式化	27
3.2	計算結果	31
3.3	まとめと議論	35
第4章	四極子秩序の解析	37
4.1	定式化	37
4.2	計算結果	46
4.3	まとめと議論	49
第5章	四極子秩序下における超伝導の解析	53
5.1	定式化	53
5.2	計算結果	59
5.3	まとめと議論	60
第6章	まとめと今後の課題	61
6.1	まとめ	61
6.2	今後の課題	62
付録 A	多極子演算子の性質	63

A.1 A.2	特殊ユニタリ群 SU(n)	63 66
付録 B	解析計算の詳細	69
B.1	近藤格子模型の導出	69
B.2	<i>c-f</i> 混成の導出	71
B.3	局在多極子感受率の導出....................................	73
謝辞		79
参考文献		81
論文目録		85

第1章

序論

この章では本研究のための導入を行う。まずは本研究に至った背景を先行研究とともに述べ、最後に本 研究の目的について述べる。

1.1 背景

超伝導は電気抵抗0をはじめとする魅力的な性質から、1世紀にも亘る永きにわたって膨大な研究がされてきた。Onnes による1911年の発見[1]から半世紀もの間、そのメカニズムは謎に包まれていた。しかし Meissner 効果[2]や同位体効果[3,4]の発見を経て、1950年に巨視的性質を説明する理論(GL 理論)[5]、1957年に微視的機構に対する基礎理論(BCS 理論)[6]が提出されたことで、ようやく超伝導に対する基本的な理解が得られたのである。BCS 理論によると、超伝導転移温度 T_cの上限は 40K 程度であるとされ、実際にこれを超える T_cの新規超伝導体は見つからなかった。加えて多くの研究者たちの尽力により、超伝導の物理は高度に洗練されていったため、超伝導研究は終焉を迎えたかに思われた。

しかし 1986 年、Bednorz と Muller によって銅酸化物高温超伝導体が発見され [7]、超伝導の研究は再 び盛り上がりを見せる。銅酸化物高温超伝導体は BCS 理論の枠組みを超え、それまでの常識を覆すよう な高い T_c を有していた。初めて発見された物質はランタン系とよばれるものであったが、その後イット リウム系やタリウム系といった多彩な物質群が発見されるとともに、最終的な T_c は 160K にまで達した。 この事実は研究者の関心をいっそう強くし、更なる high- T_c を有する高温超伝導体を求めて探索が続けら れた。2008 年には Hosono らが 26K の T_c を有する鉄系超伝導体を発見する [8]。鉄系超伝導体も銅酸化 物超伝導体と同様に多彩な物質群と高い T_c を有していたことから、大きな注目を集めた。

現在までの膨大な研究により、high- T_c の超伝導に共通する事柄が明らかにされつつある。それは電子の持つ量子力学的自由度が担うゆらぎが重要な役割を果たすということである。これは格子系を介して 電子間に有効引力が働き、超伝導が発現するとした BCS 理論とは立場が異なる。例えば銅酸化物高温超 伝導体では、反強磁性相近傍の強いスピンゆらぎが超伝導を担う電子対に働く有効引力を大きく増強し、 high- T_c が実現するとされている [9]。鉄系超伝導体では、銅酸化物超伝導体と同様な反強磁性スピンゆら ぎ [10, 11] に加え、軌道縮退によって生じた強い軌道ゆらぎが駆動する超伝導 [12] が現在も議論されて いる。

このような経緯から、更なる high-Tc を実現する超伝導機構には、より一般化した量子力学的自由度が

担うゆらぎを考えることが重要であると思われる。量子力学的自由度の一般化については、多極子という 概念が導入され [13]、重い電子系を中心にこれまで多くの研究がされている。例えば、Ce ヘキサボライ ド化合物 CeB₆ とその La 希釈した系では、磁気秩序を含む多くの秩序相が見つかっているが、その起源 は磁気双極子(磁気モーメント)や電気四極子(電荷分布の異方性を特徴づける量)、磁気八極子(局所的 な渦電流を表す量)による反強秩序 [14, 15, 16, 17, 18] であるとされている。他にもスクッテルダイト化 合物 PrRu₄P₁₂ では、伝導電子のネスティングと反強電気十六極子秩序が協調して電荷密度波が発生し、 金属絶縁体転移が起こるとされている [19, 20]。また昨今では、更なる一般的な対称性を有する多極子が 導入され [21, 22]、それらによる、より一般的な物理の記述を目指す試みが進められている。

近年、この多極子のゆらぎを媒介とする超伝導の発現が期待される物質群があり、大きな注目を集めて いる。それが本研究の対象である Pr1-2-20 系 [23] である。

1.2 Pr1-2-20 系の概略

先行研究の詳しい内容は後の節で述べることにして、ここでは Pr1-2-20 系の概略 [23] を述べる。 Pr1-2-20 系 (Pr T_2X_{20}) は空間群が Fd3m (No.227) で指定される立方晶の重い電子系物質群で、慣例 単位胞は 8Pr T_2X_{20} =184 個、基本単位胞は 2Pr T_2X_{20} =46 個の原子を内包する (図 1.1(a)(b))。この物 質群の特徴は大きく 3 つである。1 つ目は、Pr サイトの結晶場基底状態が非 Kramers 二重項 Γ_3 である ことである。 Γ_3 二重項が張る状態空間で活性な多極子モーメントの対称性を、Pr サイトの点群 T_d の既 約表現で分類すると

$$\Gamma_3 \times \Gamma_3 = \Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_3 \tag{1.1}$$

となる。単極子を除いて、これら対称性を有する独立なものは電気四極子 O_u, O_v (Γ_3 対称性)と磁気八 極子 T_{xyz} (Γ_1 対称性)の3つであり (図 1.3)、磁気双極子が活性でないことから、高次多極子が司る物 性の発現が期待される。2つ目は、系の示す物性の特性温度に比べて結晶場励起エネルギーが十分大きい ことである (図 1.2)。これにより、Pr1-2-20 系では、f 電子の状態空間を Γ_3 二重項に限定して議論をす ることができる。3 つ目は、Pr 原子が高い立方対称性 (T_d)で 16 個の X 原子に囲まれる籠状構造 [24] を有していることである (図 1.1(c))。これにより、X 原子の伝導電子 (c 電子)と Pr4f 電子の間に高い c-f 混成の効果が期待され、それに由来した異常物性が観測される可能性がある。

実際、この系では四極子秩序やその下で起こる超伝導等、高次多極子の示す物性が多く観測されている。以下では先行研究を通じてその詳細を見ていく。

1.3 先行研究

この節では Pr1-2-20 系の先行研究について見ていく。後に述べるように、本研究の対象は PrT₂Al₂₀(*T*=Ti,V) であるため、これらに関する先行研究を中心に取り上げていく。



図 1.1 Pr1-2-20 系の結晶構造。(a) 慣例単位胞、(b) 基本単位胞、(c) 籠状構造(Frank-Kasper 籠 [24])。



図 1.2 Pr1-2-20 系の主要物質に対する結晶場準位 [23]。



図 1.3 Γ_3 二重項が張る状態空間で独立かつ活性な多極子モーメント。Pr サイトの点群 T_d の既約表 現で (a)(b) Γ_3 対称性の電気四極子 $O_u, O_v (= O_{20}, O_{22})$ 、 (c) Γ_1 対称性の磁気八極子 T_{xyz} 。

1.3.1 実験

·結晶場基底状態

結晶場基底状態について見るため、まずは結晶場固有状態の情報を整理する。この系における Pr イオンの安定価数は 3 価 (f 電子数 2) であり、全角運動量 J = 4 の多重項が結晶場によって分裂する。これら結晶場固有状態を Pr サイトの点群 T_d の既約表現で分類すると、

$$D^{(J=4)} \downarrow \mathbf{T}_{\mathrm{d}} = \Gamma_1 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5 \tag{1.2}$$

となる。 Γ_1 は非磁性一重項、 Γ_3 は非磁性二重項、 Γ_4 と Γ_5 は磁性三重項である。これら4つの多 重項のうち、どれが結晶場基底状態となるかは磁化率と比熱の測定から知ることができる。図 1.4 に $\Pr T_2 Al_{20}(T=Ti, V)$ の磁化率の温度依存性を示す [25]。 $\Pr Ti_2 Al_{20}$ 、 $\Pr V_2 Al_{20}$ ともにそれぞれ $T \sim 30$ K、 $T \sim 20$ K以下で磁化率が一定値になる振る舞いが見られる。これは Van-Vleck 常磁性を表し、結晶場 基底状態が非磁性であることを示している。すなわち Γ_1 一重項と Γ_3 二重項が結晶場基底状態の候補と なる。さらに図 1.5 は $\Pr T_2 Al_{20}(T=Ti, V)$ の 4f 電子に対するエントロピーの温度依存性 [25] であり、 $\Pr Ti_2 Al_{20}$ 、 $\Pr V_2 Al_{20}$ ともに $T \sim 5$ K で $R \ln 2$ に漸近する。このことから結晶場基底状態は二重項であ ることが分かる。したがって、 $\Pr T_2 Al_{20}(T=Ti, V)$ の結晶場基底状態は非磁性 Γ_3 二重項であると結論付 けられる。この結果は $\Pr Ti_2 Al_{20}$ に対して中性子散乱の実験も支持しており、第一結晶場励起状態は Γ_4 三重項で、分裂の大きさは65K であることも判明している [26]。 $\Pr V_2 Al_{20}$ については、中性子散乱の実 験は行われていないものの、磁化率と比熱の測定に対するフィッティングから、第一励起状態は Γ_5 三重 項で、分裂の大きさは約40K であるとされている [25]。



図 1.4 $\Pr T_2 \operatorname{Al}_{20}(T=\operatorname{Ti}, V)$ の磁化率 χ の温度依存性 [25]。



図 1.5 PrT₂Al₂₀(T=Ti,V)の4f電子に対するエントロピーS_{4f}の温度依存性 [25]。

·四極子秩序

次に四極子秩序について見ていく。 $\Pr T_2 Al_{20}(T=\text{Ti}, V)$ の 4f 電子に対する比熱 C_{4f} 、磁気比熱 C_P の 温度依存性をそれぞれ図 1.6、図 1.7 に示す [25]。 $\Pr \text{Ti}_2 Al_{20}$ 、 $\Pr V_2 Al_{20}$ ともに C_{4f} に異常 (それぞれ $T_Q = 2.0, 0.6 \text{K}$)が見られるが、これらは磁場印加に対する振る舞いが異なる。 $\Pr \text{Ti}_2 Al_{20}$ ではピークが なだらかになりつつ高温側へシフトするのに対し、 $\Pr V_2 Al_{20}$ ではピークの形状を保ちつつ 5T の磁場印 加まで高温側へシフトする。これはそれぞれ強四極子 (FQ)秩序、反強四極子 (AFQ)秩序から期待さ れる振る舞いであり、 $\Pr \text{Ti}_2 Al_{20}$ については超音波実験 [27] も FQ 秩序を支持している。また中性子散乱 [26] や NMR[28] の実験によって、 $\Pr \text{Ti}_2 Al_{20}$ の秩序変数は O_u であり、基本単位胞内の異なる \Pr サイ トで秩序変数に符号反転がないことも明らかになっている。磁気八極子については、 $\Pr T_2 Al_{20}(T=\text{Ti},V)$ に対する μ SR の実験 [29, 30] で時間反転対称性の破れや明確な異常が観測されていないことから、秩序 していないとされている。このように、 $\Pr T_2 Al_{20}(T=\text{Ti},V)$ はそれぞれ FQ、AFQ 秩序を示すとされて いるが、この物質依存性の起源は明らかにされておらず、解明が一つの課題となっている。

さらに図 1.8 に示すように、 $\Pr V_2 Al_{20}$ の比熱異常は試料の純度に依存して大きく振る舞いを変える [31]。低い純度では異常がほとんど見えないが、純度が高くなるにつれてダブルピークが見えるようにな る。このダブルピークを示す温度は RRR~ 20 の試料に対して降温順に $T_Q = 0.75$ K、 $T^* = 0.65$ K であ り、この起源も未だ明らかにされていない。

·超伝導

 $\Pr T_2 \operatorname{Al}_{20}(T=\operatorname{Ti}, V)$ は超伝導も発現する。図 1.9、図 1.10 にそれぞれ $\Pr T_2 \operatorname{Al}_{20}(T=\operatorname{Ti}, V)$ の電気抵抗率と交流磁化率の温度依存性を示す [32]。 $\Pr \operatorname{Ti}_2 \operatorname{Al}_{20}$ は $T_c = 0.2$ K、 $\Pr V_2 \operatorname{Al}_{20}$ は $T_c = 0.05$ K で電気抵



図 1.6 PrT₂Al₂₀(T=Ti,V)の 4f 電子に対する比熱 C_{4f} の温度依存性 [25]。



図 1.7 PrT₂Al₂₀(T=Ti,V) における磁気比熱 C_P の温度依存性 [25]。

抗率が0になると同時に交流磁化率が負となることから(Meissner 効果)、超伝導転移していることが分かる。 $\Pr T_2 \operatorname{Al}_{20}(T=\operatorname{Ti}, V)$ のいずれも $T_c < T_Q$ を満たすことから、超伝導状態が四極子秩序を伴って発現していることになる。

図 1.11 に $\Pr{Ti_2Al_{20}}$ の圧力-温度相図を示す [33]。圧力印加により、超伝導は最大 $T_c = 1.1$ K (P = 8.7GPa)まで増大する一方、四極子秩序は量子臨界点に向かって抑制されることが分かる。このことから、 $\Pr{Ti_2Al_{20}}$ では四極子ゆらぎを媒介とした有効引力による超伝導の発現が期待される。

f 電子の振る舞い

重い電子系の議論をするにあたって、f電子の振る舞い(局在、遍歴)を知ることは大変重要である。 図 1.12(a)(b) にそれぞれ、LaTi₂Al₂₀ と PrTi₂Al₂₀ に対する de Haas-van Alphen(dHvA) 振動数の磁 場印加角度依存性を示す [35]。LaTi₂Al₂₀、PrTi₂Al₂₀ の実験結果はよく一致し、両者で共通した分枝



図 1.8 比熱を C、温度を T として、様々な純度の $\Pr V_2 Al_{20}$ 試料に対する C/T の温度依存性 [31]。



図 1.9 PrTi₂Al₂₀ の電気抵抗率 ρ の温度依存性。挿入図は PrTi₂Al₂₀ の交流磁化率 ac- χ (左縦 軸)、直流磁化率 dc- χ (右縦軸)の温度依存性 [32]。



図 1.10 (上図) $\Pr V_2 Al_{20}$ の電気抵抗率 ρ の温度依存性。(下図) $\Pr V_2 Al_{20}$ の直流磁化率 $4\pi\chi$ の 温度依存性。挿入図は交流磁化率 χ' の実部の温度依存性。上図、下図ともに [34] から引用。



図 1.11 圧力実験により得られた PrTi₂Al₂₀ の圧力-温度相図 [33]。

 $(\alpha, \delta, \varepsilon)$ が見られる。これは両者の Fermi 面がよく一致することを表す。LaTi₂Al₂₀ の f 軌道を占有す る電子は 0 であることから、PrTi₂Al₂₀ の f 電子は Fermi 準位近傍で分散を持たず、十分局在してい ることが分かる。ゆえに LaTi₂Al₂₀ に対し第一原理計算を行うことで、PrTi₂Al₂₀ の Fermi 面のトポロ ジーを知ることができる。図 1.13 に第一原理計算によって得られる LaTi₂Al₂₀ の Fermi 面を示す [35]。 Fermi 面は合計で 7 枚存在し(band91-97)、dHvA 振動数は磁場印加角度に対する Fermi 面の極値断面 積に比例することから、観測された $\varepsilon, \delta, \alpha$ の分枝はそれぞれ band91,92,93 に対応すると考えられる。



図 1.12 (a)LaTi₂Al₂₀ における dHvA 振動数の磁場印加角度 θ 依存性。赤丸が実験値、その他の印 がバンド計算による理論値を表す。実線と点線は分枝を表すガイドライン。(b)PrTi₂Al₂₀ における dHvA 振動数の磁場印加角度 θ 依存性。青三角は実験値、実線と点線は分枝を表すガイドラインであ る。実験値は温度 T = 0.5K における測定結果。[35] から引用。

また、PrV₂Al₂₀ との比較はされていないが、LaV₂Al₂₀ に対して dHvA 実験がされている。LaV₂Al₂₀ の dHvA 振動スペクトルを図 1.14 に示す [36]。 $\beta, \gamma, \delta, \varepsilon$ の合計 4本の分枝が見られ、それぞれに対する dHvA 振動数 F は F = 26T(B ||[110]), 109T(B ||[111]), 252T(B ||[001]), 318T(B ||[001]) である。こ れらから β 分枝の表す Fermi 面はかなり小さく、他の分枝は大きな他の Fermi 面を表すと考えられる。

 $\cdot f^{2\pm 1}$ 中間状態

図 1.15 に PrTi₂Al₂₀、Pr 金属について得られた X 線吸収分光スペクトルを示す [37]。水色の開いた丸 印と黒の実線はそれぞれ、Pr イオンの全多重項が考慮された 1 不純物 Anderson 模型による理論計算(混 成強度 V = 0.55 eV)と、Pr³⁺ 多重項模型を用いた理論計算の結果を表す。1 不純物 Anderson 模型を用 いた理論計算は実験をよく再現し、このとき計算に用いたパラメータは裸の 4f 準位 $\varepsilon_f = -3.2 \text{eV}$ 、サ イト内 Coulomb 斥力 $U_{ff} = 7 \text{eV}$ 、コア-正孔ポテンシャル $U_{fc} = 10 \text{eV}$ 、c 電子のバンド幅 W = 1.6 eV



図 1.13 第一原理計算による LaTi₂Al₂₀ の Fermi 面 [35]。



図 1.14 LaV₂Al₂₀ の dHvA 振動スペクトル [36]。

である。これらのパラメータを用いて f^1, f^2, f^3 状態の重みと f 電子数の V 依存性を計算した結果が図 1.16 である。実験を再現する V = 0.55eV で、 f^1, f^2, f^3 状態の重みはそれぞれ 10%、75%、15% の割合 で存在する。 $f^{2\pm 1}$ 状態の重みが同程度であることから、計算で f 電子の中間状態を扱うときは $f^{2\pm 1}$ の 両者を扱う必要があると思われる。



図 1.15 $\Pr{Ti_2Al_{20}}$ 、 \Pr{deg} を属の X 線吸収分光スペクトル [37]。水色の開いた丸印と黒の実線はそれ ぞれ、 \Pr{dx} ンの全多重項が考慮された 1 不純物 Anderson 模型(混成 V=0.55eV) による理論計 算と \Pr^{3+} 多重項模型を用いた理論計算の結果を表す。



図 1.16 1 不純物 Anderson 模型によって計算された f^1, f^2, f^3 状態の重みと f 電子数の混成強度 V 依存性 [37]。1 不純物 Anderson 模型は Pr イオンの全多重項が考慮されており、計算には PrTi₂Al₂₀ に対する光電子分光の実験を再現するパラメータを用いている。

1.3.2 理論

ここでは LaT₂Al₂₀(T=Ti,V) に対する第一原理計算、PrT₂Al₂₀(T=Ti,V) を念頭に置いた四極子秩序、 超伝導の理論先行研究を中心に取り上げる。また、Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida(RKKY) 相互作用 についても本研究と大きく関わるため、主な先行研究を取り上げる。

· 第一原理計算

Swatek らは様々な RT_2Al_{20} に対して、結晶ポテンシャルに球対称性を仮定しないフルポテンシャル 法による第一原理計算を行った。図 1.17、図 1.18 にそれぞれ La $T_2Al_{20}(T=\text{Ti},V)$ のバンド構造、Fermi 面を示す [38]。図 1.18 に Fermi 面とともに引かれている線は極値断面積を表すガイドラインである。 La $T_2Al_{20}(T=\text{Ti},V)$ のいずれも Fermi 準位近傍で複雑なバンド分散を持っており、軌道成分の大部分は Al-3p、T-3d、La-4f からなる。La Ti_2Al_{20} の Fermi 面は先行研究 [35]のバンド計算とよく一致してお り、La V_2Al_{20} の Fermi 面についても dHvA 振動 [36]の分枝(図 1.14)をよく説明する。分枝 γ, ε がそ れぞれ band511のガイドライン 1、band513のガイドライン 5の極値断面積に対応し、小さな Fermi 面 に対する分枝であると考えられた分枝 β は band513のガイドライン 4の極値断面積に対応すると考えら れる。



図 1.17 (左上図)(右上図)LaT₂Al₂₀(T=Ti,V)のバンド分散。(左下図)(右下図)LaT₂Al₂₀(T=Ti,V)の(部分) 状態密度。Fermi 準位は 0eV である。[38] から引用。



図 1.18 La T_2 Al₂₀(T=Ti,V)の Fermi 面 [38]。Fermi 面とともに書かれている線は、極値断面積を 表すガイドライン。

·四極子秩序

Pr1-2-20系を念頭に置いた四極子秩序に対する先行理論研究として、電気四極子、磁気八極子間の結合 を仮定した解析がいくつかされている。

Hattori らは結晶場励起状態における電気四極子、磁気双極子の寄与を 2 次摂動で取り込んだ Γ_3 二重 項に対する有効ハミルトニアンに反強的な最近接四極子間相互作用を仮定して、四極子秩序とそのゆらぎ を議論した [39]。図 1.19、図 1.20 に示すような温度-磁場相図、四極子ゆらぎの集団励起エネルギーを得 るとともに、Pr1-2-20 系における四極子秩序の性質について論じている。また PrV₂Al₂₀ における比熱 のダブルピーク [31] を説明しようとする試みがいくつかある。Freyer らは次近接までの多極子間結合と 最近接の多極子対間結合を仮定した計算により、四極子秩序と八極子秩序が連続的に起こることを示し、 それがダブルピークの原因であると主張している [40]。Ishitobi らは異方性を持った次近接までの多極子 間結合を仮定した計算で triple-*q* 四極子秩序と強的八極子秩序が連続的に起こることを示し、これがダブ ルピークの原因であると主張している [41]。

·超伝導

Kubo は Γ_3 二重項を形成する f^1 状態 (j = 5/2 に由来する Γ_7 , Γ_8 の 6 状態) が四極子秩序と超伝導 を担うとして、f-ホッピング項、四極子間相互作用項、オンサイト Coulomb 相互作用、四極子外場項、 Kramers スピン一重項ペアリング相互作用項からなるハミルトニアンに対し、平均場解析を行った [42]。 計算の結果、 $d_{x^2-y^2}$ の対称性を持つ超伝導が O_u 型の FQ 秩序と協調し、増強することを示した。他の 四極子秩序は超伝導と協調しない。四極子間相互作用を抑制して初めて超伝導相が出現する。

·RKKY 相互作用

重い電子系では、Coulomb 相互作用 $U \ge c-f$ 混成 V の大小関係で f 電子の振る舞い(局在、遍歴) が変化する。U が V に比べて十分大きいとき、振る舞いは局在的になり、f 電子を支配する相互作用は Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida(RKKY)相互作用 [43, 44, 45] となる。これは c 電子を介して f 電



図 1.19 Hattori らの計算で得られた温度-磁場相図 [39]。



図 1.20 Hattori らの計算で得られた四極子ゆらぎの集団励起エネルギーの波数依存性 [39]。

子の間に働く間接相互作用である。これまで f 電子の局在描像に基づき、f 電子間の相互作用を仮定した 理論研究が数多くなされてきた一方、RKKY 相互作用の第一原理的な導出は将来の課題として残されて いた。しかし近年、バンド計算に基づいた RKKY 相互作用の解析は着実に進んでいる。ここではそれら のうち、主要なものをいくつか取り上げる。

第3章で見るように、RKKY 相互作用は c-f 混成と系のバンド構造によって決まる。Sakurai や Hanzawa による研究では、Slater-Koster パラメータにより対称性を正しく記述した c-f 混成と、第一原

理計算またはそれを再現するバンド構造を用いて、 CeB_6 や URu_2Si_2 といった系の RKKY 相互作用を評価している [46, 47]。さらに Yamada らは、 CeB_6 に対して f 軌道を含めた有効多軌道模型を導出し、そこから得られる c-f 一体積分を混成として用いることで、c-f 混成も含めた RKKY 相互作用の第一原理的導出に成功している [48]。

1.4 本研究の目的

以上で見たように、 $\Pr T_2 \operatorname{Al}_{20}(T=\operatorname{Ti}, V)$ では四極子ゆらぎを媒介とした超伝導の発現が期待されている。背景で述べた歴史的経緯から見ても、一般化した量子力学的自由度である多極子のゆらぎを媒介とした超伝導を議論し、メカニズムに関する詳細な知見を獲得することは大変重要であると思われる。そこで 我々は、 $\Pr T_2 \operatorname{Al}_{20}(T=\operatorname{Ti}, V)$ における四極子ゆらぎを媒介とした超伝導の解析をすることを目的として 研究を行う。

そのためにはまず、f 電子を支配する相互作用と四極子秩序下の電子状態を、実際のバンド構造に基づ いて正確に導出する必要がある。これは四極子ゆらぎを媒介とした有効引力が電子状態の詳細に強く依存 することによる。ところで、先の dHvA 効果の実験で見たように、PrTi₂Al₂₀ における 4f 電子の振る 舞いは局在的である。f 電子の振る舞いが局在であるとき、f 電子を支配する相互作用は RKKY 相互作 用である。よって、実際のバンド構造に基づいて RKKY 相互作用を導出すれば、超伝導を正確に議論す ることができる。具体的には、まず PrT₂Al₂₀(*T*=Ti,V)のバンド構造を第一原理計算によって導出する。 次に導出したバンド構造を再現するような有効多軌道模型を構築し、それに基づいて RKKY 相互作用の 計算を行う。そして計算した RKKY 相互作用から四極子秩序下の電子状態及びそのゆらぎを評価する。 最後に、それらに基づいて線形化 Eliashberg 方程式を解き、超伝導の解析を行う。この一連の流れを図 示すると図 1.21 のようになる。先に見たように、Pr1-2-20 系ではこのような第一原理に基づいた四極子 秩序及び超伝導の先行理論研究が存在しない。これは Pr1-2-20 系の複雑な結晶構造が一つの要因になっ ていると思われるが、そういった系に対して第一原理に基づいた解析を実行することは大変意義があるこ とだと考える。

本論文は本章を含め、6つの章から成っており、その構成は以下の通りである。

第2章では、Pr*T*₂Al₂₀(*T*=Ti,V)の*c*電子に対する第一原理計算の結果に基づいて、本研究における解 析の基礎となる有効 196 軌道模型を導出する。

第3章では、第2章で導出した有効 196 軌道模型に基づいて局在 f 電子間に働く RKKY 相互作用を計算する。計算の結果、PrTi₂Al₂₀ では $Q = (0,0,0) 2\pi/a$ の波数で特徴づけられる秩序 (強的)、PrV₂Al₂₀ では $Q = (1/2,0,1/2) 2\pi/a$ の波数で特徴づけられる秩序 (反強的)が実現することを示す。

第4章では、第3章で導出した RKKY 相互作用を用いて、四極子秩序下の電子状態と四極子ゆらぎを 計算する。秩序下電子状態と四極子ゆらぎの計算はそれぞれ平均場近似、一般化した Holstein-Primakoff 理論に基づいて行う。その結果、 $\Pr{Ti_2Al_{20}}$ は O_u 型の FQ 秩序、 $\Pr{V_2Al_{20}}$ は O_v 型の AFQ 秩序が実 現することを示す。

第5章では、第4章で計算した四極子ゆらぎを用いて $\Pr{5d}$ 電子対に働く有効相互作用を評価した後、それを用いて線形化 Eliashberg 方程式を解く。得られた超伝導ギャップ関数の計算結果を $\Pr{T_2Al_{20}}$ ($T = \mathrm{Ti}, \mathrm{V}$) それぞれについて示す。

第6章では本論文を要約する。また今後の課題についてもまとめる。



図 1.21 本研究のフローチャート。

第2章

第一原理計算に基づく有効 196 軌道模型 の導出

この章では、PrT₂Al₂₀(T=Ti,V) に対する有効多軌道模型の導出について述べる。有効多軌道模型は 物質の持つ現実的なバンド構造に基づいた計算を可能にし、後の章で四極子秩序や超伝導を議論するため の基礎となる。まずは模型の導出に必要な PrT₂Al₂₀ に対する第一原理計算について触れ、次にそれらに 基づいた有効多軌道模型の導出について述べる。

2.1 PrT₂Al₂₀(T=Ti,V)の第一原理計算

一般的に、超伝導をはじめとした秩序の詳細は物質のバンド構造に強く依存する。そのため、現実の物 質を念頭に置いた議論は、物質の持つ現実的なバンド構造に基づいて行われることが望ましい。とりわけ c 電子の軌道依存性が重要となる場合は、有効多軌道模型に基づいた解析が必要となる。有効多軌道模型 は注目する物質の第一原理計算に基づいて導出され、物質固有のバンド構造をよく再現する。第3章で見 るように、四極子秩序を決める RKKY 相互作用の計算には Fermi 準位近傍の軌道の重みが大変重要とな る。したがって本研究では有効多軌道模型を導出する必要があるが、それにはまず第一原理計算を行わね ばならない。よって、この節では $\Pr T_2 Al_{20}$ (T = Ti, V)に対する第一原理計算について見ていく。

第一原理計算はパッケージソフト WIEN2k[49] を用いて行う。一般に、複雑な結晶構造を持つ物質は ポテンシャルの異方性が重要となるため、Muffin-Tin 近似を用いない計算が必要となる。WIEN2k は フルポテンシャル法による計算を行うことができる、信頼性のある計算コードとして広く知られてい る。計算には格子定数や原子の内部座標のような結晶パラメータを指定する必要があるが、これらには 実験により決められた値を採用した(表 2.1、表 2.2)。また、f 電子を局在描像に基づいて扱うため、 $\Pr T_2 Al_{20}(T = Ti, V)$ そのものに対して計算を行うのではなく、Pr を La 置換した LaT_2 Al_{20}(T = Ti, V) に対して計算を行う。但し結晶パラメータは $\Pr T_2 Al_{20}(T = Ti, V)$ のものを用いることとする。また計 算に用いたその他のパラメータを表 2.3、表 2.4 にまとめる。交換相関エネルギーの計算には、Perdew、 Burke、Ernzerhof による一般化勾配近似(GGA)[50] と、自己相関補正(SIC)法による La4f 軌道へ の +U ポテンシャル [51] を併せて用いた。

以下、計算結果について述べる。LaT2Al20(T=Ti,V)のバンド構造をそれぞれ図 2.1、図 2.2 に示す。

表 2.1 計算に用いた原子座標。*a* は格 子定数。

Atom(site)	x/a	y/a	z/a
La(8a)	1/8	1/8	1/8
T(16d)	1/2	1/2	1/2
Al(16c)	0	0	0
Al(96g)	t_1	t_1	t_2
Al(48f)	t_3	1/8	1/8

表 2.2	計算に用いた結晶パラメータ [52]。	これらは実験に
よって注	決められたものである。 <i>a</i> は格子定数	(°

LaTi ₂ Al ₂₀ 14.725 0.05939 0.32501	
	0.48668
LaV_2Al_{20} 14.567 0.05907 0.32529	0.48666

表 2.3 計算に用いた Brillouin ゾーン内の波数点の数 N_k 、 $R_{\rm MT}K_{\rm max}$ 、平面波展開時の波数のカットオフ $G_{\rm max}$ 、La4f 軌道への +U ポテンシャルの大きさ、スピン-軌道結合(SOC)の効果の有無。

LaT_2Al_{20}	N_{k}	$R_{\rm MT}K_{\rm max}$	$G_{\rm max}$ [(a.u.) $^{-1}]$	U[eV]	SOC
$LaTi_2Al_{20}$	4913	8.0	12.0	60	off
$\mathrm{LaV}_{2}\mathrm{Al}_{20}$	4913	8.0	12.0	60	off

表 2.4 計算に用いた Muffin-Tin 半径 R_{MT} [a.u.]。

LaT_2Al_{20}	La(8a)	T(16d)	Al(16c, 48f, 96g)
$LaTi_2Al_{20}$	2.5	2.5	2.33
$\mathrm{LaV}_{2}\mathrm{Al}_{20}$	2.5	2.5	2.30

波数経路上の対称点に対する波数ベクトルは図 2.3 を参照。La $T_2Al_{20}(T = Ti, V)$ のバンド分散はいず れも先行研究 [38] とよく一致する。LaTi₂Al₂₀ について、Fermi 面は band211-217 の 7 枚が存在し、 band211-215 がホール面、band216-217 が電子面である。LaV₂Al₂₀ については、band216-218 の 3 枚 が Fermi 面を形成し、band216-217 がホール面、band218 が電子面である。部分状態密度について見て みると、+U ポテンシャルの効果により、La-4f 軌道が U = 60eV だけ上に持ち上げられ、Fermi 準位近 傍の La-4f 軌道成分が La $T_2Al_{20}(T = Ti, V)$ ともに十分排除されていることが分かる。すなわち、得られ たバンド構造は *c-f* 混成の効果を含まない、*c* 電子に対する純粋なものである。これに基づき議論をする ことは、*f* 電子を局在描像で捉えることに対応する。

図 2.4 に WIEN2k で計算した La T_2 Al₂₀(T=Ti,V) の Fermi 面を示す。これらはやはり先行研究のバ ンド計算 [35, 38] とよく一致する。LaTi₂Al₂₀ には Γ 点の周りに 5 枚の球状の Fermi 面(band211-215) が存在する。一方、LaV₂Al₂₀ にそのような Fermi 面は存在しない。次章で見るように、この電子状態の 違いが四極子秩序の物質依存性に大変重要である。ここではさらに、この電子状態の違いがどのような 原因でもたらされるかを見ることにする。図 2.5 は仮想結晶近似を適用し、計算した LaTi_{2(1-x)}V_{2x}Al₂₀ の Fermi 面である。仮想結晶近似とは、異なる 2 つ以上の原子ポテンシャルを混合し、平均化すること で、合金やキャリアドープを仮想的に再現するバンド計算の近似手法である。Ti と V は周期表において 同一周期で隣り合う関係にあるため、x は Ti サイト当りの電子ドープ量を表す。x を増やしていくと、 x = 0.7 で Γ 点周りのホール面が消失し始める。x = 1.0 では 5 枚全てが消失し、残った Fermi 面は



図 2.1 LaTi₂Al₂₀の (a) バンド分散、(b) 部分状態密度。Fermi 準位は $\varepsilon_{\rm F} = 0$ 。(b) について、例え ば Al p (緑短鎖線) は単位胞内の全ての Al サイトを中心とした Muffin-Tin 球の内部に局在中心を持 つ p 軌道の成分を表す。Tot-Int(黒実線)は、全状態密度から空隙(Muffin-Tin 球の外部)に存在す る電子の寄与を差し引いたものを表す。

LaV₂Al₂₀と非常に似通ったものとなる。これはLa T_2 Al₂₀(T=Ti,V)の電子状態の差異が、TiとVの価 電子1つ分の違いにより生じる Fermi 準位のシフトで理解できることを意味する。

2.2 PrT₂Al₂₀(T=Ti,V)の有効 196 軌道模型

以上の結果を基に、有効多軌道模型を導出する。c電子の軌道 (c軌道)を N_{wann} 本考慮した N_{wann} 軌 道模型は次のように書ける。

$$H_{c} = \sum_{i} \sum_{\xi=1}^{N_{\text{wann}}} \sum_{\sigma=\uparrow\downarrow} \left[\varepsilon_{\xi} - \mu \right] c_{i\xi\sigma}^{\dagger} c_{i\xi\sigma} + \sum_{i\neq j} \sum_{\xi\xi'=1}^{N_{\text{wann}}} \sum_{\sigma=\uparrow\downarrow} t_{\xi\xi'} \left(i, j \right) c_{i\xi\sigma}^{\dagger} c_{j\xi'\sigma}$$
(2.1)

$$=\sum_{\boldsymbol{k}}\sum_{\sigma=\uparrow\downarrow}\boldsymbol{c}_{\boldsymbol{k}\sigma}^{\dagger}\hat{H}_{c}\left(\boldsymbol{k}\right)\boldsymbol{c}_{\boldsymbol{k}\sigma}$$
(2.2)

$$=\sum_{\boldsymbol{k}}\sum_{s=1}^{N_{\text{wann}}}\sum_{\sigma=\uparrow\downarrow}\left[\varepsilon_{s}\left(\boldsymbol{k}\right)-\mu\right]\gamma_{\boldsymbol{k}s\sigma}^{\dagger}\gamma_{\boldsymbol{k}s\sigma}$$
(2.3)



図 2.2 LaV₂Al₂₀の (a) バンド分散、(b) 部分状態密度。Fermi 準位は $\varepsilon_{\rm F} = 0$ 。(b) について、例え ば Al p (緑短鎖線) は単位胞内の全ての Al サイトを中心とした Muffin-Tin 球の内部に局在中心を持 つ p 軌道の成分を表す。Tot-Int (黒実線) は、全状態密度から空隙 (Muffin-Tin 球の外部) に存在す る電子の寄与を差し引いたものを表す。



図 2.3 面心立方格子の Brillouin ゾーン。 b_1, b_2, b_3 は逆格子に対する無次元の基本ベクトルであり、 $b_1 = (-1, 1, 1), b_2 = (1, -1, 1), b_3 = (1, 1, -1)$ で与えられる。 b_1, b_2, b_3 による成分表示で書いたときの対称点の波数ベクトルは、aを格子定数として以下の通り。 Γ : $(0, 0, 0) 2\pi/a,$ X: $(1/2, 0, 1/2) 2\pi/a,$ L: $(1/2, 1/2, 1/2) 2\pi/a,$ K: $(3/8, 3/8, 3/4) 2\pi/a,$ U: $(5/8, 5/8, 1/4) 2\pi/a,$ W: $(3/4, 1/4, 1/2) 2\pi/a$ 。



図 2.4 WIEN2k を用いて計算した LaT₂Al₂₀(T=Ti,V)の Fermi 面。

 $c_{i\xi\sigma}$ は単位胞 *i* において軌道と独立なサイトの組が ξ 、スピンが σ の c 電子に対する消滅演算子である。 $c_{k\sigma}^{\dagger}$ は波数 k、スピン σ の生成演算子をベクトル表記したもので、顕には次のように書かれる。

$$\boldsymbol{c}_{\boldsymbol{k}\sigma}^{\dagger} = \left[c_{\boldsymbol{k},\xi=1,\sigma}^{\dagger}, c_{\boldsymbol{k},\xi=2,\sigma}^{\dagger}, \cdots, c_{\boldsymbol{k},\xi=N_{\mathrm{wann}},\sigma}^{\dagger} \right]$$
(2.4)

 $\gamma_{ks\sigma}$ は波数 k、バンド s、スピン σ の状態を占有する c 電子の消滅演算子である。 $\varepsilon_s(k) - \mu$ は化学ポテンシャル μ を基準にしたバンド分散であり、バンド s の番号はエネルギーの昇順につける。 $\gamma_{ks\sigma}$ は $c_{k\xi\sigma}$ と次のような関係式で結ばれている。

$$c_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{\xi}\boldsymbol{\sigma}} = \sum_{s=1}^{N_{\text{wann}}} u_{\boldsymbol{\xi}s}\left(\boldsymbol{k}\right) \gamma_{\boldsymbol{k}s\boldsymbol{\sigma}}$$
(2.5)

ここで $u_{\varepsilon s}(\mathbf{k})$ は、 $\hat{H}_{c}(\mathbf{k})$ を対角化する固有ベクトル $u(\mathbf{k})$ の成分である。

第一原理計算によって得られたバンド分散と各軌道の重みを再現するように式 (2.1) のエネルギー 準位 ε_{ξ} と遷移積分 $t_{\xi\xi'}(i,j)$ を決定することで、有効多軌道模型が得られる。模型を導出するため、 Wien2Wannier、Wannier90 という 2 つの計算コードを使用する。Wien2Wannier は WIEN2k による 計算結果を Wannier90 が必要とするデータへ変換するコード、Wannier90 は最局在 Wannier 関数法 [53, 54] に基づき、有効多軌道模型を得るためのコードである。

以下、導出した La T_2 Al₂₀(T = Ti, V)の有効 196 軌道模型について述べる。c 軌道には、特に Fermi 準 位近傍のバンド構造をよく再現するように、La-d(5 軌道)×2 サイト、La-s(1 軌道)×2 サイト、T-d(5 軌道)×4 サイト、T-s(1 軌道)×4 サイト、Al-p(3 軌道)×40 サイト、Al-s(1 軌道)×40 サイトの 計 196 軌道を採用した。構築した La T_2 Al₂₀(T = Ti, V)の有効 196 軌道模型のバンド分散を図 2.6(a)(b) にそれぞれ示す。La T_2 Al₂₀(T = Ti, V)ともに WIEN2k によるバンド計算の結果をよく再現することが 分かる。第3章、第4章で見るように、有効模型により得られるバンド構造が四極子秩序の構造の決定に 大変重要である。有効模型では第一原理計算の結果(図 2.4)に対応して、LaTi₂Al₂₀に対し band67-73 の7枚、LaV₂Al₂₀に対し band72-74の3枚が Fermi 面を形成する。



図 2.5 仮想結晶近似を適用し、計算した $LaTi_{2(1-x)}V_{2x}Al_{20}$ の Fermi 面。



図 2.6 有効 196 軌道模型のバンド分散と第一原理計算(WIEN2k)の比較。(a)LaTi₂Al₂₀、(b)LaV₂Al₂₀。Fermi 準位は $\varepsilon_F = 0$ 。

2.3 まとめと議論

この章では $\Pr T_2 \operatorname{Al}_{20}$ ($T = \operatorname{Ti}, V$)のバンド構造を第一原理計算から求め、その結果に基づいて有効 196 軌道軌道模型を導出した。有効模型は第一原理計算の結果をよく再現する。模型は f 電子の局在描像に 基づき導出されており、f 軌道による c 電子への影響は模型を対角化して得られるバンド構造から十分に 排除されている。次章からはこの有効模型に基づき解析を行う。

第3章

RKKY 相互作用の解析

この章では、前章で導出した有効 196 軌道模型に基づいて四極子秩序を決める RKKY 相互作用を解析 する。計算の結果、 $\Pr{Ti_2Al_{20}}$ に対して $Q = (0,0,0) 2\pi/a$ 、 $\Pr{V_2Al_{20}}$ に対して $Q = (1/2,0,1/2) 2\pi/a$ の波数で特徴づけられる多極子秩序が実現することを示す。まずは定式化を行い、次に RKKY 相互作用 や関連する物理量の計算結果について見ていく。最後に結果のまとめと考察を行う。

3.1 定式化

はじめに定式化を行う。まずは RKKY 相互作用の基となる Kondo 格子模型を導入する。次に Kondo 格子模型に対し、2 次摂動を計算することによって RKKY 模型を導出する。

3.1.1 局所 *d-f* 混成に基づく PrT₂Al₂₀(T=Ti,V) における Kondo 格子模型

この系の Pr サイトにおける点群は T_d であるため、同サイト上では局所的な空間反転対称性が欠如し ていることになる。そこで本研究では先行研究 [55] に基づき、*c-f* 混成として局所的な *d-f* 混成のみを 考えることとする。 $\Pr T_2 Al_{20}(T=Ti,V)$ に対する Kondo 格子模型は次のように与えられる(導出は付録 B.1)。

$$H_{\text{KLM}}^{\text{loc}} = H_c + H_{df-\text{ex}}^{\text{loc}} \tag{3.1}$$

$$H_{c} = \sum_{\boldsymbol{k}} \sum_{s=1}^{196} \sum_{\sigma=\uparrow\downarrow} \left[\varepsilon_{s} \left(\boldsymbol{k} \right) - \mu \right] \gamma_{\boldsymbol{k}s\sigma}^{\dagger} \gamma_{\boldsymbol{k}s\sigma}$$
(3.2)

$$H_{df-ex}^{\text{loc}} = \frac{1}{N} \sum_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{q}} \sum_{\alpha=x,y,z} \sum_{\nu=\Pr_1}^{\Pr_2} \sum_{\ell\ell'=t_{2g}} \sum_{\sigma\sigma'=\uparrow\downarrow} K_{\ell\ell'\sigma\sigma'}^{\alpha} \hat{X}_{\alpha}^{\nu}(\boldsymbol{q}) d_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}\nu\ell\sigma}^{\dagger} d_{\boldsymbol{k}\nu\ell'\sigma'}$$
(3.3)

式 (3.2) は c 電子の運動エネルギーと結晶中の周期ポテンシャルを表す項で、前章の式 (2.3) と同じもの である。式 (3.3) は局所 d-f 交換相互作用項であり、図 3.1 のようなダイヤグラムで表される。 $\hat{X}^{\nu}_{\alpha}(q)$ は基本単位胞内の Pr サイト ν における多極子演算子であり、 Γ_3 二重項に対して $\alpha = z, x$ が電気四極子 $O_u, O_v = \hat{\tau}_z, \hat{\tau}_x, \alpha = y$ が磁気八極子 $T_{xyz} = \hat{\tau}_y$ を表す $(\hat{\tau}_x, \hat{\tau}_y, \hat{\tau}_z$ は Pauli 行列)。 $d_{k\nu\ell\sigma}$ は波数、スピ ンがそれぞれ k、 σ で、Pr サイト ν の t_{2g} 軌道 ℓ を占有する d 電子の消滅演算子である。また N は単位 胞の数である。 $K^{lpha}_{\ell\ell'\sigma\sigma'}$ は局所 d-f 交換相互作用を表し、

$$K^{\alpha}_{\ell\ell'\sigma\sigma'} = \frac{1}{2} \sum_{mm'=\Gamma_3} x^{\alpha*}_{mm'} \sum_{M} \left(D^{(-)} V^{(-)*}_{m'M\ell\sigma} V^{(-)}_{mM\ell'\sigma'} + D^{(+)} V^{(+)*}_{Mm\ell\sigma} V^{(+)}_{Mm'\ell'\sigma'} \right)$$
(3.4)

で計算される。但し $f^{2\pm 1}$ 中間状態 M に対する和は、 $f^{1(3)}$ 中間状態に対して J = 5/2(9/2) の多重項に ついてとるものとする。 $x^{\alpha}_{mm'}$ は $\Gamma_3 =$ 重項に対する多極子演算子 \hat{X}_{α} の行列要素である。 $D^{(\pm)}$ は $f^{2\pm 1}$ 中間状態に対するエネルギー分母の逆数を表すパラメータで、f 電子間に働く Coulomb 相互作用 U の大 きさを特徴づける。

局所 d-f 混成 $V_{mM\ell\sigma}^{(-)}(V_{Mm\ell\sigma}^{(+)})$ は以下の式にしたがって計算できる(導出は付録 B.2)。

$$V_{mM\ell\sigma}^{(-)} = \sum_{\ell'=t_{1u}} z_{mM\ell'\sigma}^{(-)f} v_{\ell'\ell}^{fd}$$
(3.5)

$$V_{Mm\ell\sigma}^{(+)} = \sum_{\ell'=t_{1u}} z_{Mm\ell'\sigma}^{(+)f} v_{\ell'\ell}^{fd}$$
(3.6)

 $v_{\ell'\ell}^{fd}$ は局所 f-d一体混成で、Pr サイト上の有効結晶場ポテンシャル $\hat{V}_{CEF}^{eff} = B\hat{x}\hat{y}\hat{z}$ を用いて次のように書かれる。

$$v_{\ell'\ell}^{fd} = B \left\langle r^5 \right\rangle \int d\tilde{\boldsymbol{r}} \varphi_{\ell'}^{f*} \left(\tilde{\boldsymbol{r}} \right) \tilde{x} \tilde{y} \tilde{z} \varphi_{\ell}^d \left(\tilde{\boldsymbol{r}} \right)$$
(3.7)

ここで式 (3.7) の積分は立体角に対する積分であり、解析的に実行できる。 $\langle r^5 \rangle$ は 4f(5d) 電子の動径波動関数 $R_{4f(5d)}(r)$ を用いて

$$\langle r^5 \rangle = \int r^2 dr R_{4f}^*(r) r^5 R_{5d}(r)$$
 (3.8)

と表される。また式 (3.7) は選択則により、f 軌道が $\ell' = t_{1u}$ のときのみ有限となる。式 (3.5)(3.6) の係 数 $z_{mM\ell'\sigma}^{(\pm)f}$ は、Hund 結合やスピン-軌道相互作用の効果を含む f 電子波動関数が持つ多体効果を表す。 顕に書くと以下のようになる。

$$z_{mM\ell\sigma}^{(-)f} = \sqrt{2} \sum_{M_{J}^{(2)}m_{\ell}M_{L}^{(1)}M_{L}^{(2)}} \sum_{M_{S}^{(1)}M_{S}^{(2)}} \left\langle m \mid M_{J}^{(2)} \right\rangle \left\langle m_{\ell} \mid \ell \right\rangle \\ \times c_{M_{L}^{(2)}M_{S}^{(2)}M_{J}^{(2)}}^{5,1,4} c_{M_{L}^{(2)}M_{S}^{(2)}}^{3,3,5} c_{M_{L}^{(1)}m_{\ell}M_{L}^{(2)}}^{1/2,1/2,1} c_{M_{L}^{(1)}M_{S}^{(1)}M_{M}^{(1)}M}^{3,1/2,5/2} \\ z_{Mm\ell\sigma}^{(+)f} = \sqrt{3} \sum \sum \sum \sum_{M_{L}} \sum \left\langle M_{J}^{(2)} \mid m \right\rangle \left\langle m_{\ell} \mid \ell \right\rangle$$
(3.9)

$$M_{m\ell\sigma}^{(3)} = \sqrt{3} \sum_{M_J^{(2)} m_\ell M_L^{(2)} M_L^{(3)}} \sum_{M_S^{(2)} M_S^{(3)}} \langle M_J^{(2)} | m \rangle \langle m_\ell | \ell \rangle \times c_{M_L^{(3)} M_S^{(3)} M_S^{(3)}}^{(3,2)} c_{M_L^{(3)} m_\ell M_L^{(3)}}^{(3,3)} c_{M_L^{(2)} \sigma M_S^{(3)}}^{(1,1/2,3/2)} c_{M_L^{(2)} M_S^{(2)} M_J^{(2)}}^{(5,1,4)}$$

$$(3.10)$$

ここで $\langle M_J \mid m \rangle$ 、 $\langle m_\ell \mid m \rangle$ はそれぞれ $\Gamma_3 = 4$ 、 l = 3に対する多重項で展開したときの展開係数で、 $c_{M_1M_2M_3}^{J_1J_2J_3}$ は Clebsch-Gordan 係数である。

したがって、式 (3.4) には $D^{(\pm)}B^2 \langle r^5 \rangle^2$ の未知パラメータが存在することになる。これらは実験により確認されている四極子転移温度を再現するように決定する [47]。



図 3.1 局所 d-f 交換相互作用を表す Feynman ダイヤグラム。点線が $K^{\alpha}_{\ell\ell'\sigma\sigma'}$ を表す。

3.1.2 RKKY 模型

RKKY 相互作用は c 電子を介して f 電子間に働く間接相互作用であり、図 3.2 のようなダイヤグラム で表される。このダイヤグラムにしたがって 2 次摂動を計算すると、RKKY 相互作用は以下のように表 される。

$$H_{\rm RKKY} = -\frac{1}{2N} \sum_{\boldsymbol{q}} \sum_{\mu\nu=\Pr_1}^{\Pr_2} \sum_{\alpha\beta=x,y,z} J^{\mu\nu}_{\alpha\beta}(\boldsymbol{q}) \, \hat{X}^{\mu}_{\alpha}(\boldsymbol{q}) \, \hat{X}^{\nu}_{\beta}(-\boldsymbol{q})$$
(3.11)

但し、f電子間に働く有効相互作用を得るという観点から、c電子についてのみ熱平均をとった。RKKY 結合 $J^{\mu\nu}_{\alpha\beta}(q)$ は

$$J_{\alpha\beta}^{\mu\nu}(\boldsymbol{q}) = \sum_{\{\ell\}=t_{2g}} \sum_{\sigma\sigma'=\uparrow\downarrow} K_{\ell_1\ell_2\sigma\sigma'}^{\alpha} K_{\ell_3\ell_4\sigma\sigma'}^{\beta*} \chi_{\ell_1\ell_2\ell_3\ell_4}^{(0)\mu\nu}(\boldsymbol{q}) - J_{\alpha}^{(\mathrm{loc})\mu} \delta_{\mu\nu} \delta_{\alpha\beta}$$
(3.12)

で計算される。 $\{\ell\} = t_{2g}$ の和は全ての軌道添え字について t_{2g} 軌道の和をとることを表す。ここで

$$\chi_{\ell_{1}\ell_{2}\ell_{3}\ell_{4}}^{(0)\mu\nu}(\boldsymbol{q}) = \frac{1}{N} \sum_{\boldsymbol{k}ss'} u_{\ell_{1}s}^{\mu*}(\boldsymbol{k}) u_{\ell_{2}s'}^{\mu*}(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}) u_{\ell_{3}s}^{\nu*}(\boldsymbol{k}) u_{\ell_{4}s'}^{\nu*}(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}) \times \frac{f\left[\varepsilon_{s'}(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q})-\mu\right] - f\left[\varepsilon_{s}(\boldsymbol{k})-\mu\right]}{\varepsilon_{s}(\boldsymbol{k}) - \varepsilon_{s'}(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q})}$$
(3.13)

は c 電子の感受率で、RKKY 相互作用の波数依存性を司る重要な量である。 $f[\varepsilon]$ は Fermi 分布関数である。また式 (3.12) のように、結合から局所量

$$J_{\alpha}^{(\mathrm{loc})\mu} = \frac{1}{N} \sum_{\boldsymbol{q}} \sum_{\{\ell\}=t_{2g}} \sum_{\sigma\sigma'=\uparrow\downarrow} K_{\ell_1\ell_2\sigma\sigma'}^{\alpha} K_{\ell_3\ell_4\sigma\sigma'}^{\alpha*} \chi_{\ell_1\ell_2\ell_3\ell_4}^{(0)\mu\mu}(\boldsymbol{q})$$
(3.14)

を引かないと、負の Curie 温度や集団励起のエネルギーといった物理量を再現できないことが知られている [56]。

式 (3.13) を見ると分かるように、*c* 電子の感受率はバンド構造が分かれば計算できる量である。したがって、有効 196 軌道模型に基づいて *c* 電子の感受率を計算すれば、RKKY 相互作用に Pr*T*₂Al₂₀(*T*=Ti,V) の物質依存性の効果を取り込めることになる。

多極子演算子の Fourier 変換

$$\hat{X}^{\mu}_{\alpha}\left(\boldsymbol{q}\right) = \sum_{i} e^{-i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_{i}} \hat{X}^{\mu}_{\alpha}\left(i\right)$$
(3.15)

を式 (3.11) に代入すると、実空間表示した RKKY 相互作用が得られる。

$$H_{\rm RKKY} = -\sum_{\langle ij \rangle} \sum_{\mu\nu=\Pr_1}^{\Pr_2} \sum_{\alpha\beta=x,y,z} J^{\mu\nu}_{\alpha\beta}(i,j) \, \hat{X}^{\mu}_{\alpha}(i) \, \hat{X}^{\nu}_{\beta}(j) \tag{3.16}$$

$$J^{\mu\nu}_{\alpha\beta}(i,j) = \frac{1}{N} \sum_{\boldsymbol{q}} e^{i\boldsymbol{q}\cdot(\boldsymbol{R}_j - \boldsymbol{R}_i)} J^{\mu\nu}_{\alpha\beta}(\boldsymbol{q})$$
(3.17)

ここで $\langle ij \rangle$ は i, j の組について和を取ることを表す。式 (3.16) を模式図にして表したものが図 3.3 である。図 3.3 からも分かる通り、結合 (3.17) について以下が成り立つ。

$$J^{\mu\nu}_{\alpha\beta}(i,j) = J^{\nu\mu}_{\beta\alpha}(j,i) \tag{3.18}$$

加えて、式 (3.16) と多極子演算子 $\hat{X}^{\mu}_{\alpha}(i)$ がエルミートであることを用いると、

$$J^{\mu\nu}_{\alpha\beta}(i,j) = J^{\nu\mu*}_{\beta\alpha}(j,i) \tag{3.19}$$

が示せる。式 (3.18) と式 (3.19) を組み合わせると

$$J^{\mu\nu}_{\alpha\beta}(i,j) = J^{\nu\mu}_{\beta\alpha}(j,i) = J^{\mu\nu*}_{\alpha\beta}(i,j)$$
(3.20)

すなわち結合 $J^{\mu\nu}_{\alpha\beta}(i,j)$ は実対称でなければならない。同様にして、波数表示した RKKY 相互作用についても対称性が議論できる。多極子演算子 $\hat{X}^{\mu}_{\alpha}(i)$ がエルミートであることから、

$$\hat{X}^{\mu}_{\alpha}\left(\boldsymbol{q}\right) = \hat{X}^{\mu\dagger}_{\alpha}\left(-\boldsymbol{q}\right) \tag{3.21}$$

が成り立つ。式 (3.21) と式 (3.11) がエルミートであること、式 (3.20) を組み合わせると以下の関係が示 せる。

$$J^{\mu\nu}_{\alpha\beta}\left(\boldsymbol{q}\right) = J^{\nu\mu*}_{\beta\alpha}\left(\boldsymbol{q}\right) = J^{\mu\nu*}_{\alpha\beta}\left(-\boldsymbol{q}\right) \tag{3.22}$$

さらに、系の時間反転対称性を考慮すると次のことを示せる。多極子演算子は時間反転に対して偶奇の 2つに分類される。すなわち時間反転演算子 θ による変換に対して

$$\theta \hat{X}^{\mu}_{\alpha}(i) \theta^{-1} = \pm \hat{X}^{\mu}_{\alpha}(i) \tag{3.23}$$

のいずれかを満たす。系に時間反転対称性があるとき、 $\theta H_{
m RKKY} \theta^{-1} = H_{
m RKKY}$ であるので

$$\theta H_{\mathrm{RKKY}} \theta^{-1} = -\sum_{\langle ij \rangle} \sum_{\mu\nu=\mathrm{Pr}_{1}}^{\mathrm{Pr}_{2}} \sum_{\alpha\beta=x,y,z} J_{\alpha\beta}^{\mu\nu}(i,j) \,\theta \hat{X}_{\alpha}^{\mu}(i) \,\theta^{-1} \theta \hat{X}_{\beta}^{\nu}(j) \,\theta^{-1} \tag{3.24}$$

$$= -\sum_{\langle ij \rangle} \sum_{\mu\nu=\Pr_1}^{\Pr_2} \sum_{\alpha\beta=x,y,z} J^{\mu\nu}_{\alpha\beta}(i,j) \hat{X}^{\mu}_{\alpha}(i) \hat{X}^{\nu}_{\beta}(j)$$
(3.25)

すなわち、時間反転の偶奇が異なる多極子間の相互作用は 0 である。 Γ_3 二重項で活性な多極子モーメントのうち、時間反転に対して偶であるものは電気四極子 $\hat{X}_{\alpha=z,x}$ 、奇であるものは磁気八極子 $\hat{X}_{\alpha=y}$ であるため、系の時間反転対称性が保たれていれば

$$J^{\mu\nu}_{\alpha\beta=zy}(i,j) = J^{\mu\nu}_{\alpha\beta=xy}(i,j) = J^{\mu\nu}_{\alpha\beta=yz}(i,j) = J^{\mu\nu}_{\alpha\beta=yx}(i,j) = 0$$
(3.26)

が成り立つ。

最後に、秩序を特徴づける波数(秩序波数)の計算について述べる。多極子秩序の秩序変数の変化に対して自由エネルギーが極値をとるという条件から、温度 T の正常相における局在多極子感受率が以下のように書ける(導出は付録 B.3)。

$$\hat{\chi}^{\mathrm{M}}\left(\boldsymbol{q}\right) = \left[\hat{1} - \frac{1}{T}\hat{J}\left(\boldsymbol{q}\right)\right]^{-1}\frac{1}{T}$$
(3.27)

ここで Î は 6 × 6 の単位行列である。 $\hat{J}(q)$ は RKKY 結合の行列表示であり、式 (3.22) と式 (3.26) を考慮して顕には次のように書かれる。

$$\hat{J}(\boldsymbol{q}) = \begin{bmatrix} J_{zz}^{11}(\boldsymbol{q}) & J_{zx}^{11}(\boldsymbol{q}) & 0 & J_{zz}^{12}(\boldsymbol{q}) & J_{zx}^{12}(\boldsymbol{q}) & 0 \\ J_{zx}^{11*}(\boldsymbol{q}) & J_{xx}^{11}(\boldsymbol{q}) & 0 & J_{xz}^{12}(\boldsymbol{q}) & J_{xx}^{12}(\boldsymbol{q}) & 0 \\ 0 & 0 & J_{yy}^{11}(\boldsymbol{q}) & 0 & 0 & J_{yy}^{12}(\boldsymbol{q}) \\ J_{zz}^{12*}(\boldsymbol{q}) & J_{xz}^{12*}(\boldsymbol{q}) & 0 & J_{zx}^{22}(\boldsymbol{q}) & J_{zx}^{22}(\boldsymbol{q}) & 0 \\ J_{zx}^{12*}(\boldsymbol{q}) & J_{xx}^{12*}(\boldsymbol{q}) & 0 & J_{zx}^{22*}(\boldsymbol{q}) & J_{xx}^{22}(\boldsymbol{q}) & 0 \\ 0 & 0 & J_{yy}^{12*}(\boldsymbol{q}) & 0 & 0 & J_{yy}^{22}(\boldsymbol{q}) \end{bmatrix}$$
(3.28)

秩序波数は次のように決められる。ユニタリ行列 $\hat{U}(m{q})$ を用いて、式 (3.27) は次のように書き直せる。

$$\hat{U}^{\dagger}(\boldsymbol{q})\,\hat{\chi}^{\mathrm{M}}(\boldsymbol{q})\,\hat{U}(\boldsymbol{q}) = \hat{U}^{\dagger}(\boldsymbol{q})\left[\hat{1} - \frac{1}{T}\hat{J}(\boldsymbol{q})\right]^{-1}\hat{U}(\boldsymbol{q})\,\frac{1}{T}$$
$$= \left[\hat{1} - \frac{1}{T}\hat{U}^{\dagger}(\boldsymbol{q})\,\hat{J}(\boldsymbol{q})\,\hat{U}(\boldsymbol{q})\right]^{-1}\frac{1}{T}$$
(3.29)

式変形には $\hat{U}^{\dagger}(\boldsymbol{q}) = \hat{U}^{-1}(\boldsymbol{q})$ と行列 \hat{A}, \hat{B} に対して $[\hat{A}\hat{B}]^{-1} = \hat{B}^{-1}\hat{A}^{-1}$ の関係を用いた。 $\hat{J}(\boldsymbol{q})$ を対角 化するように $\hat{U}(\boldsymbol{q})$ を選ぶと、 $\hat{\chi}^{\mathrm{M}}(\boldsymbol{q})$ も同時に対角化されることが分かる。したがって

$$\hat{\alpha}^{J}(\boldsymbol{q}) = \hat{U}^{\dagger}(\boldsymbol{q})\,\hat{J}(\boldsymbol{q})\,\hat{U}(\boldsymbol{q}) \tag{3.30}$$

$$\hat{\tilde{\chi}}^{\mathrm{M}}(\boldsymbol{q}) = \hat{U}^{\dagger}(\boldsymbol{q})\,\hat{\chi}^{\mathrm{M}}(\boldsymbol{q})\,\hat{U}(\boldsymbol{q})$$
(3.31)

と書けば、

$$\tilde{\chi}_t^{\mathrm{M}}(\boldsymbol{q}) = \frac{1}{T - \alpha_t^J(\boldsymbol{q})}$$
(3.32)

が得られる。ここで $\tilde{\chi}_{t}^{M}(\boldsymbol{q}) = [\hat{\chi}^{M}(\boldsymbol{q})]_{tt}, \alpha_{t}^{J}(\boldsymbol{q}) = [\hat{\alpha}^{J}(\boldsymbol{q})]_{tt}$ $(t = 1, 2, \dots, 6)$ である。式 (3.32) は $T = \alpha_{t}^{J}(\boldsymbol{q})$ のとき、波数 \boldsymbol{q} 、モード tの多極子感受率 $\tilde{\chi}_{t}^{M}(\boldsymbol{q})$ が発散することを意味している。実現する 秩序は、降温に対して最も早く感受率が発散する波数 \boldsymbol{Q} 、モード tによって特徴づけられる。したがっ て、式 (3.28) を対角化したときに最大固有値を与える波数が秩序波数 \boldsymbol{Q} である。

3.2 計算結果

次に計算結果について述べる。計算は Brillouin ゾーンを $N = 32^3$ の波数点に分割し、c 電子の感受率の波数依存性がほとんど変化しなくなる温度 (Pr T_2 Al₂₀ (T =Ti, V) それぞれに対して T = 0.01, 0.05eV) で行った。また説明の簡単のため、RKKY 相互作用について $\mu = \nu$ の成分をサイト対角、 $\alpha = \beta$ の成分 を多極子対角と呼ぶことにする。



図 3.2 RKKY 相互作用を表す Feynman ダイヤグラム。



図 3.3 RKKY 相互作用を実空間表示したときの概念図。例として、単位胞 i の Pr サイト 1 上の電気四極子 O_u と、単位胞 j の Pr サイト 2 上の電気四極子 O_v の間の相互作用を示している。

3.2.1 RKKY 結合

図 3.4(a)(c)、(b)(d) にそれぞれ Pr T_2 Al₂₀(T=Ti,V) に対する RKKY 相互作用の空間依存性を示す。 (a)(b) は単位胞内 Pr サイトに対する対角項、(c)(d) は非対角項に対する結果であり、正(負)の相互 作用は多極子秩序に対して強(反強)的な寄与を与える。横軸は Pr-Pr 間距離 ΔR を格子定数 *a* で割っ たものである。同一成分かつ同じ $\Delta R/a$ に対して複数のデータ点が打たれているのは、*n* 次近接サイト が複数存在することによる。これらが縮退していないのは、相互作用の異方性を表すことに他ならない。 Pr T_2 Al₂₀(T=Ti,V) ともに主要成分は四極子間相互作用であり、距離にして単位胞 4 つ分の遠方(62 次近 接)まで相互作用が到達する。このことから、Pr T_2 Al₂₀(T=Ti,V) では十分遠方まで相互作用を考慮する ことが重要であることが分かる。加えて留意すべきは、対角成分だけでなく非対角成分も大きな絶対値を 持っていることである。(a)(b) に示すように、対角項の最近接相互作用は PrTi₂Al₂₀(T=Ti,V) ともに四極子に対するサイト非対角成分が対角項と同等、またはそれ以上の絶対値を持つ。

相互作用から期待される多極子秩序を議論するため、図 3.4 の結果を Fourier 変換し、波数依存性を 見る。図 3.5(a)(c)、(b)(d) にそれぞれ $\Pr T_2 \operatorname{Al}_{20}(T=\operatorname{Ti}, V)$ に対する RKKY 相互作用の波数依存性を示 す。(a)(b) が対角項、(c)(d) が非対角項に対する結果である。Brillouin ゾーンの対称点のうち、 Γ 点は 強的秩序への寄与、X 点と L 点は反強的秩序への寄与を与える。(a)(b) の四極子対角成分について見る と、 $\Pr T_2 \operatorname{Al}_{20}(T=\operatorname{Ti}, V)$ はそれぞれ Γ 、X 点で最大となる。八極子対角成分についても同様の振る舞 いが見られるが、その絶対値は四極子対角のものと比べて相対的に小さい。これは $\Pr T_2 \operatorname{Al}_{20}(T=\operatorname{Ti}, V)$ がそれぞれ FQ、AFQ 秩序を示すことと整合する。(c)(d) の非対角成分について見ると、 $\Pr \operatorname{Ti}_2 \operatorname{Al}_{20}$ で はサイト非対角かつ四極子対角、 $\Pr V_2 \operatorname{Al}_{20}$ ではサイト対角かつ四極子非対角の成分が対角項に次いで大



図 3.4 RKKY 相互作用の空間依存性。(a)PrTi₂Al₂₀、(b)PrV₂Al₂₀のサイト対角項。 (c)PrTi₂Al₂₀、(d)PrV₂Al₂₀のサイト非対角項。正(負)の相互作用は強(反強)的な寄与を与える。横軸はPr-Pr間距離 ΔR を格子定数 *a* で割ったものである。(a) と(b)、(c) と(d)の凡例は同じであることに注意。

きな絶対値を持つことが分かる。次章で見るようにこれらの成分が秩序下の電子状態を決定するのに重要 である。

3.2.2 Stoner 因子

最終的に秩序波数を決めるのは図 3.5 の結果を対角化した Stoner 因子の波数依存性である。図 3.6(a)(b) に $\Pr T_2 Al_{20}(T=\text{Ti}, V)$ に対する Stoner 因子の波数依存性をそれぞれ示す。 $\Pr Ti_2 Al_{20}$ は Г 点、 $\Pr V_2 Al_{20}$ は X 点に最大固有値を持つことが分かる。したがって $\Pr Ti_2 Al_{20}$ では秩序波数 $\boldsymbol{Q} = (0,0,0) 2\pi/a$ の強的秩序、 $\Pr V_2 Al_{20}$ では秩序波数 $\boldsymbol{Q} = (1/2,0,1/2) 2\pi/a$ の反強的秩序が実現する。


図 3.5 RKKY 相互作用の波数依存性。(a)PrTi₂Al₂₀、(b)PrV₂Al₂₀の対角項。(c)PrTi₂Al₂₀、(d)PrV₂Al₂₀の非対角項(実部)。(a)と(b)、(c)と(d)の凡例は同じであることに注意。



図 3.6 (a) PrTi₂Al₂₀、(b) PrV₂Al₂₀の Stoner 因子の波数依存性。

3.3 まとめと議論

この章では第一原理計算から導出した有効 196 軌道模型に基づいて、 $\Pr T_2 Al_{20}$ (*T*=Ti, V) における Pr-4*f* 電子間に働く RKKY 相互作用を計算した。計算した RKKY 相互作用から導かれる多極子秩序の 秩序波数は、 $\Pr Ti_2 Al_{20}$ に対して $\boldsymbol{Q} = (0,0,0) 2\pi/a$ 、 $\Pr V_2 Al_{20}$ に対して $\boldsymbol{Q} = (1/2,0,1/2) 2\pi/a$ であ り、 $\Pr Ti_2 Al_{20}$ が FQ、 $\Pr V_2 Al_{20}$ が AFQ 秩序を示すという実験による観測と整合する。

それでは、何故このように秩序波数に違いが生まれたのだろうか。第2章でも述べたように、その答え はバンド構造にある。式 (3.12) に示すように、RKKY 相互作用は Kondo 結合と c 電子の感受率の積に よって求まる。今、Kondo 結合は局所的なもののみを考えているため、RKKY 相互作用の波数依存性を 担うのは c 電子の感受率である。c 電子の感受率は式 (3.13) に示すように、バンド構造から決まる量で ある。ゆえに、秩序波数の違いはバンド構造に由来するものと思われる。実際、図 2.5 に示したように、 La(Pr) T_2 Al₂₀ (T=Ti,V) のバンド構造の差異は、Ti と V の価電子 1 つ分の違いによる Fermi 準位のシ フトに由来する。したがって、Pr T_2 Al₂₀ (T=Ti,V) における秩序波数の違いは、Ti と V の価電子 1 つ 分の違いによるバンド構造の差異によるものと結論付けられる。

章の最後に、計算に含まれていない効果について取り上げる。これについては、大きく以下の3点と なる。

- 1. 籠との混成をはじめとしたサイト間 c-f 混成
- 2. 結晶場励起状態
- 3. c 電子に働くスピン-軌道相互作用

ここでは 1. と 2. について言及する。1. について、Pr³⁺ イオンを取り囲む Al の 3p 軌道との混成効果を 取り込むことは計算の定量性を向上させるのに重要であると思われる。2. について、結晶場励起状態を考 慮することによって取り込める異方性の効果 [39] は四極子秩序をはじめとした物性に影響を与える可能 性がある。

第4章

四極子秩序の解析

この章では、前章で導出した RKKY 相互作用を用いて四極子秩序下の電子状態を解析する。具体的に は、まず多極子間に働く RKKY 相互作用に対して平均場近似を適用し、四極子秩序変数と秩序下固有状 態を求める。次に一般化した Holstein-Primakoff 理論 [57, 58, 59, 60] に基づき、四極子ゆらぎを表す物 理量を、入手した固有状態と RKKY 相互作用から計算する。前章と同様に、はじめに定式化を行い、次 に計算結果について述べる。最後に得られた結果について、まとめと議論を行う。

4.1 定式化

まずは定式化を行う。はじめに RKKY 相互作用に対して平均場近似を適用し、秩序下電子状態を得る ための表式を整理する。次に一般化 Hostein-Primakoff 理論 [57, 58, 59, 60] に基づいて四極子ゆらぎを 表す物理量を計算するための表式を整理する。

4.1.1 平均場近似による四極子秩序の解析のための表式

Pr1-2-20 系における f 電子に対する有効ハミルトニアンは次のように与えられる。

$$H_f = H_{\rm CEF} + H_{\rm RKKY} \tag{4.1}$$

$$H_{\rm CEF} = \sum_{i} \sum_{\mu=\Pr_1}^{\Pr_2} \sum_{m=\Gamma_3} E_{\Gamma_3} a_{i\mu m}^{\dagger} a_{i\mu m}$$
(4.2)

$$H_{\text{RKKY}} = -\sum_{\langle ij \rangle} \sum_{\mu\nu=\Pr_1}^{\Pr_2} \sum_{\alpha\beta=x,y,z} J^{\mu\nu}_{\alpha\beta}(i,j) \hat{X}^{\mu}_{\alpha}(i) \hat{X}^{\nu}_{\beta}(j)$$
(4.3)

式 (4.2) は結晶場項である。 $a_{i\mu m}$ は単位胞 i の Pr サイト μ における結晶場基底状態 m の状態を消すボ ソン演算子であり、 E_{Γ_3} は Γ_3 二重項のエネルギー準位を表す。式 (4.4) は f 電子間に働く相互作用であ り、前章の RKKY 相互作用と同じものである。RKKY 相互作用の存在によって電子状態を求める問題 は多体問題となり、そのままでは解けない。そこで RKKY 相互作用に対し、平均場近似を適用する。式 (4.3) の多極子演算子を $\hat{X}^{\mu}_{\alpha}(i) = \langle \hat{X}^{\mu}_{\alpha}(i) \rangle + \delta \hat{X}^{\mu}_{\alpha}(i)$ と、期待値とそのまわりのゆらぎに分けて書き、ゆ らぎの2次の項を無視すると、

$$H_{\text{ext}}^{\text{eff}} = E_{\text{con}} - \sum_{i} \sum_{\mu=\Pr_{1}}^{\Pr_{2}} \sum_{\alpha=x,y,z} h_{\alpha}^{(\text{eff})\mu}\left(i\right) \hat{X}_{\alpha}^{\mu}\left(i\right)$$
(4.4)

が得られる。ここで $h_{\alpha}^{(\mathrm{eff})\mu}(i)$ は

$$h_{\alpha}^{(\text{eff})\mu}\left(i\right) = \sum_{j} \sum_{\nu=\Pr_{1}}^{\Pr_{2}} \sum_{\beta=x,y,z} J_{\alpha\beta}^{\mu\nu}\left(i,j\right) \left\langle \hat{X}_{\beta}^{\nu}\left(j\right) \right\rangle$$
(4.5)

と表される。これは多極子モーメントの期待値が有限になる(多極子秩序が起こる)と、RKKY 相互作 用によって多極子と結合する有効的な外場が発生することを意味する。定数項 *E*_{con} は

$$E_{\rm con} = \sum_{\langle ij \rangle} \sum_{\mu\nu=\Pr_1}^{\Pr_2} \sum_{\alpha\beta=x,y,z} J^{\mu\nu}_{\alpha\beta}(i,j) \left\langle \hat{X}^{\mu}_{\alpha}(i) \right\rangle \left\langle \hat{X}^{\nu}_{\beta}(j) \right\rangle$$
(4.6)

であり、自由エネルギーの計算に必要であるため、省略せず書いた。式 (4.4) を式 (4.1) に代入すると、*f* 電子に対する平均場ハミルトニアンが得られる。

$$H_{\rm MF} = H_{\rm CEF} + H_{\rm ext}^{\rm eff} \tag{4.7}$$

$$= E_{\rm con} + \sum_{i} \sum_{\mu=\Pr_1}^{\Pr_2} \sum_{m=\Gamma_3} E_{\Gamma_3} a_{i\mu m}^{\dagger} a_{i\mu m} - \sum_{i} \sum_{\mu=\Pr_1}^{\Pr_2} \sum_{\alpha=x,y,z} h_{\alpha}^{\rm (eff)\mu}(i) \hat{X}_{\alpha}^{\mu}(i)$$
(4.8)

$$= E_{\rm con} + \sum_{i} \sum_{\mu=\Pr_1}^{\Pr_2} \sum_{mm'=\Gamma_3} \eta^{\mu}_{mm'}(i) a^{\dagger}_{i\mu m} a_{i\mu m'}$$
(4.9)

ここで

$$\eta_{mm'}^{\mu}(i) = E_{\Gamma_3} \delta_{mm'} - \sum_{\alpha = x, y, z} x_{mm'}^{\alpha} h_{\alpha}^{(\text{eff})\mu}(i)$$
(4.10)

であり、式 (4.8) から式 (4.9) への変形には、多極子演算子が

$$\hat{X}^{\mu}_{\alpha}(i) = \sum_{mm'=\Gamma_3} x^{\alpha}_{mm'} a^{\dagger}_{i\mu m} a_{i\mu m'}$$
(4.11)

と書けることを用いた。式 (4.9) は、多極子秩序が起こるとハミルトニアンに非対角な行列要素が生じ、 縮退が解けるとともに系の固有状態が Γ₃ 二重項から新しい基底(秩序下電子状態)へ移り変わることを 意味している。式 (4.9) を対角化すると

$$H_{\rm MF} = E_{\rm con} + \sum_{i} \sum_{\mu=\Pr_1}^{\Pr_2} \sum_{\gamma=0,1} \tilde{E}^{\mu}_{\gamma}(i) \, \tilde{a}^{\dagger}_{i\mu\gamma} \tilde{a}_{i\mu\gamma}$$
(4.12)

と書け、秩序下固有状態と Γ3 二重項は

$$a_{i\mu m} = \sum_{\gamma=0,1} u^{\mu}_{m\gamma} (i) \,\tilde{a}_{i\mu\gamma} \tag{4.13}$$

の関係で結ばれている。ここで $\tilde{E}^{\mu}_{\gamma}(i)$ は秩序下固有状態 $\gamma = 0,1$ に対するエネルギー固有値であり、 $u^{\mu}_{m\gamma}(i)$ は対角化で得られる固有ベクトルの成分である。式 (4.12) を用いれば熱力学量が計算できる。分 配関数が

$$Z_{\rm MF} = e^{-\beta E_{\rm con}} \prod_{i} \prod_{\mu=\Pr_1}^{\Pr_2} Z_{i\mu}$$
(4.14)

$$Z_{i\mu} = \sum_{\gamma=0,1} e^{-\beta \tilde{E}^{\mu}_{\gamma}(i)}$$
(4.15)

であることから、平均場自由エネルギー $F_{\rm MF}$ 、内部エネルギー $E_{\rm MF}$ 、エントロピー $S_{\rm MF}$ 、比熱 $C_{\rm MF}$ が それぞれ

$$F_{\rm MF} = -T \ln Z_{\rm MF} \tag{4.16}$$

$$= E_{\rm con} - T \sum_{i} \sum_{\mu=\Pr_1}^{\Pr_2} \ln Z_{i\mu}$$
(4.17)

$$E_{\rm MF} = \langle H_{\rm MF} \rangle \tag{4.18}$$

$$= E_{\rm con} + \sum_{i} \sum_{\mu=\Pr_1}^{\Pr_2} \frac{1}{Z_{i\mu}} \sum_{\gamma=0,1} \tilde{E}^{\mu}_{\gamma}(i) e^{-\beta \tilde{E}^{\mu}_{\gamma}(i)}$$
(4.19)

$$S_{\rm MF} = \frac{1}{T} \left(E_{\rm MF} - F_{\rm MF} \right) \tag{4.20}$$

$$C_{\rm MF} = \frac{\partial E_{\rm MF}}{\partial T} \tag{4.21}$$

で計算できる。

もちろん、有限になる多極子モーメントの期待値と秩序下電子状態は互いに矛盾してはならない。以下 ではこれらを矛盾なく決めるための自己無撞着方程式を導く。ハミルトニアンが H で与えられる系で、 演算子 Â の熱平均は量子統計力学に基づき

$$\left\langle \hat{A} \right\rangle = \frac{\operatorname{Tr}\left[\hat{A}e^{-\beta H}\right]}{\operatorname{Tr}\left[e^{-\beta H}\right]}$$
(4.22)

で計算できることから、多極子モーメントの期待値は

$$\left\langle \hat{X}^{\mu}_{\alpha}\left(i\right)\right\rangle = \frac{\operatorname{Tr}\left[\hat{X}^{\mu}_{\alpha}\left(i\right)e^{-\beta H_{\mathrm{MF}}}\right]}{\operatorname{Tr}\left[e^{-\beta H_{\mathrm{MF}}}\right]}$$
(4.23)

$$=\frac{1}{Z_{i\mu}}\sum_{\gamma=0,1}\tilde{x}_{\gamma\gamma}^{\mu\alpha}\left(i\right)e^{-\beta\tilde{E}_{\gamma}^{\mu}\left(i\right)}$$
(4.24)

となり、これが自己無撞着方程式である。ここで $\tilde{x}^{\mu\alpha}_{\gamma\gamma'}(i)$ は秩序下固有状態に対する多極子演算子の行列 要素であり、次のように表される。

$$\tilde{x}^{\mu\alpha}_{\gamma\gamma'}(i) = \sum_{mm'=\Gamma_3} u^{\mu*}_{m\gamma}(i) \, x^{\alpha}_{mm'} u^{\mu}_{m'\gamma'}(i) \tag{4.25}$$

ここまで、一般的な表式で定式化を進めた。次に、これまでの式を強的、反強的秩序の場合について具体的に整理する。図 4.1 のように、系の単位胞を A,B 副格子に分けて書き、それぞれの副格子上の秩序 変数を $\langle \hat{X}^{\mu}_{\alpha}(L) \rangle$ (L = A,B) と書くことにする。さらに強的秩序では

$$\left\langle \hat{X}^{\mu}_{\alpha}\left(\mathbf{A}\right) \right\rangle = + \left\langle \hat{X}^{\mu}_{\alpha}\left(\mathbf{B}\right) \right\rangle = \left\langle \hat{X}^{\mu}_{\alpha} \right\rangle$$

$$(4.26)$$

反強的秩序では

$$\left\langle \hat{X}^{\mu}_{\alpha}\left(\mathbf{A}\right)\right\rangle = -\left\langle \hat{X}^{\mu}_{\alpha}\left(\mathbf{B}\right)\right\rangle = \left\langle \hat{X}^{\mu}_{\alpha}\right\rangle$$

$$(4.27)$$

が満たされているとする。式 (4.26)、式 (4.27) はまとめて

$$\left\langle \hat{X}^{\mu}_{\alpha}\left(i\right) \right\rangle = \left\langle \hat{X}^{\mu}_{\alpha} \right\rangle e^{i\boldsymbol{Q}\cdot\boldsymbol{R}_{i}}$$

$$(4.28)$$

と書くことができる。但し秩序波数 Q は A 副格子、B 副格子上の任意の単位胞を結ぶ相対ベクトル δ に 対して $e^{iQ\cdot\delta} = \pm 1$ (+:強的、-:反強的)を満たす。すなわち強的秩序に対して $Q = (0,0,0)2\pi/a$ 、反 強的秩序に対して例えば、 $Q = (1/2,0,1/2)2\pi/a$ といった波数が秩序を特徴付ける。式 (4.28) を式 (4.5) に代入すると、強的(反強的)秩序で生じる有効多極子外場が得られる。

$$h_{\alpha}^{(\text{eff})\mu}\left(i\right) = \sum_{\nu=\Pr_{1}}^{\Pr_{2}} \sum_{\beta=x,y,z} J_{\alpha\beta}^{\mu\nu}\left(\boldsymbol{Q}\right) \left\langle \hat{X}_{\beta}^{\nu}\left(i\right) \right\rangle$$
(4.29)

すなわち、A,B 副格子上の有効多極子外場を $h_{\alpha}^{(\text{eff})\mu}(L)$ (L = A, B)と書くことにすれば、強的秩序では

$$h_{\alpha}^{(\text{eff})\mu}\left(\mathbf{A}\right) = +h_{\alpha}^{(\text{eff})\mu}\left(\mathbf{B}\right) = h_{\alpha}^{(\text{eff})\mu} \tag{4.30}$$

反強的秩序では

$$h_{\alpha}^{(\text{eff})\mu}(\mathbf{A}) = -h_{\alpha}^{(\text{eff})\mu}(\mathbf{B}) = h_{\alpha}^{(\text{eff})\mu}$$
(4.31)

という有効多極子外場が発生する。ここで

$$h_{\alpha}^{(\text{eff})\mu} = \sum_{\nu=\Pr_{1}}^{\Pr_{2}} \sum_{\beta=x,y,z} J_{\alpha\beta}^{\mu\nu}(\boldsymbol{Q}) \left\langle \hat{X}_{\beta}^{\nu} \right\rangle$$
(4.32)

である。式 (4.31) と式 (4.10) から、反強的秩序では

$$\begin{bmatrix} a_{i=\mathrm{A},\mu,\gamma=0} \\ a_{i=\mathrm{A},\mu,\gamma=1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_{i=\mathrm{B},\mu,\gamma=1} \\ a_{i=\mathrm{B},\mu,\gamma=0} \end{bmatrix}$$
(4.33)

が成り立つことが分かる。すなわち、A 副格子の固有状態が決まれば B 副格子の固有状態も決まり、エ ネルギー固有値は単位胞 *i* に依らない。ゆえにエネルギー固有値を \tilde{E}^{μ}_{γ} と書けば、式 (4.16) から単位胞 当りの平均場自由エネルギー $f_{\rm MF} = F_{\rm MF}/N$ を計算できる。

$$f_{\rm MF} = \varepsilon_{\rm con} - T \sum_{\mu=\Pr_1}^{\Pr_2} \ln \sum_{\gamma=0,1} e^{-\beta \tilde{E}_{\gamma}^{\mu}}$$
(4.34)

$$\varepsilon_{\rm con} = \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu=\Pr_1}^{\Pr_2} \sum_{\alpha\beta=x,y,z} J^{\mu\nu}_{\alpha\beta} \left(\boldsymbol{Q} \right) \left\langle \hat{X}^{\mu}_{\alpha} \right\rangle \left\langle \hat{X}^{\nu}_{\beta} \right\rangle$$
(4.35)

まとめると、強的(反強的)秩序の平均場解析は以下のアルゴリズムで実行される。

1. 秩序変数 (4.28) の初期値を与える。

- 2. 与えた初期値と式 (4.29)(4.9)(4.10) からハミルトニアンを構築する。
- 3.2. で構築したハミルトニアンを対角化し、固有値・固有ベクトルを入手する。
- 4.3. で入手した固有値・固有ベクトルと式 (4.24) を用いて秩序変数を再計算する。
- 5. 秩序変数が再計算前後で一致するまで 2.-5. を繰り返す。反強的秩序の場合は式 (4.27) の拘束条件 をつける。

最後に、計算結果の解析に使える表式をまとめる。磁気八極子が秩序しないとき、秩序下固有状態は実 となるため、対角化の固有ベクトルを次のように書くことができる [39]。

$$\begin{bmatrix} a_{\mu,m=\Gamma_{3}u} \\ a_{\mu,m=\Gamma_{3}v} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos\frac{1}{2}\theta_{\mu} & -\sin\frac{1}{2}\theta_{\mu} \\ \sin\frac{1}{2}\theta_{\mu} & \cos\frac{1}{2}\theta_{\mu} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \tilde{a}_{\mu,\gamma=0} \\ \tilde{a}_{\mu,\gamma=1} \end{bmatrix}$$
(4.36)

但し 0 $\leq \theta_{\mu} < 2\pi$ とする。秩序下固有状態に対する多極子演算子は式 (4.36)、式 (4.25) を用いて次のように計算できる。

$$\hat{X}^{\mu}_{\alpha=z} = \begin{bmatrix} \cos\theta_{\mu} & -\sin\theta_{\mu} \\ -\sin\theta_{\mu} & -\cos\theta_{\mu} \end{bmatrix}$$
(4.37)

$$\hat{X}^{\mu}_{\alpha=x} = \begin{bmatrix} \sin\theta_{\mu} & \cos\theta_{\mu} \\ \cos\theta_{\mu} & -\sin\theta_{\mu} \end{bmatrix}$$
(4.38)

$$\hat{X}^{\mu}_{\alpha=y} = \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix}$$
(4.39)

よって式 (4.37)、式 (4.38)、式 (4.24) から、秩序変数は

$$\left\langle \hat{X}^{\mu}_{\alpha=z} \right\rangle = \cos \theta_{\mu} \tanh \left(\frac{\Delta_{\mu}}{2T} \right)$$
 (4.40)

$$\left\langle \hat{X}^{\mu}_{\alpha=x} \right\rangle = \sin \theta_{\mu} \tanh \left(\frac{\Delta_{\mu}}{2T} \right)$$
 (4.41)

と書けることが分かる。ここで $\Delta_{\mu}= ilde{E}_{\gamma=1}^{\mu}- ilde{E}_{\gamma=0}^{\mu}$ である。

4.1.2 一般化 Holstein-Primakoff 理論による四極子ゆらぎ

この副節では、多極子秩序のゆらぎを計算するための表式を整理する。多極子ゆらぎの計算は、一般化 した Holstein-Primakoff 理論 [57, 58, 59, 60] に基づいて行う。系が四極子転移温度 T_Q よりも十分低温 であれば、各 Pr サイトにおける励起状態 $\gamma = 1$ の寄与は基底状態 $\gamma = 0$ のものと比べて十分小さいこと が期待される。そこで、各 Pr サイトの固有状態が満たす完全性関係

$$\sum_{\gamma=0,1} a^{\dagger}_{i\mu\gamma} a_{i\mu\gamma} = \hat{1} \tag{4.42}$$

を用いて、 $\gamma = 0$ の生成消滅演算子を $\gamma = 1$ のもので近似して書き直す(煩雑を避けるため、 $\tilde{a}_{i\mu\gamma}$ を $a_{i\mu\gamma}$ と書く)。すなわち、式 (4.42) が

$$a_{i\mu,\gamma=0}^{\dagger}a_{i\mu,\gamma=0} = \hat{1} - a_{i\mu,\gamma=1}^{\dagger}a_{i\mu,\gamma=1}$$
(4.43)



図 4.1 Pr1-2-20 系で考える A,B 副格子。

と書けることから、 $\gamma = 0$ に対する生成消滅演算子を形式的に

$$a_{i\mu,\gamma=0} = a_{i\mu,\gamma=0}^{\dagger} = \left(\hat{1} - a_{i\mu,\gamma=1}^{\dagger}a_{i\mu,\gamma=1}\right)^{1/2}$$
(4.44)

と書き、右辺第2項が十分小さいとして

$$a_{i\mu,\gamma=0} = a_{i\mu,\gamma=0}^{\dagger} = \hat{1} - \frac{1}{2} a_{i\mu,\gamma=1}^{\dagger} a_{i\mu,\gamma=1} + O\left(a^{4}\right)$$
(4.45)

と展開する。ここで $O(a^n)$ は $\gamma = 1$ に対する生成消滅演算子のn次の項を表す。式(4.45)を、秩序下固 有状態に対する多極子演算子

$$\hat{X}^{\mu}_{\alpha}(i) = \sum_{\gamma\gamma'=0,1} x^{\mu\alpha}_{\gamma\gamma'}(i) a^{\dagger}_{i\mu\gamma} a_{i\mu\gamma'}$$
(4.46)

に代入すれば、γ=1に対する生成消滅演算子のみで多極子演算子を書き直すことができる。

$$\hat{X}^{\mu}_{\alpha}(i) = x^{\mu\alpha}_{00}(i) + x^{\mu\alpha}_{01}(i) a_{i\mu} + x^{\mu\alpha}_{10}(i) a^{\dagger}_{i\mu} + (x^{\mu\alpha}_{11}(i) - x^{\mu\alpha}_{00}(i)) a^{\dagger}_{i\mu}a_{i\mu} + O\left(a^{3}\right)$$
(4.47)

但し、煩雑を避けるため $\tilde{x}^{\mu\alpha}_{\gamma\gamma'}(i)$ を $x^{\mu\alpha}_{\gamma\gamma'}(i)$ と書き、生成消滅演算子について $\gamma = 1$ の添え字を省いた。 第 1 項は絶対零度における秩序変数 $\langle \hat{X}^{\mu}_{\alpha}(i) \rangle$ を表し、第 2 項は基底状態からの励起に関する多極子ゆら ぎ、第 3 項は励起状態間の遷移に関する多極子ゆらぎの効果を表す。また、式 (3.15) を用いれば、式 (4.47) の波数表示が得られる。

$$\hat{X}^{\mu}_{\alpha}(\boldsymbol{q}) = x^{\mu\alpha}_{00}(\boldsymbol{q}) + \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\boldsymbol{q}'} \left(x^{\mu\alpha}_{01}(\boldsymbol{q}') a_{\boldsymbol{q}-\boldsymbol{q}'\mu} + x^{\mu\alpha}_{10}(\boldsymbol{q}') a^{\dagger}_{-\boldsymbol{q}+\boldsymbol{q}'\mu} \right) + \frac{1}{N} \sum_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{q}'} \left(x^{\mu\alpha}_{11}(\boldsymbol{q}') - x^{\mu\alpha}_{00}(\boldsymbol{q}') \right) a^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\mu} a_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}-\boldsymbol{q}'\mu} + O\left(a^{3}\right)$$
(4.48)

ここで行列要素 $x^{\mu \alpha}_{\gamma \gamma'}(i)$ の Fourier 変換を

$$x_{\gamma\gamma'}^{\mu\alpha}\left(\boldsymbol{q}\right) = \sum_{i} e^{-i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_{i}} x_{\gamma\gamma'}^{\mu\alpha}\left(i\right) \tag{4.49}$$

で定義した。しかし多極子秩序が A,B 副格子を用いて記述できるとき、式 (4.49) の成分は q = 0, Q の 2 つしか存在しない。何故ならば、 $e^{iQ\cdot R_i} = \pm 1$ (+: A 副格子、-: B 副格子)より、 $x^{\mu\alpha}_{\gamma\gamma'}$ (i) が

$$x_{\gamma\gamma'}^{\mu\alpha}(i) = \frac{1}{2} \left(1 + e^{i\boldsymbol{Q}\cdot\boldsymbol{R}_i} \right) x_{\gamma\gamma'}^{\mu\alpha}(\mathbf{A}) + \frac{1}{2} \left(1 - e^{i\boldsymbol{Q}\cdot\boldsymbol{R}_i} \right) x_{\gamma\gamma'}^{\mu\alpha}(\mathbf{B})$$
(4.50)

$$=x_{\gamma\gamma'}^{\mu\alpha}\left(+\right)+x_{\gamma\gamma'}^{\mu\alpha}\left(-\right)e^{i\boldsymbol{Q}\cdot\boldsymbol{R}_{i}}\tag{4.51}$$

と書けるからである。ここで $x^{\mulpha}_{\gamma\gamma'}(\pm)$ は多極子演算子の行列要素に対する一様、交替成分で

$$x_{\gamma\gamma'}^{\mu\alpha}(+) = \frac{1}{N} x_{\gamma\gamma'}^{\mu\alpha}(\boldsymbol{q}=0) = \frac{1}{2} \left(x_{\gamma\gamma'}^{\mu\alpha}(\mathbf{A}) + x_{\gamma\gamma'}^{\mu\alpha}(\mathbf{B}) \right)$$
(4.52)

$$x_{\gamma\gamma'}^{\mu\alpha}(-) = \frac{1}{N} x_{\gamma\gamma'}^{\mu\alpha} \left(\boldsymbol{q} = \boldsymbol{Q} \right) = \frac{1}{2} \left(x_{\gamma\gamma'}^{\mu\alpha} \left(\mathbf{A} \right) - x_{\gamma\gamma'}^{\mu\alpha} \left(\mathbf{B} \right) \right)$$
(4.53)

と表される。したがって、式 (4.48) は次のようになる。

$$\hat{X}^{\mu}_{\alpha}(\boldsymbol{q}) = N\left(x^{\mu\alpha}_{00}(+)\,\delta\left(\boldsymbol{q}\right) + x^{\mu\alpha}_{00}(-)\,\delta\left(\boldsymbol{q}-\boldsymbol{Q}\right)\right) \\
+ \sqrt{N}\left(x^{\mu\alpha}_{01}(+)\,a_{\boldsymbol{q}\mu} + x^{\mu\alpha}_{01}(-)\,a_{\boldsymbol{q}+\boldsymbol{Q}\mu} + x^{\mu\alpha}_{10}(+)\,a^{\dagger}_{-\boldsymbol{q}\mu} + x^{\mu\alpha}_{10}(-)\,a^{\dagger}_{-\boldsymbol{q}-\boldsymbol{Q}\mu}\right) \\
+ \left(x^{\mu\alpha}_{11}(+) - x^{\mu\alpha}_{00}(+)\right)\sum_{\boldsymbol{k}}a^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\mu}a_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}\mu} + \left(x^{\mu\alpha}_{11}(-) - x^{\mu\alpha}_{00}(-)\right)\sum_{\boldsymbol{k}}a^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\mu}a_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}-\boldsymbol{Q}\mu} \qquad (4.54)$$

以上の式を用いて RKKY ハミルトニアンを書き直し、多極子ゆらぎによる集団励起のエネルギー、す なわち多極子波の分散を導出する。式 (3.11) に式 (4.54) を代入し、生成消滅演算子について 2 次までの 項を顕に書けば

$$H_{\rm RKKY} \sim H^{(0)} + H^{(1)} + H^{(2)} \tag{4.55}$$

$$H^{(0)} = -\frac{N}{2} \sum_{p=\pm} \sum_{\mu\nu=\Pr_1}^{\Pr_2} \sum_{\alpha\beta=x,y,z} x_{00}^{\mu\alpha}(p) J_{\alpha\beta}^{\mu\nu}(p) x_{00}^{\nu\beta}(p)$$
(4.56)

$$H^{(1)} = \sqrt{N} \sum_{\mu=\Pr_1}^{\Pr_2} \left(E_0^{\mu} a_{0\mu} + E_{\boldsymbol{Q}}^{\mu} a_{\boldsymbol{Q}\mu} + \text{h.c.} \right)$$
(4.57)

$$H^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{\boldsymbol{q}} \sum_{\mu\nu=\Pr_{1}}^{\Pr_{2}} \sum_{pp'=\pm} \left(\Omega_{pp'}^{\mu\nu} \left(\boldsymbol{q} \right) a_{\boldsymbol{q}\mu}^{\dagger} \left(p \right) a_{\boldsymbol{q}\nu} \left(p' \right) + \Lambda_{pp'}^{\mu\nu} \left(\boldsymbol{q} \right) a_{\boldsymbol{q}\mu}^{\dagger} \left(p \right) a_{-\boldsymbol{q}\nu}^{\dagger} \left(p' \right) + \text{h.c.} \right)$$
(4.58)

ここで

$$E_0^{\mu} = -\sum_{p=\pm} \sum_{\nu=\Pr_1}^{\Pr_2} \sum_{\alpha\beta=x,y,z} x_{01}^{\mu\alpha}(p) J_{\alpha\beta}^{\mu\nu}(p) x_{00}^{\nu\beta}(p)$$
(4.59)

$$E_{\boldsymbol{Q}}^{\mu} = -\sum_{p=\pm} \sum_{\nu=\Pr_{1}}^{\Pr_{2}} \sum_{\alpha\beta=x,y,z} x_{01}^{\mu\alpha}(p) J_{\alpha\beta}^{\mu\nu}(p) x_{00}^{\nu\beta}(p)$$
(4.60)

$$\Omega_{pp'}^{\mu\nu}(\boldsymbol{q}) = -\sum_{\alpha\beta=x,y,z} x_{10}^{\mu\alpha}(p) J_{\alpha\beta}^{\mu\nu*}(\boldsymbol{q}) x_{01}^{\nu\beta}(p') - \delta_{\mu\nu} \sum_{\lambda=\Pr_{1}}^{\Pr_{2}} \sum_{\alpha\beta=x,y,z} (x_{11}^{\mu\alpha}(p) - x_{00}^{\mu\alpha}(p)) J_{\alpha\beta}^{\mu\lambda}(p') x_{00}^{\lambda\beta}(p')$$
(4.61)

$$\Lambda_{pp'}^{\mu\nu}(\boldsymbol{q}) = -\sum_{\alpha\beta=x,y,z} x_{10}^{\mu\alpha}(p) J_{\alpha\beta}^{\mu\nu*}(\boldsymbol{q}) x_{10}^{\nu\beta}(p')$$
(4.62)

であり、消滅演算子について $a_{q\mu}(+) \equiv a_{q\mu}, a_{q\mu}(-) \equiv a_{q+Q\mu}$ 、RKKY 結合について $J^{\mu\nu}_{\alpha\beta}(0) \equiv J^{\mu\nu}_{\alpha\beta}(+)$ 、 $J^{\mu\nu}_{\alpha\beta}(\mathbf{Q}) \equiv J^{\mu\nu}_{\alpha\beta}(-)$ という表記を用いた。式 (4.56) は多極子間相互作用による古典的なエネルギーを表 す項、式 (4.57)、式 (4.58) は量子力学的補正項であり、式 (4.56) を最小化することで式 (4.57) は消失す る。式 (4.56) を最小化するような状態は平均場近似により求めた基底状態(平均場基底状態)である。 そのため、式 (4.25) の計算に平均場基底状態を用いれば、最低次の量子補正項は式 (4.58) となる。式 (4.58) は次のような行列形式で書き表すことができる。

$$H^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{\boldsymbol{q}} \begin{bmatrix} \boldsymbol{a}(\boldsymbol{q}) \\ \boldsymbol{a}^{*}(-\boldsymbol{q}) \end{bmatrix}^{\dagger} \begin{bmatrix} \hat{\Omega}(\boldsymbol{q}) & \hat{\Lambda}(\boldsymbol{q}) \\ \hat{\Lambda}^{*}(-\boldsymbol{q}) & \hat{\Omega}^{*}(-\boldsymbol{q}) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \boldsymbol{a}(\boldsymbol{q}) \\ \boldsymbol{a}^{*}(-\boldsymbol{q}) \end{bmatrix}$$
(4.63)

ここで $oldsymbol{a}\left(oldsymbol{q}
ight),oldsymbol{a}^{st}\left(-oldsymbol{q}
ight)$ はそれぞれ

$$\left[\boldsymbol{a}\left(\boldsymbol{q}\right)\right]^{t} = \left[a_{\boldsymbol{q}1}\left(+\right), a_{\boldsymbol{q}2}\left(+\right), a_{\boldsymbol{q}1}\left(-\right), a_{\boldsymbol{q}2}\left(-\right)\right]$$
(4.64)

$$\left[\boldsymbol{a}^{*}\left(-\boldsymbol{q}\right)\right]^{t} = \left[a_{-\boldsymbol{q}1}^{\dagger}\left(+\right), a_{-\boldsymbol{q}(+)2}^{\dagger}, a_{-\boldsymbol{q}1}^{\dagger}\left(-\right), a_{-\boldsymbol{q}2}^{\dagger}\left(-\right)\right]$$
(4.65)

であり、 \hat{A}^{t} は \hat{A} の転置行列を表す。 $\hat{\Omega}(\boldsymbol{q}), \hat{\Lambda}(\boldsymbol{q})$ は、 $A = \Omega, \Lambda$ として

$$\hat{A}(\boldsymbol{q}) = \begin{bmatrix} A_{++}^{11}(\boldsymbol{q}) & A_{++}^{12}(\boldsymbol{q}) & A_{+-}^{11}(\boldsymbol{q}) & A_{+-}^{12}(\boldsymbol{q}) \\ A_{++}^{21}(\boldsymbol{q}) & A_{++}^{22}(\boldsymbol{q}) & A_{+-}^{21}(\boldsymbol{q}) & A_{+-}^{22}(\boldsymbol{q}) \\ A_{-+}^{11}(\boldsymbol{q}) & A_{-+}^{12}(\boldsymbol{q}) & A_{--}^{11}(\boldsymbol{q}) & A_{--}^{12}(\boldsymbol{q}) \\ A_{-+}^{21}(\boldsymbol{q}) & A_{-+}^{22}(\boldsymbol{q}) & A_{--}^{21}(\boldsymbol{q}) & A_{--}^{22}(\boldsymbol{q}) \end{bmatrix}$$
(4.66)

と表され、 \hat{A}^* は行列 \hat{A} の全ての要素に対して複素共役をとることを表す。ここでボソンに対する Bogoliubov 変換

$$\begin{bmatrix} \boldsymbol{a}(\boldsymbol{q}) \\ \boldsymbol{a}^{*}(-\boldsymbol{q}) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \hat{U}(\boldsymbol{q}) & \hat{V}(\boldsymbol{q}) \\ \hat{V}^{*}(-\boldsymbol{q}) & \hat{U}^{*}(-\boldsymbol{q}) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \boldsymbol{b}(\boldsymbol{q}) \\ \boldsymbol{b}^{*}(-\boldsymbol{q}) \end{bmatrix}$$
(4.67)

$$[\boldsymbol{b}(\boldsymbol{q})]^{t} = [b_{\boldsymbol{q}1}, b_{\boldsymbol{q}2}, b_{\boldsymbol{q}3}, b_{\boldsymbol{q}4}]$$
(4.68)

$$\left[\boldsymbol{b}^{*}\left(-\boldsymbol{q}\right)\right]^{t} = \left[b_{-\boldsymbol{q}1}^{\dagger}, b_{-\boldsymbol{q}2}^{\dagger}, b_{-\boldsymbol{q}3}^{\dagger}, b_{-\boldsymbol{q}4}^{\dagger}\right]$$
(4.69)

を導入すると式 (4.63) を対角化でき、多極子波の分散

$$H^{(2)} = \sum_{\boldsymbol{q}} \sum_{n=1}^{4} \omega_n \left(\boldsymbol{q} \right) \left(b_{\boldsymbol{q}n}^{\dagger} b_{\boldsymbol{q}n} + \frac{1}{2} \right)$$
(4.70)

が得られる。但しボソンの満たす交換関係に由来して

$$\hat{T}(\boldsymbol{q}) = \begin{bmatrix} \hat{U}(\boldsymbol{q}) & \hat{V}(\boldsymbol{q}) \\ \hat{V}^*(-\boldsymbol{q}) & \hat{U}^*(-\boldsymbol{q}) \end{bmatrix}$$
(4.71)

が満たす関係は、ユニタリ性ではなく擬ユニタリ性

$$\hat{T}^{\dagger}(\boldsymbol{q})\,\hat{\sigma}_{z}\hat{T}(\boldsymbol{q}) = \hat{T}(\boldsymbol{q})\,\hat{\sigma}_{z}\hat{T}^{\dagger}(\boldsymbol{q}) = \hat{\sigma}_{z}$$
(4.72)

であることに注意^{*1}[61]。ここで $\hat{\sigma}_z$ は4×4の単位行列 $\hat{1}$ 、零行列 $\hat{0}$ を用いて

$$\hat{\sigma}_z = \begin{bmatrix} \hat{1} & \hat{0} \\ \hat{0} & -\hat{1} \end{bmatrix}$$
(4.73)

で表される。また式 (4.67) は $\hat{U}(\boldsymbol{q}), \hat{V}(\boldsymbol{q})$ の行列要素を用いて

$$a_{\boldsymbol{q}\mu p} = \sum_{n=1}^{4} \left(u_{\mu pn} \left(\boldsymbol{q} \right) b_{\boldsymbol{q}n} + v_{\mu pn} \left(\boldsymbol{q} \right) b_{-\boldsymbol{q}n}^{\dagger} \right)$$
(4.74)

と顕に書ける。

最後に具体的なイメージを掴むため、磁気八極子が秩序しないときのハミルトニアン (4.63) を書き下 してみる。以下では FQ、AFQ 秩序それぞれの場合について見ていく。まずは FQ 秩序であるが、秩序 波数が $Q = (0,0,0) 2\pi/a$ であるため、多極子演算子は秩序下で一様成分のみを持つ。多極子演算子の一 様、交替成分をそれぞれ $\hat{X}^{\mu}_{\alpha}(\pm)$ と書けば、式 (4.37)-(4.40) から

$$\hat{X}^{\mu}_{\alpha=z}\left(+\right) = \begin{bmatrix} \cos\theta_{\mu} & -\sin\theta_{\mu} \\ -\sin\theta_{\mu} & -\cos\theta_{\mu} \end{bmatrix}$$
(4.75)

$$\hat{X}^{\mu}_{\alpha=x}\left(+\right) = \begin{bmatrix} \sin\theta_{\mu} & \cos\theta_{\mu} \\ \cos\theta_{\mu} & -\sin\theta_{\mu} \end{bmatrix}$$
(4.76)

$$\hat{X}^{\mu}_{\alpha=y}\left(+\right) = \begin{bmatrix} 0 & -i\\ i & 0 \end{bmatrix}$$

$$(4.77)$$

式 (4.75)-(4.77) を式 (4.61)(4.62) に代入すると、ハミルトニアン (4.63) の行列要素が以下のように得られる。

$$\Omega_{++}^{\mu\nu}(\boldsymbol{q}) = -\sin\theta_{\mu}\sin\theta_{\nu}J_{xz}^{\mu\nu*}(\boldsymbol{q}) + \sin\theta_{\mu}\cos\theta_{\nu}J_{xx}^{\mu\nu*}(\boldsymbol{q})
+ \cos\theta_{\mu}\sin\theta_{\nu}J_{xz}^{\mu\nu*}(\boldsymbol{q}) - \cos\theta_{\mu}\cos\theta_{\nu}J_{xx}^{\mu\nu*}(\boldsymbol{q}) - J_{yy}^{\mu\nu*}(\boldsymbol{q})
+ \delta_{\mu\nu}\sum_{\lambda=\Pr_{1}}^{\Pr_{2}} 2\left(\cos\theta_{\mu}\cos\theta_{\lambda}J_{zz}^{\mu\lambda}(+) + \cos\theta_{\mu}\sin\theta_{\lambda}J_{zx}^{\mu\lambda}(+)
+ \sin\theta_{\mu}\cos\theta_{\lambda}J_{xz}^{\mu\lambda}(+) + \sin\theta_{\mu}\sin\theta_{\lambda}J_{xx}^{\mu\lambda}(+) \right)$$
(4.78)

$$\Lambda_{++}^{\mu\nu}(\boldsymbol{q}) = -\sin\theta_{\mu}\sin\theta_{\nu}J_{zz}^{\mu\nu*}(\boldsymbol{q}) + \sin\theta_{\mu}\cos\theta_{\nu}J_{zx}^{\mu\nu*}(\boldsymbol{q}) + \cos\theta_{\mu}\sin\theta_{\nu}J_{xz}^{\mu\nu*}(\boldsymbol{q}) - \cos\theta_{\mu}\cos\theta_{\nu}J_{xx}^{\mu\nu*}(\boldsymbol{q}) + J_{yy}^{\mu\nu*}(\boldsymbol{q})$$
(4.79)

^{*1} 数値的に固有値・固有ベクトルを求めるときは、ハミルトニアン \hat{H} がエルミート対称正値行列となることから、Cholesky 分解を利用して一般化固有値問題 $\lambda \hat{\sigma}_z x = \hat{H} x$ を解く。

ここで式 (3.26) を用いた。FQ 秩序下では四極子間結合と八極子間結合が協働して四極子波の分散を作る ことが分かる。一方、AFQ 秩序では事情が異なる。まずは FQ 秩序と同様に多極子演算子の一様、交替 成分を考えていく。式 (4.33)、式 (4.37)-(4.40) と式 (4.52)(4.53) から、成分が以下のように計算できる。

$$\hat{X}^{\mu}_{\alpha=z}\left(+\right) = \begin{bmatrix} 0 & -\sin\theta_{\mu} \\ -\sin\theta_{\mu} & 0 \end{bmatrix}, \\ \hat{X}^{\mu}_{\alpha=z}\left(-\right) = \begin{bmatrix} \cos\theta_{\mu} & 0 \\ 0 & -\cos\theta_{\mu} \end{bmatrix}$$
(4.80)

$$\hat{X}^{\mu}_{\alpha=x}\left(+\right) = \begin{bmatrix} 0 & \cos\theta_{\mu} \\ \cos\theta_{\mu} & 0 \end{bmatrix}, \\ \hat{X}^{\mu}_{\alpha=x}\left(-\right) = \begin{bmatrix} \sin\theta_{\mu} & 0 \\ 0 & -\sin\theta_{\mu} \end{bmatrix}$$
(4.81)

$$\hat{X}^{\mu}_{\alpha=y}\left(+\right) = \begin{bmatrix} 0 & 0\\ 0 & 0 \end{bmatrix}, \hat{X}^{\mu}_{\alpha=y}\left(-\right) = \begin{bmatrix} 0 & -i\\ i & 0 \end{bmatrix}$$
(4.82)

すなわち一様、交替成分で元の演算子の対角、非対角成分が分離する。これらに加え、式 (4.61)(4.62) で 多極子演算子の対角項と非対角項の積で構成される項が存在しないこと、多極子間結合は式 (3.26) を満た すことを考慮すると、ハミルトニアン (4.63) の行列要素は $p = p' = \pm$ のときのみ有限となり、pp' = ++の波数依存性は四極子間結合、pp' = --の波数依存性は八極子間結合が担うことが分かる。顕に書くと

$$\Omega_{+-}^{\mu\nu}(\boldsymbol{q}) = \Omega_{-+}^{\mu\nu}(\boldsymbol{q}) = \Lambda_{+-}^{\mu\nu}(\boldsymbol{q}) = \Lambda_{-+}^{\mu\nu}(\boldsymbol{q}) = 0$$
(4.83)

$$\Omega_{++}^{\mu\nu}(\boldsymbol{q}) = \Lambda_{++}^{\mu\nu}(\boldsymbol{q}) = -\sin\theta_{\mu}\sin\theta_{\nu}J_{zz}^{\mu\nu*}(\boldsymbol{q}) + \sin\theta_{\mu}\cos\theta_{\nu}J_{zx}^{\mu\nu*}(\boldsymbol{q})$$

$$+\cos\theta_{\mu}\sin\theta_{\nu}J_{xz}^{\mu\nu*}\left(\boldsymbol{q}\right)-\cos\theta_{\mu}\cos\theta_{\nu}J_{xx}^{\mu\nu*}\left(\boldsymbol{q}\right)$$

$$(4.84)$$

$$\Omega_{--}^{\mu\nu}(\boldsymbol{q}) = -J_{yy}^{\mu\nu*}(\boldsymbol{q}) + \delta_{\mu\nu} \sum_{\lambda=\Pr_1}^{\Pr_2} 2 \left(\begin{array}{c} \cos\theta_\mu \cos\theta_\lambda J_{zz}^{\mu\lambda}(-) + \cos\theta_\mu \sin\theta_\lambda J_{zx}^{\mu\lambda}(-) \\ + \sin\theta_\mu \sin\theta_\lambda J_{xx}^{\mu\lambda}(-) + \sin\theta_\mu \cos\theta_\lambda J_{xz}^{\mu\lambda}(-) \end{array} \right)$$
(4.85)

$$\Lambda_{--}^{\mu\nu}(q) = J_{yy}^{\mu\nu*}(q)$$
(4.86)

式 (4.83) から、ハミルトニアン (4.63) は pp' = ++, --の部分毎にブロック対角化されることになる。 ゆえに、それぞれについて対角化してやれば四極子波の分散が求まる。しかし式 (4.84) から、pp' = ++の行列に対する固有値は波数に依らず 0 となり、分散を与えない。したがって、対角化は pp' = --の部 分についてのみ行えばよい。このとき生じる分散の起源は四極子間ではなく、八極子間結合である。

4.2 計算結果

次に計算結果について述べる。計算の全体を通して、第3章で導出した秩序波数と RKKY 相互作用を 用いた。多極子秩序の計算では $E_{\Gamma_3} = 0$ とした。多極子ゆらぎの計算では Brillouin ゾーンを $N = 32^3$ の波数点に分割し、多極子秩序の計算で得られた秩序下固有状態 (PrV₂Al₂₀ については後述する AFQ-II 相)に基づいて計算を行った。

4.2.1 四極子秩序変数

図 4.2(a)(b) に $\Pr T_2 Al_{20}$ (T=Ti,V) における多極子秩序変数の温度依存性をそれぞれ示す。いずれ も A 副格子に対する結果である。 $\Pr T_2 Al_{20}$ (T=Ti,V) ともに磁気八極子は有限の値を持たず、 μ SR の 実験 [29, 30] と整合する結果である。転移の次数に注目すると、 $\Pr Ti_2 Al_{20}$ では比熱の測定実験 [25] で 観測されているように、2 次転移をしているように見える。しかし実際には非常に小さなとび (~ 0.01) を伴う 1 次転移であり、これは Landau 理論による予測 [39] と一致する。 $\Pr V_2 Al_{20}$ では $T_Q = 0.6 K$ 、 $T^* = 0.4 K$ でそれぞれ 2 次、1 次転移が起こるが、これは比熱測定で観測されているダブルピーク [31] の 原因である可能性がある。以後この 2 つの電子状態を区別するため、高温側の相を AFQ-I 相、低温側の 相を AFQ-II 相と呼ぶこととする。

図 4.2 の秩序変数の線形結合を取り、 $\Pr(4 \pi)$ が構成するダイヤモンド格子上に空間分布を図示した ものを図 4.3 に示す。 $\Pr(Ti_2Al_{20})$ では $\Pr(1)$ 、 $\Pr(2)$ の間で秩序変数の符号反転を伴う O_u 型の FQ 秩序が実 現する。これは中性子散乱 [26] や超音波実験 [27] とは整合するが、秩序変数の符号反転を伴うという点 で NMR の実験 [28] と不整合な結果である。この不整合については後ほど議論する。一方、 $\Pr(V_2Al_{20})$ で は O_v 型の AFQ 秩序が実現する。特に AFQ-I 相では $\Pr(1)$ 、 $\Pr(2)$ で秩序変数の符号反転を伴わないストラ イプ型の AFQ 秩序、AFQ-II 相では符号反転を伴う交替型の AFQ 秩序となる。



図 4.2 (a)PrTi₂Al₂₀、(b)PrV₂Al₂₀の四極子秩序変数の温度依存性。

4.2.2 四極子秩序に対する熱力学量

図 4.4(a)(c)、(b)(d) に PrT₂Al₂₀ (*T*=Ti,V) における単位胞当りの四極子秩序に対する熱力学量の 温度依存性をそれぞれ示す。自由エネルギーに注目すると、PrT₂Al₂₀ (*T*=Ti,V) ともに*T* = *T_Q* で依 存性が $-2\ln 2T$ から外れ始める(単位胞に Pr サイトが 2 サイトあることに注意)。また PrV₂Al₂₀ で は*T* = *T** で自由エネルギーが不連続になっていることが分かる。これらを反映して、エントロピーは *T* = *T_Q* で折れ曲がり(PrTi₂Al₂₀ では不連続)、 $2\ln 2$ のエントロピーが解放され始める。PrV₂Al₂₀ で は*T* = *T** で潜熱を伴うことが分かる。比熱に注目すると、PrTi₂Al₂₀ では*T* = *T_Q* で比熱測定 [25] で 観測されているようなラムダ型のピークが見られる。PrV₂Al₂₀ では*T* = *T_Q*、*T* = *T** でそれぞれラム ダ型のピークと 1 次転移に由来する鋭いピークが見られる。これは比熱測定でダブルピークが観測されて いる事実 [31] と整合する結果である。ダブルピークのうち、*T* = *T** におけるピークがより大きいという 事実ともコンシステントである。



図 4.3 Pr イオンが構成するダイヤモンド格子上の四極子秩序変数の空間分布。(a)PrTi₂Al₂₀ の O_u 型 FQ 秩序。(b)PrV₂Al₂₀ の O_v 型 AFQ 秩序(I 相)、(c)PrV₂Al₂₀ の O_v 型 AFQ 秩序(II 相)。

4.2.3 四極子波分散

図 4.5(a)(b) にそれぞれ PrT₂Al₂₀ (T=Ti,V)の四極子波分散を示す。PrTi₂Al₂₀ は FQ 秩序、PrV₂Al₂₀ は AFQ 秩序に基づいた計算であるため、生じる分散はそれぞれ 2 本、4 本となる。但し PrV₂Al₂₀ にお ける $\omega_{n=1,2}(q) = 0$ の分散は図から省略してある。PrT₂Al₂₀ (T=Ti,V) ともに RKKY 相互作用に異 方性があるため、 $q \rightarrow 0$ で $\omega_n \rightarrow 0$ となる Nambu-Goldstone モードは存在しない。また PrV₂Al₂₀ の 分散は PrTi₂Al₂₀ のものと比べて波数依存性が小さいように見える。これは定式化でも述べたように、 PrTi₂Al₂₀ の分散が四極子間、八極子間結合の協働により生まれているのに対し、PrV₂Al₂₀ では八極 子間結合の変化のオーダーは四極子間結合で 1K、八極子間結合で 0.1K と同程度である。しかし PrV₂Al₂₀ では四極子間結合が分散の波数依存性に寄与しないため、ハミルトニアンを対角化して得られ



図 4.4 四極子秩序の熱力学量の温度依存性。(a)PrTi₂Al₂₀、(b)PrV₂Al₂₀ における単位胞当りの自由エネルギー $f_{\rm MF}$ 、内部エネルギー $\varepsilon_{\rm MF}$ 。(c)PrTi₂Al₂₀、(d)PrV₂Al₂₀ における単位胞当りのエントロピー $s_{\rm MF}$ 、比熱 $c_{\rm MF}$ 。(a) と (b)、(c) と (d)の凡例は同じことに注意。

る分散も八極子間結合のオーダーと同程度となる。その結果、PrTi₂Al₂₀の分散の幅は四極子間結合と同 じ 1K のオーダー、PrV₂Al₂₀は八極子間結合と同じ 0.1K のオーダーとなり、波数依存性が小さいので ある。

4.3 まとめと議論

この章では前章で導出した RKKY 相互作用に基づいて、 $\Pr T_2 \operatorname{Al}_{20}$ (*T*=Ti, V) における四極子秩序と そのゆらぎの計算を行った。 $\Pr \operatorname{Ti}_2 \operatorname{Al}_{20}$ では、 $T_Q = 2.0 \operatorname{K}$ で秩序変数に非常に小さなとび (~0.01) を伴 う 1 次転移が起こる。このとき実現する電子状態は、 \Pr_1 と \Pr_2 で秩序変数に符号反転を伴う O_u 型の FQ 秩序であり、符号反転を伴うことを除き中性子散乱 [26] や超音波実験 [27]、NMR の実験 [28] とコン



図 4.5 (a) PrTi₂Al₂₀、(b) PrV₂Al₂₀の四極子波分散。

システントである。 $\Pr V_2 Al_{20}$ では、 $T_Q = 0.6$ K、 $T^* = 0.4$ K でそれぞれ 2 次、1 次転移が起こる。実現 する電子状態はいずれも O_v 型の AFQ 秩序であり、 $T^* < T \leq T_Q$ 、 $T \leq T^*$ における電子状態をそれぞ れ AFQ-I 相、AFQ-II 相とすれば、AFQ-I 相では \Pr_1 と \Pr_2 で秩序変数に符号反転を伴わないストラ イプ型の AFQ 秩序、AFQ-II 相では符号反転を伴う交替型の AFQ 秩序が実現する。正常相から AFQ-I 相、AFQ-I 相から AFQ-II 相への 2 つの転移は比熱測定 [31] で観測されているダブルピークに対応する 可能性がある。実際、得られた電子状態に基づき比熱の計算を行ったところ、 $T = T_Q$ 、 $T = T^*$ でピー クを持つ温度依存性が得られた。さらに、得られた秩序下電子状態に基づいて $\Pr T_2 Al_{20}$ の四極子波分散 を計算した。得られた分散は RKKY 相互作用の異方性を反映したものとなっており、 $\Pr T_2 Al_{20}$ では四 極子間、八極子間に働く相互作用を波数依存性の起源とした 1K 程度の幅の分散、 $\Pr V_2 Al_{20}$ では八極子 間に働く相互作用のみを起源とした 0.1K 程度の幅の分散が得られた。

得られた計算結果は PrTi₂Al₂₀ において、Pr₁ と Pr₂ で秩序変数の符号反転を伴うという点のみ不整 合が存在する。ここではこの不整合について議論する。平均場ハミルトニアン (4.5) による内部エネル ギー(絶対零度における自由エネルギー)は次のようにも表せる。

$$E_{\rm MF} = \langle H_{\rm MF} \rangle = E_{\rm con} - \sum_{i} \sum_{\mu\nu=\Pr_{1}}^{\Pr_{2}} \sum_{\alpha\beta=x,y,z} h_{\alpha}^{(\rm eff)\mu}(i) \left\langle \hat{X}_{\alpha}^{\mu}(i) \right\rangle$$
$$= -\sum_{\langle ij \rangle} \sum_{\mu\nu=\Pr_{1}}^{\Pr_{2}} \sum_{\alpha\beta=x,y,z} J_{\alpha\beta}^{\mu\nu}(i,j) \left\langle \hat{X}_{\alpha}^{\mu}(i) \right\rangle \left\langle \hat{X}_{\beta}^{\nu}(j) \right\rangle$$
(4.87)

$$= -\frac{N}{2} \sum_{\mu\nu=\Pr_{1}}^{\Pr_{2}} \sum_{\alpha\beta=x,y,z} J^{\mu\nu}_{\alpha\beta} \left(\mathbf{Q} \right) \left\langle \hat{X}^{\mu}_{\alpha} \right\rangle \left\langle \hat{X}^{\nu}_{\beta} \right\rangle$$
(4.88)

但し実際の計算と同様、 $E_{\Gamma_3} = 0$ とし、式変形には式 (4.6)(4.8)を用いた。式 (4.88)から、 $J^{\mu\nu=12}_{\alpha\beta}$ ($\mathbf{Q} = 0$) < 0 であれば、 \Pr_1 と \Pr_2 で秩序変数の符号反転があるときにエネルギーが下がること が分かる。そこで図 3.5(c)を見ると、確かに $J^{\mu\nu=12}_{\alpha\beta=zz,xx}$ (0)といった成分が絶対値の大きい負の値を持っ ていることが分かる。したがって $\Pr{Ti_2Al_{20}}$ が秩序変数に符号反転を伴うのは、 $\Pr_1\Pr_2$ 間の四極子間結 合が Γ 点で絶対値の大きな負の値を持つからだと結論付けられる。本計算と NMR 実験の不一致は第 3 章の最後で議論したような効果が含まれていないからだと思われる。例えば Γ_4 , Γ_5 といった結晶場励起 状態の効果を考慮すると結晶場に由来する異方性の効果が取り込まれ、四極子秩序に影響を及ぼすことが 指摘されている [39]。

第5章

四極子秩序下における超伝導の解析

この章では、前章で得た四極子秩序下の電子状態に基づいて四極子ゆらぎを媒介とした超伝導の解析を 行う。具体的には、まず d 電子と四極子ゆらぎの間の相互作用から四極子ゆらぎを媒介とするペアリング 相互作用を導出する。次に得られたペアリング相互作用を用いて線形化 Eliashberg 方程式を解き、超伝 導ギャップ関数を求める。前章と同様に、はじめに定式化を行い、次に計算結果について述べる。最後に 得られた結果について、まとめと議論を行う。

5.1 定式化

まずは定式化を行う。はじめに線形化 Eliashberg 方程式を導入する。次に d 電子と四極子ゆらぎの間の相互作用から四極子ゆらぎを媒介とするペアリング相互作用を導出する。

5.1.1 Dyson-Gor'kov 方程式、Eliashberg 方程式

Pr-dt_{2g} 電子に対する温度 Green 関数を次のように定義する。

$$G^{\mu\nu}_{\zeta\zeta'}(\boldsymbol{k},\tau) = -\langle T_{\tau}d_{\boldsymbol{k}\mu\zeta'}(\tau) d^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\nu\zeta} \rangle$$
(5.1)

$$\bar{F}^{\mu\nu}_{\zeta\zeta'}(\boldsymbol{k},\tau) = \langle T_{\tau} d^{\dagger}_{-\boldsymbol{k}\mu\zeta}(\tau) d^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\nu\zeta'} \rangle$$
(5.2)

$$F_{\zeta\zeta'}^{\mu\nu}(\boldsymbol{k},\tau) = \langle T_{\tau}d_{\boldsymbol{k}\mu\zeta}(\tau) \, d_{-\boldsymbol{k}\nu\zeta'} \rangle \tag{5.3}$$

式 (5.1) は正常 Green 関数、式 (5.2)、式 (5.3) は異常 Green 関数と呼ばれる。 T_{τ} は虚時間 τ の順序積を とる演算子である。 $d_{\boldsymbol{k}\mu\zeta}^{(\dagger)}(\tau)$ は波数 \boldsymbol{k} 、Pr サイト μ 、 t_{2g} 軌道とスピンの組 ζ の d 電子に対する消滅(生 成)演算子 $d_{\boldsymbol{k}\mu\zeta}^{(\dagger)}$ の Heisenberg 表示で、系のハミルトニアン H、化学ポテンシャル μ 、粒子数演算子 Nを用いて以下のように書かれる。

$$d_{\boldsymbol{k}\mu\zeta}(\tau) = e^{\tau(H-\mu N)} d_{\boldsymbol{k}\mu\zeta} e^{-\tau(H-\mu N)}$$
(5.4)

$$d_{\boldsymbol{k}\mu\zeta}^{\dagger}(\tau) = e^{\tau(H-\mu N)} d_{\boldsymbol{k}\mu\zeta}^{\dagger} e^{-\tau(H-\mu N)}$$
(5.5)

異常 Green 関数は粒子数を保存しない期待値であるため、正常状態では0となる量である。超伝導状態 は粒子対の生成、消滅がコヒーレントに繰り返される状態であり、異常 Green 関数が有限の値を持つこ とが本質的である。温度 Green 関数には次のような反周期性が存在する。

$$G_{\zeta\zeta'}^{\mu\nu}\left(\boldsymbol{k},\tau\right) = -G_{\zeta\zeta'}^{\mu\nu}\left(\boldsymbol{k},\tau+\beta\right)$$
(5.6)

$$\bar{F}^{\mu\nu}_{\zeta\zeta'}(\boldsymbol{k},\tau) = -\bar{F}^{\mu\nu}_{\zeta\zeta'}(\boldsymbol{k},\tau+\beta)$$
(5.7)

$$F_{\zeta\zeta'}^{\mu\nu}(\boldsymbol{k},\tau) = -F_{\zeta\zeta'}^{\mu\nu}(\boldsymbol{k},\tau+\beta)$$
(5.8)

但し $\beta = 1/T$ である。この周期性から、温度 Green 関数の虚時間に対する Fourier 変換が定義できる。

$$G^{\mu\nu}_{\zeta\zeta'}(\boldsymbol{k},\tau) = T \sum_{\varepsilon} e^{-i\varepsilon\tau} G^{\mu\nu}_{\zeta\zeta'}(\boldsymbol{k},i\varepsilon)$$
(5.9)

$$\bar{F}^{\mu\nu}_{\zeta\zeta'}(\boldsymbol{k},\tau) = T \sum_{\varepsilon} e^{-i\varepsilon\tau} \bar{F}^{\mu\nu}_{\zeta\zeta'}(\boldsymbol{k},i\varepsilon)$$
(5.10)

$$F_{\zeta\zeta'}^{\mu\nu}(\boldsymbol{k},\tau) = T \sum_{\varepsilon} e^{-i\varepsilon\tau} F_{\zeta\zeta'}^{\mu\nu}(\boldsymbol{k},i\varepsilon)$$
(5.11)

ここで逆変換は

$$G^{\mu\nu}_{\zeta\zeta'}(\boldsymbol{k},i\varepsilon) = \int_0^\beta d\tau e^{i\varepsilon\tau} G^{\mu\nu}_{\zeta\zeta'}(\boldsymbol{k},\tau)$$
(5.12)

$$\bar{F}^{\mu\nu}_{\zeta\zeta'}(\boldsymbol{k},i\varepsilon) = \int_0^\beta d\tau e^{i\varepsilon\tau} \bar{F}^{\mu\nu}_{\zeta\zeta'}(\boldsymbol{k},\tau)$$
(5.13)

$$F^{\mu\nu}_{\zeta\zeta'}(\boldsymbol{k},i\varepsilon) = \int_0^\beta d\tau e^{i\varepsilon\tau} F^{\mu\nu}_{\zeta\zeta'}(\boldsymbol{k},\tau)$$
(5.14)

であり、 $\varepsilon = (2m+1) \pi T$ は奇数松原振動数である。以降、 $k = (\mathbf{k}, i\varepsilon)$ と略記する。式 (5.12)-(5.14) は μ, ζ に関する 12 × 12 の行列形式で表すと、次の Dyson-Gor'kov 方程式と呼ばれる関係式を満たす。

$$\hat{G}(k) = \hat{G}^{(0)}(k) + \hat{G}^{(0)}(k)\hat{\Sigma}(k)\hat{G}(k) + \hat{G}^{(0)}(k)\hat{\Delta}(k)\vec{F}(k)$$
(5.15)

$$\hat{\bar{F}}(k) = \hat{G}^{(0)t}(-k)\hat{\bar{\Delta}}(k)\hat{G}(k) + \hat{G}^{(0)t}(-k)\hat{\Sigma}^{t}(-k)\hat{\bar{F}}(k)$$
(5.16)

$$\hat{F}(k) = \hat{G}^{(0)}(k)\,\hat{\Delta}(k)\,\hat{G}^{t}(-k) + \hat{G}^{(0)}(k)\,\hat{\Sigma}(k)\,\hat{F}(k)$$
(5.17)

 $\hat{G}^{(0)}(k)$ は相互作用が入っていないときの温度 Green 関数で、 $\hat{\Sigma}(k)$ は自己エネルギー、 $\hat{\Delta}(k)$ 、 $\hat{\Delta}(k)$ は ギャップ関数 (異常自己エネルギー)と呼ばれる量である。ギャップ関数も異常 Green 関数と同様、正常状態では 0 であるが、超伝導状態では有限の値を持つ量である。Feynman ダイヤグラムで式 (5.15)-(5.17)を表現すると図 5.1 のようになる。超伝導転移が 2 次転移であれば、超伝導転移温度 T_c の近傍では異常頃は小さい。そのため、 T_c 近傍では式 (5.15)-(5.17)を異常項に関して線形化することができる。異常項に関して 2 次となっている式 (5.15)の第 3 項目 (図 5.1 の 1 行目第 3 項)を無視すれば

$$\hat{G}(k) = \hat{G}^{(0)}(k) + \hat{G}^{(0)}(k)\hat{\Sigma}(k)\hat{G}(k)$$
(5.18)

$$\hat{F}(k) = \hat{G}^{(0)t}(-k)\,\hat{\Delta}(k)\,\hat{G}(k) + \hat{G}^{(0)t}(-k)\,\hat{\Sigma}^t(-k)\,\hat{F}(k)$$
(5.19)

$$\hat{F}(k) = \hat{G}^{(0)}(k) \hat{\Delta}(k) \hat{G}^{t}(-k) + \hat{G}^{(0)}(k) \hat{\Sigma}(k) \hat{F}(k)$$
(5.20)

となる。式 (5.18)-(5.20) をそれぞれ $\hat{G}(k)$, $\hat{F}(k)$, $\hat{F}(k)$ について解き、整理すると

$$\hat{G}(k) = \left[\hat{G}^{(0)-1}(k) - \hat{\Sigma}(k)\right]^{-1}$$
(5.21)

$$\hat{\bar{F}}(k) = \hat{G}^{t}(-k)\,\hat{\bar{\Delta}}(k)\,\hat{G}(k)$$
(5.22)

$$\hat{F}(k) = \hat{G}(k)\hat{\Delta}(k)\hat{G}^{t}(-k)$$
(5.23)

となる。よって式 (5.21)-(5.23) を満たす解が存在するときの温度が超伝導転移温度 T_c となる。 ギャップ関数は一般に次のように書ける。

$$\bar{\Delta}_{\zeta\zeta'}^{\mu\nu}(k) = -\frac{T}{N} \sum_{k'} \sum_{\zeta_1\zeta_2} V_{\zeta\zeta_1\zeta_2\zeta'}^{\mu\nu}(k,k') \bar{F}_{\zeta_1\zeta_2}^{\mu\nu}(k')$$
(5.24)

$$= -\frac{T}{N} \sum_{k'} \sum_{\kappa\rho} \sum_{\zeta_1 \zeta_2 \zeta_3 \zeta_4} V^{\mu\nu}_{\zeta\zeta_1 \zeta_2 \zeta'}(k,k') G^{\kappa\mu}_{\zeta_3 \zeta_1}(-k') G^{\rho\nu}_{\zeta_4 \zeta_2}(k') \bar{\Delta}^{\kappa\rho}_{\zeta_3 \zeta_4}(k')$$
(5.25)

ここで、 $V^{\mu\nu}_{\zeta_1\zeta_2\zeta_3\zeta_4}(k,k')$ は有効ペアリング相互作用と呼ばれる。式 (5.25)の左辺に定数 $\lambda_{
m sc}$ をかけると

$$\lambda_{\rm sc}\bar{\Delta}^{\mu\nu}_{\zeta\zeta'}(k) = -\frac{T}{N} \sum_{k'} \sum_{\kappa\rho} \sum_{\zeta_1\zeta_2\zeta_3\zeta_4} V^{\mu\nu}_{\zeta\zeta_1\zeta_2\zeta'}(k,k') G^{\kappa\mu}_{\zeta_3\zeta_1}(-k') G^{\rho\nu}_{\zeta_4\zeta_2}(k') \bar{\Delta}^{\kappa\rho}_{\zeta_3\zeta_4}(k')$$
(5.26)

となり、固有値方程式とみなすことができる。この固有値方程式を線形化された Eliashberg 方程式と呼び、 $T = T_c$ のときに固有値 λ_{sc} は 1 となる。

5.1.2 ギャップ関数

式 (5.26) を解くとギャップ関数は軌道表示で求まるが、式 (2.5) を用いてバンド表示に変換することが できる。式 (5.24)(5.2) から、バンド表示は

$$\bar{\Delta}_{ss'}^{\sigma\sigma'}(k) = \sum_{\mu\nu} \sum_{\ell\ell'} u_{\ell s}^{\mu*}(-k) \,\bar{\Delta}_{\ell\ell'\sigma\sigma'}^{\mu\nu}(k) \, u_{\ell's'}^{\nu*}(k) \tag{5.27}$$

と書けるが、今ハミルトニアン (2.1) が時間反転に対して不変であることを用いると $u_{\ell s}^{\mu *}(-k) = u_{\ell s}^{\mu}(k)$ がいえる。したがって式 (5.27) は

$$\bar{\Delta}_{ss'}^{\sigma\sigma'}(k) = \sum_{\mu\nu} \sum_{\ell\ell'} u_{\ell s}^{\mu}(\mathbf{k}) \,\bar{\Delta}_{\ell\ell'\sigma\sigma'}^{\mu\nu}(k) \, u_{\ell's'}^{\nu*}(\mathbf{k}) \tag{5.28}$$

で計算できる。

また、式 (5.28) はスピン一重項と三重項の秩序変数に分けて書くことができる。Pauli 行列を $\hat{\sigma} = (\hat{\sigma}_x, \hat{\sigma}_y, \hat{\sigma}_z)$ として一重項の秩序変数 $\bar{\psi}$ と三重項の秩序変数 \bar{d} を

$$\begin{bmatrix} \bar{\Delta}_{ss'}^{\uparrow\uparrow}(k) & \bar{\Delta}_{ss'}^{\downarrow\downarrow}(k) \\ \bar{\Delta}_{ss'}^{\downarrow\uparrow}(k) & \bar{\Delta}_{ss'}^{\downarrow\downarrow}(k) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \bar{\psi}_{ss'}(k) + \hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \bar{\boldsymbol{d}}_{ss'}(k) \end{bmatrix} i\hat{\sigma}_y$$
(5.29)

$$= \begin{bmatrix} -d_{ss'}^{x}(k) + id_{ss'}^{y}(k) & \psi_{ss'}(k) + d_{ss'}^{z}(k) \\ -\bar{\psi}_{ss'}(k) + \bar{d}_{ss'}^{z}(k) & \bar{d}_{ss'}^{x}(k) + i\bar{d}_{ss'}^{y}(k) \end{bmatrix}$$
(5.30)

で定義する。よって

$$\bar{\psi}_{ss'}(k) = \frac{1}{2} \left[\bar{\Delta}_{ss'}^{\uparrow\downarrow}(k) - \bar{\Delta}_{ss'}^{\downarrow\uparrow}(k) \right]$$
(5.31)

$$\bar{d}_{ss'}^x(k) = -\frac{1}{2} \left[\bar{\Delta}_{ss'}^{\uparrow\uparrow}(k) - \bar{\Delta}_{ss'}^{\downarrow\downarrow}(k) \right]$$
(5.32)

$$\bar{d}_{ss'}^{y}(k) = \frac{1}{2i} \left[\bar{\Delta}_{ss'}^{\uparrow\uparrow}(k) + \bar{\Delta}_{ss'}^{\downarrow\downarrow}(k) \right]$$
(5.33)

$$\bar{d}_{ss'}^{z}(k) = \frac{1}{2} \left[\bar{\Delta}_{ss'}^{\uparrow\downarrow}(k) + \bar{\Delta}_{ss'}^{\downarrow\uparrow}(k) \right]$$
(5.34)

でスピン一重項と三重項の秩序変数が計算できる。フェルミオンの反交換関係により、 $\bar{\psi}$ 、 \bar{d} は $\bar{\psi}_{ss'}(k) = \bar{\psi}_{s's}(-k)$ 、 $\bar{d}_{ss'}(k) = -\bar{d}_{s's}(-k)$ を満たす。



図 5.1 Feynman ダイヤグラムによる Dyson-Gor'kov 方程式の表現。矢印が 1 つ付いている細線は $\hat{G}^{(0)}(k)$ を、太線は $\hat{G}(k)$ をそれぞれ表す。内向きの矢印が 2 つ付いている太線は $\hat{F}(k)$ を、外向き の矢印が 2 つ付いている太線は $\hat{F}(k)$ をそれぞれ表す。

5.1.3 四極子ゆらぎを媒介としたペアリング相互作用

まずは *d* 電子と四極子ゆらぎの間に働く相互作用を導出する。式 (4.54) を式 (3.3) に代入し、*a*,*a*[†] に ついて 1 次の項を残すと

$$H_{\rm el-quad} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\boldsymbol{kq}} \sum_{p=\pm} \sum_{\mu=\Pr_1}^{\Pr_2} \sum_{\zeta\zeta'} \left(\alpha^{\mu}_{\zeta\zeta'}(p) \, a_{\boldsymbol{q}\mu p} + \alpha^{\mu*}_{\zeta'\zeta}(p) \, a^{\dagger}_{-\boldsymbol{q}\mu p} \right) d^{\dagger}_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}\mu\zeta} d_{\boldsymbol{k}\mu\zeta} \tag{5.35}$$

が得られる。ここで係数 α は

$$\alpha^{\mu}_{\zeta\zeta'}(p) = \sum_{\beta=x,y,z} K^{\beta}_{\zeta\zeta'} x^{\mu\beta}_{01}(p)$$
(5.36)

で与えられる。式 (5.35) に Bogoliubov 変換の関係式 (4.74) を用いると、*d* 電子と四極子波の相互作用が 以下のように得られる。

$$H_{\rm el-quad} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{kq} \sum_{n=1}^{4} \sum_{\mu=\Pr_1}^{\Pr_2} \sum_{\zeta\zeta'} \left(g_{\zeta\zeta'}^{n\mu} \left(q \right) b_{qn} + g_{\zeta'\zeta}^{n\mu*} \left(-q \right) b_{-qn}^{\dagger} \right) d_{k+q\mu\zeta}^{\dagger} d_{k\mu\zeta}$$
(5.37)

$$g_{\zeta\zeta'}^{n\mu}(\boldsymbol{q}) = \sum_{p=\pm} \left(\alpha_{\zeta\zeta'}^{\mu}(p) \, u_{\mu pn}\left(\boldsymbol{q}\right) + \alpha_{\zeta'\zeta}^{\mu*}\left(p\right) \, v_{\mu pn}^{*}\left(-\boldsymbol{q}\right) \right) \tag{5.38}$$

$$= \sum_{\alpha=x,y,z} K_{\zeta\zeta'}^{\alpha} \sum_{p=\pm} \left(x_{01}^{\mu\alpha}(p) \, u_{\mu pn}(q) + x_{10}^{\mu\alpha}(p) \, v_{\mu pn}^{*}(-q) \right)$$
(5.39)

相互作用 (5.37) をダイヤグラムで表現すると図 5.2 のようになる。式 (2.3)、(4.70)、(5.37) を合わせて 電子-四極子ゆらぎ系の全ハミルトニアンは

$$H = H_c + H_{\text{quad}} + H_{\text{el-quad}} \tag{5.40}$$

$$H_{c} = \sum_{\boldsymbol{k}} \sum_{s=1}^{196} \sum_{\sigma=\uparrow\downarrow} \left[\varepsilon_{s} \left(\boldsymbol{k} \right) - \mu \right] \gamma_{\boldsymbol{k}s\sigma}^{\dagger} \gamma_{\boldsymbol{k}s\sigma}$$

$$(5.41)$$

$$H_{\text{quad}} = \sum_{\boldsymbol{q}} \sum_{n=1}^{4} \omega_n \left(\boldsymbol{q} \right) \left(b_{\boldsymbol{q}n}^{\dagger} b_{\boldsymbol{q}n} + \frac{1}{2} \right)$$
(5.42)

$$H_{\rm el-quad} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{q}} \sum_{n=1}^{4} \sum_{\mu=\Pr_1}^{\Pr_2} \sum_{\zeta\zeta'} \left(g_{\zeta\zeta'}^{n\mu} \left(\boldsymbol{q} \right) b_{\boldsymbol{q}n} + g_{\zeta'\zeta}^{n\mu*} \left(-\boldsymbol{q} \right) b_{-\boldsymbol{q}n}^{\dagger} \right) d_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}\mu\zeta}^{\dagger} d_{\boldsymbol{k}\mu\zeta}$$
(5.43)

で表される。



図 5.2 Feynman ダイヤグラムによる d 電子-四極子ゆらぎ相互作用の表現。

次に四極子ゆらぎを媒介としたペアリング相互作用を導出する。以降、四極子波を表す準粒子を quadrupolon と呼ぶことにする。d 電子間のペアリング相互作用として電子-四極子ゆらぎ相互作用によ る有効相互作用の最低次のみを考慮することにすると、ペアリング相互作用は quadrupolon に対する演 算子を

$$\tilde{\varphi}_{\zeta\zeta'}^{n\mu}\left(\boldsymbol{q}\right) = g_{\zeta\zeta'}^{n\mu}\left(\boldsymbol{q}\right) b_{\boldsymbol{q}n} + g_{\zeta'\zeta}^{n\mu*}\left(-\boldsymbol{q}\right) b_{-\boldsymbol{q}n}^{\dagger}$$
(5.44)

で定義し、自由 quadrupolon の温度 Green 関数

$$D^{(0)n,\mu\nu}_{\zeta_1\zeta_2\zeta_3\zeta_4}\left(\boldsymbol{q},\tau\right) = -\left\langle T_\tau \tilde{\varphi}^{n\mu}_{\zeta_1\zeta_2}\left(\boldsymbol{q},\tau\right) \tilde{\varphi}^{n\nu}_{\zeta_3\zeta_4}\left(-\boldsymbol{q},0\right) \right\rangle$$
(5.45)

の *n* に関する和を計算することによって求められる。ここで式 (5.45) の熱平均 $\langle \cdots \rangle_0$ はハミルトニアン (5.47) についてとり、 $\tilde{\varphi}^{n\mu}_{\zeta\zeta'}(\boldsymbol{q},\tau) = e^{\tau H_{\text{quad}}}\tilde{\varphi}^{n\mu}_{\zeta\zeta'}(\boldsymbol{q}) e^{-\tau H_{\text{quad}}}$ である。顕に書くと

$$V^{\mu\nu}_{\zeta_1\zeta_2\zeta_3\zeta_4}\left(\boldsymbol{q},\tau\right) = -\sum_{n=1}^4 D^{(0)n,\mu\nu}_{\zeta_1\zeta_2\zeta_3\zeta_4}\left(\boldsymbol{q},\tau\right)$$
(5.46)

これをダイヤグラムで表すと図 5.3 のようになる。式 (5.45) には

$$D_{\zeta_1\zeta_2\zeta_3\zeta_4}^{(0)n,\mu\nu}(\boldsymbol{q},\tau) = D_{\zeta_1\zeta_2\zeta_3\zeta_4}^{(0)n,\mu\nu}(\boldsymbol{q},\tau+\beta)$$
(5.47)

なる周期性が存在することから、虚時間 r に対する Fourier 変換

$$D_{\zeta_1\zeta_2\zeta_3\zeta_4}^{(0)n,\mu\nu}(\boldsymbol{q},\tau) = T\sum_{\omega} e^{-i\omega\tau} D_{\zeta_1\zeta_2\zeta_3\zeta_4}^{(0)n,\mu\nu}(\boldsymbol{q},i\omega)$$
(5.48)

が定義できる。ここで逆変換は

$$D_{\zeta_{1}\zeta_{2}\zeta_{3}\zeta_{4}}^{(0)n,\mu\nu}(\boldsymbol{q},i\omega) = \int_{0}^{\beta} d\tau e^{i\omega\tau} D_{\zeta_{1}\zeta_{2}\zeta_{3}\zeta_{4}}^{(0)n,\mu\nu}(\boldsymbol{q},\tau)$$
(5.49)

であり、 $\omega = 2\pi mT$ は偶数松原振動数である。同様に虚時間 τ に関するペアリング相互作用の Fourier 変換と逆変換を

$$V^{\mu\nu}_{\zeta_1\zeta_2\zeta_3\zeta_4}\left(\boldsymbol{q},\tau\right) = T\sum_{\omega} e^{-i\omega\tau} V^{\mu\nu}_{\zeta_1\zeta_2\zeta_3\zeta_4}\left(\boldsymbol{q},i\omega\right)$$
(5.50)

$$V^{\mu\nu}_{\zeta_1\zeta_2\zeta_3\zeta_4}\left(\boldsymbol{q},i\omega\right) = \int_0^\beta d\tau e^{i\omega\tau} V^{\mu\nu}_{\zeta_1\zeta_2\zeta_3\zeta_4}\left(\boldsymbol{q},\tau\right) \tag{5.51}$$

で定義し、式 (5.46) の両辺を振動数表示してやれば以下が得られる。

$$V_{\zeta_{1}\zeta_{2}\zeta_{3}\zeta_{4}}^{\mu\nu}(q) = -\sum_{n=1}^{4} \left[\frac{g_{\zeta_{2}\zeta_{1}}^{n\mu}(q) g_{\zeta_{4}\zeta_{3}}^{n\nu*}(q)}{\omega_{n}(q) - i\omega} + \frac{g_{\zeta_{1}\zeta_{2}}^{n\mu*}(-q) g_{\zeta_{3}\zeta_{4}}^{n\nu}(-q)}{\omega_{n}(q) + i\omega} \right]$$
(5.52)

ここで $q = (\mathbf{q}, i\omega)$ である。



図 5.3 Feynman ダイヤグラムによる四極子ゆらぎを媒介としたペアリング相互作用の表現。

5.2 計算結果

次に計算結果について述べる。計算は Brillouin ゾーンを $N = 16^3$ の波数点に分割し、松原振動数に 関する和は 512 個の値 ($-511\pi T \le \varepsilon_n \le 511\pi T$) について行った。ペアリング相互作用は前章で得られ た四極子ゆらぎの固有値、固有ベクトルを用いて計算した。尚、Eliashberg 方程式を解く際には 196 軌 道模型に基づくバンド構造を用いている。196 軌道模型は含む軌道の数が多いため、Pr5*d*-*t*_{2g} 軌道が全軌 道に占める重みの割合は Fermi 面上でどうしても小さくなる。そのため、転移温度 *T_c* が計算機の性能の 許す温度 *T*_{thresh} を超えて低温となってしまう。そこでペアリング相互作用全体を定数倍し、*T_c* > *T*_{thresh} となるようにする。具体的には、Pr*T*₂Al₂₀ (*T* =Ti,V) ともにペアリング相互作用を 100 倍し、 $\lambda_{sc} = 1$ となるときのギャップ関数を計算結果とした。

5.2.1 ギャップ関数

図 5.4 と図 5.5 に $\Pr T_2 Al_{20}$ (T = Ti, V) について得られたギャップ関数をそれぞれ示す。いずれもバ ンド対角項であり、 $\varepsilon = \pi T$ の成分に対する結果である。f 電子に対するスピン-軌道相互作用の効果がペ アリング相互作用を介して d 電子にも取り込まれるため、ギャップ関数はスピンの多重項で分離しない。 $\Pr Ti_2 Al_{20}$ について、スピン一重項の成分は全ての Fermi 面で符号反転がない。一方、スピン三重項の成 分は各 Fermi 面で符号反転を伴い、band67-72 にはノードが存在する。 $\Pr V_2 Al_{20}$ について、スピン一重 項の成分は各 Fermi 面毎にノードが存在し、符号反転を伴う。一方、スピン三重項の成分は各 Fermi 面 で符号反転をしない。スピン-軌道相互作用の効果を反映したペアリング相互作用やこれらギャップ関数 は大変複雑であり、超伝導対称性と併せてその解析は将来の課題である。



図 5.4 四極子秩序下における $\Pr{Ti_2Al_{20}}$ のギャップ関数 (バンド対角項、 $\varepsilon = \pi T$)。Fermi 面上の 黒実線はノードを表す。図は Fermi 面描画ソフト FermiSurfer[62] を用いて作成した。



図 5.5 四極子秩序下における $\Pr V_2 Al_{20}$ の超伝導ギャップ関数 (バンド対角項、 $\varepsilon = \pi T$)。Fermi 面上の黒実線はノードを表す。図は Fermi 面描画ソフト FermiSurfer[62] を用いて作成した。

5.3 まとめと議論

この章では前章の結果に基づき、四極子ゆらぎを媒介としたペアリング相互作用を導出し、超伝導 ギャップ関数を計算した。得られたギャップ関数は、PrTi₂Al₂₀では、各 Fermi 面で符号反転がないスピ ン一重項の成分と符号反転を伴うスピン三重項の成分から成る。反対に、PrV₂Al₂₀では各 Fermi 面で符 号反転を伴うスピン一重項の成分と符号反転を伴わないスピン三重項の成分から成る。計算したペアリン グ相互作用やギャップ関数には、*f*電子を通してスピン-軌道相互作用の効果が取り込まれている。その ため内容が大変複雑であり、超伝導対称性と併せてその解析は将来の課題として残されている。

第6章

まとめと今後の課題

この章では、前章までに得られた結果をまとめ、今後の課題について述べる。はじめに結果のまとめを 行い、次に今後の課題について述べる。

6.1 まとめ

第2章では $\Pr T_2 Al_{20}$ (T = Ti, V) に対する第一原理計算を行い、その結果に基づいて有効 196 軌道模型の導出をした。導出した有効模型は $\Pr T_2 Al_{20}$ (T = Ti, V) における c 電子の電子状態をよく再現する。

第3章では第2章で導出した有効 196 軌道模型に基づき、 $\Pr T_2 Al_{20}$ (*T* =Ti,V)の $\Pr -4f$ 電子間に働く RKKY 相互作用を計算した。計算した RKKY 相互作用から導かれる多極子秩序の秩序波数は、 $\Pr Ti_2 Al_{20}$ に対して $\boldsymbol{Q} = (0,0,0) 2\pi/a$ 、 $\Pr V_2 Al_{20}$ に対して $\boldsymbol{Q} = (1/2,0,1/2) 2\pi/a$ であり、 $\Pr Ti_2 Al_{20}$ が FQ、 $\Pr V_2 Al_{20}$ が AFQ 秩序を示すという実験による観測と整合する。

第4章では第3章で得られた RKKY 相互作用を用いて Pr $_2$ Al₂₀ (T=Ti, V) における四極子秩序と そのゆらぎの計算を行った。PrTi₂Al₂₀ では、 $T_Q = 2.0$ K で秩序変数に非常に小さなとび (~0.01)を伴 う1 次転移が起こる。このとき実現する電子状態は、Pr₁ と Pr₂ で秩序変数に符号反転を伴う O_u 型の FQ 秩序であり、符号反転を伴うことを除き中性子散乱 [26] や超音波実験 [27]、NMR の実験 [28] とコン システントである。PrV₂Al₂₀ では、 $T_Q = 0.6$ K、 $T^* = 0.4$ K でそれぞれ 2 次、1 次転移が起こる。実現 する電子状態はいずれも O_v 型の AFQ 秩序であり、 $T^* < T \le T_Q$ 、 $T \le T^*$ における電子状態をそれぞ れ AFQ-I 相、AFQ-II 相とすれば、AFQ-I 相では Pr₁ と Pr₂ で秩序変数に符号反転を伴わないストラ イプ型の AFQ 秩序、AFQ-II 相では符号反転を伴う交替型の AFQ 秩序が実現する。正常相から AFQ-I 相、AFQ-I 相から AFQ-II 相への 2 つの転移は比熱測定 [31] で観測されているダブルピークに対応する 可能性がある。実際、得られた電子状態に基づき比熱の計算を行ったところ、 $T = T_Q, T^*$ でピークを持 つ温度依存性が得られた。さらに、得られた秩序下電子状態に基づいて Pr $_2$ Al₂₀ の四極子波分散を計 算した。得られた分散は RKKY 相互作用の異方性を反映したものとなっており、PrTi₂Al₂₀ では八極子間に 働く相互作用のみを起源とした 0.1K 程度の幅の分散が得られた。

第5章では第4章で求めた四極子ゆらぎの計算結果を基に、四極子ゆらぎを媒介としたペアリング相互作用を計算した。計算したペアリング相互作用に基づいて線形化 Eliashberg 方程式を解き、超伝導

ギャップ関数を求めたところ、PrTi₂Al₂₀ では、各 Fermi 面で符号反転がないスピン一重項の成分と符号 反転を伴うスピン三重項の成分から成るギャップ関数、PrV₂Al₂₀ では各 Fermi 面で符号反転を伴うスピ ン一重項の成分と符号反転を伴わないスピン三重項の成分から成るギャップ関数が得られた。

6.2 今後の課題

今後の課題としては以下のようなものがある。

- 1. 四極子ゆらぎを媒介としたペアリング相互作用及び超伝導ギャップ関数の解析
- 2. 結晶場励起状態や、籠との混成効果をはじめとしたサイト間 c-f 混成の効果の取り込み
- 3. PrT₂Al₂₀(T =Ti,V)以外の Pr1-2-20 系物質への本研究の理論適用
- 4. f 電子の遍歴描像に基づく Pr1-2-20 系の四極子秩序、超伝導の計算

1. について、得られたギャップ関数及びペアリング相互作用は大変複雑であり、これらの解析が第一に将 来の課題として残されている。2. について、 $\Pr{Ti_2Al_{20}}$ において $\Pr_1\Pr_2$ で四極子秩序変数の符号が反転 する不整合は、第4章でも述べたように、これらの効果が取り込まれていないことが原因だと考えられ る。こうした効果を取り込む形で理論を再構築し、計算を実行したい。3. について、 $\Pr{1-2-20}$ 系では Zn 系や Cd 系といった他の物質群も精力的に研究が行われている。 $\Pr{T_2Al_{20}}$ (T = Ti,V)だけでなく、こう いった物質群にも本研究の理論を適用した計算を行いたい。4. について、本研究では $\Pr{V_2Al_{20}}$ に対しf電子が十分局在していると仮定して理論を適用した。こうした仮定を設けず、f 電子の遍歴描像に基づい た理論を構築することは重要であると考える。

付録 A

多極子演算子の性質

本付録では多極子演算子の持つ性質について論ずる。多極子演算子は特殊ユニタリ群の生成子として表 される。ゆえにまずは特殊ユニタリ群について見ていく。次に特殊ユニタリ群の生成子について成り立つ 関係式を用いて、多極子演算子の性質を見ていく。

A.1 特殊ユニタリ群 SU(*n*)

ユニタリ行列は以下で定義される行列である。

$$U^{\dagger}U = UU^{\dagger} = \hat{1} \tag{A.1}$$

すなわち $U^{\dagger} = U^{-1}$ であり、任意のユニタリ行列に対して必ず逆行列が存在する。以下では特に断らな い限り、U, V をユニタリ行列とする。ユニタリ行列は積に関して閉じており、結合律を満たす。また単位 行列もユニタリ行列である。したがって n 次元ユニタリ行列の集まりは群を成す。この群をユニタリ群 と呼び、U(n) と表す。ユニタリ群 U(n) の元の中でも、行列式が1 であるものの集まりは U(n) の部分 群を成し、特殊ユニタリ群 SU(n) という名前がついている。任意の正規行列、すなわち $[A, A^{\dagger}] = 0$ を 満たす行列 A はユニタリ変換によって対角化可能である。ゆえにユニタリ行列もユニタリ変換によって 対角化可能であり、その固有値は絶対値が全て1 である。したがって

$$V^{\dagger}UV = \begin{bmatrix} e^{i\theta_{1}} & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & e^{i\theta_{2}} & \ddots & \vdots \\ \vdots & \ddots & \ddots & 0 \\ 0 & \cdots & 0 & e^{i\theta_{n}} \end{bmatrix}$$
(A.2)
= $\hat{1} + i\Lambda - \frac{1}{2}\Lambda^{2} + \cdots$ (A.3)

$$\Lambda = \begin{bmatrix} \theta_1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \theta_2 & \ddots & \vdots \\ \vdots & \ddots & \ddots & 0 \\ 0 & \cdots & 0 & \theta_n \end{bmatrix}$$
(A.4)

であり、 θ_k ($k = 1, 2, \dots, n$) は実数である。式 (A.3) の両辺に左から V、右から V[†] をかけて

$$U = \hat{1} + iV\Lambda V^{\dagger} - \frac{1}{2}V\Lambda^{2}V^{\dagger} + \cdots$$
$$= \hat{1} + iH - \frac{1}{2}H^{2} + \cdots$$
$$= e^{iH}$$
(A.5)

但し $H = V\Lambda V^{\dagger}$ であり、 $V\Lambda^{n}V^{\dagger} = (V\Lambda V^{\dagger})^{n}$ を式変形に用いた。 $H^{\dagger} = (V\Lambda V^{\dagger})^{\dagger} = V\Lambda V^{\dagger} = H$ か ら、H はエルミート行列であることが分かる。すなわち任意のn 次元ユニタリ行列はn 次元エルミート 行列を用いて記述できる。

ここで n 次元ユニタリ変換の自由度を考えてみる。n 次元複素行列は 2n² 個の実数で記述される。 ユニタリ行列を構成する各列ベクトルは正規直交関係を満たすので(式(A.1)と同値)、2n² 個の実 数には 2 ×_n C₂ + n = n² 個の束縛条件が付く。ゆえに n 次元ユニタリ行列を指定する実数パラメー タは 2n² - n² = n² である。ところで、ユニタリ行列はエルミート行列を用いて記述できるのだか ら、エルミート行列も n² 個の実数によって記述されるはずである。実際、エルミート行列の定義か ら、エルミート行列を指定する実数パラメータは対角要素(実数)に n 個、非対角要素(複素数)に 2×(n²/2 - n/2) = n (n - 1) 個存在し、合わせて n² 個である。もし行列式が1という条件が付けば束縛 条件が一つ増え、ユニタリ行列とそれを指定するエルミート行列は n² - 1 個の実数パラメータで記述され ることとなる。このときの束縛条件について詳しく見ていく。行列の積に関して det AB = det A det B が成り立つので、式(A.1) からユニタリ行列の行列式は

$$\det U = e^{i\theta} \tag{A.6}$$

$$\det U^{\dagger} = e^{-i\theta} \tag{A.7}$$

ここでθは実数である。したがって (A.2) 式の両辺に対して行列式を計算すると

$$\det U = \exp\left(i\sum_{k=1}^{n}\theta_k\right) = \exp\left(i\operatorname{Tr}\left[\Lambda\right]\right) \tag{A.8}$$

ゆえに det U = 1を満たすための条件は lを整数として

$$\operatorname{Tr}\left[\Lambda\right] = 2\pi l \tag{A.9}$$

ここで対角和の準置換の性質 Tr [AB] = Tr [BA] を用いると Tr [Λ] = Tr [$\Lambda V^{\dagger}V$] = Tr [$V\Lambda V^{\dagger}$] = Tr [H] だから

$$\mathrm{Tr}\left[H\right] = 0 \tag{A.10}$$

ここで l = 0 と選んだ。したがって SU(n) の元は対角和が 0 のエルミート行列を用いて記述でき、 $n^2 - 1$ 個の実数パラメータで指定される。すなわち $t_k(k = 1, 2, \dots, n^2 - 1)$ を実数、 $X_k(k = 1, 2, \dots, n^2 - 1)$ を対角和 0 の線形独立なエルミート演算子として、*H* を

$$H = \sum_{k=1}^{n^2 - 1} t_k X_k \tag{A.11}$$

と表せる。ゆえに SU(n) の元は

$$U = \exp\left(i\sum_{k=1}^{n^2-1} t_k X_k\right) \tag{A.12}$$

$$=e^{i\boldsymbol{t}\cdot\boldsymbol{X}} \tag{A.13}$$

 X_k ($k = 1, \dots, n^2 - 1$) を SU(n)の生成子という。特に SU(2)のとき、生成子 X_k (k = 1, 2, 3)は Pauli 行列、SU(3)のとき、生成子 X_k ($k = 1, \dots, 8$)は Gell-Mann 行列である。SU(n)の元は実数パラメー タの組 $t = (t_1, \dots, t_{n^2-1})$ によって指定され、t = 0が単位元に対応する。一般の有限パラメータ T に 対する元は無限小変換 t = T/N (N は十分大きい自然数)を繰り返せば得られることから^{*1}、式 (A.13) の指数関数の展開を単位元近傍の 1 次まで取ればよく、

$$U \sim \hat{1} + it \cdot X \tag{A.14}$$

$$=\hat{1}+i\sum_{k=1}^{n^2-1}t_kX_k$$
(A.15)

とすればよい。この元の表現と群の要請(積に関して閉じていること)が同時に満たされるためには

$$e^{i\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{X}}e^{i\boldsymbol{\beta}\cdot\boldsymbol{X}} = e^{i\boldsymbol{\gamma}\cdot\boldsymbol{X}} \tag{A.16}$$

が生成子の 2 次の項まで完全に一致するようなパラメータ α, β, γ が存在する必要がある。両辺を Taylor 展開し、2 次の項まで全て正確に拾い両辺を比較すると、任意の $k, k'(=1, 2, \cdots, n^2 - 1)$ について

$$\alpha_k + \beta_k = \gamma_k \tag{A.17}$$

$$\alpha_k \alpha_{k'} + 2\alpha_k \beta_{k'} + \beta_k \beta_{k'} = \gamma_k \gamma_{k'} \tag{A.18}$$

が満たされていなければならないことが分かる。式 (A.17)(A.18) は

$$\alpha_k + \beta_k = \gamma_k \tag{A.19}$$

$$\alpha_k \beta_{k'} = \alpha_{k'} \beta_k \tag{A.20}$$

と書き直せるが、この関係式は

$$i\sum_{k} (\alpha_{k} + \beta_{k} - \gamma_{k}) X_{k} - \frac{1}{2} \sum_{kk'} \alpha_{k} \beta_{k'} [X_{k}, X_{k'}] = 0$$
(A.21)

と一つの式で表すこともできる。これをさらに変形して

$$[X_k, X_{k'}] = 2i \sum_{k''} f_{kk'k''} X_{k''}$$
(A.22)

$$\alpha_k + \beta_k - \sum_{k'k''} \alpha_{k''} \beta_{k'} f_{k''k'k} = \gamma_k \tag{A.23}$$

*1 $\lim_{N \to \infty} \left(\hat{1} + i \boldsymbol{T} / N \cdot \boldsymbol{X} \right)^N = e^{i \boldsymbol{T} \cdot \boldsymbol{X}}$

が同時に成り立つと書いてもよい。 $f_{kk'k''}$ を構造定数といい、構造定数が決まると SU(n) の代数的構造 が全て決まる。(A.22) 式から、 $f_{iik} = 0$ 、 $f_{ijk} = -f_{jik}$ が分かる。また X_k がエルミート行列であること から、構造定数は実数であることもいえる。

ところで、SU(n) 生成子の組 $X_k(k = 1, \cdots, n^2 - 1)$ は線形独立であればどう選んでもよい。そこで、 以下の正規直交関係性を満たすように選ぶこととする。

$$\frac{1}{n} \operatorname{Tr} \left[X_k X_l \right] = \delta_{kl} \tag{A.24}$$

加えて生成子の組が式 (A.22)(A.23) を満たすには積に関して以下の関係式を満たしていなければならない。

$$X_i X_j = \hat{1}\delta_{ij} + \sum_k \left(g_{ijk} + if_{ijk}\right) X_k \tag{A.25}$$

ここで g_{ijk} は構造定数の対称部分であり、 $g_{iik} = 0, g_{ijk} = g_{jik}$ を満たす。この表式から生成子の反交換 関係について成り立つ式

$$\{X_i, X_j\} = 2\left(\hat{1}\delta_{ij} + \sum_k g_{ijk}X_k\right)$$
(A.26)

が導ける。(A.26)、(A.22) 式に対して (A.24) 式を用いると、構造定数 g_{ijk}, f_{ijk} はそれぞれ

$$g_{ijk} = \frac{1}{2n} \operatorname{Tr}\left[\left\{X_i, X_j\right\} X_k\right]$$
(A.27)

$$if_{ijk} = \frac{1}{2n} \operatorname{Tr}\left[\left[X_i, X_j \right] X_k \right]$$
(A.28)

と表される。

A.2 多極子演算子

多極子演算子はその固有値が物理量であることからエルミート演算子でなくてはならない。加えて常磁性相では自発分極がないことから、対角和が0であることが要請される。したがって結晶場の基底がn次元であるとき、単位行列(単極子)を除く独立な多極子演算子は $n^2 - 1$ 個存在し、それらはSU(n)の生成子として記述される。これは考慮すべき多極子演算子の数が結晶場基底の次元の2乗に比例して増えることを意味する。しかし通常、結晶場励起状態の効かない極低温では、結晶場基底状態に状態空間を制限して議論を展開すればよい。すなわち、結晶場基底状態の縮重度(擬縮退も含む)がdであったとすると、系の活性な多極子モーメントは $n^2 - 1$ 個から $d^2 - 1$ 個へ減少する。結晶場準位は希土類サイトにおける点群の既約表現に基づいて分類されるが、この $d^2 - 1$ 個の活性な多極子モーメントは、結晶場基底 状態の既約表現に基づいて分類されるが、この $d^2 - 1$ 個の活性な多極子モーメントは、結晶場基底

$$\Gamma_{\rm GS} \times \Gamma_{\rm GS} = \sum_{r} q_r \Gamma_r \tag{A.29}$$

と既約分解したときの Γ_r のいずれかと同じ対称性を持つ。Pr1-2-20系では結晶場基底状態が非 Kramers 二重項 Γ_3 であり (d=2)、

$$\Gamma_3 \times \Gamma_3 = \Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_3 \tag{A.30}$$

であることから、電気単極子(Γ_1 対称性)を除く活性で独立な多極子演算子の数は $d^2 - 1 = 2^2 - 1 = 3$ つで、それぞれ Γ_2 の対称性を持つ磁気八極子 T_{xyz} と Γ_3 の対称性を持つ電気四極子 O_u, O_v である。ま たこれらの演算子は Γ_3 二重項基底に対して SU(d = 2)の生成子、すなわち Pauli 行列 $\boldsymbol{\tau} = (\tau_x, \tau_y, \tau_z)$ を用いて以下のように記述される。

$$O_u \propto \frac{1}{2} \left(3J_z^2 - J^2 \right) \propto \tau_z$$
 (A.31)

$$O_v \propto \frac{\sqrt{3}}{2} \left(J_x^2 - J_y^2 \right) \propto \tau_x \tag{A.32}$$

$$T_{xyz} \propto \frac{\sqrt{15}}{6} J_x \bar{J}_y J_z \propto \tau_y \tag{A.33}$$

以下では状態空間を結晶場基底状態のみの部分空間に限定して話を進める。単位胞*i*内のサイト μ における結晶場固有状態がm ($m = 1, 2, \cdots, d$) である状態を $|i\mu m\rangle = a_{i\mu m}^{\dagger}|0\rangle$ とする。式 (A.24) に対応して、単位胞*i*内のサイト μ における多極子演算子 $\hat{X}^{\mu}_{\alpha}(i)$ ($\alpha = 1, 2, \cdots, d^2 - 1$)を次のように規格化すると、前節で導いた関係式がそのまま使える。

$$\frac{1}{d} \operatorname{Tr}_{i\mu} \left[\hat{X}^{\mu}_{\alpha}\left(i\right) \hat{X}^{\mu}_{\beta}\left(i\right) \right] = \delta_{\alpha\beta} \tag{A.34}$$

 $\operatorname{Tr}_{i\mu}\left[\cdots\right] = \sum_{m=1}^{d} \langle i\mu m | \cdots | i\mu m \rangle$ である。例えば $\hat{X}^{\mu}_{\alpha}(i) (\alpha = 1, 2, \cdots, d^2 - 1)$ は以下の関係式を満たす。

$$\hat{X}^{\mu}_{\alpha}(i)\,\hat{X}^{\nu}_{\beta}(j) = \delta_{ij}\delta_{\mu\nu} \left[\delta_{\alpha\beta} + \sum_{\gamma} \left(g_{\alpha\beta\gamma} + if_{\alpha\beta\gamma}\right)\hat{X}^{\mu}_{\gamma}(i)\right] \tag{A.35}$$

また $\hat{X}^{\mu}_{\alpha}(i)$ は第二量子化表示で次のように書ける。

$$\hat{X}^{\mu}_{\alpha}(i) = \sum_{mm'} x^{\alpha}_{mm'} a^{\dagger}_{i\mu m} a_{i\mu m'}$$
(A.36)

ここで $x^{\alpha}_{mm'} = \langle m | \hat{X}_{\alpha} | m' \rangle$ であり、 $\hat{X}^{\mu}_{\alpha} (i)$ がエルミート演算子であることから $x^{\alpha}_{mm'} = x^{\alpha*}_{m'm}$ である。 これと式 (A.34) から

$$\frac{1}{d}\sum_{mm'} x^{\alpha}_{mm'} x^{\beta*}_{mm'} = \delta_{\alpha\beta} \tag{A.37}$$

が成り立つ。式 (A.37) を用いれば

$$a_{i\mu m}^{\dagger} a_{i\mu m'} = \frac{1}{d} \sum_{\alpha} x_{mm'}^{\alpha *} \hat{X}_{\alpha}^{\mu} (i)$$
 (A.38)

の関係が成り立つことは容易に確かめられる。式 (A.38) の両辺を Fourier 変換すると波数表示した関係式

$$\sum_{\boldsymbol{k}} a^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\mu m} a_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}\mu m'} = \frac{1}{d} \sum_{\alpha} x^{\alpha *}_{mm'} \hat{X}^{\mu}_{\alpha} \left(\boldsymbol{q}\right)$$
(A.39)

が得られる。

付録 B

解析計算の詳細

本付録では、本論で省略した解析計算の詳細についてまとめる。

B.1 近藤格子模型の導出

軌道縮退の効果を含み、 f^n 多体状態について顕に書いた周期 Anderson 模型 [47] は次のように与えられる。

$$H_{\text{PAM}} = H_c + H_f + H_{c-f} \tag{B.1}$$

$$H_{c} = \sum_{\boldsymbol{k}\sigma} \sum_{\nu\nu'} \sum_{\ell\ell'} h_{\ell\ell'}^{\nu\nu'} \left(\boldsymbol{k} \right) c_{\boldsymbol{k}\nu\ell\sigma}^{\dagger} c_{\boldsymbol{k}\nu'\ell'\sigma}$$
(B.2)

$$H_f = \sum_{\boldsymbol{k}\mu mn} E_m^{(n)} a_{\boldsymbol{k}\mu m}^{(n)\dagger} a_{\boldsymbol{k}\mu m}^{(n)}$$
(B.3)

$$H_{c-f} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\boldsymbol{k}n} \sum_{\mu\nu} \sum_{mm'} \sum_{\ell\sigma} \left(V_{mm'\ell\sigma}^{(n)\mu\nu} \left(\boldsymbol{k} \right) f_{\boldsymbol{k}\mu mm'}^{(n)\dagger} c_{\boldsymbol{k}\nu\ell\sigma} + \text{h.c.} \right)$$
(B.4)

(B.2) は c 電子の運動エネルギーと結晶中の周期ポテンシャルを表す項で、前章の式 (2.2) と同じもので ある。 $c_{k\nu\ell\sigma}$ は波数 k、スピン σ で、単位胞内のサイト ν の軌道 ℓ を占有する c 電子の消滅演算子であ り、 $h_{\ell\ell'}^{\nu\nu'}(\mathbf{k})$ は波数表示した遷移積分を表す。(B.3) は f^n 多体状態に対するエネルギー項であり、bare な一電子 f 軌道のエネルギー準位 ε_f 、スピン-軌道相互作用、Coulomb 相互作用 U のハミルトニアンを f^n 波動関数で同時に対角化すると得られる。 $a_{k\mu m}^{(n)}$ は単位胞内のサイト μ における波数 k、量子状態 m の f^n 多体状態に対する消滅演算子であり、n が偶数(奇数)のときボソン(フェルミオン)演算子とし て振る舞う。(B.4) は c-f 混成項で、演算子 $f_{k\mu mm'}^{(n)}$ は

$$f_{\boldsymbol{k}\mu mm'}^{(n)} = \sum_{\boldsymbol{k'}} a_{\boldsymbol{k'}\mu m'}^{(n-1)\dagger} a_{\boldsymbol{k'}+\boldsymbol{k}\mu m}^{(n)}$$
(B.5)

で定義される。 $V_{mm'\ell\sigma}^{(n)\mu\nu}(\mathbf{k})$ はf電子が1つ増え、n個となるときの混成行列要素を表す。

以下ではハミルトニアン (B.1) に対して式 (B.4) を摂動項とし、Schrieffer-Wolff (SW) 変換 [63] に よって有効ハミルトニアンを導く。すなわち、

$$H_{c-f} + \left[\hat{S}_{\mathrm{W}}, H_c + H_f\right] = 0 \tag{B.6}$$
を満たし、摂動項 (B.4) と同形の反エルミート演算子(以下、SW 変換子と呼ぶ)

$$\hat{S}_{W} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\boldsymbol{k}n} \sum_{\mu\nu} \sum_{mm'} \sum_{\ell\sigma} \left(A_{mm'\ell\sigma}^{(n)\mu\nu}(\boldsymbol{k}) f_{\boldsymbol{k}\mu mm'}^{(n)\dagger} c_{\boldsymbol{k}\nu\ell\sigma} - A_{mm'\ell\sigma}^{(n)\mu\nu\ast}(\boldsymbol{k}) c_{\boldsymbol{k}\nu\ell\sigma}^{\dagger} f_{\boldsymbol{k}\mu mm'}^{(n)} \right)$$
(B.7)

によって、c-f 交換相互作用 H_{cf-ex} を次のように計算する。

$$H_{cf-ex} = \frac{1}{2} \left[\hat{S}_{W}, H_{c-f} \right]$$
(B.8)

式 (B.7) の係数 $A_{mm'\ell\sigma}^{(n)\mu\nu}(\mathbf{k})$ は、条件式 (B.6) により決められる。演算子 $a_{\mathbf{k}\mu m}^{(n)}$ の満たす関係(交換関係 か反交換関係か)が n に依存することに注意すると

$$A_{mm'\ell\sigma}^{(n)\mu\nu}(\mathbf{k}) = \frac{V_{mm'\ell\sigma}^{(n)\mu\nu}(\mathbf{k})}{E_m^{(n)} - E_{m'}^{(n-1)} - h_{\ell\ell}^{\nu\nu}(\mathbf{k})}$$
(B.9)

と求まる。したがって SW 演算子は

$$\hat{S}_{W} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}n} \sum_{\mu\nu} \sum_{mm'} \sum_{\ell\sigma} \left(\begin{array}{c} \frac{V_{mm'\ell\sigma}^{(n)\mu\nu}(\mathbf{k})}{E_{m}^{(n)-1} - h_{\ell\ell}^{\nu\nu}(\mathbf{k})} f_{\mathbf{k}\mu mm'}^{(n)\dagger} c_{\mathbf{k}\nu\ell\sigma} \\ -\frac{V_{mm'\ell\sigma}^{(n)\mu\nu\ast}(\mathbf{k})}{E_{m}^{(n)-1} - h_{\ell\ell}^{\nu\nu}(\mathbf{k})} c_{\mathbf{k}\nu\ell\sigma}^{\dagger} f_{\mathbf{k}\mu mm'}^{(n)} \end{array} \right)$$
(B.10)

と書け、これに基づき式 (B.8) を計算すると、

$$H_{cf-ex} = \frac{1}{N} \sum_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{k}'\boldsymbol{k}''} \sum_{mm'} \sum_{\mu\nu\nu'} \sum_{\ell\ell'\sigma\sigma'} K^{\mu\nu\nu'}_{mm'\ell\ell'\sigma\sigma'} \left(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{k}'\right) a^{\dagger}_{\boldsymbol{k}''\mu m} a_{\boldsymbol{k}''+\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}'\mu m'} c^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\nu\ell\sigma} c_{\boldsymbol{k}'\nu'\ell'\sigma'} \tag{B.11}$$

となる。但し f 電子数 n が保存する項のみを考慮し、n についての和と添え字を省略した。Kondo 結合 $K^{\mu\nu\nu'}_{mm'\ell\ell'\sigma\sigma'}(\mathbf{k},\mathbf{k'})$ は

$$K_{mm'\ell\ell'\sigma\sigma'}^{\mu\nu\nu'}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k'}) = K_{mm'\ell\ell'\sigma\sigma'}^{(-)\mu\nu\nu'}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k'}) + K_{mm'\ell\ell'\sigma\sigma'}^{(+)\mu\nu\nu'}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k'})$$
(B.12)

$$K_{mm'\ell\ell'\sigma\sigma'}^{(-)\mu\nu\nu'}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k'}) = \frac{1}{2} \sum_{\eta} \left(\frac{V_{m'\eta\ell\sigma}^{(n)\mu\nu*}(\boldsymbol{k}) V_{m\eta\ell'\sigma'}^{(n)\mu\nu}(\boldsymbol{k'})}{E_{m}^{(n)} - E_{\eta}^{(n-1)} - h_{\ell'\ell'}^{\nu'\nu'}(\boldsymbol{k'})} + \frac{V_{m'\eta\ell\sigma}^{(n)\mu\nu*}(\boldsymbol{k}) V_{m\eta\ell'\sigma'}^{(n)\mu\nu}(\boldsymbol{k'})}{E_{m'}^{(n)} - E_{\eta}^{(n-1)} - h_{\ell\ell}^{\nu\nu}(\boldsymbol{k'})} \right)$$
(B.13)

$$K_{mm'\ell\ell'\sigma\sigma'}^{(+)\mu\nu\nu'}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k'}) = \frac{1}{2} \sum_{\eta} \left(\frac{V_{\eta m\ell\sigma}^{(n+1)\mu\nu*}(\boldsymbol{k}) V_{\eta m'\ell'\sigma'}^{(n+1)\mu\nu'}(\boldsymbol{k'})}{E_{m'}^{(n)} - E_{\eta}^{(n+1)} + h_{\ell'\ell'}^{\nu'\nu'}(\boldsymbol{k'})} + \frac{V_{\eta m\ell\sigma}^{(n+1)\mu\nu*}(\boldsymbol{k}) V_{\eta m'\ell'\sigma'}^{(n+1)\mu\nu'}(\boldsymbol{k'})}{E_{m}^{(n)} - E_{\eta}^{(n+1)} + h_{\ell\ell}^{\nu\nu}(\boldsymbol{k'})} \right)$$
(B.14)

と、f 電子が 1 つ増える過程 (B.13) と減る過程 (B.14) の和で表される。 η は $f^{n\pm 1}$ 多体状態に対する ラベルである。 $E_m^{(n+1)} - E_\eta^{(n)} \sim \varepsilon_f + U$ と近似できることから、式 (B.13)(B.14) のエネルギー分母は Coulomb 相互作用 U の大きさを特徴づける量であることが分かる。また散乱に寄与する c 電子を Fermi 準位近傍のものに限定すると、エネルギー分母は波数 k やサイト ν 、軌道 ℓ に依らなくなる。そこで式 (B.13)(B.14) を

$$K_{mm'\ell\ell'\sigma\sigma'}^{(-)\mu\nu\nu'}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k'}) \sim \sum_{\eta} D^{(-)} V_{m'\eta\ell\sigma}^{(n)\mu\nu*}(\boldsymbol{k}) V_{m\eta\ell'\sigma'}^{(n)\mu\nu'}(\boldsymbol{k'})$$
(B.15)

$$K_{mm'\ell\ell'\sigma\sigma'}^{(+)\mu\nu\nu'}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k'}) \sim \sum_{\eta} D^{(+)} V_{\eta m\ell\sigma}^{(n+1)\mu\nu*}(\boldsymbol{k}) V_{\eta m'\ell'\sigma'}^{(n+1)\mu\nu'}(\boldsymbol{k'})$$
(B.16)

と書くことにする。式 (A.39) を用いると、式 (B.11) は多極子演算子を使って書き直すことができる。

$$H_{cf-ex} = \frac{1}{N} \sum_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{k'}} \sum_{\alpha} \sum_{\mu\nu\nu'} \sum_{\ell\ell'\sigma\sigma'} K^{\mu\nu\nu'}_{\alpha\ell\ell'\sigma\sigma'} \left(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{k'}\right) \hat{X}^{\mu}_{\alpha} \left(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k'}\right) c^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\nu\ell\sigma} c_{\boldsymbol{k'}\nu'\ell'\sigma'} \tag{B.17}$$

ここで結合 $K^{\mu
u
u'}_{lpha\ell\prime\sigma\sigma\prime}\left(m{k},m{k'}
ight)$ は

$$K^{\mu\nu\nu'}_{\alpha\ell\ell'\sigma\sigma'}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k'}) = \frac{1}{d} \sum_{mm'} x^{\alpha*}_{mm'} K^{\mu\nu\nu'}_{mm'\ell\ell'\sigma\sigma'}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k'})$$
(B.18)

で表され、dは結晶場基底状態の次元である。

また、*c*-*f* 混成の Fourier 変換は

$$V_{mm'\ell\sigma}^{(n)\mu\nu}\left(\boldsymbol{k}\right) = \sum_{i-j} V_{mm'\ell\sigma}^{(n)\mu\nu}\left(i,j\right) e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\left(\boldsymbol{R}_{i}-\boldsymbol{R}_{j}\right)}$$
(B.19)

で定義されている。局所的な *c-f* 混成 ($i = j, \mu = \nu$)のみが考慮されるとき、式 (B.15) から $V_{mm'\ell\sigma}^{(n)\mu\nu}(\mathbf{k}) \equiv V_{mm'\ell\sigma}^{(n)}$ は波数 \mathbf{k} とサイト μ に依らなくなる。したがって局所 *d-f* 交換相互作用式 (B.11) は次のように書ける。

$$H_{df-ex}^{\text{loc}} = \frac{1}{N} \sum_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{q}} \sum_{\mu\alpha} \sum_{\ell\ell'\sigma\sigma'} K_{\ell\ell'\sigma\sigma'}^{\alpha} \hat{X}_{\alpha}^{\mu}(\boldsymbol{q}) c_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}\mu\ell\sigma}^{\dagger} c_{\boldsymbol{k}\mu\ell'\sigma'}$$
(B.20)

$$K^{\alpha}_{\ell\ell'\sigma\sigma'} = \frac{1}{d} \sum_{mm'} \sum_{\eta} x^{\alpha*}_{mm'} \left[D^{(-)} V^{(n)*}_{m'\eta\ell\sigma} V^{(n)}_{m\eta\ell'\sigma'} + D^{(+)} V^{(n+1)*}_{\eta m\ell\sigma} V^{(n+1)}_{\eta m'\ell'\sigma'} \right]$$
(B.21)

B.2 *c*-*f* 混成の導出

c-f 混成はその有効結晶場ポテンシャル \hat{V}_{CEF}^{eff} に対する第二量子化に従い、次のように表される。

$$V_{mm'\ell\sigma}^{(n)\mu\nu}(i,j) = \langle i\mu f^n m | \hat{V}_{\text{CEF}}^{\text{eff}} | i\mu f^{n-1} m'; j\nu\ell\sigma \rangle$$

$$= \sum_{MM'} \left\langle m \mid J^{(n)} M \right\rangle \left\langle J^{(n-1)} M' \mid m' \right\rangle$$

$$\times \int d\boldsymbol{r}_1 \cdots d\boldsymbol{r}_n \left\langle i\mu J^{(n)} M \mid \{\boldsymbol{r}\}_n \right\rangle \sum_{k=1}^n V_{\text{CEF}}^{\text{eff}}(\boldsymbol{r}_k) \left\langle \{\boldsymbol{r}\}_n \mid i\mu J^{(n-1)} M'; j\nu\ell\sigma \right\rangle$$
(B.23)

ここで $J^{(n)}$ は f^n 配置に対する全角運動量であることを表す。 $\{r\}_n$ は n 個の電子に対する位置座標 r_k $(k = 1, 2, \dots, n)$ の組であり、 $V_{\text{CEF}}^{\text{eff}}(r_k)$ は k 番目の電子に対する一体の有効結晶場ポテンシャルであ る。式 (B.23) に現れる多体波動関数は、角運動量の合成を繰り返すことで一体波動関数の積として表現 できる。すなわち、角運動量 J_3 の状態を角運動量 J_1, J_2 の状態の直積で表現することを

$$|J_3 M_3\rangle = \sum_{M_1 M_2} c_{M_1 M_2 M_3}^{J_1 J_2 J_3} |J_1 M_1; J_2 M_2\rangle \tag{B.24}$$

と表すことにすると $(c_{M_1M_2M_3}^{J_1J_2J_3}$ は Clebsh-Gordan 係数)、 f^n 多体状態は

$$\begin{split} \left| J^{(n)} M_{J}^{(n)} \right\rangle &= \sum_{M_{L}^{(n)} M_{S}^{(n)}} c_{M_{J}^{(n)} M_{L}^{(n)} M_{S}^{(n)}}^{(n)} \left| L^{(n)} M_{L}^{(n)}; S^{(n)} M_{S}^{(n)} \right\rangle \tag{B.25} \\ &= \sum_{M_{L}^{(n)} M_{S}^{(n)}} \sum_{M_{L}^{(n-1)} m_{l}} \sum_{M_{S}^{(n-1)} \sigma} c_{M_{J}^{(n)} M_{L}^{(n)} M_{S}^{(n)}}^{(J^{(n)} L^{(n)} L^{(n-1)} L^{(1)}} c_{M_{S}^{(n)} M_{S}^{(n-1)} \sigma}^{(S^{(n)} M_{S}^{(n-1)} M_{S}^{(n)}} \\ &\times \left| L^{(n-1)} M_{L}^{(n-1)}; L^{(1)} m_{l}; S^{(n-1)} M_{S}^{(n-1)}; S^{(1)} \sigma \right\rangle \tag{B.26} \\ &= \sum_{M_{L}^{(n)} M_{S}^{(n)}} \sum_{M_{L}^{(n-1)} m_{l}} \sum_{M_{S}^{(n-1)} \sigma} \sum_{\{M_{L}^{(1)}\}} \sum_{\{M_{S}^{(1)}\}} c_{M_{J}^{(n)} M_{L}^{(n)} M_{S}^{(n)}} c_{M_{L}^{(n)} M_{L}^{(n-1)} m_{l}}^{(n-1)} c_{M_{S}^{(n)} M_{S}^{(n-1)} \sigma}^{(n-1)} \\ &\times \left\langle L^{(n-1)} M_{L}^{(n-1)} \right| \left\{ L^{(1)} M_{L}^{(1)} \right\}_{n-1} \right\rangle \left\langle S^{(n-1)} M_{S}^{(n-1)} \right| \left\{ S^{(1)} M_{L}^{(1)} \right\}_{n-1} \\ &\times \left| \left\{ L^{(1)} M_{L}^{(1)} \right\}_{n-1}; L^{(1)} m_{l}; \left\{ S^{(1)} M_{S}^{(1)} \right\}_{n-1}; S^{(1)} \sigma \right\rangle \tag{B.27} \end{split}$$

と表せる。但し $i\mu$ の添え字は省略した他、n-1 個の電子を 1 電子波動関数の直積で表現したときの Clebsh-Gordan 係数の積を式 (B.27) の 2 行目のように略記した。よって位置座標による表記は

$$\left\langle J^{(n)} M_{J}^{(n)} \middle| \{ \boldsymbol{r} \}_{n} \right\rangle = \sum_{M_{L}^{(n)} M_{S}^{(n)}} \sum_{M_{L}^{(n-1)} m_{l}} \sum_{M_{S}^{(n-1)} \sigma} \sum_{\{M_{L}^{(1)}\}} \sum_{\{M_{L}^{(1)}\}} \sum_{\{M_{S}^{(1)}\}} \sum_{\ell} c_{M_{J}^{(n)} M_{L}^{(n)} M_{S}^{(n)}} c_{M_{L}^{(n)} M_{L}^{(n-1)} m_{l}}^{(n-1)} c_{M_{S}^{(n)} M_{S}^{(n-1)} \sigma}^{(n-1)} \\ \times \left\langle \left\{ L^{(1)} M_{L}^{(1)} \right\}_{n-1} \middle| L^{(n-1)} M_{L}^{(n-1)} \right\rangle \left\langle \left\{ S^{(1)} M_{L}^{(1)} \right\}_{n-1} \middle| S^{(n-1)} M_{S}^{(n-1)} \right\rangle \left\langle L^{(1)} m_{l} \middle| \ell \right\rangle \\ \times \prod_{k=1}^{n-1} w_{M_{L}^{(1)}(k) M_{S}^{(1)}(k)}^{f*} (\boldsymbol{r}_{k}) w_{\ell\sigma}^{f*} (\boldsymbol{r}_{n})$$
(B.28)

と書ける。 $M_L^{(1)}(k), M_S^{(1)}(k)$ のkはk番目の電子に対する量子数であることを表す。 $w_{\ell\sigma}^f(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | \ell \sigma \rangle$ は1電子波動関数である。ここで注意したいのは、粒子置換による符号反転や多体波動関数そのものの規格化は Clebsch-Gordan 係数によって表現されていることである。そのため、式 (B.28) は Slater 行列式で表現されていない。同様にして $f^{n-1}c^1$ 多体状態が計算できる。但し式 (B.28) とは異なり

$$\left\langle \{\boldsymbol{r}\}_{n} \mid J^{(n-1)} M_{J}^{(n-1)}; \ell \sigma \right\rangle = \sum_{M_{L}^{(n-1)} M_{S}^{(n-1)}} \sum_{\{M_{L}^{(1)}\}} \sum_{\{M_{S}^{(1)}\}} c_{M_{J}^{(n-1)} M_{L}^{(n-1)} M_{S}^{(n-1)}}^{(n-1)} M_{S}^{(n-1)} \times \left\langle \left\{ L^{(1)} M_{L}^{(1)} \right\}_{n-1} \mid L^{(n-1)} M_{L}^{(n-1)} \right\rangle \left\langle \left\{ S^{(1)} M_{L}^{(1)} \right\}_{n-1} \mid S^{(n-1)} M_{S}^{(n-1)} \right\rangle$$

$$\times \frac{1}{\sqrt{n! (n-1)!}} \left| \begin{array}{ccc} w_{M_{L}^{(1)}(1)M_{S}^{(1)}(1)}^{(n-1)} \left(\boldsymbol{r}_{1}\right) & \cdots & \cdots & w_{M_{L}^{(1)}(n-1)M_{S}^{(1)}(n-1)}^{(n-1)} \left(\boldsymbol{r}_{1}\right) & w_{\ell\sigma}^{c} \left(\boldsymbol{r}_{1}\right) \\ \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ w_{M_{L}^{(1)}(1)M_{S}^{(1)}(1)}^{f} \left(\boldsymbol{r}_{n}\right) & \cdots & \cdots & w_{M_{L}^{(1)}(n-1)M_{S}^{(1)}(n-1)}^{f} \left(\boldsymbol{r}_{n}\right) & w_{\ell\sigma}^{c} \left(\boldsymbol{r}_{n}\right) \right|$$

$$(B.29)$$

と、Slater 行列式で表現せねばならない。これは c 電子については Clebsh-Gordan 係数で粒子置換が表現されていないことによる。また Slater 行列式で波動関数を表現すると、Clebsch-Gordan 係数による規

格化が済んでいる f 電子部分からの寄与を (n-1)! 倍余分に数えてしてしまうことになる。したがって 規格化因子は $1/\sqrt{n!}$ ではなく $1/\sqrt{n!(n-1)!}$ となる。式 (B.28)(B.29) を式 (B.23) に代入すると、*c-f* 混成の計算式が得られる。

$$V_{mm'\ell\sigma}^{(n)\mu\nu}(i,j) = \sum_{\ell'} z_{mm'\ell'\sigma}^{(n)} v_{\ell'\ell}^{\mu\nu}(i,j)$$
(B.30)

ここで係数 $z^{(n)}_{mm'\ell\sigma}$ は f 電子の多体効果を表す部分で

$$z_{mm'\ell\sigma}^{(n)} = \sqrt{n} \sum_{M_J^{(n)}M_J^{(n-1)}} \sum_{M_L^{(n)}M_L^{(n-1)}} \sum_{M_S^{(n)}M_S^{(n-1)}} \left\langle m \mid J^{(n)}M_J^{(n)} \right\rangle \left\langle J^{(n-1)}M_J^{(n-1)} \mid m' \right\rangle \\ \times \left\langle L^{(1)}m_l \mid \ell' \right\rangle c_{M_J^{(n)}M_L^{(n)}M_S^{(n)}}^{(n)} c_{M_L^{(n)}M_L^{(n-1)}m_l}^{(n-1)} c_{M_S^{(n)}M_S^{(n-1)}\sigma}^{S^{(n)}S^{(n-1)}S^{(1)}} c_{M_J^{(n-1)}M_L^{(n-1)}M_S^{(n-1)}}^{(n-1)} \right\rangle$$
(B.31)

と表される。 $v_{\ell\ell\prime}^{\mu\nu}(i,j)$ は*c*-f一体軌道混成であり、

$$v_{\ell\ell'}^{\mu\nu}(i,j) = \int d\boldsymbol{r} w_{i\mu\ell}^{f*}(\boldsymbol{r}) V_{\text{CEF}}^{\text{eff}}(\boldsymbol{r}) w_{j\nu\ell'}^{c}(\boldsymbol{r})$$
(B.32)

と表される。これは f 軌道を含んだ有効模型を導出することで直接入手できる量である。

B.3 局在多極子感受率の導出

B.3.1 局在多極子感受率

式 (4.1) において多極子外場 h^{\mu}_{\alpha} (i) が存在するような以下のハミルトニアンを考える。

$$H_f = H_{\rm CEF} + H_{\rm ext} + H_{\rm RKKY} \tag{B.33}$$

$$H_{\rm CEF} = \sum_{i} \sum_{\mu=\Pr_1}^{\Gamma_{12}} \sum_{m=\Gamma_3} E_{\Gamma_3} a_{i\mu m}^{\dagger} a_{i\mu m}$$
(B.34)

$$H_{\text{ext}} = -\sum_{i} \sum_{\mu=\Pr_{1}}^{\Pr_{2}} \sum_{\alpha=x,y,z} h_{\alpha}^{\mu}(i) \hat{X}_{\alpha}^{\mu}(i)$$
(B.35)

$$H_{\text{RKKY}} = -\sum_{\langle ij \rangle} \sum_{\mu\nu=\Pr_1}^{\Pr_2} \sum_{\alpha\beta=x,y,z} J^{\mu\nu}_{\alpha\beta}(i,j) \hat{X}^{\mu}_{\alpha}(i) \hat{X}^{\nu}_{\beta}(j)$$
(B.36)

第4章と同様の式変形により、式(B.33)から平均場ハミルトニアン

$$H_{\rm MF} = E_{\rm con} + \sum_{i} \sum_{\mu=\Pr_1}^{\Pr_2} \sum_{m=\Gamma_3} E_{\Gamma_3} a^{\dagger}_{i\mu m} a_{i\mu m} - \sum_{i} \sum_{\mu=\Pr_1}^{\Pr_2} \sum_{\alpha=x,y,z} \tilde{h}^{\mu}_{\alpha} \hat{X}^{\mu}_{\alpha}(i)$$
(B.37)

が導ける。但し

$$\tilde{h}^{\mu}_{\alpha}\left(i\right) = h^{\mu}_{\alpha}\left(i\right) + h^{(\text{eff})\mu}_{\alpha}\left(i\right) \tag{B.38}$$

であり、多極子秩序に由来する有効場に加えて外部から印加された外場も含んだ表式となる。以下ではハ ミルトニアン (B.37) から計算された平均場自由エネルギーが、多極子秩序変数の変化に対して極小とな る条件を考えることで局在多極子感受率を導出する。 まずは式 (B.37) で RKKY 相互作用がないときを考えてみることにする。このときのハミルトニアン を H_0 として H_0 は

$$H_0 = H_{\rm CEF} + H_{\rm ext} \tag{B.39}$$

$$=\sum_{i}\sum_{\mu=\Pr_{1}}^{\Pr_{2}}\sum_{m=\Gamma_{3}}E_{\Gamma_{3}}a_{i\mu m}^{\dagger}a_{i\mu m}-\sum_{i}\sum_{\mu=\Pr_{1}}^{\Pr_{2}}\sum_{\alpha=x,y,z}h_{\alpha}^{\mu}(i)\hat{X}_{\alpha}^{\mu}(i)$$
(B.40)

となる。自由エネルギー F0 は

$$F_0 = -T \ln \operatorname{Tr} \left[e^{-\beta H_0} \right] \tag{B.41}$$

で計算され、これは温度 T と多極子外場 h を自然な独立変数として持つ量である。式 (B.41) を多極子外 場で微分することで

$$-\frac{\partial F_{0}}{\partial h^{\mu}_{\alpha}(i)} = T \frac{\operatorname{Tr} \left[-\beta \frac{\partial H_{0}}{\partial h^{\mu}_{\alpha}(i)} e^{-\beta H_{0}} \right]}{\operatorname{Tr} \left[e^{-\beta H_{0}} \right]}$$
$$= T \frac{\operatorname{Tr} \left[-\beta \left(-\hat{X}^{\mu}_{\alpha}(i) \right) e^{-\beta H_{0}} \right]}{\operatorname{Tr} \left[e^{-\beta H_{0}} \right]}$$
$$= \frac{\operatorname{Tr} \left[\hat{X}^{\mu}_{\alpha}(i) e^{-\beta H_{0}} \right]}{\operatorname{Tr} \left[e^{-\beta H_{0}} \right]}$$
$$= \left\langle \hat{X}^{\mu}_{\alpha}(i) \right\rangle$$
(B.42)

と多極子秩序変数が計算できる。系で実現する多極子秩序は、多極子秩序変数を独立変数とする自由エネ ルギーの停留条件から決まる。ゆえに式 (B.41) を Legendre 変換し、独立変数を温度と多極子秩序変数 とした以下の自由エネルギー

$$\bar{F}_0 = F_0 + \sum_i \sum_{\mu=\Pr_1}^{\Pr_2} \sum_{\alpha=x,y,z} h^{\mu}_{\alpha}(i) \left\langle \hat{X}^{\mu}_{\alpha}(i) \right\rangle$$
(B.43)

に対して多極子秩序変数の微分を実行する。式 (B.11) の両辺を $\left\langle \hat{X}^{\mu}_{lpha}\left(i
ight
angle
ight
angle$ で微分すると

$$\frac{\partial F_0}{\partial \left\langle \hat{X}^{\mu}_{\alpha}\left(i\right) \right\rangle} = \frac{\partial F_0}{\partial \left\langle \hat{X}^{\mu}_{\alpha}\left(i\right) \right\rangle} + h^{\mu}_{\alpha}\left(i\right) \tag{B.44}$$

ここで式 (B.42) を用いると式 (B.44) の右辺第1項が

$$\frac{\partial F_0}{\partial \left\langle \hat{X}^{\mu}_{\alpha}\left(i\right) \right\rangle} = \sum_{j} \sum_{\nu=\Pr_1}^{\Pr_2} \sum_{\beta=x,y,z} \frac{\partial h^{\nu}_{\beta}\left(j\right)}{\partial \left\langle \hat{X}^{\mu}_{\alpha}\left(i\right) \right\rangle} \frac{\partial F_0}{\partial h^{\nu}_{\beta}\left(j\right)}$$
$$= -\sum_{j} \sum_{\nu=\Pr_1}^{\Pr_2} \sum_{\beta=x,y,z} g^{\mu\nu}_{\alpha\beta}\left(i,j\right) \left\langle \hat{X}^{\nu}_{\beta}\left(j\right) \right\rangle$$
(B.45)

$$g^{\mu\nu}_{\alpha\beta}(i,j) = \frac{\partial h^{\nu}_{\beta}(j)}{\partial \left\langle \hat{X}^{\mu}_{\alpha}(i) \right\rangle} \tag{B.46}$$

と書けるので、式 (B.44) は

$$\frac{\partial \bar{F}_{0}}{\partial \left\langle \hat{X}^{\mu}_{\alpha}\left(i\right) \right\rangle} = h^{\mu}_{\alpha}\left(i\right) - \sum_{j} \sum_{\nu=\Pr_{1}}^{\Pr_{2}} \sum_{\beta=x,y,z} g^{\mu\nu}_{\alpha\beta}\left(i,j\right) \left\langle \hat{X}^{\nu}_{\beta}\left(j\right) \right\rangle \tag{B.47}$$

となる。停留条件は $\frac{\partial \bar{F}_0}{\partial \left\langle \hat{X}^\mu_\alpha(i) \right\rangle} = 0$ より、多極子秩序変数と多極子外場の間に

$$\sum_{j} \sum_{\nu=\Pr_{1}}^{\Pr_{2}} \sum_{\beta=x,y,z} g_{\alpha\beta}^{\mu\nu}(i,j) \left\langle \hat{X}_{\beta}^{\nu}(j) \right\rangle = h_{\alpha}^{\mu}(i)$$
(B.48)

という関係が成立することが分かる。ここで式 (B.46) に Fourier 変換

$$g_{\alpha\beta}^{\mu\nu}\left(\boldsymbol{q}\right) = \sum_{j-i} e^{-i\boldsymbol{q}\cdot\left(\boldsymbol{R}_{j}-\boldsymbol{R}_{i}\right)} g_{\alpha\beta}^{\mu\nu}\left(i,j\right) \tag{B.49}$$

を導入し、式 (B.48) を波数表示すると

$$h^{\mu}_{\alpha}\left(-\boldsymbol{q}\right) = \sum_{\nu=\Pr_{1}}^{\Pr_{2}} \sum_{\vec{\beta}=x,y,z} \tilde{g}^{\mu\nu}_{\alpha\beta}\left(\boldsymbol{q}\right) \left\langle \hat{X}^{\mu}_{\beta}\left(-\boldsymbol{q}\right) \right\rangle$$
(B.50)

となるが、これは Pr サイト μ、多極子演算子 α についての行列形式でまとめることができる。

$$\boldsymbol{h}(-\boldsymbol{q}) = \hat{g}(\boldsymbol{q}) \left\langle \hat{\boldsymbol{X}}(-\boldsymbol{q}) \right\rangle$$
(B.51)

ここで

$$\left[\boldsymbol{h}\left(\boldsymbol{q}\right)\right]^{t} = \left[h_{z}^{1}\left(\boldsymbol{q}\right), h_{x}^{1}\left(\boldsymbol{q}\right), h_{y}^{1}\left(\boldsymbol{q}\right), h_{z}^{2}\left(\boldsymbol{q}\right), h_{x}^{2}\left(\boldsymbol{q}\right), h_{y}^{2}\left(\boldsymbol{q}\right)\right]$$
(B.52)

$$\left[\left\langle \hat{\boldsymbol{X}}\left(\boldsymbol{q}\right)\right\rangle\right]^{t} = \left[\left\langle \hat{X}_{z}^{1}\left(\boldsymbol{q}\right)\right\rangle, \left\langle \hat{X}_{x}^{1}\left(\boldsymbol{q}\right)\right\rangle, \left\langle \hat{X}_{y}^{1}\left(\boldsymbol{q}\right)\right\rangle, \left\langle \hat{X}_{z}^{2}\left(\boldsymbol{q}\right)\right\rangle, \left\langle \hat{X}_{x}^{2}\left(\boldsymbol{q}\right)\right\rangle, \left\langle \hat{X}_{y}^{2}\left(\boldsymbol{q}\right)\right\rangle\right]$$
(B.53)

$$\hat{g}\left(\boldsymbol{q}\right) = \begin{bmatrix} g_{zz}^{11}\left(\boldsymbol{q}\right) & g_{zx}^{11}\left(\boldsymbol{q}\right) & g_{zy}^{11}\left(\boldsymbol{q}\right) & g_{zz}^{12}\left(\boldsymbol{q}\right) & g_{zy}^{12}\left(\boldsymbol{q}\right) & g_{zy}^{12}\left(\boldsymbol{q}\right) \\ g_{xz}^{11}\left(\boldsymbol{q}\right) & g_{xx}^{11}\left(\boldsymbol{q}\right) & g_{xy}^{11}\left(\boldsymbol{q}\right) & g_{xz}^{12}\left(\boldsymbol{q}\right) & g_{xz}^{12}\left(\boldsymbol{q}\right) & g_{xy}^{12}\left(\boldsymbol{q}\right) \\ g_{yz}^{11}\left(\boldsymbol{q}\right) & g_{yx}^{11}\left(\boldsymbol{q}\right) & g_{yy}^{11}\left(\boldsymbol{q}\right) & g_{yz}^{12}\left(\boldsymbol{q}\right) & g_{yz}^{12}\left(\boldsymbol{q}\right) & g_{yy}^{12}\left(\boldsymbol{q}\right) \\ g_{zz}^{21}\left(\boldsymbol{q}\right) & g_{zx}^{21}\left(\boldsymbol{q}\right) & g_{zy}^{21}\left(\boldsymbol{q}\right) & g_{zz}^{22}\left(\boldsymbol{q}\right) & g_{zz}^{22}\left(\boldsymbol{q}\right) & g_{zy}^{22}\left(\boldsymbol{q}\right) \\ g_{xz}^{21}\left(\boldsymbol{q}\right) & g_{xx}^{21}\left(\boldsymbol{q}\right) & g_{xy}^{21}\left(\boldsymbol{q}\right) & g_{xy}^{22}\left(\boldsymbol{q}\right) & g_{xy}^{22}\left(\boldsymbol{q}\right) & g_{xy}^{22}\left(\boldsymbol{q}\right) \\ g_{yz}^{21}\left(\boldsymbol{q}\right) & g_{yx}^{21}\left(\boldsymbol{q}\right) & g_{yy}^{21}\left(\boldsymbol{q}\right) & g_{yy}^{22}\left(\boldsymbol{q}\right) & g_{yy}^{22}\left(\boldsymbol{q}\right) & g_{yy}^{22}\left(\boldsymbol{q}\right) \\ g_{yz}^{21}\left(\boldsymbol{q}\right) & g_{yx}^{21}\left(\boldsymbol{q}\right) & g_{yy}^{21}\left(\boldsymbol{q}\right) & g_{yy}^{22}\left(\boldsymbol{q}\right) & g_{yy}^{22}\left(\boldsymbol{q}\right) & g_{yy}^{22}\left(\boldsymbol{q}\right) \\ g_{yz}^{21}\left(\boldsymbol{q}\right) & g_{yx}^{21}\left(\boldsymbol{q}\right) & g_{yy}^{21}\left(\boldsymbol{q}\right) & g_{yy}^{22}\left(\boldsymbol{q}\right) & g_{yy}^{22}\left(\boldsymbol{q}\right) & g_{yy}^{22}\left(\boldsymbol{q}\right) \\ g_{yz}^{21}\left(\boldsymbol{q}\right) & g_{yx}^{21}\left(\boldsymbol{q}\right) & g_{yy}^{21}\left(\boldsymbol{q}\right) & g_{yy}^{22}\left(\boldsymbol{q}\right) & g_{yy}^{22}\left(\boldsymbol{q}\right) & g_{yy}^{22}\left(\boldsymbol{q}\right) \\ g_{yz}^{22}\left(\boldsymbol{q}\right) & g_{yy}^{21}\left(\boldsymbol{q}\right) & g_{yy}^{21}\left(\boldsymbol{q}\right) & g_{yy}^{22}\left(\boldsymbol{q}\right) & g_{yy}^{22}\left(\boldsymbol{q}\right) \\ g_{yy}^{22}\left(\boldsymbol{q}\right) & g_{yy}^{22}\left(\boldsymbol{q}\right) & g_{yy}^{22}\left(\boldsymbol{q}\right) & g_{yy}^{22}\left(\boldsymbol{q}\right) \\ g_{yz}^{22}\left(\boldsymbol{q}\right) & g_{yy}^{22}\left(\boldsymbol{q}\right) & g_{yy}^{22}\left(\boldsymbol{q}\right) & g_{yy}^{22}\left(\boldsymbol{q}\right) \\ g_{yz}^{22}\left(\boldsymbol{q}\right) & g_{yy}^{22}\left(\boldsymbol{q}\right) & g_{yy}^{22}\left(\boldsymbol{q}\right) & g_{yy}^{22}\left(\boldsymbol{q}\right) \\ g_{yy}^{22}\left(\boldsymbol{q}\right) & g_{yy}^{22}\left(\boldsymbol{q}\right) & g_{yy}^{22}\left(\boldsymbol{q}\right) & g_{yy}^{22}\left(\boldsymbol{q}\right) \\ g_{yz}^{22}\left(\boldsymbol{q}\right) & g_{yy}^{22}\left(\boldsymbol{q}\right) & g_{$$

である。式 (B.51) を多極子秩序変数について解けば

$$\left\langle \hat{\boldsymbol{X}}\left(-\boldsymbol{q}\right)\right\rangle = \hat{\chi}\left(\boldsymbol{q}\right)\boldsymbol{h}\left(-\boldsymbol{q}\right)$$
 (B.55)

が得られる。 $\hat{\chi}(\boldsymbol{q}) = [\hat{g}(\boldsymbol{q})]^{-1}$ は相互作用がないときの多極子感受率であり、具体的な表式は後ほど導出する。

次に RKKY 相互作用がある場合について考える。このとき、系のハミルトニアンは式 (B.37) で与え られる平均場ハミルトニアンである。平均場ハミルトニアンから計算される平均場自由エネルギー

$$F_{\rm MF} = -T \ln \operatorname{Tr} \left[e^{-\beta H_{\rm MF}} \right] \tag{B.56}$$

は温度 T と多極子外場 h を自然な独立変数に持つ量である。RKKY 相互作用がないときと同様に、式 (B.56) の Legendre 変換

$$\bar{F}_{\rm MF} = F_{\rm MF} + \sum_{i} \sum_{\mu=\Pr_1}^{\Pr_2} \sum_{\alpha=x,y,z} h^{\mu}_{\alpha}(i) \left\langle \hat{X}^{\mu}_{\alpha}(i) \right\rangle$$
(B.57)

について停留条件を考える。両辺を $\left\langle \hat{X}^{\mu}_{\alpha}\left(i\right) \right
angle$ で微分し、停留条件 $\frac{\partial \bar{F}_{\mathrm{MF}}}{\partial \left\langle \hat{X}^{\mu}_{\alpha}\left(i\right) \right
angle} = 0$ を使うと

$$\frac{\partial F_{\rm MF}}{\partial \left\langle \hat{X}^{\mu}_{\alpha}\left(i\right) \right\rangle} = \frac{\partial F_{\rm MF}}{\partial \left\langle \hat{X}^{\mu}_{\alpha}\left(i\right) \right\rangle} + h^{\mu}_{\alpha}\left(i\right) = 0 \tag{B.58}$$

この式の計算を続けていく。 $\tilde{H}_0 = H_{\rm MF} - E_{\rm con}$ として、式 (B.58) の中辺第1項は

$$\frac{\partial F_{\rm MF}}{\partial \left\langle \hat{X}^{\mu}_{\alpha}\left(i\right) \right\rangle} = \frac{\partial E_{\rm con}}{\partial \left\langle \hat{X}^{\mu}_{\alpha}\left(i\right) \right\rangle} - T \frac{\partial}{\partial \left\langle \hat{X}^{\mu}_{\alpha}\left(i\right) \right\rangle} \ln \operatorname{Tr}\left[e^{-\beta \tilde{H}_{0}}\right]$$

$$= \frac{\partial E_{\rm con}}{\partial \left\langle \hat{X}^{\mu}_{\alpha}\left(i\right) \right\rangle} - T \sum_{j} \sum_{\nu=\Pr_{1}}^{\Pr_{2}} \sum_{\beta=x,y,z} \frac{\partial \tilde{h}^{\nu}_{\beta}\left(j\right)}{\partial \left\langle \hat{X}^{\mu}_{\alpha}\left(i\right) \right\rangle} \frac{\partial}{\partial \tilde{h}^{\nu}_{\beta}\left(j\right)} \ln \operatorname{Tr}\left[e^{-\beta \tilde{H}_{0}}\right]$$

$$= \frac{\partial E_{\rm con}}{\partial \left\langle \hat{X}^{\mu}_{\alpha}\left(i\right) \right\rangle} - T \sum_{j} \sum_{\nu=\Pr_{1}}^{\Pr_{2}} \sum_{\beta=x,y,z} g^{\mu\nu}_{\alpha\beta}\left(i,j\right) \frac{\partial}{\partial \tilde{h}^{\nu}_{\beta}\left(j\right)} \ln \operatorname{Tr}\left[e^{-\beta \tilde{H}_{0}}\right] \tag{B.59}$$

と書けるが、右辺第1項は

$$\frac{\partial E_{\text{con}}}{\partial \left\langle \hat{X}^{\mu}_{\alpha}\left(i\right) \right\rangle} = \frac{\partial}{\partial \left\langle \hat{X}^{\mu}_{\alpha}\left(i\right) \right\rangle} \left\{ \frac{1}{2} \sum_{i'j'} \sum_{\mu'\nu' = \Pr_{1}}^{\Pr_{2}} \sum_{\alpha'\beta'=x,y,z} J^{\mu'\nu'}_{\alpha'\beta'}\left(i',j'\right) \left\langle \hat{X}^{\mu'}_{\alpha'}\left(i'\right) \right\rangle \left\langle \hat{X}^{\nu'}_{\beta'}\left(j'\right) \right\rangle \right\}$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{j} \sum_{\nu=\Pr_{1}}^{\Pr_{2}} \sum_{\beta=x,y,z} \left(J^{\mu\nu}_{\alpha\beta}\left(i,j\right) \left\langle \hat{X}^{\nu}_{\beta}\left(j\right) \right\rangle + J^{\nu\mu}_{\beta\alpha}\left(j,i\right) \left\langle \hat{X}^{\nu}_{\beta}\left(j\right) \right\rangle \right)$$

$$= \sum_{j} \sum_{\nu=\Pr_{1}}^{\Pr_{2}} \sum_{\beta=x,y,z} J^{\mu\nu}_{\alpha\beta}\left(i,j\right) \left\langle \hat{X}^{\nu}_{\beta}\left(j\right) \right\rangle$$
(B.60)

第2項は式 (B.42) と同様にして

$$\frac{\partial}{\partial \tilde{h}^{\nu}_{\beta}(j)} \ln \operatorname{Tr} \left[e^{-\beta \tilde{H}_{0}} \right] = \beta \left\langle \hat{X}^{\nu}_{\beta}(j) \right\rangle \tag{B.61}$$

と計算できる。式 (B.60) の式変形では $J^{\mu\nu}_{\alpha\beta}(i,j) = J^{
u\mu}_{\beta\alpha}(j,i)$ の関係を用いた。よって式 (B.59) は

$$\frac{\partial F_{\rm MF}}{\partial \left\langle \hat{X}^{\mu}_{\alpha}\left(i\right) \right\rangle} = \sum_{j} \sum_{\nu=\Pr_{1}}^{\Pr_{2}} \sum_{\beta=x,y,z} \left[J^{\mu\nu}_{\alpha\beta}\left(i,j\right) - g^{\mu\nu}_{\alpha\beta}\left(i,j\right) \right] \left\langle \hat{X}^{\nu}_{\beta}\left(j\right) \right\rangle \tag{B.62}$$

となる。したがって式 (B.58) は

$$\sum_{j} \sum_{\nu=\Pr_{1}}^{\Pr_{2}} \sum_{\beta=x,y,z} \tilde{g}_{\alpha\beta}^{\mu\nu}(i,j) \left\langle \hat{X}_{\beta}^{\nu}(j) \right\rangle = h_{\alpha}^{\mu}(i)$$
(B.63)

とまとめられる。ここで $\tilde{g}^{\mu
u}_{\alpha\beta}(i,j)$ は

$$\tilde{g}^{\mu\nu}_{\alpha\beta}(i,j) = g^{\mu\nu}_{\alpha\beta}(i,j) - J^{\mu\nu}_{\alpha\beta}(i,j)$$
(B.64)

で定義されている。RKKY 相互作用がないときと同様に、式 (B.63) の両辺を Fourier 変換して波数表示 し、 $\mu\alpha$ についての行列形式でまとめると

$$\hat{\tilde{g}}(\boldsymbol{q})\left\langle \hat{\boldsymbol{X}}(-\boldsymbol{q})\right\rangle = \boldsymbol{h}(-\boldsymbol{q})$$
 (B.65)

と書ける。式 (B.65) を多極子秩序変数について解けば

$$\left\langle \hat{\boldsymbol{X}}\left(-\boldsymbol{q}\right)\right\rangle = \hat{\tilde{\chi}}\left(\boldsymbol{q}\right)\boldsymbol{h}\left(-\boldsymbol{q}\right)$$
 (B.66)

が得られ、 $\hat{\tilde{\chi}}(\boldsymbol{q}) = \left[\hat{\tilde{g}}(\boldsymbol{q})\right]^{-1}$ は平均場近似により求めた相互作用のあるときの多極子感受率である。具体的な表式は

$$\hat{\tilde{\chi}}(\boldsymbol{q}) = \left[\hat{g}(\boldsymbol{q}) - \hat{J}(\boldsymbol{q})\right]^{-1}$$

$$= \left[\hat{g}(\boldsymbol{q})\left[\hat{1} - \hat{\chi}(\boldsymbol{q})\hat{J}(\boldsymbol{q})\right]\right]^{-1}$$

$$= \left[\hat{1} - \hat{\chi}(\boldsymbol{q})\hat{J}(\boldsymbol{q})\right]^{-1}\hat{\chi}(\boldsymbol{q})$$
(B.67)

となる。式変形には行列 \hat{A}, \hat{B} について $\left[\hat{A}\hat{B}\right]^{-1} = \hat{B}^{-1}\hat{A}^{-1}$ の関係を用いた。

B.3.2 相互作用がないときの局在多極子感受率

相互作用がないときの多極子感受率を線形応答理論によって求める。
 *τ*を虚時間として、静的な多極子

感受率は次のように書ける。

$$\chi^{\mu\nu}_{\alpha\beta}(i,j) = \int_0^\beta d\tau \left\langle T_\tau \hat{X}^{\mu}_{\alpha}(i,\tau) \, \hat{X}^{\nu}_{\beta}(j) \right\rangle \tag{B.68}$$

ここで $\hat{X}^{\mu}_{\alpha}(i,\tau)$ は多極子演算子 $\hat{X}^{\mu}_{\alpha}(i)$ の Heisenberg 表示

$$\hat{X}^{\mu}_{\alpha}\left(i,\tau\right) = e^{\tau H_{\text{CEF}}} \hat{X}^{\mu}_{\alpha}\left(i\right) e^{-\tau H_{\text{CEF}}} \tag{B.69}$$

であり、式 (B.68) の熱平均は結晶場ハミルトニアンについてとる。式 (B.68) を Lehmann 表示して計算 すると、

$$\chi^{\mu\nu}_{\alpha\beta}(i,j) = \delta_{ij}\delta_{\mu\nu}\int_{0}^{\beta} d\tau \frac{1}{Z_{i\mu}}\sum_{mm'=\Gamma_{3}} e^{-\beta E_{\Gamma_{3}}} \langle i\mu m | e^{\tau E_{\Gamma_{3}}} \hat{X}^{\mu}_{\alpha}(i) e^{-\tau E_{\Gamma_{3}}} | i\mu m' \rangle \langle i\mu m' | \hat{X}^{\mu}_{\beta}(i) | i\mu m \rangle$$
$$= \delta_{ij}\delta_{\mu\nu}\frac{\beta}{2}\sum_{mm'=\Gamma_{3}} x^{\alpha}_{mm'}x^{\beta}_{m'm} \tag{B.70}$$

となる。ここで $Z_{i\mu} = \text{Tr}_{i\mu} \left[e^{-\beta H_{\text{CEF}}} \right] = 2e^{-\beta E_{\Gamma_3}}$ である。ところが、多極子演算子は式 (A.37) で規格 化されているので、結局

$$\chi^{\mu\nu}_{\alpha\beta}(i,j) = \frac{\delta_{ij}\delta_{\mu\nu}\delta_{\alpha\beta}}{T}$$
(B.71)

で表されることになる。式 (B.71) を波数表示した

$$\chi^{\mu\nu}_{\alpha\beta}\left(\boldsymbol{q}\right) = \frac{\delta_{\mu\nu}\delta_{\alpha\beta}}{T} \tag{B.72}$$

を用いると、相互作用のあるときの多極子感受率は

$$\hat{\tilde{\chi}}\left(\boldsymbol{q}\right) = \left[\hat{1} - \frac{1}{T}\hat{J}\left(\boldsymbol{q}\right)\right]^{-1}\frac{1}{T}$$
(B.73)

となる。

謝辞

本論文の執筆に当たり、数多くの方々から御助力頂きました。ここに謹んで深謝申し上げます。

大野義章教授には在学中、指導教員として5年もの間指導を賜りました。大学院から新しくやってきた 私に自由な研究環境を与えてくださったことに心より感謝申し上げます。瀧本哲也教授は副指導教員を快 く引き受けて下さいました。RKKY 相互作用の対称性をはじめとして有益な助言を数多く頂きましたこ と、大変感謝しております。摂待力生教授にも副指導教員となることを快諾して頂きました。実験家の立 場から有益なコメントを頂きましたこと、感謝申し上げます。吉森明教授と奥西巧一准教授には研究の相 談や学振書類の添削等、あらゆる面で御助力頂きました。研究合間の休憩時間に雑談して頂いたことも、 研究生活にメリハリがついた一つの要因になったと考えております。

共同研究者である富山県立大学の山田武見准教授には、有効 196 軌道模型の導出をして頂きました。他 にも、四極子秩序や RKKY 相互作用に関する解析計算のご教示や、計算プログラムの書き方といった基 本的な研究指導を数多く賜りました。山田准教授のご協力無くして本論文は書き上げられませんでした。 心より感謝申し上げます。東京理科大学の半澤克郎教授には、共同研究者として理論面から有益な議論を して頂き、大変感謝しております。富山県立大学の柳有起准教授には、四極子波分散や超伝導ギャップ関 数の数値計算に関して重要なご指摘とご教示を賜りました。広島大学の鬼丸孝博教授には数多くの有益な 議論とコメントをして頂いただけでなく、Zn 系 Pr1-2-20 系の結晶パラメータを NIMS の松下能孝氏か らご提供頂く際の仲介をして頂きました。両氏あわせて、深く感謝申し上げます。

また同じ新潟大学物性理論研究室の院生の方々には在学中、様々な面で御助力を頂きました。研究室で の毎日を楽しく過ごすことができたのは皆様のおかげです。ここに感謝いたします。

本研究成果の一部は筑波大学計算科学研究センターのスーパーコンピュータ、Oakforest-PACS と、東 北大学金属材料研究所のスーパーコンピュータ、MASAMUNE-IMR を利用して得られたものです。ま た本研究は公益財団法人、日本証券奨学財団から給与支援を受けながら行いました。心より感謝申し上げ ます。

最後に、学生生活を経済、精神的に支えてくれた家族に感謝します。

参考文献

- [1] H. K. Onnes. Comm. Phys. Lab. Univ. Leiden, Vol. 120b, 122b, 124c, , 1911.
- [2] W. Meissner and R. Ochsenfeld. Naturwiss, Vol. 21, p. 787, 1933.
- [3] E. Maxwell. Phys. Rev., Vol. 78, p. 477, 1950.
- [4] C. A. Reynolds, B. Serin, W. H. Wright, and L. B. Nesbitt. Phys. Rev., Vol. 78, p. 487, 1950.
- [5] V. L. Ginzburg and L. D. Landau. Zh. Eksp. Teor. Fiz., Vol. 20, p. 1064, 1950.
- [6] J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer. Phys. Rev., Vol. 108, p. 1175, 1957.
- [7] G. Bednorz and K. A. Muller. Z. Phys. B, Vol. 64, p. 189, 1986.
- [8] Y. Kamihara, H. Hiramatsu, M. Hirano, H. Yanagi, R. Kawamura, T. Kamiya, and H. Hosono. J. Am. Chem. Soc., Vol. 128, p. 10012, 2006.
- [9] H. Shimahara and S. Takada. J. Phys. Soc. Jpn., Vol. 57, p. 1044, 1988.
- [10] I. I. Mazin, D. J. Singh, M. D. Johannes, and M. H. Du. Phys. Rev. Lett., Vol. 101, p. 057003, 2008.
- [11] K. Kuroki, S. Onari, R. Arita, H. Usui, Y. Tanaka, H. Kontani, and H. Aoki. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 101, p. 087004, 2008.
- [12] H. Kontani and S. Onari. Phys. Rev. Lett., Vol. 104, p. 157001, 2010.
- [13] H. Kusunose. J. Phys. Soc. Jpn., Vol. 77, p. 064710, 2008.
- [14] J. Effantin, J. Rossat-Mignod, P. Burlet, H. Bartholin, S. Kunii, and T. Kasuya. J. Magn. Magn. Mater., Vol. 47-48, p. 145, 1985.
- [15] M. Takigawa, H. Yasuoka, T. Tanaka, and Y. Ishizawa. J. Phys. Soc. Jpn., Vol. 52, p. 728, 1983.
- [16] H. Nakao, K. Magishi, Y. Wakabayashi, Y. Murakami, K. Koyama, K. Hirota, Y. Endoh, and S. Kunii. J. Phys. Soc. Jpn., Vol. 70, p. 1857, 2001.
- [17] D. Mannix, Y. Tanaka, D. Carbone, N. Bernfoeft, and S. Kunii. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 95, p. 117206, 2005.
- [18] H. Kusunose and Y. Kuramoto. J. Phys. Soc. Jpn., Vol. 74, p. 3139, 2005.
- [19] K. Iwasa, L. Hao, K. Kuwahara, M. Kohgi, S. R. Saha, H. Sugawara, Y. Aoki, H. Sato, T. Tayama, and T. Sakakibara. *Phys. Rev. B*, Vol. 72, p. 024414, 2005.
- [20] T. Takimoto. J. Phys. Soc. Jpn., Vol. 75, p. 034714, 2006.
- [21] S. Hayami and H. Kusunose. J. Phys. Soc. Jpn., Vol. 87, p. 033709, 2018.

- [22] H. Kusunose, R. Oiwa, and S. Hayami. J. Phys. Soc. Jpn., Vol. 89, p. 104704, 2020.
- [23] T. Onimaru and H. Kusunose. J. Phys. Soc. Jpn., Vol. 85, p. 082002, 2016.
- [24] F. C. Frank and J. S. Kasper. Acta Cryst., Vol. 11, p. 184, 1958.
- [25] A. Sakai and S. Nakatsuji. J. Phys. Soc. Jpn., Vol. 80, p. 063701, 2011.
- [26] T. J. Sato, S. Ikuba, Y. Nambu, T. Yamazaki, T. Hong, A. Sakai, and S. Nakatsuji. *Phys. Rev. B*, Vol. 86, p. 184419, 2012.
- [27] M. Koseki, Y. Nakanishi, K. Deto, G. Koseki, R. Kashiwazaki, F. Shichinomiya, M. Nakamura, M. Yoshizawa, A. Sakai, and S. Nakatsuji. J. Phys. Soc. Jpn., Vol. 80, p. SA049, 2011.
- [28] T. Taniguchi, M. Yoshida, H. Takeda, M. Takigawa, M. Tsujimoto, A. Sakai, Y. Matsumoto, and S. Nakatsuji. J. Phys. Soc. Jpn., Vol. 85, p. 113703, 2016.
- [29] T. U. Ito, W. Higemoto, K. Ninomiya, H. Luetkens, C. Baines, A. Sakai, and S. Nakatsuji. J. Phys. Soc. Jpn., Vol. 80, p. 113703, 2011.
- [30] T. U. Ito, W. Higemoto, A. Sakai, M. Tsujimoto, and S. Nakatsuji. *Phys. Pev. B*, Vol. 92, p. 125151, 2015.
- [31] M. Tsujimoto, Y. Matsumoto, and S. Nakatsuji. J. Phys. Conf.: Ser., Vol. 592, p. 012023, 2015.
- [32] A. Sakai, K. Kuga, and S. Nakatsuji. J. Phys. Soc. Jpn., Vol. 81, p. 083702, 2012.
- [33] K. Matsubayashi, T. Tanaka, J. Suzuki, A. Sakai, S. Nakatsuji, K. Kitagawa, Y. Kubo, and Y. Uwatoko. JPS Conf. Proc., Vol. 3, p. 011077, 2014.
- [34] M. Tsujimoto, Y. Matsumoto, T. Tomita, A. Sakai, and S. Nakatsuji. Phys. Rev. Lett., Vol. 113, p. 267001, 2014.
- [35] S. Nagashima, T. Nishiwaki, A. Otani, M. Sakoda, E. Matsuoka, H. Harima, and H. Sugawara. JPS Conf. Proc., Vol. 3, p. 011019, 2014.
- [36] T. Hirose, Y. Okamoto, J. Yamaura, and Z. Hiroi. J. Phys. Soc. Jpn., Vol. 84, p. 113701, 2015.
- [37] M. Matsunami, M. Taguchi, A. Chainani, R. Eguchi, M. Oura, A. Sakai, S. Nakatsuji, and S. Shin. *Phys. Rev. B*, Vol. 84, p. 193101, 2011.
- [38] P. Swatek, M. Kleinert, P. Wisniewski, and D. Kaczorowski. Comput. Mater. Sci., Vol. 153, p. 461, 2018.
- [39] K. Hattori and H. Tsunetsugu. J. Phys. Soc. Jpn., Vol. 83, p. 034709, 2014.
- [40] F. Freyer, J. Attig, S. Lee, A. Paramekanti, S. Trebst, and Y. B. Kim. Phys. Rev. B, Vol. 97, p. 115111, 2018.
- [41] T. Ishitobi and K. Hattori. Phys. Rev. B, Vol. 104, p. L241110, 2021.
- [42] K. Kubo. Phys. Rev. B, Vol. 101, p. 064512, 2020.
- [43] M. A. Ruderman and C. Kittel. Phys. Rev., Vol. 96, p. 99, 1954.
- [44] T. Kasuya. Prog. Theor. Phys., Vol. 16, p. 45, 1956.
- [45] K. Yosida. Phys. Rev., Vol. 106, p. 893, 1957.
- [46] 櫻井玄弥. PhD thesis, 東北大学, 2005.
- [47] K. Hanzawa. J. Phys. Soc. Jpn., Vol. 84, p. 024717, 2015.
- [48] T. Yamada and K. Hanzawa. J. Phys. Soc. Jpn., Vol. 88, p. 084703, 2019.

- [49] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz. An argumented plane wave + local orbitals program for calculating crystal properties. (technische universiat wien, 2002, austria); http://www.wien2k.at, 2002.
- [50] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. Phys. Rev. Lett., Vol. 77, p. 3865, 1996.
- [51] V. I. Anisimov, I. V. Solovyev, and M. A. Korotin. Phys. Rev. B, Vol. 48, p. 16929, 1993.
- [52] M. J. Kangas, D. C. Schmitt, A. Sakai, S. Nakatsuji, and J. Y. Chan. J. Solid State Chem., Vol. 196, p. 274281, 2012.
- [53] N. Marzari and D. Vanderbilt. Phys. Rev. B, Vol. 56, p. 12847, 1997.
- [54] I. Souza, N. Marzari, and D. Vanderbilt. Phys. Rev. B, Vol. 65, p. 1, 2002.
- [55] K. Hanzawa. J. Phys. Soc. Jpn., Vol. 80, p. 023707, 2011.
- [56] A. M. Stewart. Phys. Rev. B, Vol. 17, p. 2388, 1978.
- [57] H. Kusunose and Y. Kuramoto. J. Phys. Soc. Jpn., Vol. 70, p. 3076, 2001.
- [58] H. Kusunose, M. Matsumoto, and M. Koga. J. Phys. Soc. Jpn., Vol. 78, p. 094713, 2009.
- [59] R. Shiina, H. Shiba, P. Thalmeier, A. Takahashi, and O. Sakai. J. Phys. Soc. Jpn., Vol. 72, p. 1216, 2003.
- [60] R. Shiina, M. Matsumoto, and M. Koga. J. Phys. Soc. Jpn., Vol. 73, p. 3453, 2004.
- [61] R. Shindou, R. Matsumoto, and S. Murakami. Phys. Rev. B, Vol. 87, p. 174427, 2013.
- [62] M. Kawamura. Comput. Phys. Commun., Vol. 239, p. 197, 2019.
- [63] J. R. Schrieffer and P. A. Wolff. Phys. Rev., Vol. 149, p. 491, 1966.

論文目録

参考論文

 First-Principles Study of the RKKY Interaction and the Quadrupole Order in the Pr 1-2-20 Systems PrT₂Al₂₀ (T = Ti, V)
 Y. Iizuka, T. Yamada, K. Hanzawa and Y. Ōno. J. Phys. Soc. Jpn., Vol. 91, p074708-1

関連論文

(6pages), 2022

RKKY interaction and Quadrupole Order in PrT₂Al₂₀(T = Ti, V) Based on Effective 196 Orbital Model Extracted from First-Principles Calculation
 Y. Iizuka, T. Yamada, K. Hanzawa and Y. Ōno. JPS Conf. Proc., Vol. 30, p011152-1 (6pages), 2019