

博士論文

超音波による鉄ヒ素超伝導体 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ の
電気多極子効果の研究

新潟大学大学院自然科学研究科

数理物質科学専攻

物理学コース

F13J004A

栗原 綾佑

平成 28 年

目次

1. 序論	1
1.1 鉄系超伝導体	1
1.2 鉄ヒ素超伝導体 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ の基礎物性	3
1.3 研究目的	9
2. 弾性理論と結晶場中の $3d$ 電子状態	10
2.1 弾性定数と超音波	10
2.2 $3d$ 電子軌道の波動関数と結晶場	16
2.3 縮退軌道と $\text{SU}(2)$ の自由度	21
2.4 四極子-歪み相互作用と多極子-回転相互作用の導出	23
2.5 四極子感受率	25
2.6 超音波吸収と緩和現象	32
3. 実験方法と測定装置	35
3.1 超音波測定	35
3.2 圧電素子	41
3.3 冷凍機と超伝導マグネット	43
3.4 パルスマグネット	45
3.5 測定試料	46
4. 実験結果	50
4.1 弾性定数の測定結果と四極子感受率による解析	50
4.1.1 BaFe_2As_2	
4.1.2 $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.97}\text{Co}_{0.03})_2\text{As}_2$	
4.1.3 $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.93}\text{Co}_{0.07})_2\text{As}_2$	
4.1.4 $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_2\text{As}_2$	
4.2 弾性定数 C_{66} のパルス強磁場下における測定結果	61
4.3 超音波吸収係数と緩和時間	66
4.4 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ の x - T 相図	78
5. 構造相転移と四極子秩序	81
5.1 ランダウ理論による構造相転移の秩序変数の決定	81
5.2 四極子-歪み相互作用によるバンドの分裂と構造相転移	88
5.3 四極子-歪み相互作用を介した四極子間相互作用	91
5.4 強四極子秩序と臨界現象	96

6. 十六極子-回転結合と超伝導	99
6.1 2電子状態と3d電子間相互作用	99
6.2 電子間相互作用に対する回転効果	101
6.3 十六極子-回転結合を媒介とした電子対の間の相互作用	110
6.4 凝縮状態の議論	115
7. 結論と課題	125
7.1 結論	125
7.2 課題	127
8. 参考文献	128

付録

A.1 球面調和関数	[1]
A.2 結晶場ポテンシャルの計算の補足	[2]
A.3 四極子-歪み相互作用と多極子-回転相互作用の補足	[5]
A.4 D_{4h}^{17} の射影演算子と対称化したFeの変位	[7]
A.5 ランダウ理論の補足	[11]
A.6 フォノンの生成消滅演算子による歪み場と回転場の記述	[12]
A.7 波数表示の四極子-歪み相互作用の導出	[15]
A.8 カノニカル変換	[15]
A.9 四極子-歪み相互作用を介した四極子間相互作用の補足	[19]
A.10 臨界現象についての補足	[20]
A.11 3d電子間相互作用と2電子状態の波動関数について	[22]
A.12 波動関数とハミルトニアン回転操作	[27]
A.13 フォノンの生成消滅演算子による回転効果の記述	[30]
A.14 電子対間の相互作用の導出について	[31]
A.15 励起準粒子のエネルギー行列についての補足	[48]
A.16 凝縮状態での超伝導性について	[50]

謝辞

第一章 序論

1.1 鉄系超伝導体

鉄ヒ素超伝導体 $\text{LaFeAs}(\text{O}_{1-x}\text{F}_x)$ は 2008 年に Hosono らによって発見され、高い超伝導転移温度 $T_{\text{SC}} = 26 \text{ K}$ を持つことから注目を集めた[1]. その後、銅酸化物超伝導体に次ぐ超伝導転移温度 $T_{\text{SC}} = 56 \text{ K}$ を持つ $\text{SmFeAs}(\text{O}_{1-x}\text{F}_x)$ が発見されたこともあり[2], 世界中のグループによって研究が行われている. 現在では, LaFeAsO に代表される 1111 系に加え, BaFe_2As_2 の 122 系, LiFeAs の 111 系, FeSe の 11 系など, 多岐にわたる物質群が発見されている.

図 1.1-1, 1.1-2, 1.1-3, 1.1-4 に, 上で述べた物質の結晶構造を示す[1, 3, 4, 5]. 室温における結晶構造はいずれも正方晶であり, 空間群はそれぞれ $P4/nmm$, $I4/mmm$, $P4/nmm$, $P4/nmm$ である. 1111 系, 122 系, 111 系では Fe 原子の周りに第一近接している 4 個のプニクトゲン原子が, 11 系では 4 個のカルコゲン原子が四面体配位をしている. 系の伝導や磁性を担うのは Fe^{2+} の $3d$ 電子であり, Fe と As の位置関係によって Fe サイトの結晶場が変化することから, Fe-As の距離や As-Fe-As の角度なども超伝導転移温度を決める重要な要素となる[6]. 鉄系超伝導体では, 四面体によって結晶中の a 軸, b 軸方向に 2 次元的な面が形成されており, c 軸方向にこの面が積み重なった層状構造を持つ. Fe の第二近接原子は Fe であり, Fe-Fe 平面内には他の原子が存在しないため, Fe は 2 次元的な正方格子を形成する. このため, $3d$ 電子の Fe 原子間の直接的な遷移も大きくなる. このように, 鉄系超伝導体は層状の結晶構造を持つことから ab 面内が主な伝導面となり, 面内と面間での電気抵抗率や超伝導の上部臨界磁場などの異方性が確認されている[7, 8, 9, 10].

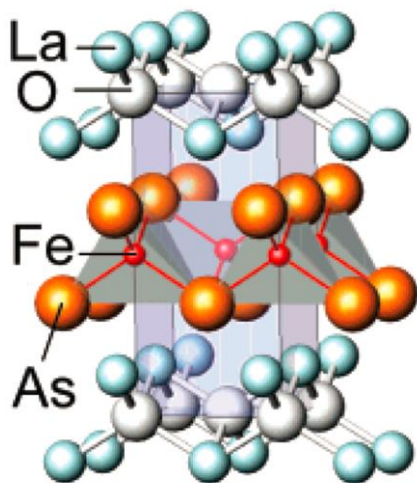


図 1.1-1. 1111 系超伝導体の母物質 LaFeAsO の結晶構造[1]

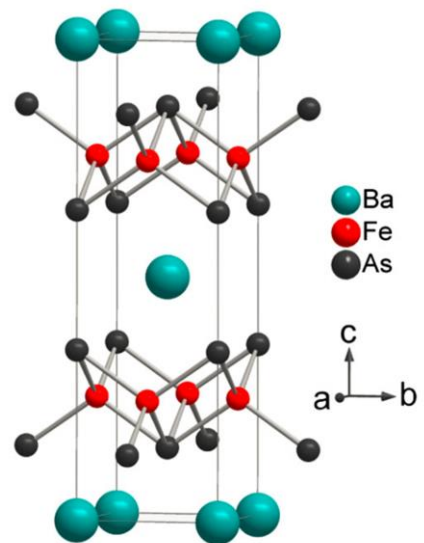


図 1.1-2. 122 系超伝導体の母物質 BaFe_2As_2 の結晶構造 [3]

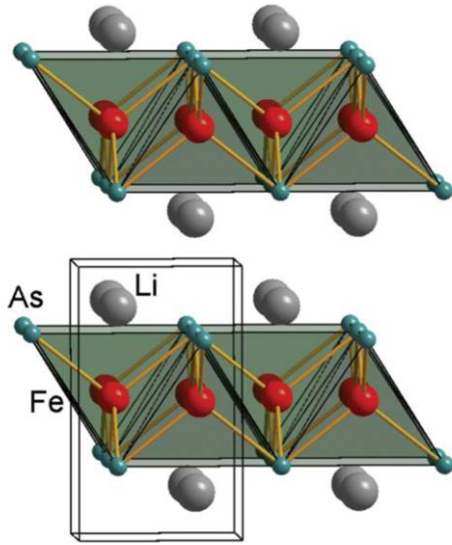


図 1.1-3. 111 系超伝導体 LiFeAs の結晶構造[4]

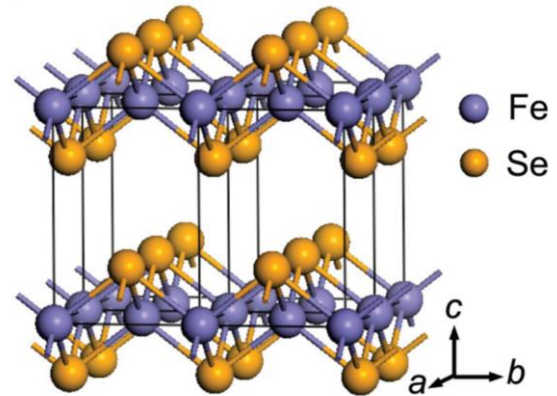


図 1.1-4. 11 系超伝導体 Fe(Se,Te)の結晶構造[5]

111 系を除く鉄系超伝導体は、母物質の元素を他の元素に置換することで超伝導を制御できる。Hosono らによって発見された $\text{LaFeAs}(\text{O}_{1-x}\text{F}_x)$ は、 O^{2-} を F^{1-} へと 5-11 % 程度置換し、構造相転移と反強磁性転移を抑制させることで超伝導が発現する[1]。フッ素は酸素と比べて電子を 1 つ多く含むので、母物質における酸素のフッ素置換は、系に電子をドーピングすることに対応する。122 系では、母物質となる BaFe_2As_2 の Ba^{2+} を K^{1+} に置換するホールドーピングや $\text{Fe}^{2+}(3d^6)$ を $\text{Co}^{2+}(3d^7)$ や $\text{Ni}^{2+}(3d^8)$ に置換する電子ドーピングによって[3, 11]、11 系では超伝導を示す FeSe の Se 原子を Te に置換することで[5, 12]、やはり構造相転移と反強磁性が抑制され超伝導が発現する。元素置換の方法以外では、静水圧の印加によって超伝導が制御できる[13, 14]。

鉄系超伝導体に注目が集まった理由は高い超伝導転移温度だけでなく、結晶を構成する元素中に Fe が含まれていることにある。BCS 理論によると、超伝導は固体中に存在する 2 つの電子がクーパー対と呼ばれる電子対を形成し、凝縮することによって発現する[15]。このクーパー対は、もっとも単純には全スピン \mathbf{S} について $\mathbf{S} = \mathbf{0}$ であり、重心運動量 \mathbf{q}_G について $\mathbf{q}_G = \mathbf{0}$ を満たす電子の対によって形成される。鉄系超伝導体では前述した超伝導状態が実現していると考えられているが、 $\mathbf{S} \neq \mathbf{0}$ や $\mathbf{q}_G \neq \mathbf{0}$ が実現する超伝導体も提唱されている[16, 17, 18, 19]。ここで、超伝導体中に磁性不純物が混入した場合を考える。クーパー対が磁性不純物に近づくと、不純物磁気モーメントの影響によって各電子のスピンが散乱される。すると、2 つの電子は $\mathbf{S} = \mathbf{0}$ を保つことが出来なくなり、結果としてペアが破壊され超伝導は消失してしまう。そのため、磁性の象徴ともいえるべき Fe^{2+} の 3d 電子が超伝導に寄与する鉄系超伝導体の発見は、単純な BCS 理論ではない、新たな超伝導発現機構の登場を示唆している。

1111 系、122 系、11 系において、系への電子ドーピングやホールドーピングで反強磁性が抑制され超伝導が発現する性質は、スピンの揺らぎが超伝導の発現に寄与

する銅酸化物超伝導体のドーピング相図と類似している[20]. そのため, 鉄ヒ素超伝導体においてもスピン揺らぎに起因する超伝導発現機構が理論と実験の双方から提唱されている[21, 22, 23, 24, 25, 26, 27]. ただし, 鉄系超伝導体ではフェルミ面の周りに当方的なエネルギーギャップが形成されるため[28], 超伝導の対称性は d 波ではなく s 波である. また, スピン揺らぎの斥力相互作用によるクーパー対形成では, ホール面と電子面で秩序変数の符号が変化することから, 特に s_{\pm} 波と呼ばれている.

他方, 構造相転移の抑制と超伝導の発現の点から, 従来では局在 $4f$ 電子系の四極子秩序の問題などで取り上げられてきた電気四極子が, 鉄系超伝導体で着目されている. 電気四極子揺らぎでは電子間に引力相互作用が働きクーパー対が形成されるが, ホール面と電子面で秩序変数の符号が反転しない. このような発現機構は s_{++} 波と呼ばれ, 理論・実験の両面から提唱されている[29, 30, 31, 32]. ただし, スピンと四極子のどちらかのみが超伝導に寄与するのではなく, これらの競合効果により高い超伝導転移温度が実現している可能性も議論されており[33, 34], いまだに決着はついていない.

1.2 鉄ヒ素超伝導体 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ の基礎物性

以下では, 本研究対象である鉄ヒ素超伝導体 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ の基礎物性について述べる図 1.2-a1 に, 母物質である BaFe_2As_2 の正方晶相と, 斜方晶相における結晶構造を示す[3, 36, 37]. 結晶構造は ThCr_2Si_2 型の正方晶であり, 空間群は $I4/mmm$ (D_{4h}^{17}) である. また, Fe 原子は As 原子が形成する四面体の中心に存在することから, Fe サイトの点群は D_{2d} である. 母物質である BaFe_2As_2 では, $T_s =$

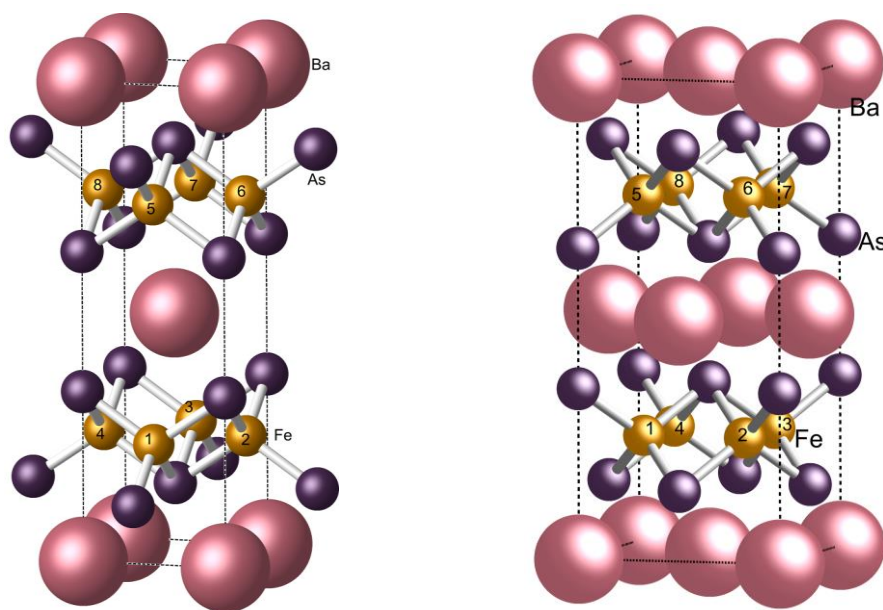


図 1.2-1 体 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ の空間群 D_{4h}^{17} の正方晶相 (左図) と D_{2h}^{23} の斜方晶相 (右図) の結晶構造[3, 36, 37]. Fe 原子の番号は, 第五章の群論解析のために記載した.

表 1.2-1. BaFe₂As₂ の格子定数 a, b, c [35, 36].

	a (Å)	b (Å)	c (Å)
正方晶相	3.9635(5)	a = b	13.022(2)
斜方晶相	5.61587(5)	5.57125(5)	12.9428(1)

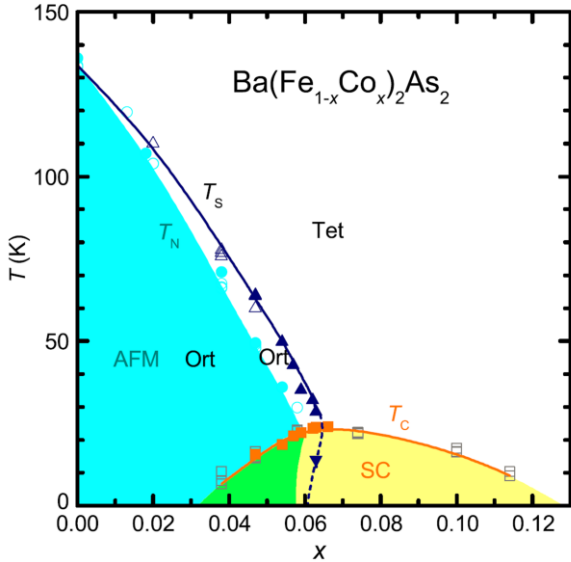


図 1.2-2. Ba(Fe_{1-x}Co_x)₂As₂ の相図 [39]. 横軸は Co 濃度, 縦軸は相転移温度を表す.

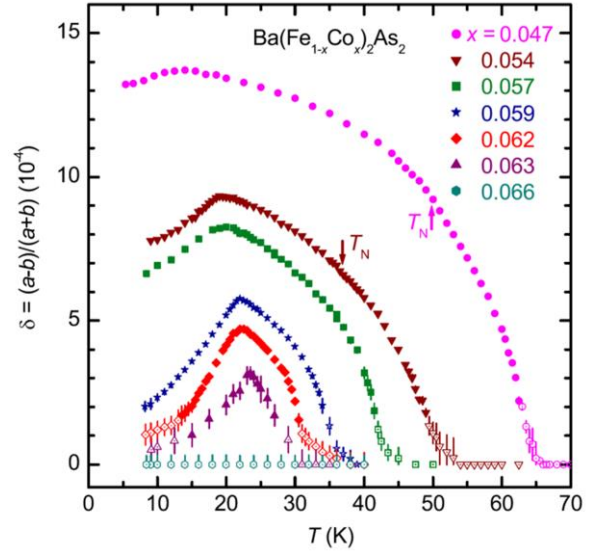


図 1.2-3. Ba(Fe_{1-x}Co_x)₂As₂ の斜方晶度 δ の温度依存性 [39].

$T_N = 140$ K で構造相転移と反強磁性の同時転移が起こり, 空間群が $Fmmm (D_{2h}^{23})$ の斜方晶となる. 表 1.2-1 に正方晶相, 斜方晶相における格子定数 a, b, c を示す [35, 36]. 通常, 空間群 D_{4h}^{17} に属する結晶の主軸は Ba-Ba 方向に対し平行であり, x 軸, y 軸, z 軸と定義される. 鉄ヒ素超伝導体ではこの x 軸, y 軸に加え, 最近接の Fe 原子を結ぶ Fe-Fe 方向に対し平行な x' 軸, y' 軸を用いる場合がある. この軸を用いると, Fe²⁺ の 3d 電子軌道間の遷移や混成, および構造相転移や電気四極子を取り扱う際に都合が良い. 幾何学的には, x' 軸と y' 軸は xy 平面内で x 軸と y 軸を 45° だけ回転した関係にある. 斜方晶相では, x', y', z が結晶学的主軸となる. 反強磁性相での磁気モーメントの向きは x' 軸方向であり, 母物質の磁気モーメントの大きさは $T = 5$ K において $0.87 \mu_B/\text{Fe}$ である [36].

Ba(Fe_{1-x}Co_x)₂As₂ では, 比熱や帯磁率, および電気抵抗などの実験によって構造相転移や反強磁性, 超伝導転移温度の Co 濃度依存性が調べられ [8, 38], 相図が作成されている. 図 1.2.2 に Ba(Fe_{1-x}Co_x)₂As₂ の相図を示す [39]. 横軸は波長分散型 X 線解析 (WDS) によって決定された Co の実濃度 x であり, 縦軸には構造相転移, 反強磁性, 超伝導の転移温度をプロットしている. 図中紺色の実線は正方晶相 (Tet) から斜方晶相 (Ort) への構造相転移を, オレンジの実線は超伝導への相転移を表す. また水色の領域は構造相転移と反強磁性相の共存相を, 緑色の領域は構造相転移, 反強磁性, 超伝導の共存層を, 黄色の領域は超伝導相を表す. ドープによって, 構造相転移と反強磁性は $T_N < T_s$ となるように分裂し, 転移温度が減少していく. 超伝導は, $x > 0.03$ の濃度域で発現する. この濃

度域では、構造相転移と超伝導の共存が報告されている。さらにドーピングを行うと、 $x = 0.06$ 付近で反強磁性が消失したのちに $x = 0.065$ 付近で構造相転移が消失し、 $x = 0.07$ 付近で最大の超伝導転移温度 $T_{SC} = 23$ K を示す。構造相転移の消失以降は、Co 濃度の増加によって T_{SC} が減少していき、 $x = 0.13$ 付近で超伝導が消失する。

構造相転移と超伝導の近接が重要と考えられている $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ では、超伝導転移点での構造異常も観測されている。図 1.2-3 に、斜方晶の格子定数 a と b を用いて定義される斜方晶度 $\delta = (a-b)/(a+b)$ の温度依存性を示す。 $0.047 < x < 0.063$ の濃度域において、構造相転移点で $\delta \neq 0$ となり、低温に向かって δ は上昇する。反強磁性相転移点 T_N では、異常は観測されていない。さらに温度を下げると、超伝導転移点で結晶構造が正方晶に戻ろうとしていることを示す、 δ の減少がみられる。この傾向は量子臨界点に近い Co 濃度の試料ほど顕著であり、 $x = 0.063$ の低温側ではほぼ $\delta = 0$ となり、正方晶に戻ること示している。これらの結果は、構造の変化をもたらす自由度を媒介としたクーパー対の形成を示唆している。

次に、図 1.2-4 と 1.2-5 に BaFe_2As_2 におけるフェルミエネルギー近傍のバンド構造とフェルミ面を示す[41, 42]。 BaFe_2As_2 では Fe の $3d$ 軌道に加えて、As の $4p$ 軌道によってもバンドが形成される。また四面体配位では、銅酸化物超伝導体などのペロブスカイト構造と比較して Fe が As から受ける結晶場が小さくなるため、 $3d$ 軌道準位の分裂は小さくなる。さらに Fe 同士の直接遷移も大きいことから、 BaFe_2As_2 のバンド構造は複数の軌道から形成され、非常に複雑なものとなる。しかし、状態密度の計算からフェルミエネルギー近傍では Fe の $3d$ 軌道の寄与が最も大きいと報告されており[40, 42]、室温程度までの諸物性を考える上では主に $3d$ 軌道を考慮すればよい。このような複数の電子軌道により構成されるマルチバンド構造を反映して、フェルミ面も複数個存在する。フェルミ面の形成に寄与する主な軌道は $x'y'$ と、縮退した $y'z, zx'$ 軌道であり、 Γ 点にもっとも近いフェルミ面と X 点からもっとも遠いフェルミ面が $x'y'$ 軌道によって、それ以外のフェルミ面が $y'z, zx'$ 軌道によって形成されている。また、これらのフェルミ面は鉄ヒ素超伝導体の 2 次元性を反映し、円筒状となっている。ここで重要なことは、ほとんど縮退した $y'z, zx'$ 軌道が Γ 点近傍に存在するという点であり、バンドの分裂による構造相転移や、シングルバンドの銅酸化物超伝導体と異なる超伝導発現機構をもたらす可能性がある。

$\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ では、従来超伝導の研究で主要な実験であった NMR や中性子散乱実験などが行われているが、超伝導発現機構解明のための実験手法として現在注目を集めているのは弾性定数である。図 1.2-6 に、Fernandes らにより RUS (Resonant Ultrasound Spectroscopy) 法を用いて測定された弾性定数の測定結果を示す[43]。RUS 法は試料中に超音波を入射し、自由振動の共鳴スペクトルから弾性定数を決定する測定方法である。測定は $T_s = T_N = 130$ K を示す $x = 0$ と、 $T_{SC} = 22$ K を示す $x = 0.08$ について行われている。 $x = 0$ では、弾性定数 C_{66} が室温から構造相転移温度まで、温度を低下させるに従い約 90 % の巨大なソフト化を示す。転移温度以下では、 C_{66} はハード化を示す。 $x = 0.08$ では C_{66} が室温から超伝導転移温度まで約 16 % のソフト化を、転移温度以下ではハード化を示す。 $x = 0$ とは異なり、 $x = 0.08$ は構造相転移を示さない。よって $x = 0.08$

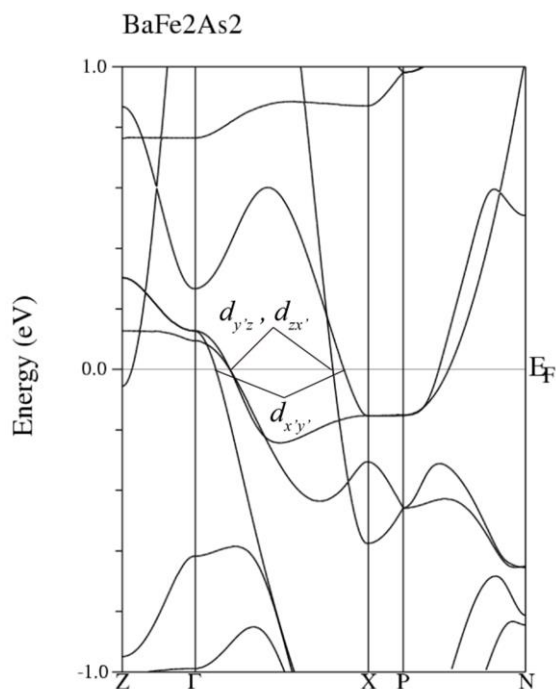


図 1.2-4. BaFe₂As₂ のフェルミエネルギー近傍のバンド構造 [41].

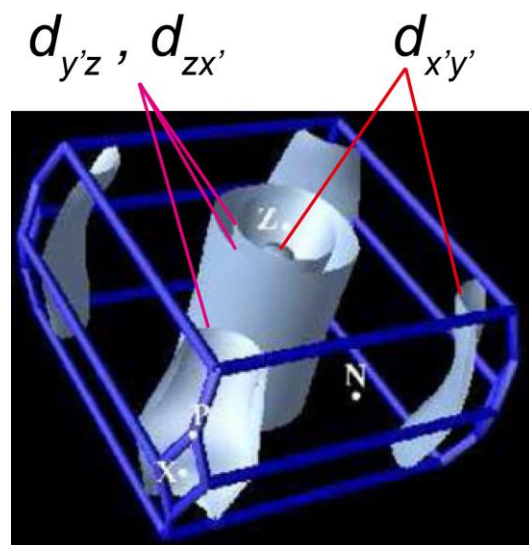


図 1.2-5. BaFe₂As₂ のフェルミ面の構造 [42]

における C_{66} のソフト化は、ソフト化の起源と超伝導の発現機構が密接に関わっていることを示唆しており、鉄系超伝導体の超伝導発現機構を決定する際の重要な要素となる。Fernandes らは、スピンと歪みの結合による構造相転移を提唱し、 C_{66} の解析を行った。図中の実線がフィッティングの結果であり、 $x = 0$ では室温から構造相転移点にかけての、 $x = 0.08$ では室温から超伝導転移点にかけてのソフトニングが再現できていることから、超伝導の対称性もスピン揺らぎに起因する s_{\pm} 波であると主張している。

他の濃度における C_{66} の測定は、図 1.2-7 に示すように Yoshizawa らによって行われている [44]。Yoshizawa らは、8 種類のドーピング濃度を持つ試料について C_{66} を測定し、構造相転移を示す試料では室温から構造相転移温度まで、超伝導のみを示す試料では室温から超伝導転移点までソフト化を示すことを明らかにしている。また、ドーピング濃度を大きくすることでソフト化の大きさが減少していき、超伝導が現れない濃度域ではソフト化が消失することも明らかにしている。Yoshizawa らは、構造相転移と超伝導の量子臨界性の点から、電気四極子(軌道)が超伝導に寄与するという s_{++} 波を提唱している。このような C_{66} のソフト化は、Ba(Fe_{1-x}Co_x)₂As₂ や (Ba_{1-x}K_x)Fe₂As₂ のヤング率の測定からも確認されている [45]。

C_{66} は、正方晶の主軸である x 軸と y 軸のなす角度を、 90° から微小に変化させる歪み ϵ_{xy} に対する結晶の固さを表す物理量である。図 1.2-8 に、正方晶相における主軸 x と y 、斜方晶相における主軸 x' と y' 、各相におけるユニットセルを実線で、歪み ϵ_{xy} によって変調された正方晶相のユニットセルを破線で表記した図を示す。正方晶相における、第一近接 Ba を結んで形成されている正方形の

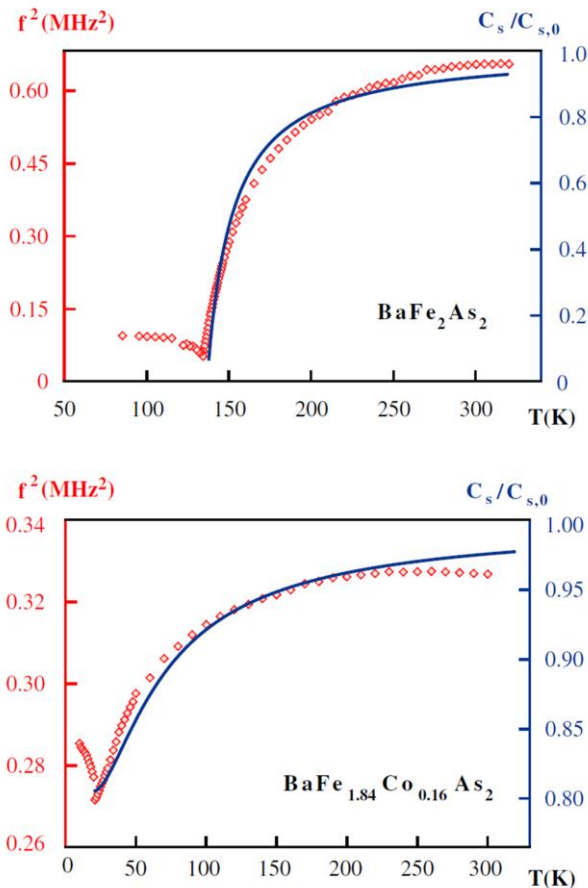


図 1.2-6. BaFe_2As_2 (上図) と $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.92}\text{Co}_{0.08})_2\text{As}_2$ (下図) における弾性定数 C_{66} の温度依存性[43].

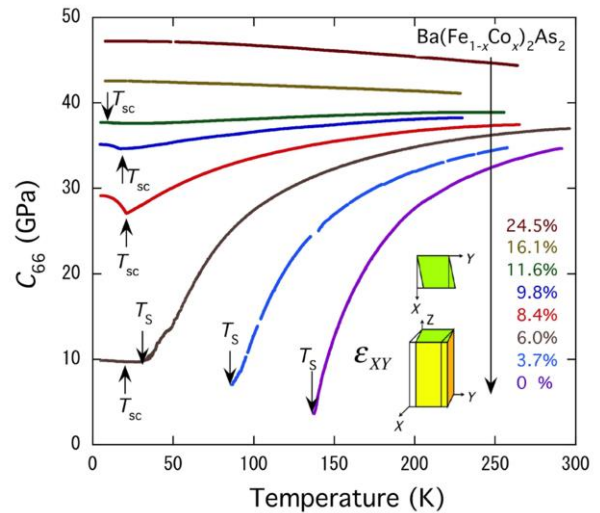


図 1.2-7. $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ の弾性定数 C_{66} の温度依存性[44]. Co 濃度は $x = 0, 0.037, 0.06, 0.084, 0.098, 0.116, 0.161, 0.245$ である.

ユニットセルは、歪み ϵ_{xy} によってひし形へと変調される．結晶構造が正方晶から斜方相へと転移した場合、 x 軸と y 軸はこのひし形を形成する状態変わる．これは言い換えれば、構造相転移点付近では歪み ϵ_{xy} に対し結晶が柔らかくなることを示しており、弾性定数 C_{66} のソフト化として理解できる．

これまで述べたように、弾性定数 C_{66} のソフト化は超伝導発現機構解明のカギとなる重要な物理量となることが示唆される．Yanagi らや Kontani らによる s_{++} 波の理論では弾性定数についても言及されており[29, 46]、電気四極子の揺らぎによって C_{66} のソフト化も引き起こされることが説明されている．また最近では、弾性定数のソフト化に加えて、 x^2-y^2 の対称性のラマン感受率の増大や[47]、ARPES による $y'z, zx'$ 軌道のエネルギー分裂が観測されており[48, 49]、縮退バンドや電気四極子の重要性が示唆される．よって、超伝導発現機構追究のために、電気四極子の応答である弾性定数のソフト化を観測する意義は大きい．

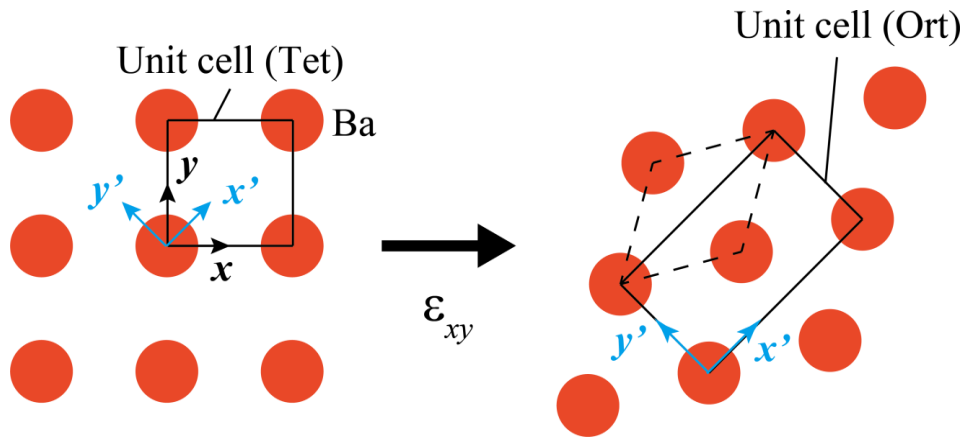


図 1.2-8. BaFe₂As₂ の正方晶相 (Tet), 斜方晶相 (Ort) におけるユニットセルと主軸. 正方晶相における主軸は x 軸 y 軸, 斜方晶相における主軸は x' 軸と y' 軸と表記した. また, 各相におけるユニットセルは実線で表記されている. 右側の破線で表記されているひし形は, 歪み ϵ_{xy} によって変調された正方晶相のユニットセルを表す.

1.3 研究目的

鉄系超伝導体の超伝導相は、銅酸化物超伝導体や重い電子系の超伝導体にみられるような磁気秩序相だけではなく、構造相転移と隣接する特徴をもつ。また、 Fe^{2+} ($3d^6$)の縮退した $y'z$, zx' 軌道が複数のバンドやフェルミ面を構成するため、シングルバンドの銅酸化物超伝導体で議論されたスピン自由度由来の超伝導ではなく、今まで議論されてこなかった軌道自由度に由来する新しい超伝導発現機構が提案されている。

本研究目的は、縮退した $y'z$, zx' 軌道がもつ電気四極子と歪みの結合による構造相転移、および軌道角運動量の時間微分である電気十六極子と回転の結合による超伝導転移点での臨界減速の解明である。そのため、超音波を用いて鉄ヒ素超伝導体 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ の弾性定数と超音波吸収係数を測定する。

本研究遂行のために、以下のことを行う。

- (i). 弾性定数の測定と四極子感受率による解析
- (ii). 強磁場中での弾性定数の測定
- (iii). 超音波吸収係数の測定と緩和時間の決定
- (iv). 構造相転移を記述するハミルトニアン の導出
- (v). 縮退軌道由来の自由度による超伝導の発現機構

(i)では、構造相転移を示すアンダードープ領域の試料である Co 仕込み量 $x = 0, 0.03, 0.07$ と、構造相転移と反強磁性は示さず超伝導を示すオーバードープ領域の試料 $x = 0.1$ を用いて、弾性定数 $C_{11}, C_{33}, C_{44}, (C_{11}-C_{12})/2, C_{66}, (C_{11}+C_{12}+2C_{66})/2$ を測定し、鉄ヒ素超伝導体に寄与する電気四極子を特定する。また、弾性定数 C_{66} のソフト化を四極子感受率によって解析することで、四極子間相互作用や四極子-歪み結合定数といった、電気四極子の静的性質を解明する。さらに、 C_{66} の磁場依存性を調べ、磁場に対する頑強さの観点から電気四極子由来のソフト化を追究する。これにより、構造相転移と超伝導に寄与する電気四極子効果の知見が得られる。

(ii)では、62 T パルスマグネットを用いて弾性定数の強磁場依存性を調べることで、磁気自由度ではなく電気四極子に由来するソフト化を確立する。

(iii)では、構造相転移点と超伝導転移点での臨界減速を観測するために、 $x = 0.07$ と 0.1 の試料を用いて超音波吸収係数を測定する。また、超音波吸収係数から緩和時間を求めることで、揺らぎの時間スケールや臨界指数といった、相転移点近傍の秩序変数の動的性質を調べる。

(iv)では、ランダウの現象論によって構造相転移が電気四極子 O_v を秩序変数とする強四極子秩序として理解できることを検証する。さらに、第二量子化の方法を用いて、縮退バンドの分裂と歪みの結合や四極子間相互作用を記述することで、強四極子秩序を記述するハミルトニアンを決定する。

(v)では、2 電子状態を構築し回転効果を考慮することで、電気十六極子の強十六極子秩序による臨界減速を記述する。また、超伝導クーパー対が十六極子を持つことを明らかにし、超伝導相での超音波散乱を調べる。

第二章 弾性理論と結晶場中の 3d 電子状態

2.1 弾性定数と超音波

本研究では，超音波を測定試料に入射することで試料中の音速を測定し，弾性定数を決定した．鉄ヒ素超伝導体 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ の場合，試料中を伝搬する超音波の音速は，縦波で約 4000 m/s，横波で約 2500 m/s である．本研究では，測定周波数として $f = 10 \text{ MHz} \sim 300 \text{ MHz}$ を用いた．従って，超音波の波長は $\lambda = 2 \times 10^{-4} \text{ m} \sim 5 \times 10^{-6} \text{ m}$ である．超音波の波長に対し，試料の原子間距離は $10^{-9} \text{ m} \sim 10^{-10} \text{ m}$ であることを考えると，結晶は一様な連続体とみなせる．以下では連続体近似を用い，結晶中を伝搬する超音波が誘起する歪み，および回転と弾性定数について議論する[50]．

超音波は，固体中を伝わる際に結晶格子を歪ませる．超音波が r_α 方向に進行し， r_β 方向に変位すると，歪み $\varepsilon_{\alpha\beta}$ を誘起する．歪みは 2 階のテンソル量であり，変位ベクトル $\mathbf{u} = (u_x, u_y, u_z)$ を用いて次のように定義される．

$$\varepsilon_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_\beta}{\partial r_\alpha} + \frac{\partial u_\alpha}{\partial r_\beta} \right) = \varepsilon_{\beta\alpha} \quad (r_\alpha, r_\beta = x, y, z) \quad (2.1.1)$$

また，超音波は歪みと同時に格子の回転 $\omega_{\alpha\beta}$ を誘起する．格子の回転は 2 階の反対称テンソルであり，次のように定義される．

$$\omega_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_\beta}{\partial x_\alpha} - \frac{\partial u_\alpha}{\partial x_\beta} \right) = -\omega_{\beta\alpha} \quad (r_\alpha, r_\beta = x, y, z) \quad (2.1.2)$$

$\varepsilon_{\alpha\beta}$ は超音波の進行方向 α と変位方向 β の入れ換えに対し対称であるが， $\omega_{\alpha\beta}$ は r_α と r_β の入れ換えに対し反対称となっている．縦波超音波は $r_\alpha = r_\beta$ で記述されるため $\varepsilon_{\alpha\beta} \neq 0$ であるが， $\omega_{\alpha\beta} \neq 0$ となるため回転は生じない．

一般に，歪みが系に加えられたときは結晶の原子間距離が変化するため，結晶の弾性エネルギーが変化する．一方で，回転は結晶の原子間距離を変化させないため，弾性エネルギーは不変に保たれる．しかし，系に異方的な相互作用が存在する場合や，系に磁場が印加されている場合，回転に起因した電子系のエネルギー変化が起こる．

一般に，ある範囲内の歪みと，固体に作用する応力の間にはフックの法則が成り立つ．超音波は，フックの法則を満たす微小な歪みを誘起するため，固体の弾性定数を考える際にもフックの法則が適用できる． κ 面に対し， λ 方向に力が与えられた時の応力を $\sigma_{\kappa\lambda}$ とすると， $\sigma_{\kappa\lambda}$ は 9 個の独立な成分を持つ．これによって，応力は歪みを用いて次のように書くことができる．

$$\sigma_{\kappa\lambda} = \sum_{\alpha, \beta} C_{\kappa\lambda\alpha\beta} \varepsilon_{\alpha\beta} \quad (2.1.3)$$

ここで、 $C_{\kappa\lambda\alpha\beta}$ は弾性スティフネス定数と呼ばれる 4 階のテンソル量であり、81 個の独立な成分を持つ。既に述べたように、回転は原子間距離の変化を生じさせないため応力も生じず、弾性定数は定義していない。以下では、弾性スティフネス定数を省略し、弾性定数と表記する。弾性定数は物質の固さを表す量であり、次元は [Pa] である。Pa = N/m² であり、J = N × m であることを用いると、弾性定数の次元は [J/m³] と記述できる。よって弾性定数は、結晶の単位体積当たりに蓄えられるエネルギーとして理解できる。応力は κ と λ の入れ替えに対し $\sigma_{\kappa\lambda} = \sigma_{\lambda\kappa}$ と可換であるため独立な成分が 6 個に減少する。よって、弾性定数の独立な成分は 6 × 6 の 36 個に減少し、(2.1.3) 式は次のように書くことが出来る。

$$\begin{pmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} \\ \sigma_{xy} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{zz} \\ \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} \\ \varepsilon_{xy} \end{pmatrix} \quad (2.1.4)$$

ここで、弾性定数の添え字は簡略化の為、 $xx = 1, yy = 2, zz = 3, yz = 4, zx = 5, xy = 6$ と表記した。さらに、 $C_{ij} = C_{ji}$ ($i, j = 1, 2, 3, 4, 5, 6$) の関係から、弾性定数の独立な成分は 21 個まで減少する。結晶が正方晶である場合、 z 軸周りの 4 回回転対称性を考慮することにより、弾性定数の独立な成分は以下の 6 個となる。

$$\begin{pmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} \\ \sigma_{xy} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{zz} \\ \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} \\ \varepsilon_{xy} \end{pmatrix} \quad (2.1.5)$$

次に、歪みによる弾性エネルギー U を考える。 U は次式に示すように、歪みの 2 次式で書き表すことができる。

$$\begin{aligned} U &= \frac{1}{2} \sum_{i, j} C_{ij} \varepsilon_i \varepsilon_j \\ &= \frac{1}{2} C_{11} (\varepsilon_{xx}^2 + \varepsilon_{yy}^2) + \frac{1}{2} C_{33} \varepsilon_{zz}^2 + \frac{1}{2} C_{44} (\varepsilon_{yz}^2 + \varepsilon_{zx}^2) + \frac{1}{2} C_{66} \varepsilon_{xy}^2 \\ &\quad + C_{12} \varepsilon_{xx} \varepsilon_{yy} + C_{13} (\varepsilon_{xx} \varepsilon_{zz} + \varepsilon_{yy} \varepsilon_{zz}) \end{aligned} \quad (2.1.6)$$



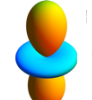

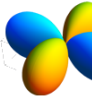

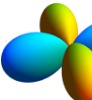

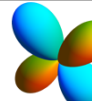



ここで、(2.1.6)式を正方晶の既約表現 Γ_γ に属する対称化された歪み $\varepsilon_{\Gamma_\gamma}$ を用いて書き下す。後に記述するように、既約表現 Γ_γ における電気四極子は対称化された歪み $\varepsilon_{\Gamma_\gamma}$ と結合し応答が弾性定数にソフト化として現れるため、電子状態を考える際には(2.1.6)式によるエネルギーの記述が必須となる。表 2.1-1 に、正方晶(D_{2d})での対称化された歪みと結合する多極子、弾性定数の関係を示す。 Γ_1 対称性の歪みは、結晶体積の等方的な変化を表す ε_B と、正方晶歪みを表す ε_u である。 Γ_3 対称性の歪みは単斜晶歪みを表す ε_{xy} 、 Γ_4 対称性の歪みは直方歪みを表す ε_v 、 Γ_5 対称性の歪みは単斜晶歪みを表す ε_{yz} 、 ε_{zx} となる。これら対称化された歪みを用いて、(2.1.6)式は次のように書き下すことができる。

$$U = \frac{1}{2}C_B\varepsilon_B^2 + \frac{1}{2}C_u\varepsilon_u^2 - \frac{\sqrt{3}}{9}(C_{11} + C_{12} - C_{13} - C_{33})\varepsilon_B\varepsilon_u + \frac{1}{2}C_{66}\varepsilon_{xy}^2 + \frac{1}{2}\left\{\frac{C_{11} - C_{12}}{2}\right\}\varepsilon_v^2 + \frac{1}{2}C_{44}\varepsilon_{yz}^2 + \frac{1}{2}C_{44}\varepsilon_{zx}^2 \quad (2.1.7)$$

ここで、 $C_B = (2C_{11} + 2C_{12} + 4C_{13} + C_{33})/9$ 、 $C_u = (C_{11} + C_{12} - 4C_{13} + 2C_{33})/6$ と置いた。

次に、固体中に入射された超音波と弾性定数との関係を考える。結晶の微小体積要素に対し、 x 方向に力が加えられたときの x 方向の運動方程式は、結晶の密度 ρ を用いて以下のように書くことができる

表 2.1-1. D_{2d} 対称性の下における多極子、歪み、弾性定数の関係。
ここで、 x' と y' は Fe-Fe 方向を向く軸である。

D_{2d}	Multipoles	Symmetry strains	Elastic constants
Γ_1	 $O_B = x'^2 + y'^2 + z'^2$	 $\varepsilon_B = \varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}$	$C_B = \frac{2C_{11} + 2C_{12} + 4C_{13} + C_{33}}{9}$
	 $O_u = \frac{1}{\sqrt{3}}(2z'^2 - x'^2 - y'^2)$	 $\varepsilon_u = \frac{2\varepsilon_{zz} - \varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy}}{\sqrt{3}}$	$C_u = \frac{C_{11} + C_{12} - 4C_{13} + 2C_{33}}{6}$
Γ_3	 $O_v = x'^2 - y'^2$	 ε_{xy}	C_{66}
Γ_4	 $O_{x'y'} = x'y'$	 $\varepsilon_v = \varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy}$	$C_v = \frac{C_{11} - C_{12}}{2}$
Γ_5	 $O_{y'z} = y'z$	 ε_{yz}	C_{44}
	 $O_{zx'} = zx'$	 ε_{zx}	

$$\rho \frac{\partial^2 u_x}{\partial t^2} = \frac{\partial \sigma_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_{xy}}{\partial y} + \frac{\partial \sigma_{xz}}{\partial z} \quad (2.1.8)$$

y 方向と z 方向についても x 方向と同様に考えることで，次の式が得られる．

$$\rho \frac{\partial^2 u_y}{\partial t^2} = \frac{\partial \sigma_{yx}}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_{yy}}{\partial y} + \frac{\partial \sigma_{yz}}{\partial z} \quad (2.1.9)$$

$$\rho \frac{\partial^2 u_z}{\partial t^2} = \frac{\partial \sigma_{zx}}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_{zy}}{\partial y} + \frac{\partial \sigma_{zz}}{\partial z} \quad (2.1.10)$$

これらの運動方程式に(2.1.1)式，(2.1.3)式，(2.1.5)式を適用することによって，弾性定数を係数に持つ，各変位方向に対する運動方程式を以下のように書き下すことができる．

$$\rho \frac{\partial^2 u_x}{\partial t^2} = C_{11} \frac{\partial^2 u_x}{\partial x^2} + C_{66} \frac{\partial^2 u_x}{\partial y^2} + C_{44} \frac{\partial^2 u_x}{\partial z^2} + (C_{12} + C_{66}) \frac{\partial^2 u_y}{\partial x \partial y} + (C_{13} + C_{44}) \frac{\partial^2 u_z}{\partial z \partial x} \quad (2.1.11)$$

$$\rho \frac{\partial^2 u_y}{\partial t^2} = C_{66} \frac{\partial^2 u_y}{\partial x^2} + C_{11} \frac{\partial^2 u_y}{\partial y^2} + C_{44} \frac{\partial^2 u_y}{\partial z^2} + (C_{12} + C_{66}) \frac{\partial^2 u_x}{\partial x \partial y} + (C_{13} + C_{44}) \frac{\partial^2 u_z}{\partial y \partial z} \quad (2.1.12)$$

$$\rho \frac{\partial^2 u_z}{\partial t^2} = C_{44} \frac{\partial^2 u_z}{\partial x^2} + C_{44} \frac{\partial^2 u_z}{\partial y^2} + C_{33} \frac{\partial^2 u_z}{\partial z^2} + (C_{13} + C_{44}) \left(\frac{\partial^2 u_x}{\partial z \partial x} + \frac{\partial^2 u_y}{\partial y \partial z} \right) \quad (2.1.13)$$

超音波の波数ベクトルを $\mathbf{k} = (k_x, k_y, k_z)$ ，角周波数を ω ，位置ベクトルを $\mathbf{r} = (x, y, z)$ とすると，変位ベクトルは以下のように書き下すことができる．

$$\mathbf{u} = \mathbf{u}_0 \exp[i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega(\mathbf{k})t)] \quad (2.1.14)$$

(2.1.14)式を(2.1.11)式，(2.1.12)式，(2.1.13)式に代入することによって，任意の方向に伝搬する超音波と弾性定数の関係を求めることが出来る．

例として，x 方向に伝搬する縦波を考える．このとき，波数ベクトルと変位ベクトルの方向は $\mathbf{k} // \mathbf{u} // [100]$ であることから，変位ベクトルは x 成分だけを持ち，次のように書き下すことができる．

$$u_x = u_0 \exp[i(k_x x - \omega(k_x)t)] \quad (2.1.15)$$

このときに生じる歪み ε_{xx} と回転 ω_{xx} は，以下のように記述できる．

$$\varepsilon_{xx} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_x}{\partial x} + \frac{\partial u_x}{\partial x} \right) = ik_x u_x \quad (2.1.16)$$

$$\omega_{xx} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_x}{\partial x} - \frac{\partial u_x}{\partial x} \right) = 0 \quad (2.1.17)$$

よって，縦波超音波では歪み ε_{xx} が生じるが，回転 ω_{xx} が生じない．(2.1.15)式を(2.1.11)式に代入することで，次の式が得られる．

$$C_{11} = \rho \left(\frac{\omega}{k_x} \right)^2 = \rho v_{11}^2 \quad (2.1.18)$$

ここで， $\omega/k_x = v_{11}$ は C_{11} に対応する超音波の音速である．(2.1.18)式は，弾性定数 C [J/m^3] が固体の密度 ρ [kg/m^3] と超音波の音速 v [m/s] の 2 乗に比例することを表している．

次に， x 方向に伝搬し， y 方向に変位する横波の場合を考える．波数ベクトルと変位ベクトルの方向は $\mathbf{k} // [100]$, $\mathbf{u} // [010]$ であることから，変位ベクトルは y 成分だけを持ち，以下のように書き下すことができる．

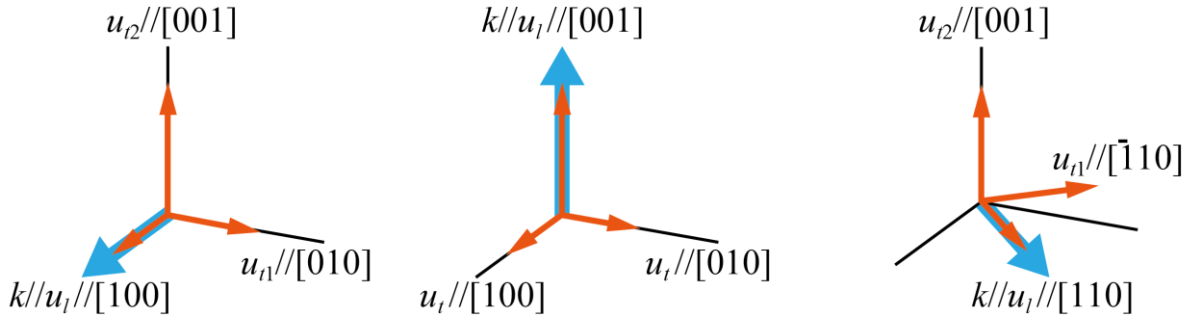
$$u_y = u_0 \exp[i(k_x x - \omega t)] \quad (2.1.19)$$

このときに生じる歪み ε_{xy} と回転 ω_{xy} は，以下のように記述できる．

$$\varepsilon_{xy} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_y}{\partial x} + \frac{\partial u_x}{\partial y} \right) = \frac{1}{2} ik_x u_y \quad (2.1.20)$$

$$\omega_{xy} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_y}{\partial x} - \frac{\partial u_x}{\partial y} \right) = \frac{1}{2} ik_x u_y \quad (2.1.21)$$

よって，横波超音波では歪み ε_{xy} と同時に回転 ω_{xy} が生じる．点群 D_{2d} の下では，歪み ε_{xy} は Γ_3 対称性に属し，回転 ω_{xy} は Γ_2 対称性に属する．また，(2.1.20)式と(2.1.21)式から，歪み ε_{xy} と回転 ω_{xy} の音速は $v_{66} = \omega/k_x$ と記述される．(2.1.19)式を(2.1.12)式に代入することで，次の式が得られる．



Wave in $k//[100]$ direction

$$u_l : \varepsilon_{xx} : C_{11}$$

$$u_{l1} : \varepsilon_{xy} : C_{66}$$

$$u_{l2} : \varepsilon_{zx} : C_{44}$$

Wave in $k//[001]$ direction

$$u_l : \varepsilon_{zz} : C_{33}$$

$$u_l : \varepsilon_{yz} = \varepsilon_{zx} : C_{44}$$

Wave in $k//[110]$ direction

$$u_l : \varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + 2\varepsilon_{xy} : (C_{11} + C_{12} + 2C_{66})/2$$

$$u_{l1} : \varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy} : (C_{11} - C_{12})/2$$

$$u_{l2} : (\varepsilon_{zx} + \varepsilon_{yz})\sqrt{2} : C_{44}$$

図 2.1-1. 正方晶での，主要軸方向へ伝搬，および変位する超音波と誘起される歪み，弾性定数の関係．

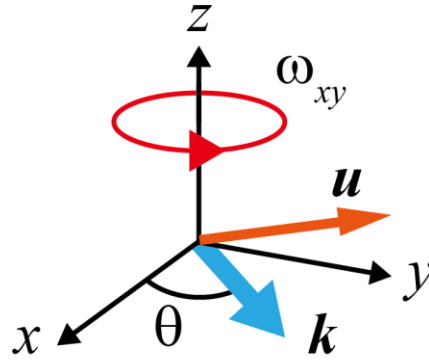
$$C_{66} = \rho \left(\frac{\omega}{k_x} \right)^2 = \rho v_{66}^2 \quad (2.1.22)$$

よって弾性定数 C_{66} は， x 方向に伝搬し y 方向に変位する横波超音波の音速を測定することで得られる．図 2.1-1 に，主な結晶軸方向に伝搬する超音波と，超音波による変位ベクトル，得られる弾性定数を示す．ここで u_l は， \mathbf{k} と平行な変位ベクトル， u_{l1} と u_{l2} は \mathbf{k} に垂直な変位ベクトルを表す．

最後に， xy 平面内の任意の方向に伝搬する横波超音波が，回転を誘起することを示す．極座標 (r, θ, φ) の表示を用いると， xy 平面内に伝搬する横波超音波の波数ベクトルは $\mathbf{k} = (k \cos \theta, k \sin \theta, 0)$ と記述でき，変位ベクトルは $\mathbf{u} = (u_x, u_y, u_z) = (-u \sin \theta, u \cos \theta, 0)$ と記述できる．また，変位ベクトルは $\mathbf{u} = \mathbf{u}_0 \exp[ik(x \cos \theta + y \sin \theta) - i\omega t]$ と記述できるから，回転 ω_{xy} は以下のように記述できる．

$$\begin{aligned} \omega_{xy} &= \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_y}{\partial x} - \frac{\partial u_x}{\partial y} \right) = \frac{1}{2} iku (\cos^2 \theta + \sin^2 \theta) \\ &= \frac{1}{2} iku \end{aligned} \quad (2.1.22)$$

よって， $k \neq 0$ かつ $u \neq 0$ であれば回転が生じることが導けた．図 2.1-2 に，横波超音波により誘起される回転 ω_{xy} の図を示す．回転は軸性ベクトル $\boldsymbol{\omega}$ として理解でき， ω_{xy} はその z 成分となる．以下の議論では， $\omega_{xy} = \omega_z$ と表記する．



$$k // [\cos\theta, \sin\theta, 0]$$

$$u // [-\sin\theta, \cos\theta, 0]$$

図 2.1-2. xy 平面内の任意の方向 k に伝搬し u 方向に変位する横波超音波と，誘起される回転 $\omega_{xy} = \omega_z$

2.2 3d 電子軌道の波動関数と結晶場

鉄ヒ素超伝導体では，主に Fe^{2+} の 3d 電子が伝導や磁性，超伝導を担うと考えられる．よって，正方対称結晶中の 3d 電子状態を計算することで，鉄ヒ素超伝導体における電気四極子効果の理論的知見が得られる．

まず，孤立した 1 個の Fe^{2+} イオンを取扱うことで，3d 電子軌道の波動関数を導出する [51]．3d 電子は原子核のクーロンポテンシャル中に存在するため，運動エネルギー項と水素様原子のポテンシャル $V_{\text{ion}} = -Z_{\text{Fe}}e^2/r$ ($e > 0$) を全ハミルトニアン H_0 としてシュレーディンガー方程式を解けば，波動関数が求まる．ここで， Z_{Fe} は Fe^{2+} の原子番号 26 である．3d 電子の波動関数を $\psi(\mathbf{r})$ とし，動径成分 $f_d(r)$ と角度成分 $Y_l^m(\theta, \varphi)$ に分解すれば，シュレーディンガー方程式も動径部分と角度部分に変数分離することができる．主量子数 $n=3$ ，方位量子数 $l=2$ としてシュレーディンガー方程式を解くことで， $f_d(r)$ は以下のように記述できる．

$$f_d(r) = \frac{4}{81\sqrt{30}} \left(\frac{Z_{\text{Fe}}}{a_0} \right)^{7/2} r^2 e^{-\left(\frac{Z_{\text{Fe}}}{3a_0}\right)r} \quad (2.2.1)$$

ここで， a_0 はボーア半径であり，値は $a_0 = 0.52917721067(12) \times 10^{-10}$ m である [52]． $f_d(r)$ の規格化条件は，以下のようになる．

$$\int_0^\infty dr r^2 f_d^2 = 1 \quad (2.2.2)$$

波動関数の角度成分 $Y_l^m(\theta, \varphi)$ は、以下のように記述できる。

$$Y_l^m(\theta, \varphi) = C_{l,m} P_l^m(\cos \theta) e^{im\varphi} \quad (2.2.3)$$

$$C_{l,m} = (-1)^{(m+|m|)/2} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \left[\frac{2l+1}{2} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.2.4)$$

$$P_l^m(z) = \frac{(1-z^2)^{|m|/2}}{2^l l!} \frac{d^{|m|+l}}{dz^{|m|+l}} (z^2-1)^l \quad (2.2.5)$$

Y_l^m は球面調和関数， P_l^m はルジャンドル倍関数， m は磁気量子数であり $m = -l \sim l$ の値をもつ。付録 A.1 に、本研究で用いた球面調和関数をまとめた。以上から、5つの3d電子の波動関数 $\psi_{lm}(\mathbf{r})$ が以下のように記述できる。

$$\psi_{2,0}(\mathbf{r}) = f_d(r) Y_2^0(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} f_d(r) (3\cos^2 \theta - 1) \quad (2.2.6)$$

$$\psi_{2,\pm 1}(\mathbf{r}) = \lambda_{\pm}(\mathbf{r}) = f_d(r) Y_2^{\pm 1}(\theta, \varphi) = \mp \sqrt{\frac{15}{8\pi}} f_d(r) \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\varphi} \quad (2.2.7)$$

$$\psi_{2,\pm 2}(\mathbf{r}) = f_d(r) Y_2^{\pm 2}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} f_d(r) \sin^2 \theta e^{\pm 2i\varphi} \quad (2.2.8)$$

ここで、後の議論のために $\psi_{2,\pm 1}(\mathbf{r}) = \lambda_{\pm}(\mathbf{r})$ と置いた。これら波動関数は複素関数であり、通常用いられる実数表示の3d電子の波動関数は以下のように記述される。

$$\psi_{3z^2-r^2}(\mathbf{r}) = \psi_{2,0}(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} f_d(r) (3\cos^2 \theta - 1) = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} f_d(r) \frac{3z^2 - r^2}{r^2} \quad (2.2.9)$$

$$\psi_{yz}(\mathbf{r}) = \frac{i}{\sqrt{2}} \{\psi_{2,1}(\mathbf{r}) + \psi_{2,-1}(\mathbf{r})\} = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} f_d(r) \sin \theta \cos \theta \sin \varphi = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} f_d(r) \frac{yz}{r^2} \quad (2.2.10)$$

$$\psi_{zx}(\mathbf{r}) = \frac{-1}{\sqrt{2}} \{\psi_{2,1}(\mathbf{r}) - \psi_{2,-1}(\mathbf{r})\} = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} f_d(r) \sin\theta \cos\theta \cos\varphi = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} f_d(r) \frac{zx}{r^2} \quad (2.2.11)$$

$$\psi_{x^2-y^2}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{\psi_{2,2}(\mathbf{r}) + \psi_{2,-2}(\mathbf{r})\} = \sqrt{\frac{15}{16\pi}} f_d(r) \sin^2\theta \cos 2\varphi = \sqrt{\frac{15}{16\pi}} f_d(r) \frac{x^2-y^2}{r^2} \quad (2.2.12)$$

$$\psi_{xy}(\mathbf{r}) = \frac{-i}{\sqrt{2}} \{\psi_{2,2}(\mathbf{r}) - \psi_{2,-2}(\mathbf{r})\} = \sqrt{\frac{15}{16\pi}} f_d(r) \sin^2\theta \sin 2\varphi = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} f_d(r) \frac{xy}{r^2} \quad (2.2.13)$$

次に、正方対称結晶場中の $3d$ 電子状態を調べる。 $3d$ 電子の波動関数は、 H_0 の下では 5 重に縮退しており、結晶中で準位が分裂する。図 2.2-1 に示すように、鉄ヒ素超伝導体 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ では Fe 原子に As 原子が四面体配位をしている。原点に Fe 原子を置き、As の位置を $\mathbf{r}_i = (a, \theta_i, \varphi_i)$ ($i = 1, 2, 3, 4$) とすると、位置 \mathbf{r} に存在する Fe^{2+} の $3d$ 電子が受ける結晶場ポテンシャルは、以下のように記述できる。

$$V_{\text{CEF}}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^4 \frac{Z_{\text{As}} e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}|} \quad (2.2.14)$$

ここで、 Z_{As} は As 原子の有効電荷である。 V_{CEF} を H_0 に対する摂動として取り扱うことで、孤立系では 5 重に縮退していた電子準位の結晶場による分裂を議論できる。 $\mathbf{r}_i > \mathbf{r}$ の範囲で V_{CEF} を球面調和関数で展開し、加法定理を用いて \mathbf{r}_i と \mathbf{r} の成分に分解すると、以下のように記述できる。

$$V_{\text{CEF}}(r, \theta, \varphi) = \sum_{i=1}^4 \frac{Z_{\text{As}} e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}|} = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{m=-k}^k r^k q_k^m(\mathbf{r}_i) \mathcal{V}_k^m(r, \theta, \varphi) \quad (2.2.15)$$

$$q_k^m(\mathbf{r}_i) = \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} \frac{Z_{\text{As}} e^2}{a^{k+1}} \sum_{i=1}^4 Y_k^{*m}(\theta_i, \varphi_i) \quad (2.2.16)$$

$$\mathcal{V}_k^m(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} Y_k^m(\theta, \varphi) \quad (2.2.17)$$

ここで、(2.2.15)式はクーロンポテンシャル $e^2/|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ を多極子展開し、 \mathbf{r}' に As の座標を代入したものである。As の位置を代入したときに値が 0 にならない $q_m^k(\mathbf{r}_i)$ を調べることで、 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ での結晶場ポテンシャル V_{CEF} が以下の

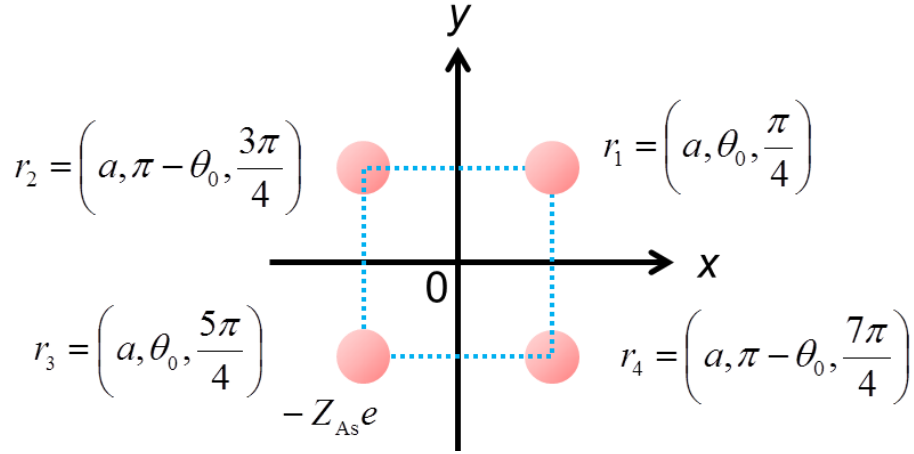


図 2.2-1. $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ の Fe 原子回りの As の配置と座標設定.

ように得られる.

$$\begin{aligned}
V_{\text{CEF}}(r, \theta, \varphi) &= q_0^0 V_0^0 + r^2 q_2^0 V_2^0 + r^4 q_4^0 V_4^0 + r^4 (q_4^{-4} V_4^{-4} + q_4^4 V_4^4) \\
&= \frac{4Z_{\text{As}} e^2}{a} + r^2 \frac{Z_{\text{As}} e^2}{a^3} (3\cos^2 \theta_0 - 1)(3\cos^2 \theta - 1) \\
&\quad + r^4 \frac{Z_{\text{As}} e^2}{16a^5} (35\cos^4 \theta_0 - 30\cos^2 \theta_0 + 3)(35\cos^4 \theta - 30\cos^2 \theta + 3) \\
&\quad - r^4 \frac{35}{16} \frac{Z_{\text{As}} e^2}{a^5} \sin^4 \theta_0 \sin^4 \theta \cos 4\varphi \tag{2.2.18} \\
&= \frac{4Z_{\text{As}} e^2}{a} + \frac{Z_{\text{As}} e^2}{a^3} (3\cos^2 \theta_0 - 1)(3z^2 - r^2) \\
&\quad + \frac{Z_{\text{As}} e^2}{16a^5} (35\cos^4 \theta_0 - 30\cos^2 \theta_0 + 3)(35z^4 - 30z^2 r^2 + 3r^4) \\
&\quad - \frac{35}{16} \frac{Z_{\text{As}} e^2}{a^5} \sin^4 \theta_0 (x'^4 - 6x'^2 y'^2 + y'^4)
\end{aligned}$$

$3d$ 電子軌道の波動関数の次数が 2 であるから, エネルギーの計算に有効な結晶場ポテンシャルも偶数次の項に限られる. V_{CEF} による $3d$ 電子状態のエネルギー変化は, V_{CEF} を $3d$ 電子の波動関数で挟み \mathbf{r} について積分することで, θ_0 をパラメーターとして得られる. As が正四面体配位となる場合は $\theta_0 = \theta_{\text{cubic}}$, $\cos^2 \theta_{\text{cubic}} = 1/3$ となり, θ_{cubic} からのずれが正方晶度を表す. $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ の場合, $\theta_0 > \theta_{\text{cubic}}$ である [36].

図 2.2-2 に, $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ での結晶場による $3d$ 電子準位の分裂図を示す. ここで, 図中の矢印は軌道を占有する電子をスピンを含めて表記したものである. Appendix A.2 で, 結晶場ポテンシャルの詳細な計算について述べた. As が T_d 対称性である正四面体配位をする場合, 5 重に縮退した $3d$ 電子軌道は, 2 重に縮退した E 対称性の $3z^2 - r^2$ と $x'^2 - y'^2$, および 3 重に縮退した T 対称性の $y'z$,

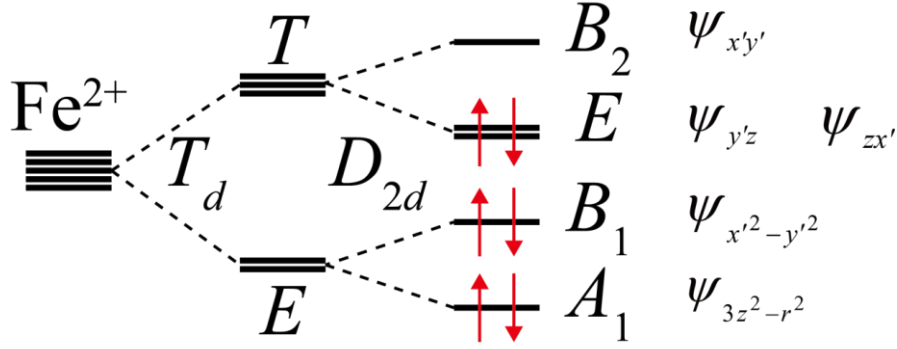


図 2.2-2. 鉄ヒ素超伝導体における 3d 電子軌道の分裂図と，電子配置．

zx' , $x'y'$ に分裂する．このとき， E 軌道よりも T 軌道のエネルギーが高くなる．正四面体を z 軸方向につぶしたような D_{2d} 対称性の四面体配位となる場合， E 軌道は A_1 対称性の $3z^2-r^2$ と B_1 対称性の $x'^2-y'^2$ に， T 軌道は 2 重に縮退した E 対称性の $y'z$, zx' と B_2 対称性の $x'y'$ に分裂する．エネルギーは， $A_1 < B_1 < E < B_2$ の順に高くなる．

$\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ の場合， Γ 点近傍では Fe^{2+} の 6 個の 3d 電子はエネルギーが低い順に軌道を占有し， A_1 軌道に 2 個， B_1 軌道に 2 個，2 重に縮退した E 軌道に 2 個の電子が入る．このような分裂描像から，鉄ヒ素超伝導体における室温以下の諸物性は，完全には電子に占有されていない E 軌道が主に寄与すると考えられる．この考察は， $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ の Γ 点近傍のフェルミ面が縮退した $y'z$, zx' 軌道によって形成されることと対応する．

ここまでの結晶場の議論は Fe に最近接する As のみを考えたものであり，定性的な評価が可能な一方で，準位の分裂幅の定量評価はできない (Appendix A.2)．超音波実験から軌道のエネルギー準位を定量評価するためには，以下に示すように (2.2.18) 式の係数項をパラメーター A_k^m とし，弾性定数の温度依存性を再現するように A_k^m を決定する必要がある．

$$V_{\text{CEF}}(r, \theta, \varphi) = A_0^0 + A_2^0(3z^2 - r^2) + A_4^0(35z^4 - 30z^2r^2 + 3r^4) + A_4^4(x'^4 - 6x'^2y'^2 + y'^4) \quad (2.2.19)$$

ただし，第四章の実験結果で述べるように， $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ の弾性定数 C_{66} のソフト化は縮退した $y'z$, zx' 縮退がもつ電気四極子 O_v で理解でき，励起状態との間に存在する四極子自由度を考慮する必要がない．そのため，縮退した $y'z$, zx' 軌道と $x'^2-y'^2$ や $x'y'$ との分裂幅は考えない．

2.3 縮退軌道と SU(2)の自由度

次に、鉄ヒ素超伝導体 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ の 2 重に縮退した E 軌道が電気四極子をもつことを調べるため、群論に基づいた考察を行う。ここまでの電子軌道の議論では、軌道の対称性を記述する際にマリケンの記法を用いた。以下の議論では、ベーテによる記法も併用する。 T_d 対称下での E と T は、それぞれ Γ_3 と Γ_5 へ、 D_{2d} 対称下での A_1 , B_1 , B_2 , E は、それぞれ Γ_1 , Γ_3 , Γ_4 , Γ_5 と表記される。

表 2.3-1 に、点群 D_{2d} の指標表を示す。2 重に縮退した $y'z$, zx' の持つ自由度は、 Γ_5 の直積を既約分解することで理解できる。規約分解の結果は以下のようになる。

$$\Gamma_1: \frac{1}{8} \{1 \cdot 1 \cdot 4 + 2 \cdot 1 \cdot 0 + 1 \cdot 1 \cdot 4 + 2 \cdot 1 \cdot 0 + 2 \cdot 1 \cdot 0\} = 1 \quad (2.3.1)$$

$$\Gamma_2: \frac{1}{8} \{1 \cdot 1 \cdot 4 + 2 \cdot 1 \cdot 0 + 1 \cdot 1 \cdot 4 + 2 \cdot (-1) \cdot 0 + 2 \cdot (-1) \cdot 0\} = 1 \quad (2.3.2)$$

$$\Gamma_3: \frac{1}{8} \{1 \cdot 1 \cdot 4 + 2 \cdot (-1) \cdot 0 + 1 \cdot 1 \cdot 4 + 2 \cdot 1 \cdot 0 + 2 \cdot (-1) \cdot 0\} = 1 \quad (2.3.3)$$

$$\Gamma_4: \frac{1}{8} \{1 \cdot 1 \cdot 4 + 2 \cdot (-1) \cdot 0 + 1 \cdot 1 \cdot 4 + 2 \cdot (-1) \cdot 0 + 2 \cdot 1 \cdot 0\} = 1 \quad (2.3.4)$$

$$\Gamma_5: \frac{1}{8} \{1 \cdot 2 \cdot 4 + 2 \cdot 0 \cdot 0 + 1 \cdot (-2) \cdot 4 + 2 \cdot 0 \cdot 0 + 2 \cdot 1 \cdot 0\} = 0 \quad (2.3.5)$$

以上から、 Γ_5 の直積の既約分解の結果として $\Gamma_5 \otimes \Gamma_5 = \Gamma_1 \oplus \Gamma_2 \oplus \Gamma_3 \oplus \Gamma_4$ が得られ、縮退軌道がもつ自由度は、 Γ_1 対称性の電気四極子 $O_u = (3z^2 - r^2)/2$, Γ_3 の $O_v = \sqrt{3}(x'^2 - y'^2)/2$, Γ_4 の $O_{x'y'} = \sqrt{3}x'y'$ と、 Γ_2 の軌道角運動量演算子 $l_z = -i(x'\partial/\partial y' - y'\partial/\partial x')$ となる。ここでの電気四極子の定義は、クーロンポテンシャルの多極子展開より導出されるものを用いた[53]。これら 4 つの自由度を、 $(\psi_{y'z}, \psi_{zx'})$ を基底として行列表示した結果を以下に示す。

表 2.3-1. 点群 D_{2d} の指標表[56]

D_{2d}	基底関数	E	$2IC_4$	C_2	$2C_2'$	$2\sigma_d$
$\Gamma_1 (A_1)$	$3z^2 - r^2$	1	1	1	1	1
$\Gamma_2 (A_2)$	$l_z, x'y'(x'^2 - y'^2)$	1	1	1	-1	-1
$\Gamma_3 (B_1)$	$x'^2 - y'^2$	1	-1	1	1	-1
$\Gamma_4 (B_2)$	$z, x'y'$	1	-1	1	-1	1
$\Gamma_5 (E)$	$\{y'z, zx'\}, \{x, y\}$	2	0	-2	0	0

$$\mathbf{O}_u = \int d\mathbf{r} \psi_l^* \mathbf{O}_u \psi_{l'} = \frac{1}{7} \langle r^2 \rangle \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = \frac{1}{7} \langle r^2 \rangle \boldsymbol{\sigma}_0 \quad (2.3.6)$$

$$\mathbf{O}_{x'y'} = \int d\mathbf{r} \psi_l^* \mathbf{O}_{x'y'} \psi_{l'} = \frac{\sqrt{3}}{7} \langle r^2 \rangle \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = \frac{\sqrt{3}}{7} \langle r^2 \rangle \boldsymbol{\sigma}_x \quad (2.3.7)$$

$$l_z = \int d\mathbf{r} \psi_l^* l_z \psi_{l'} = - \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} = -\boldsymbol{\sigma}_y \quad (2.3.8)$$

$$\mathbf{O}_v = \int d\mathbf{r} \psi_l^* \mathbf{O}_v \psi_{l'} = -\frac{\sqrt{3}}{7} \langle r^2 \rangle \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} = -\frac{\sqrt{3}}{7} \langle r^2 \rangle \boldsymbol{\sigma}_z \quad (2.3.9)$$

ただし, $\langle r^2 \rangle = \int d\mathbf{r} r^4 f_d^2 \quad (2.3.10)$

ここで $l, l' = y'z, zx'$ とおいた. (2.3.10)式は, 動径積分である. $\mathbf{O}_u, \mathbf{O}_{x'y'}, \mathbf{O}_v$ の積分の結果として現れる係数 $1/7$ は, 被積分関数が 6 次の関数であることによる. 縮退軌道がもつ $\mathbf{O}_{x'y'}, l_z, \mathbf{O}_v$ の自由度は, 交換関係 $[\boldsymbol{\sigma}_i, \boldsymbol{\sigma}_j] = 2i\epsilon_{ijk}\boldsymbol{\sigma}_k$ ($i, j, k = x, y, z$) を満たすパウリ行列 $\boldsymbol{\sigma}_x, \boldsymbol{\sigma}_y, \boldsymbol{\sigma}_z$ を用いて記述できる. このことは, $\mathbf{O}_u, \mathbf{O}_{x'y'}, l_z, \mathbf{O}_v$ によって特殊ユニタリ群 $\text{SU}(2)$ が形成され, それぞれを擬スピンとして扱うことができることを意味している. それぞれの擬スピンは同じ対称性の外場と結合し, 応答が感受率の測定から得られる. 点群 D_{2d} は反転対称性がないため, Γ_4 表現には電気四極子 $x'y'$ に加えて電気双極子 P_z も属する. ただし, $3d$ 電子軌道の波動関数が 2 次の関数であるため, $\psi_{y'z}$ と $\psi_{zx'}$ を用いて P_z を行列表示した結果はゼロ行列となり, 電気分極は生じない.

基底関数として $\psi_{y'z}$ と $\psi_{zx'}$ を用いて $\text{SU}(2)$ 自由度の行列を求めた結果, 電気四極子 \mathbf{O}_v がパウリ行列 $\boldsymbol{\sigma}_z$ となることが分かった. これは, \mathbf{O}_v と歪み ϵ_{xy} の結合によって縮退軌道のエネルギー分裂が起こるが, 分裂後の関数は再び $\psi_{y'z}$ と $\psi_{zx'}$ で記述できることを意味する. よって, 電気四極子 \mathbf{O}_v の秩序の記述は, $\psi_{y'z}$ と $\psi_{zx'}$ が便利である. 他方, 後に記述する回転 ω_{xy} と l_z の時間微分の結合を考える場合は, l_z が $\boldsymbol{\sigma}_z$ となる $3d$ 電子の波動関数を用いるのが便利である. このような波動関数は(2.2.7)式の $\psi_{2,\pm 1}(\mathbf{r}) = \lambda_{\pm}(\mathbf{r})$ であり, $\psi_{2,\pm 1}(\mathbf{r})$ の角度部分が球面調和関数 $Y_2^{\pm 1}$ で記述できることによる. $\psi_{y'z}, \psi_{zx'}$ と $\lambda_{\pm 1}$ は互いにユニタリ変換した関係にあるため, 基底関数として λ_{\pm} を用いた場合の $\text{SU}(2)$ 自由度の行列も, パウリ行列をユニタリ変換することによって求めることができる. $\psi_{y'z}, \psi_{zx'}$ を λ_{\pm} に変換するユニタリ行列 U と, (λ_+, λ_-) を基底関数とした場合の $\text{SU}(2)$ 自由度は以下のように記述できる.

$$\mathbf{P} = \begin{pmatrix} -\frac{i}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{i}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} \quad (2.3.11)$$

$$\mathbf{O}_u = \frac{1}{7} \langle r^2 \rangle \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = \frac{1}{7} \langle r^2 \rangle \sigma_0 \quad (2.3.12)$$

$$\mathbf{O}_{x^2-y^2} = -\frac{\sqrt{3}}{7} \langle r^2 \rangle \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = -\frac{\sqrt{3}}{7} \langle r^2 \rangle \sigma_x \quad (2.3.13)$$

$$\mathbf{O}_{xy} = -\frac{\sqrt{3}}{7} \langle r^2 \rangle \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} = -\frac{\sqrt{3}}{7} \langle r^2 \rangle \sigma_y \quad (2.3.14)$$

$$\mathbf{l}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} = \sigma_z \quad (2.3.15)$$

2.4 四極子-歪み相互作用と多極子-回転相互作用の導出

超音波による歪みは結晶の原子位置を変化させるため、結晶場ポテンシャルを変調する。特に、歪みが結晶の対称性を低下させる場合は、摂動項として低対称を反映した結晶場ポテンシャルが新たに加わり、四極子-歪み相互作用として理解できる。また、任意の横波超音波は歪みに加えて回転を誘起するため、回転による結晶場ポテンシャルの変調も生じる。ここでは、鉄ヒ素超伝導体で顕著なソフト化を示す弾性定数 C_{66} に対応する歪み ε_{xy} を取り上げ、四極子 \mathbf{O}_v と ε_{xy} の相互作用を導出する。また、 C_{66} モードの横波超音波が ε_{xy} と同時に誘起する回転 ω_{xy} と、電気十六極子の結合を導出する。

図 2.4-1 に示すように、歪み ε_{xy} は x 軸と y 軸の間の角度を 90° から変化させる。 ε_{xy} による As の位置変化を x' 軸と y' 軸で考えた場合、As で形成される正方形は長方形に変化する。 x 軸と y 軸の間の角度変化を ε と置けば、 x' 軸と y' 軸での座標系において、Fe 周りの As 原子の変化後の位置は $\mathbf{r}_1 = (a, \theta_0, \pi/4 + \varepsilon)$, $\mathbf{r}_2 = (a, \theta_0, 3\pi/4 + \alpha\varepsilon)$, $\mathbf{r}_3 = (a, \theta_0, 5\pi/4 + \varepsilon)$, $\mathbf{r}_4 = (a, \theta_0, 7\pi/4 + \alpha\varepsilon)$, $\alpha = -1$ と記述できる。この座標を (2.2.16) 式に代入し値が 0 にならない $q_m^k(\mathbf{r}_i)$ を調べることで、結晶場ポテンシャルの歪みによる変化 $\Delta V_{\text{CEF}}(\mathbf{r}, \varepsilon)$ が以下のように得られる (Appendix A.2)。

$$\begin{aligned}
\Delta V_{\text{CEF}}(\mathbf{r}, \varepsilon) &= A_2^2 \sin 2\varepsilon (x'^2 - y'^2) \\
&+ A_4^2 \sin 2\varepsilon (7z'^2 - r'^2)(x'^2 - y'^2) \\
&- 2A_4^4 (\cos 4\varepsilon - 1)(x'^4 - 6x'^2 y'^2 + y'^4)
\end{aligned} \tag{2.4.1}$$

(2.4.1)式の右辺第一項に着目すると，歪みの 1 次と電気四極子の結合を表す項が四極子-歪み相互作用 H_{QS} であり，以下のように得られる．

$$H_{\text{QS}} = \varepsilon \left. \frac{\partial}{\partial \varepsilon} V_{\text{CEF}}(\mathbf{r}) \right|_{\varepsilon \rightarrow 0} = \varepsilon \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{\Delta V_{\text{CEF}}}{\varepsilon} = 2A_2^2 (x'^2 - y'^2) \varepsilon \tag{2.4.2}$$

これは，歪み ε_{xy} によって As の配位が斜方晶の対称性となった結果，新たに異方的な電場勾配生じ，電子のエネルギー変化が生じるとして理解できる．よって， $g_{\Gamma_3} = 4A_2^2/\sqrt{3}$ おけば，四極子-歪み相互作用は $H_{\text{QS}} = -g_{\Gamma_3} O_v \cdot \varepsilon_{xy}$ と記述できる．

一般の歪みが結晶に入射される場合は，その歪みを対称化された歪み $\varepsilon_{\Gamma_\gamma}$ の線形結合で記述し，結晶場に対する変化を以下のように記述できる．

$$V_{\text{CEF}}(\mathbf{r}, \varepsilon_{\Gamma_\gamma}) = V_{\text{CEF}}(\mathbf{r}) + \sum_{\Gamma_\gamma} \frac{\partial V_{\text{CEF}}(\mathbf{r})}{\partial \varepsilon_{\Gamma_\gamma}} \varepsilon_{\Gamma_\gamma} \tag{2.4.3}$$

(2.4.3)式の右辺第二項が歪みによる結晶場ポテンシャルの変調を記述する項であり，四極子-歪み相互作用となる．このとき，ある Fe サイト j における H_{QS} は以下のように記述できる．

$$\begin{aligned}
H_{\text{QS}} &= -\sum_j \sum_{\Gamma_\gamma} g_{\Gamma_\gamma} O_{\Gamma_\gamma}^j \varepsilon_{\Gamma_\gamma} \\
&= -\sum_j \left\{ g_{\Gamma_1}^B O_B^j \varepsilon_B + g_{\Gamma_1}^u O_u^j \varepsilon_u + g_{\Gamma_3} O_v^j \varepsilon_{xy} + g_{\Gamma_4} O_{x'y'}^j \varepsilon_v + g_{\Gamma_5} (O_{y'z'}^j \varepsilon_{yz} + O_{zx'}^j \varepsilon_{zx}) \right\}
\end{aligned} \tag{2.4.4}$$

ここで， g_{Γ_γ} は四極子-歪み結合定数， O_{Γ_γ} は電気四極子演算子である．一般に，価数の変化等がない場合は全対称表現に属する O_B や O_u は応答を示さず，電子状態のエネルギー変化には寄与しない．また，縮退軌道 $y'z'$, zx' を考える場合，SU(2)の自由度ではない $O_{y'z'}$ と $O_{zx'}$ もエネルギー変化に寄与しない．そのため，Ba(Fe_{1-x}Co_x)₂As₂ における四極子-歪み相互作用としては， Γ_3 と Γ_4 の項を考えればよい．

回転 ω_{xy} による As の座標変化は，前述した $\mathbf{r}_1 \sim \mathbf{r}_4$ の $\alpha = 1$ の場合に対応する．これにより，結晶場ポテンシャルの回転による増分は， ε を ω_{xy} に書き直すと以下のように記述できる．

$$\begin{aligned} \Delta V_{\text{CEF}}(\mathbf{r}, \omega_{xy}) &= 8A_4^4 \sin 4\omega_{xy} xy(x'^2 - y'^2) \\ &\quad + 2A_4^4 (\cos 4\omega_{xy} - 1)(x'^4 - 6x'^2 y'^2 + y'^4) \end{aligned} \quad (2.4.5)$$

(2.4.5)式は、結晶場ポテンシャルの $(q_4^{-4}V_4^{-4} + q_4^4V_4^4)$ からの寄与である。 ω_{xy} の1次と電気多極子の結合を表す項が十六極子-回転相互作用 H_{HR} であり、以下のよう
に得られる。

$$H_{\text{HR}} = \omega_{xy} \left. \frac{\partial}{\partial \omega_{xy}} V_{\text{CEF}}(\mathbf{r}) \right|_{\varepsilon \rightarrow 0} = 32A_4^4 x' y' (x'^2 - y'^2) \omega_{xy} \quad (2.4.6)$$

$x' y' (x'^2 - y'^2)$ は電気十六極子であり、点群 D_{2d} の下で Γ_2 に属する。 $H_z^\alpha = \sqrt{35} x' y' (x'^2 - y'^2)/2$ [53], $g_{\text{HR}} = 64 \sqrt{35} A_4^4/35$ と置くと、十六極子-回転相互作用は $H_{\text{HR}} = -g_{\text{HR}} H_z^\alpha \omega_{xy}$ と記述でき、四極子-歪み相互作用と同様の構造をもつ。そのため、 H_{HR} により縮退した電子状態が分裂し、十六極子感受率が測定できる。他方、 g_{HR} は結晶場のパラメーター A_4^4 で決まるため、 H_{HR} に新しいパラメーターは登場しない特徴をもつ。

波動関数 $\psi_{y'z}$, $\psi_{zx'}$ を用いて H_{HR} を行列表示すると、行列の成分はすべて0となる。これは、系に対する回転 ω_{xy} がユニタリ変換となっており、1電子に対する結晶場ポテンシャルのエネルギー変化を起こさないことに由来する。これは、軌道角運動量 l_z が結晶場ハミルトニアンと交換する保存量であることの帰結である。ただし、系に磁場や異方的な相互作用が生じている場合は、弾性定数に回転効果に由来する振る舞いが現れる [54]。

2.5 四極子（歪み）感受率

ここでは、四極子-歪み相互作用を結晶場に対する摂動として取り扱うことで、2重に縮退した $y'z$, zx' 軌道のエネルギー変化に伴う弾性ソフト化を議論する。歪み $\varepsilon_{\Gamma_\gamma}$ に対する2次までの摂動を考慮した電子のエネルギー $E_l(g_{\Gamma_\gamma})$ は、結晶場のエネルギーを E_l^0 とした場合、波動関数 φ_l と $\varphi_{l'}$ ($l, l' = y'z, zx'$)を用いて以下のように記述できる。

$$\begin{aligned} E_l(\varepsilon_{\Gamma_\gamma}) &= E_l^0 + \langle \varphi_l | H_{\text{QS}} | \varphi_l \rangle + \sum_{l' \neq l} \frac{|\langle \varphi_l | H_{\text{QS}} | \varphi_{l'} \rangle|^2}{E_l^0 - E_{l'}^0} \\ &= E_l^0 - g_\Gamma \langle \varphi_l | O_{\Gamma_\gamma} | \varphi_l \rangle \varepsilon_{\Gamma_\gamma} + g_\Gamma^2 \sum_{l' \neq l} \frac{|\langle \varphi_l | O_{\Gamma_\gamma} | \varphi_{l'} \rangle|^2}{E_l^0 - E_{l'}^0} \varepsilon_{\Gamma_\gamma}^2 \end{aligned} \quad (2.5.1)$$

(2.5.1)式を用いて、系の自由エネルギーを求める。歪み $\varepsilon_{\Gamma_\gamma}$ が系に加わった時の

弾性エネルギー F_{lattice} は，四極子-歪み相互作用がないときの弾性定数を用いて以下のように記述できる．

$$F_{\text{lattice}} = \frac{1}{2} C_{\Gamma_\gamma}^0 \varepsilon_{\Gamma_\gamma}^2 \quad (2.5.2)$$

また，歪み $\varepsilon_{\Gamma_\gamma}$ が系に加わった時の電子系の自由エネルギー F_{electron} は，単位体積当たりの電子数を N として以下のように書き下せる．

$$F_{\text{electron}} = -Nk_B T \ln Z(E_l) \quad (2.5.3)$$

$$Z(E_l) = \sum_l \exp \left[-\frac{E_l(\varepsilon_{\Gamma_\gamma})}{k_B T} \right] \quad (2.5.4)$$

ここで， $Z(E_l)$ は分配関数である．系の全自由エネルギー $F = F_{\text{lattice}} + F_{\text{electron}}$ を歪みで 1 階微分すると，以下の式が得られる．

$$\frac{\partial F}{\partial \varepsilon_{\Gamma_\gamma}} = C_{\Gamma_\gamma}^0 \varepsilon_{\Gamma_\gamma} - N g_{\Gamma_\gamma} \langle O_{\Gamma_\gamma} \rangle \quad (2.5.5)$$

ここで， $\langle \rangle$ は Boltzmann 分布における熱平均であり，以下の式で記述される．

$$\langle A_l \rangle = \frac{\sum_l A_l \exp \left[-\frac{E_l(\varepsilon_{\Gamma_\gamma})}{k_B T} \right]}{\sum_l \exp \left[-\frac{E_l(\varepsilon_{\Gamma_\gamma})}{k_B T} \right]} \quad (2.5.6)$$

弾性定数は，(2.5.5) 式をさらに歪みで 1 階微分し $\varepsilon_{\Gamma_\gamma} \rightarrow 0$ の極限を取ったものである．つまり，系の全自由エネルギー F を歪み $\varepsilon_{\Gamma_\gamma}$ で 2 階微分し， $\varepsilon_{\Gamma_\gamma} \rightarrow 0$ の極限を取ったものであるから，以下のように記述することができる．

$$\begin{aligned} C_{\Gamma_\gamma}(T) &= \left(\frac{\partial^2 F}{\partial \varepsilon_{\Gamma_\gamma}^2} \right)_{\varepsilon_{\Gamma_\gamma} \rightarrow 0} = C_{\Gamma_\gamma}^0 - N g_{\Gamma_\gamma} \frac{\partial}{\partial \varepsilon_{\Gamma_\gamma}} \langle O_{\Gamma_\gamma} \rangle \\ &= C_{\Gamma_\gamma}^0(T) - N g_{\Gamma_\gamma}^2 \chi_{\Gamma_\gamma}(T) \end{aligned} \quad (2.5.7)$$

χ_{Γ_γ} は四極子感受率と呼ばれ，次の式で表される．

$$g_{\Gamma_y} \chi_{\Gamma_y}(T) = \frac{\partial}{\partial \varepsilon_{\Gamma_y}} \langle O_{\Gamma_y} \rangle \quad (2.5.8)$$

$$-g_{\Gamma_y}^2 \chi_{\Gamma_y}(T) = \left\langle \frac{\partial^2 E_l}{\partial \varepsilon_{\Gamma_y}^2} \right\rangle - \frac{1}{k_B T} \left\{ \left\langle \left(\frac{\partial E_l}{\partial \varepsilon_{\Gamma_y}} \right)^2 \right\rangle - \left\langle \frac{\partial E_l}{\partial \varepsilon_{\Gamma_y}} \right\rangle^2 \right\} \quad (2.5.9)$$

(2.5.9)式の右辺第一項は Van-Vleck 項と呼ばれ，異なる 3d 電子軌道間における四極子演算子の期待値を表す．低温では電子の熱励起が抑制されるため，一般には一定値に収束する振る舞いを示す．右辺第二項は Curie 項と呼ばれ，縮退した軌道からの寄与を示し，温度の逆数に比例するため，弾性定数が $1/T$ に比例する． $y'z, zx'$ 軌道は縮退しているため，弾性定数 C_{66} のソフト化は $1/T$ の振る舞いを示すと考えられる．

次に，位置 j と位置 k における四極子間の相互作用を考える．詳細は第五章と第六章で述べるが，四極子間相互作用を記述するハミルトニアン H_{QQ} は，四極子間の結合定数 G_{Γ}^{jk} を用いて以下のように記述できる．

$$H_{\text{QQ}} = -\sum_{j,k} \sum_{\Gamma_y} G_{\Gamma}^{jk} O_{\Gamma_y}^j O_{\Gamma_y}^k \quad (2.5.10)$$

よって， H_{QS} と H_{QQ} の両方を考慮したハミルトニアンは，以下のように記述できる．

$$\begin{aligned} H_{\text{QS}} + H_{\text{QQ}} &= -\sum_j \sum_{\Gamma_y} g_{\Gamma} O_{\Gamma_y}^j \varepsilon_{\Gamma_y} - \sum_{j,k} \sum_{\Gamma_y} G_{\Gamma}^{jk} O_{\Gamma_y}^j O_{\Gamma_y}^k \\ &= -\sum_j \sum_{\Gamma_y} g_{\Gamma} O_{\Gamma_y}^j \varepsilon_{\Gamma_y} - \sum_j \sum_{\Gamma_y} g'_{\Gamma} \langle O_{\Gamma_y} \rangle O_{\Gamma_y}^j \\ &= -\sum_j \sum_{\Gamma_y} g_{\Gamma} O_{\Gamma_y}^j \left(\varepsilon_{\Gamma_y} + \frac{g'_{\Gamma}}{g_{\Gamma}} \langle O_{\Gamma_y} \rangle \right) \\ &= -\sum_j \sum_{\Gamma_y} g_{\Gamma} O_{\Gamma_y}^j \varepsilon_{\Gamma_y}^{\text{eff}} \end{aligned} \quad (2.5.11)$$

$$\sum_k G_{\Gamma_y}^{jk} = g'_{\Gamma} \quad (2.5.12)$$

$$\varepsilon_{\Gamma_y}^{\text{eff}} = \varepsilon_{\Gamma_y} + \frac{g'_{\Gamma}}{g_{\Gamma}} \langle O_{\Gamma_y} \rangle \quad (2.5.13)$$

ここで，(2.5.11)式の一行目から二行目への変形には，位置 k における四極子を

系の四極子の平均値へと置き換える平均場近似を用いた．(2.5.12)式は，位置 j の四極子に対する，位置 j 以外の四極子との相互作用の大きさを表す定数である．(2.5.13)式は有効歪みであり，これを導入することで(2.5.11)式を形式的に H_{Qs} と同様の形で書き下すことができる．そのため，系のエネルギーは，(2.5.1)式における歪み $\varepsilon_{\Gamma\gamma}$ を有効歪み $\varepsilon_{\Gamma\gamma}^{\text{eff}}$ で置き換えた形となる．よって(2.5.8)式から，四極子の期待値が以下のように計算できる．

$$\begin{aligned}\langle O_{\Gamma\gamma} \rangle &= g_{\Gamma} \chi_{\Gamma\gamma}(T) \varepsilon_{\Gamma\gamma}^{\text{eff}} = g_{\Gamma} \chi_{\Gamma\gamma}(T) \left(\varepsilon_{\Gamma\gamma} + \frac{g'_{\Gamma}}{g_{\Gamma}} \langle O_{\Gamma\gamma} \rangle \right) \\ \therefore \langle O_{\Gamma\gamma} \rangle &= \frac{g_{\Gamma} \chi_{\Gamma\gamma}(T)}{1 - g'_{\Gamma} \chi_{\Gamma\gamma}(T)} \varepsilon_{\Gamma\gamma}\end{aligned}\quad (2.5.14)$$

(2.5.14)式を(2.5.5)式に代入することで，四極子間の相互作用を考慮した弾性定数が以下のように求まる．

$$C_{\Gamma\gamma}(T) = C_{\Gamma\gamma}^0(T) - \frac{Ng_{\Gamma}^2 \chi_{\Gamma\gamma}(T)}{1 - g'_{\Gamma} \chi_{\Gamma\gamma}(T)} \quad (2.5.15)$$

縮退した $y'z, zx'$ 軌道の寄与により，感受率が $1/T$ に比例することから，(2.5.15)式は以下のように書き下すことができる．

$$C_{\Gamma\gamma}(T) = C_{\Gamma\gamma}^0 \left(1 - \frac{\Delta}{T - \Theta} \right) = C_{\Gamma\gamma}^0 \left(\frac{T - T_c}{T - \Theta} \right) \quad (2.5.16)$$

$$\Delta = \frac{Ng_{\Gamma}^2}{C_{\Gamma\gamma}^0} \quad (2.5.17)$$

$$T_c = \Theta + \Delta \quad (2.5.18)$$

$$\Theta = g'_{\Gamma} \quad (2.5.19)$$

ここで， Δ は **Jahn-Teller** エネルギーと呼ばれ，結晶が歪むことで得られるエネルギー利得を表す． Θ はキュリー温度であり，弾性定数が発散する温度である．また， Θ の符号は四極子間の相互作用が強制的か，反強制的を示す． T_c は理論的な構造相転移温度であり， $T \rightarrow T_c$ のとき， $C \rightarrow 0$ となる．一般には転移点 T_s においても弾性定数が有限の値を持つため， $T_s > T_c$ である．[55]

次に，遍歴電子系において弾性定数のソフト化を説明する四極子感受率について述べる．遍歴電子系の場合，超音波が誘起する歪み $\varepsilon_{\Gamma\gamma}$ によってバンドのエネルギーが変調を受ける．歪みによる変調を受ける前のバンドを記述するハミルトニアン H は， $3d$ 電子の運動エネルギーと結晶の周期ポテンシャルを表す H_0 と，クーロン相互作用による Fe サイト内の $3d$ 電子間相互作用 H_{ind} の和 $H = H_0 + H_{\text{ind}}$ によって記述できる． H は以下のように記述される [40]．

$$\begin{aligned}
H_0 = & \sum_j \sum_l \sum_\sigma \varepsilon_l d_{j,l,\sigma}^\dagger d_{j,l,\sigma} + \sum_{j,k} \sum_{l,l'} \sum_\sigma t_{j,l,k,l'} d_{j,l,\sigma}^\dagger d_{k,l',\sigma} \\
& + \frac{1}{2} U \sum_i \sum_l \sum_{\sigma \neq \bar{\sigma}} d_{i,l,\sigma}^\dagger d_{i,l,\bar{\sigma}}^\dagger d_{i,l,\sigma} d_{i,l,\bar{\sigma}} + \frac{1}{2} U' \sum_i \sum_{l \neq l'} \sum_{\sigma,\sigma'} d_{i,l,\sigma}^\dagger d_{i,l',\sigma'}^\dagger d_{i,l,\sigma} d_{i,l',\sigma'} \\
& + \frac{1}{2} J \sum_i \sum_{l \neq l'} \sum_{\sigma,\sigma'} d_{i,l,\sigma}^\dagger d_{i,l',\sigma'}^\dagger d_{i,l,\sigma} d_{i,l',\sigma'} + \frac{1}{2} J_H \sum_i \sum_{l \neq l'} \sum_{\sigma \neq \bar{\sigma}} d_{i,l,\sigma}^\dagger d_{i,l',\bar{\sigma}}^\dagger d_{i,l,\sigma} d_{i,l',\bar{\sigma}}
\end{aligned} \tag{2.5.20}$$

右辺第一項が運動エネルギー，第二項がサイト間の遷移，第三項以降がサイト内の電子間相互作用を表す． l と l' は $3d$ 電子の 5 つの軌道， ε_l は l 軌道の $3d$ 電子の運動エネルギー， $t_{j,l,k,l'}$ はサイト j の l 軌道とサイト k の l' 軌道との間の遷移エネルギー， $d_{j,l,\sigma}^\dagger$ と $d_{j,l,\sigma}$ はサイト j ，軌道 l ，スピン σ の $3d$ 電子の生成消滅演算子である． U は軌道間のクーロン相互作用， U' は軌道間のクーロン相互作用， J は軌道間で電子を交換する相互作用， J_H はペア遷移のエネルギーである．

歪みによって変調を受ける前のフェルミエネルギーを E_F^0 ，バンド s の波数 \mathbf{k} をもつ電子のエネルギーを $E_s^0(\mathbf{k})$ とおくと，これらエネルギーは歪みによって以下のように変調される．

$$E_F(\varepsilon_{\Gamma\gamma}) = E_F^0 + \frac{\partial E_F(\varepsilon_{\Gamma\gamma})}{\partial \varepsilon_{\Gamma\gamma}} \varepsilon_{\Gamma\gamma} \tag{2.5.21}$$

$$E_s(\mathbf{k}, \varepsilon_{\Gamma\gamma}) = E_s^0(\mathbf{k}) + \frac{\partial E_s(\mathbf{k}, \varepsilon_{\Gamma\gamma})}{\partial \varepsilon_{\Gamma\gamma}} \varepsilon_{\Gamma\gamma} \tag{2.5.22}$$

(2.5.22) 式の右辺第二項は，第五章で議論する波数表示の四極子歪み相互作用 $H_{\text{QS}} = -g_{\Gamma\gamma} O_{\Gamma\gamma}(\mathbf{k}) \varepsilon_{\Gamma\gamma}$ となる．歪み $\varepsilon_{\Gamma\gamma}$ が加わった時の格子系の自由エネルギー F_{lattice} は，(2.5.2) 式によって記述される．また，歪み $\varepsilon_{\Gamma\gamma}$ が系に加わった時の電子系の自由エネルギー F_{electron} は，以下のように書き下すことができる．

$$F_{\text{electron}} = n E_F(\varepsilon_{\Gamma\gamma}) - k_B T \sum_{s,\mathbf{k}} \ln \left[1 + \exp \left[\frac{E_F(\varepsilon_{\Gamma\gamma}) - E_s(\mathbf{k}, \varepsilon_{\Gamma\gamma})}{k_B T} \right] \right] \tag{2.5.23}$$

ここで n は単位体積当たりの電子数であり，波数 \mathbf{k} におけるフェルミ分布関数

f_k を用いて記述できる.

$$n = \sum_k f_k = \sum_k \left\{ 1 + \exp \left[\frac{E_s(\mathbf{k}, \varepsilon_{\Gamma_\gamma}) - E_F(\varepsilon_{\Gamma_\gamma})}{k_B T} \right] \right\}^{-1} \quad (2.5.24)$$

系の電子数が歪みによって変化しないとき, 以下の条件が成り立つ.

$$\begin{aligned} \frac{\partial n}{\partial \varepsilon_{\Gamma_\gamma}} &= \sum_k \frac{\partial f_k}{\partial \varepsilon_{\Gamma_\gamma}} = \frac{1}{k_B T} \sum_k \left[\frac{\partial E_F(\varepsilon_{\Gamma_\gamma})}{\partial \varepsilon_{\Gamma_\gamma}} - \frac{\partial E_s(\mathbf{k}, \varepsilon_{\Gamma_\gamma})}{\partial \varepsilon_{\Gamma_\gamma}} \right] f_k (1 - f_k) = 0 \\ \therefore \frac{\partial E_F(\varepsilon_{\Gamma_\gamma})}{\partial \varepsilon_{\Gamma_\gamma}} &= \frac{\sum_k \left\{ \frac{\partial E_s(\mathbf{k}, \varepsilon_{\Gamma_\gamma})}{\partial \varepsilon_{\Gamma_\gamma}} \right\} f_k (1 - f_k)}{\sum_k f_k (1 - f_k)} \end{aligned} \quad (2.5.25)$$

(2.5.23)式の第一項は, 歪みによって変調されたフェルミ面に存在する n 個の電子のエネルギーの和を表す. 第二項は, 変調されたフェルミ面よりも高いエネルギー領域に存在する, 変調されたバンドに位置する電子のエネルギーの和を表す. E_F よりも高いエネルギー領域のバンドに位置する電子が E_F 以下のバンドへと落ち込むため, 系にエネルギーの利得が生じる. 弾性定数は, 系の全自由エネルギー F を歪み $\varepsilon_{\Gamma_\gamma}$ で2階微分したものであり, 以下のように記述される.

$$\begin{aligned} C_{\Gamma_\gamma} &= \frac{\partial^2 F}{\partial \varepsilon_{\Gamma_\gamma}^2} \\ &= C_{\Gamma_\gamma}^0 + \sum_{s,k} f_k \frac{\partial^2 E_s(\mathbf{k}, \varepsilon_{\Gamma_\gamma})}{\partial \varepsilon_{\Gamma_\gamma}^2} + \frac{1}{k_B T} \sum_{s,k} d_{\Gamma_\gamma}(\mathbf{k}) \left[\frac{\partial E_F(\varepsilon_{\Gamma_\gamma})}{\partial \varepsilon_{\Gamma_\gamma}} - \frac{\partial E_s(\mathbf{k}, \varepsilon_{\Gamma_\gamma})}{\partial \varepsilon_{\Gamma_\gamma}} \right] f_k (1 - f_k) \quad (2.5.26) \\ &= C_{\Gamma_\gamma}^0 - D g_{\Gamma_\gamma}^2 \chi'_{\Gamma_\gamma} \end{aligned}$$

ここで D は状態密度である. g_{Γ} は四極子-歪み結合定数である. また, χ'_{Γ_γ} は四極子感受率であり, 次の式で表される.

$$-D g^2 \chi'_{\Gamma_\gamma} = \sum_{s,k} \frac{\partial^2 E_s(\mathbf{k}, \varepsilon_{\Gamma_\gamma})}{\partial \varepsilon_{\Gamma_\gamma}^2} f_k - \frac{1}{k_B T} \sum_{s,k} \left[\frac{\partial E_s(\mathbf{k}, \varepsilon_{\Gamma_\gamma})}{\partial \varepsilon_{\Gamma_\gamma}} \right]^2 f_k (1 - f_k) + \frac{1}{k_B T} \frac{\left| \sum_{s,k} \left\{ \frac{\partial E_s(\mathbf{k}, \varepsilon_{\Gamma_\gamma})}{\partial \varepsilon_{\Gamma_\gamma}} \right\} f_k (1 - f_k) \right|^2}{\sum_{s,k} f_k (1 - f_k)} \quad (2.5.27)$$

(2.5.27)式の右辺第一項は Van-Vleck 項と呼ばれ，異なるバンド間に存在する電子に対する歪みの寄与を与える．四極子感受率の場合と同様に，低温では電子の熱励起が抑制されるため一定値に収束する振る舞いを示す．右辺第二項は Curie 項であり，同じバンド間にある電子に対する歪みの寄与を与える．Curie 項は温度の逆数に比例することから，縮退した電子軌道が基底状態である場合，弾性定数が $1/T$ に比例してソフト化を示す．鉄ヒ素超伝導体の局在電子描像においては，縮退した $y'z, zx'$ 軌道が基底状態であったため，弾性定数のソフト化は Curie 項の寄与によって説明できる．しかしバンド計算でも示されているように，実際には $y'z, zx'$ 軌道は完全に縮退しておらずわずかに分裂しているため，四極子感受率の Curie 項は支配的とならない．しかし，分裂の幅が室温と比較して十分に小さいとみなせる場合は，Van-Vleck 項からの寄与によって感受率が $1/T$ に近似できる振る舞いを示す．

実際の系では，四極子-歪み相互作用だけではなく四極子間相互作用も考慮する必要がある．四極子間相互作用は，以下のように記述できる．

$$H_{\text{QQ}} = g_{\Gamma} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} O_{\Gamma_y}(\mathbf{k}) O_{\Gamma_y}(\mathbf{k}') \quad (2.5.28)$$

以上から，四極子間の相互作用を考慮した弾性定数が以下のように求まる．

$$C_{\Gamma_y}(T) = C_{\Gamma_y}^0(T) - \frac{Dg_{\Gamma}^2 \chi'_{\Gamma_y}(T)}{1 - g'_{\Gamma} \chi'_{\Gamma_y}(T)} \quad (2.5.29)$$

前述のように，バンドの分裂幅が室温と比較して小さいときは感受率を $1/T$ で近似することで，以下のように局在描像と同じ弾性定数の理論式が得られる．

$$C_{\Gamma_y}(T) = C_{\Gamma_y}^0 \left(1 - \frac{\Delta}{T - \Theta} \right) = C_{\Gamma_y}^0 \left(\frac{T - T_c}{T - \Theta} \right) \quad (2.5.30)$$

$$\Delta = \frac{Ng_{\Gamma}^2}{C_{\Gamma_y}^0} \quad (2.5.31)$$

$$T_c = \Theta + \Delta \quad (2.5.32)$$

$$\Theta = g'_{\Gamma} \quad (2.5.33)$$

ここで， Δ は Jahn-Teller エネルギー， Θ はキュリー温度， T_c は理論的な構造相転移温度である．

2.6 超音波吸収と緩和現象

超音波を固体中に入射すると結晶格子に周期的な歪みが誘起され、瞬間的に平衡状態のエネルギーよりも高いエネルギー状態が作られる。この高いエネルギー状態はある時間スケールで、再び平衡状態へと緩和していく。この緩和は結晶中のイオンや電子によって引き起こされることから、緩和時間の変化からイオンや電子の状態についての情報を得ることができる。

熱平衡状態にある系が、磁場や電場、歪み場などの外的条件によって非平衡状態へと遷移したとき、系が再び平衡状態になる緩和現象は、緩和関数を Φ 、緩和時間を τ とすると以下のように記述することができる。

$$\frac{d\Phi}{dt} = \frac{\Phi_0 - \Phi}{\tau} \quad (2.6.1)$$

ここで、 Φ_0 は $t \rightarrow \infty$ での平衡状態における緩和関数の値である。(2.6.1)式は1階の微分方程式であるから、 $t=0$ であるとき $\Phi = \Phi_1$ とすると、以下のように解析的に解ける。

$$\Phi(t) = (\Phi_1 - \Phi_0) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) + \Phi_0 \quad (2.6.2)$$

このように、緩和は指数関数的に進むと理解できる。このような緩和現象はデバイ型の緩和現象として知られている。

角周波数 ω の超音波が系に伝搬する場合、断熱変化を仮定すれば結晶格子の歪み ε は角周波数 ω を用いて $\varepsilon \propto \exp(-i\omega t)$ と記述される。このとき、緩和も周期 ω で起こるため、緩和関数が以下のように記述できる。

$$\Phi \propto \exp(-i\omega t) \quad (2.6.3)$$

よって、(2.6.2)式を t で微分し、(2.6.3)式を適用すると以下の式が得られる。

$$\frac{d\Phi}{dt} = -i\omega\Phi = \frac{\Phi_0 - \Phi}{\tau} \quad (2.6.4)$$

(2.6.4)式から、緩和関数が以下のように記述できる。

$$\Phi = \frac{\Phi_0}{1 - i\omega\tau} \quad (2.6.5)$$

2.1 節で述べたように，弾性定数は応力 σ を歪みで微分したものであるから，以下のように複素弾性定数 C^* を記述することができる．

$$C^* = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \varepsilon} \right)_\phi + \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \Phi} \right)_\varepsilon \frac{\partial \Phi}{\partial \varepsilon} \quad (2.6.6)$$

右辺第 1 項は静的弾性定数，右辺第二項は動的弾性定数となる．(2.6.5)式を用いると，(2.6.6)式は以下のように書き下すことができる．

$$\begin{aligned} C^* &= \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \varepsilon} \right)_\phi + \frac{1}{1-i\omega\tau} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \Phi} \right)_\varepsilon \frac{\partial \Phi}{\partial \varepsilon} \\ &= \frac{1}{1-i\omega\tau} \left\{ \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \varepsilon} \right)_\phi + \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \Phi} \right)_\varepsilon \frac{\partial \Phi}{\partial \varepsilon} - i\omega\tau \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \varepsilon} \right)_\phi \right\} \\ &= \frac{1}{1-i\omega\tau} (C_0 - i\omega\tau\chi_\infty) \\ &= C_\infty + \frac{C_0 - C_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} + i\omega\tau \frac{C_0 - C_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} \end{aligned} \quad (2.6.7)$$

ここで C_∞ と C_0 は，それぞれ $\omega \rightarrow \infty$ と $\omega \rightarrow 0$ としたときの弾性定数の角周波数極限である．固体中の x 方向に対し，減衰しながら進行する超音波は，吸収係数を α ，波数を k ，伝搬速度を v として以下のように書き下すことができる．

$$\psi = \psi_0 \exp(-\alpha x) \exp[i(kx - \omega t)] = \psi_0 \exp \left[i\omega \left\{ \left(\frac{1}{v} - i\frac{\alpha}{\omega} \right) x - t \right\} \right] \quad (2.6.8)$$

ここで，複素音速度 v^* を次のように定義する．

$$\frac{1}{v^*} = \frac{1}{v} - i\frac{\alpha}{\omega} \quad (2.6.9)$$

よって，複素弾性定数と複素音速度の関係 $C^* = \rho v^{*2}$ は，以下のように表すことができる．

$$\chi^* = \rho v^{*2} = \rho v^2 \left(1 - 2i\frac{\alpha}{\omega} v \right) \quad (2.6.10)$$

(2.6.10)式と(2.6.7)式を比較することで，複素弾性率の実部と虚部を，以下のように書き下すことができる．

$$\operatorname{Re}(\chi^*) = C(\omega) = C_\infty - \frac{C_\infty - C_0}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (2.6.11)$$

$$\operatorname{Im}(\chi^*) = 2\rho v^3 \frac{\alpha}{\omega} = \frac{C_\infty - C_0}{1 + \omega^2 \tau^2} \omega \tau \quad (2.6.12)$$

複素弾性率の実部は、弾性定数の周波数依存性を与える。 $\omega\tau \ll 1$ の条件下では、(2.6.11)式が以下のように記述できる。

$$\operatorname{Re}(\chi^*) \xrightarrow{\omega\tau \ll 1} C_0 \quad (2.6.13)$$

つまり、緩和時間が測定角周波数の逆数より十分小さいときは、弾性定数は周波数依存性を示さない。次に、(2.6.12)式を吸収係数について解くと以下の式が得られる。

$$\alpha(\omega) = \frac{C_\infty - C_0}{2\rho v^3} \frac{\omega^2 \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (2.6.14)$$

このように、複素弾性率の虚部は超音波吸収係数を与える。 $\omega\tau \ll 1$ の条件下では、(2.6.14)式が以下のように記述できる。

$$\operatorname{Im}(\chi^*) \xrightarrow{\omega\tau \ll 1} \alpha(\omega) = \frac{C_\infty - C_0}{2\rho v^3} \omega^2 \tau \quad (2.6.15)$$

C_∞ , C_0 , v , τ が角周波数 ω に依存しなければ、超音波吸収係数は測定角周波数の2乗に比例する。よって、超音波吸収係数の温度依存性を測定することで、 $\omega\tau \ll 1$ の条件下における緩和時間の温度依存性を次のように求めることが出来る。

$$\tau(T) = \frac{\alpha(\omega, T)}{\omega^2} \frac{2\rho v^3}{C_\infty - C_0} \quad (2.6.16)$$

第三章 実験方法と測定装置

3.1 超音波測定

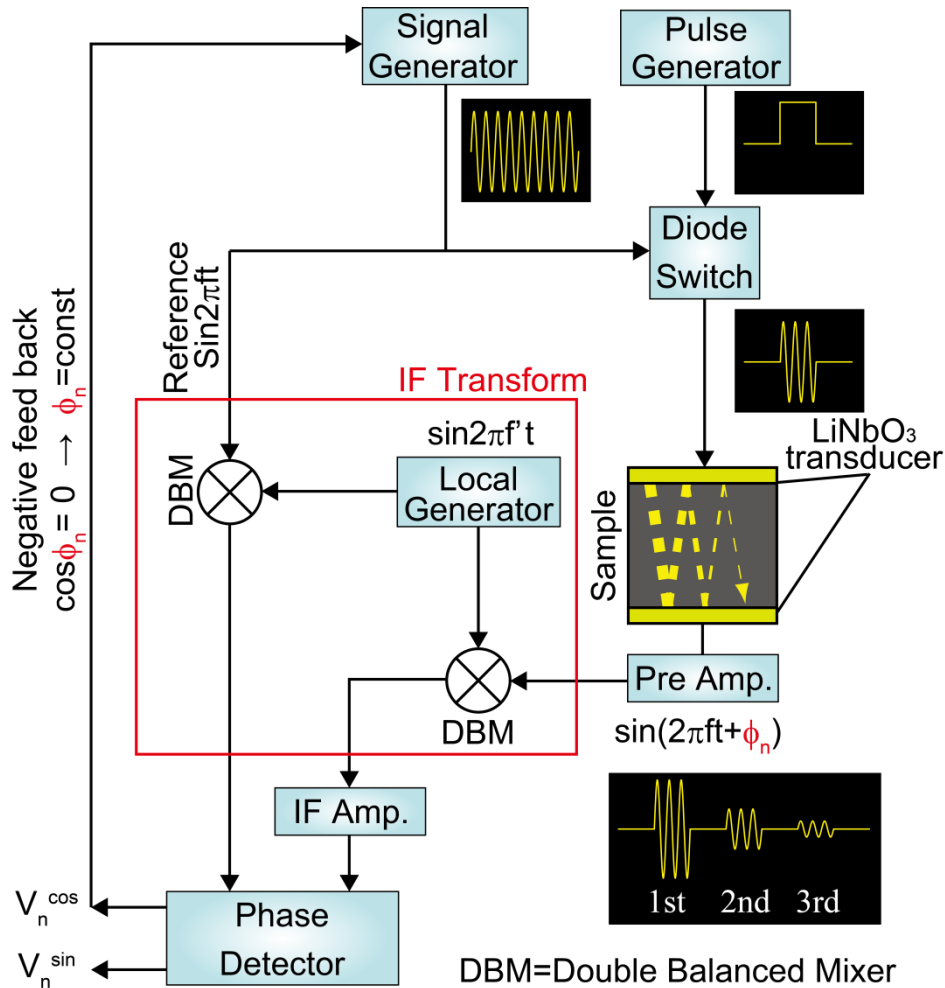


図 3.1-1. 波数一定の位相比較法の原理図。

本研究では、位相比較法を用いて弾性定数の測定を行った。2.1 節で述べたように、弾性定数は $C = \rho v^2$ と記述でき、固体中を伝搬する超音波の音速を測定することで弾性定数が得られる。以下では、位相比較法の原理について述べる。

図 3.1-1 に、波数一定の超音波位相比較法の原理図を示す[57, 58]。標準信号発信機(Signal generator)から発信される電気信号 V_{ref} を、試料へと入力する測定信号と、参照信号(Reference signal)に分ける。 V_{ref} は、信号の電圧を A 、超音波の周波数を f として以下のように表すことができる。

$$V_{\text{ref}} = A \sin 2\pi f t \quad (3.1.1)$$

測定信号は，ダイオードスイッチによって $300 \mu\text{s}$ から $500 \mu\text{s}$ 程度の幅を持つパルス信号に変換され，試料に接着された圧電素子によって超音波に変換される．試料中に入射した超音波は試料の両端で反射を繰り返し，受信側の圧電素子によって n 個の超音波パルスエコーが電気信号に変換される． n 番目の超音波パルスエコーが試料中を通過する距離は，試料長を l として $(2n-1)l$ と表すことができる．固体中を超音波が通過するとき，入力前の超音波と比較して出力後の超音波には位相の遅れ（位相差）が生じる．この位相差 ϕ_n は，超音波の周波数 f と音速 v を用いて以下のように記述できる．

$$\phi_n = 2\pi(2n-1)l \frac{f}{v} \quad (3.1.2)$$

試料を通過した後の測定信号は，位相の遅れだけではなく，超音波吸収による信号電圧の減衰が生じる．この電圧の減衰は，物質固有の超音波吸収係数によるものだけではなく，圧電素子の信号変換や接着剤に起因する散乱によって生じる．試料を通過した後の測定信号 V_n は，信号の電圧 B と単位長さあたりの超音波吸収係数を α [dB/m] として以下のように表すことができる．

$$V_n = B \exp[-\alpha(2n-1)l] \sin(2\pi ft + \phi_n) \quad (3.1.3)$$

このようにして得られた測定信号と参照信号を，位相検出器 (Phase detector) に入力する．まず測定信号を 90° パワースプリッター (90° power splitter) に入射し，位相を $+90^\circ$ 変化させた信号 $V_n^{+90^\circ}$ と，変化させていない 0° の信号 $V_n^{+0^\circ}$ に分ける． $V_n^{+90^\circ}$ は以下のように記述される．

$$\begin{aligned} V_n^{+90^\circ} &= B' \exp[-\alpha(2n-1)l] \sin\left(2\pi ft + \phi_n - \frac{\pi}{2}\right) \\ &= -B' \exp[-\alpha(2n-1)l] \cos(2\pi ft + \phi_n) \end{aligned} \quad (3.1.4)$$

ここで，信号がパワースプリッターを通過する際に生じる可能性がある電圧の減少を考慮し， $V_n^{+90^\circ}$ の電圧を B' とおいた． $V_n^{+90^\circ}$ 同様に，機械誤差を考慮して $V_n^{+0^\circ}$ の電圧を改めて B'' とおく． $V_n^{+0^\circ}$ と $V_n^{+90^\circ}$ に，ダブルバランスドミキサー (Mixer) を用いて参照信号 V_{ref} を掛け合わせる．掛け合わされた信号は，以下のように記述できる，

$$V_{\text{ref}} \cdot V_n^{+0^\circ} = -\frac{1}{2} AB'' \exp[-\alpha(2n-1)l] \{\cos(4\pi ft + \phi_n) - \cos \phi_n\} \quad (3.1.5)$$

$$V_{\text{ref}} \cdot V_n^{+90^\circ} = -\frac{1}{2} AB' \exp[-\alpha(2n-1)l] \{\sin(4\pi ft + \phi_n) - \sin \phi_n\} \quad (3.1.6)$$

(3.1.5)式と(3.1.6)式で記述される信号は，周波数 f の交流成分と，位相差を引数とする直流成分の線形結合で表される．よって，交流成分をローパスフィルター(Low pass filter)で除去することにより，直流成分を以下のように取り出すことができる．

$$V_n^{\cos} = \frac{AB''}{2} \exp[-\alpha(2n-1)l] \cos \phi_n = V_0^{\cos} \exp[-\alpha(2n-1)l] \cos \phi_n \quad (3.1.7)$$

$$V_n^{\sin} = \frac{AB'}{2} \exp[-\alpha(2n-1)l] \sin \phi_n = V_0^{\sin} \exp[-\alpha(2n-1)l] \sin \phi_n \quad (3.1.8)$$

ここで， $AB''/2 = V_0^{\cos}$ ， $AB'/2 = V_0^{\sin}$ とおいた．(3.1.8)式が常に一定，つまり位相差 ϕ_n が一定となるように，標準信号発信機に負帰還(Negative feedback)をかける．負帰還の際に，超音波の波数を一定に保ち周波数を変調させる場合，(3.1.2)式から音速の相対変化が周波数の相対変化として以下のように記述できる．

$$\frac{\Delta \phi_n}{\phi_n} = 0 \rightarrow \frac{\Delta v}{v} = \frac{\Delta f}{f} \quad (3.1.9)$$

このようにして超音波の音速の変化を測定する方法が，波数一定の位相比較法である．音速の絶対値は， n 番目と $n+1$ 番目のパルスエコーの間隔をオシロスコープ上で読み取り，既知の試料長を用いて算出する．そのため数%の誤差を含む．その一方で，波数一定の位相比較法では 10^{-6} 程度の分解能で音速の相対変化が測定できるため，相転移などに起因する小さな弾性異常も観測することができる．

本研究では，上記の位相比較法においてさらに中間周波数変換を行っている．これにより，ある中心周波数での増幅や検出を主として設計された位相検出器や IF アンプを 1 つ用意すれば，数 MHz ~ 数百 MHz の広い周波数領域にわたる超音波測定が可能となる．局部信号発生装置から発振される高周波信号 $V_{lo} = D \sin 2\pi f' t$ を，ダブルバランスドミキサーを用いて参照信号 V_{ref} と測定信号 V_n に掛け合わせる．この操作は，以下のように記述できる．

$$V_{ref} \cdot V_{lo} = \frac{AD}{2} \{ \cos 2\pi(f'-f)t - \cos 2\pi(f'+f)t \} \quad (3.1.10)$$

$$V_n \cdot V_{lo} = \frac{BD}{2} \exp[-\alpha(2n-1)l] \{ \cos(2\pi(f'-f)t + \phi_n) - \cos(2\pi(f'+f)t + \phi_n) \} \quad (3.1.11)$$

f' は一定であるので，中間周波数変換を行った場合の音速の変化は(3.1.9)式で記述される．よって， $f - f'$ が装置系の中心周波数となるように f' を選ばばよい．本研究では，中心周波数 60 MHz の IF アンプや位相検出器を用いて測定を行っ

た.

次に超音波の波数ではなく、周波数を一定に保つ場合の位相比較法について述べる. この方法では中間周波数変換は行わない. 図 3.1-2 に、測定の原理図を示す. (3.1.7)式と(3.1.8)式から、位相差 ϕ_n は以下のように記述できる.

$$\phi_n = \tan^{-1} \left(\frac{V_n^{\sin}}{V_n^{\cos}} \right) \quad (3.1.12)$$

ここで、 $B' = B''$ とおいた. \tan^{-1} の値域は $-\pi/2$ から $\pi/2$ であるため、音速の変化量に応じて位相が π の整数倍だけずれることがある. (3.1.2)式を用いると、測定周波数 f を一定に保つ場合、音速の変化が位相差の変化として以下のように記述できる.

$$\frac{\Delta v}{v} = - \frac{\Delta \phi_n}{\Delta \phi_n + \phi_n^0} \quad (3.1.13)$$

ここで、測定開始温度の位相の絶対値を ϕ_n^0 とおいた. 音速の絶対値が分かれば、 ϕ_n^0 が(3.1.2)式から決定でき、(3.1.13)式から弾性定数の変化を測定できる. 周波数一定の位相比較法は、位相検出器から得られる電圧を用いて位相の変化を直接的に得られることから、データを得るまでに必要な時間が位相比較法と比べて短く、測定の速さが要求されるパルスマグネットを用いた弾性定数測定に有効である. 一方で、位相比較法と比べ弾性定数の分解能は低くなる.

次に、超音波吸収係数の測定原理について述べる. n 番目と $n+1$ 番目のパルスエコーの間には、エコー間の時間差を t_0 [s]、単位時間当たりの吸収係を β [Nper]として以下の関係がある.

$$V_{n+1} = V_n \exp(-\beta t_0) \quad (3.1.14)$$

これを β について解くと、単位時間当たりの吸収係数 β [dB/s]が以下のように記述できる.

$$\beta = \frac{1}{t_0} \ln \left(\frac{V_n}{V_{n+1}} \right) \quad (3.1.15)$$

パルスエコーは t_0 の間に $2l$ だけ試料中を伝搬することから、単位長さあたりの超音波吸収係数 α [Nper/m]は以下のように記述できる.

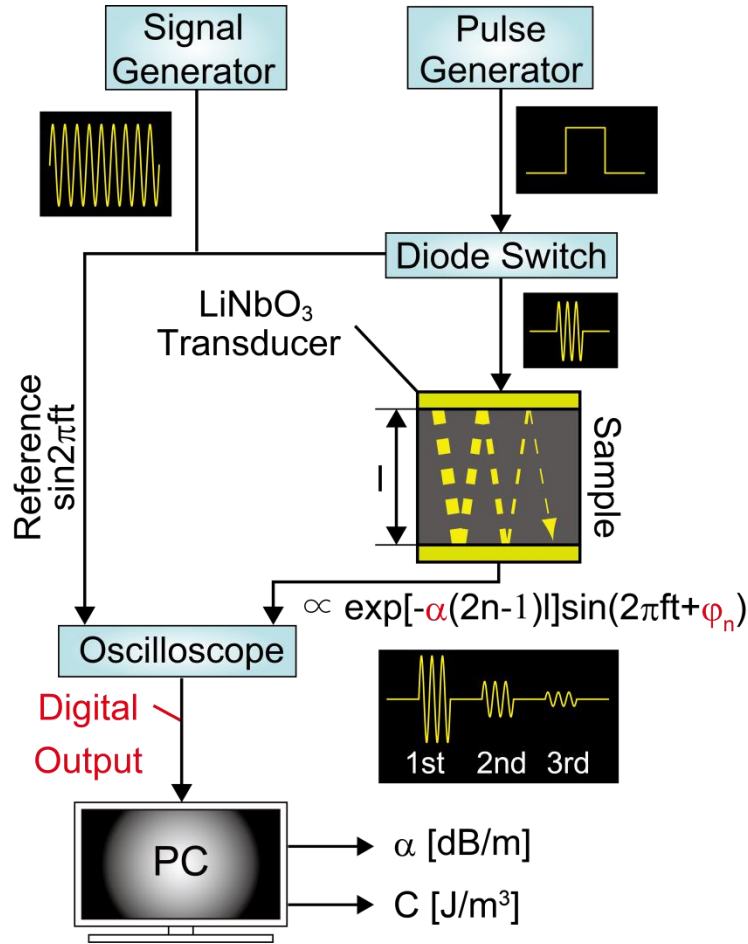


図 3.1-2. 周波数一定の位相比較法の原理図.

$$\alpha = \frac{1}{2l} \ln \left(\frac{V_n}{V_{n+1}} \right) \quad (3.1.16)$$

よって温度 T における吸収係数 α は，パルスエコーの減衰を(3.1.14)式を用いてフィッティングすることで求めることができる。

一方で，複数のパルスエコーが確認できない場合は，(3.1.14)式を用いて吸収係数を測定することはできない．鉄ヒ素超伝導体においても，2nd以降のエコーは不明瞭であり，(3.1.14)式を適用することはできなかった．そのため周波数一定の位相比較法を用い， $\alpha(T)$ から測定開始温度 T_0 における吸収係数の値 $\alpha(T_0)$ を差し引いた $\Delta\alpha$ を測定した．以下では，この方法について述べる．

V_n は，(3.1.7)式と(3.1.8)式を用いて以下のように記述できる．

$$V_n = \sqrt{(V_0^{\cos} \cos \phi_n)^2 + (V_0^{\sin} \sin \phi_n)^2} = V_0 \exp[-\alpha(2n-1)l] \quad (3.1.17)$$

ここで， $|V_0^{\cos}| = |V_0^{\sin}| = V_0$ とおいた．(3.1.17)式を α について解くと，以下のようになる．

$$\alpha = \frac{1}{(2n-1)l} \ln\left(\frac{V_0}{V_n}\right) \quad (3.1.18)$$

ここで、 α の次元は Nper/m である．(3.1.18)式から、 $\Delta\alpha(T)$ は以下のように記述できる．

$$\begin{aligned} \Delta\alpha(T) &= \alpha(T) - \alpha(T_0) \\ &= \frac{1}{(2n-1)l} \ln \frac{V_0}{V_n(T)} - \frac{1}{(2n-1)l} \ln \frac{V_0}{V_n(T_0)} \\ &= \frac{1}{(2n-1)l} \ln\left(\frac{V_n(T_0)}{V_n(T)}\right) \end{aligned} \quad (3.1.19)$$

このように、 $\Delta\alpha$ は n 番目のパルスエコーのみで測定できる．鉄ヒ素超伝導体においては、1st エコーを用いて $\Delta\alpha$ を測定した．上記で求めた超音波吸収係数は Nper/m を次元にもつ．他方、超音波吸収係数で通常用いられる次元は dB/m である．Nper/m から dB/m へ次元を変換するためには、1 Nper \sim 8.686 dB であることを用いればよい．

次に、 α の絶対値を決定する方法について述べる．本研究では、 $\alpha(T_0)$ を解析パラメーターとして決定した．2.3 節で述べたように、 $\omega\tau \ll 1$ の条件下では吸収係数 α が以下のように記述できる．

$$\alpha(\omega, T) = \frac{C_\infty - C_0}{2\rho v^3} \omega^2 \tau \quad (3.1.20)$$

(3.1.20)式において、 C_∞ , C_0 , v , τ が周波数によらない場合、角周波数 ω_i と ω_j における吸収係数の間には以下の関係が成り立つ．

$$\frac{\Delta\alpha(\omega_i, T) + \alpha(\omega_i, T_0)}{\omega_i^2} = \frac{\Delta\alpha(\omega_j, T) + \alpha(\omega_j, T_0)}{\omega_j^2} \quad (3.1.21)$$

さらに、測定開始温度 $T = T_0$ のとき $\Delta\alpha(T_0) = 0$ であるから、(3.1.21)式を以下のように書き下すことができる．

$$\frac{\alpha(\omega_i, T_0)}{\omega_i^2} = \frac{\alpha(\omega_j, T_0)}{\omega_j^2} \quad (3.1.22)$$

これは、 $\alpha(\omega_i, T_0)$ が ω_i の 2 次関数であることを示している．よって、 Ω_0 を比例係数として以下の式が得られる．

$$\alpha(\omega, T_0) = \Omega_0 \omega^2 \quad (3.1.23)$$

よって、周波数の異なる超音波吸収係数 $\Delta\alpha$ が複数あれば、(3.1.21)式と(3.1.23)式を用いることで吸収係数の絶対値が決定できる。

不明瞭なエコーでも超音波吸収係数が測定できる周波数一定の位相比較法であるが、以下に述べるような問題点が存在する。位相比較法において位相差を取り出すとき、理論上は V_n^{\sin} と V_n^{\cos} の信号電圧が等しいため、(3.1.12)式や(3.1.17)式が成り立つ。しかし、測定系は機械デバイスによって構築されているため、各デバイスの周波数特性による電圧のロスが存在し、厳密には $|V_0^{\sin}| = |V_0^{\cos}|$ が成り立たない。また、パワースプリッターの周波数特性により、位相のシフトは 90° からずれる。ゆえに、 V_n^{\sin} と V_n^{\cos} の位相成分 ϕ_n^{\sin} と ϕ_n^{\cos} も等しくならなくなる。よって、 V_n と $\Delta\alpha$ の測定結果には $\sin\phi_n^{\sin}$ と $\cos\phi_n^{\cos}$ に起因した振動が現れる。鉄ヒ素超伝導体の C_{66} は、弾性定数の変化が大きいため位相の変化も大きく、吸収係数 α_{66} の測定結果には”うねり”が生じた。本研究では、機械誤差を取り除きデータのうねりをなくすため、12bit デジタルオシロスコープ (LeCroy 社製 WaveRunner HRO 66Zi, HDO6104) に測定信号と参照信号を入力し、波形を直接 PC に取り込みプログラム上で位相検出を行うことで、 $\Delta\alpha$ を決定した [47, 48]。

3.2 圧電素子

本研究では、電気信号を超音波に、また超音波を電気信号に変換する圧電素子として、 LiNbO_3 を用いた。図 3.2-1 に、測定試料と圧電素子を用いた超音波計測のセッティングの概略図を示す。 LiNbO_3 は電気機械結合定数大きいことから、少ない電力で効率の良い変換が行える。この特性は、外部からの熱を極力排除することが求められる極低温下での実験や、大きな超音波吸収を示す物質を測定する際に有利である。 LiNbO_3 から発信される超音波の変位方向は、結晶の切り出し方向によって選択できる。 36°Y カットでは縦波を、 X カットでは横波を得られる。圧電素子には電極として金の蒸着を行った。圧電素子が発振する超音波の周波数 f は、伝搬方向の厚み d に逆比例する。そのため、高周波が求められる超音波吸収係数の測定では、横波で基本周波数 $f = 18 \text{ MHz}$ 、縦波で基本周波数 $f = 33 \text{ MHz}$ の超音波を発振する $d = 100 \mu\text{m}$ の圧電素子を用いた。一方で、弾性定数のソフト化が大きい場合は周波数の相対変化も大きくなるため、構造相転移に伴う巨大な弾性ソフト化を測定するときは、横波で基本周波数 $f = 9 \text{ MHz}$ の超音波を発振する $d = 200 \mu\text{m}$ の圧電素子を用いた。その他の弾性定数測定では、横波、縦波ともに $d = 100 \mu\text{m}$ の圧電素子を用いた。

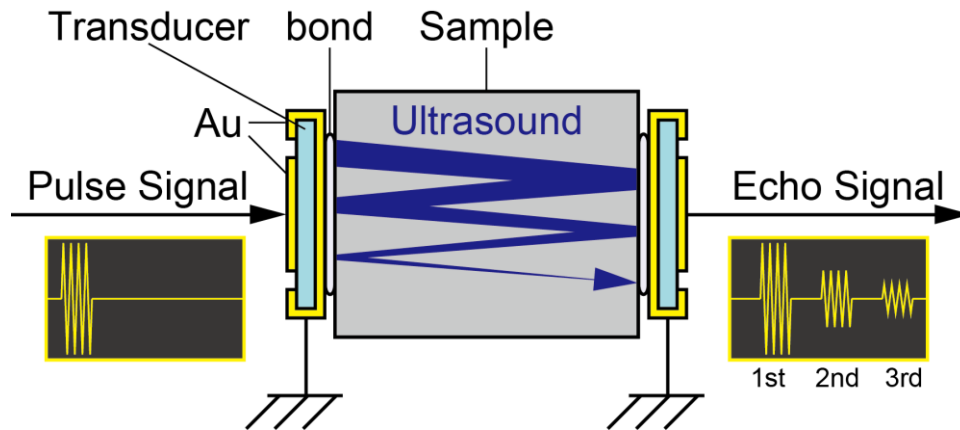


図 3.2-1. 圧電素子，試料，接着剤と，試料を伝搬する超音波

圧電素子は接着剤によって試料に固定する．本研究では，接着剤としてアロンアルファゼリー状（東亜合成社製）と，一液型 RTV ゴム脱アルコールタイプ（信越化学社製）を使用した．アロンアルファは室温で固化し，室温から約 400 mK の極低温までの測定が可能である．RTV ゴムは室温では固化せず，約 150 K から 20 mK の極低温までの測定が可能である．本研究では，温度領域によって 2 つの接着剤を分けて超音波計測を行った．

3.3 冷凍機と超伝導マグネット

本研究では、低温と高磁場を得るために冷凍機と超伝導マグネットを使用した。図 3.3-1 と 3.3-2 に、単発式 ^3He 冷凍機（自作）と超伝導マグネットを備えた ^3He 冷凍機(Oxford Instruments 社製 Heliox TLM)の概略図を示す。これら冷凍機はいずれもトップローディング型であり、試料の交換を容易に行うことができる。 ^3He 冷凍機は、 $T = 4.2 \text{ K}$ の液体 ^4He を減圧し温度を $T = 1.6 \text{ K} \sim 1.8 \text{ K}$ まで下げ ^3He を液化し、さらに ^3He を減圧することで、低温を得る。自作 ^3He 冷凍機では最低 380 mK, Heliox TLM では 300 mK の低温環境が得られる。Heliox TLM は、線材として Nb_3Sn を用いた 10-12 T の超伝導マグネットを備えており、 $300 \text{ mK} < T < 100 \text{ K}$ の温度領域で磁場中測定が可能である。

また本研究では、 $x = 0.03$ の試料において超伝導転移の有無を確認するために、より低温が得られる ^3He - ^4He 希釈冷凍機(Oxford Instruments 社製 Kelvinox TLM)を用いた。図 3.3-3 に、希釈冷凍機の概略図を示す。 ^3He と ^4He は約 1:4 の割合で混合されており、 ^3He - ^4He 混合ガスと呼ばれる。混合ガスが 1K ポットにより液化され、さらに減圧によって液体の温度が 870 mK 以下まで下げられると、ほぼ液体 ^3He で占められる c 相と、ほぼ液体 ^4He で占められる d 相に分離する。c 相は、d 相に比べて密度が低いため、d 相の上側に浮かぶことになる。 ^3He は ^4He

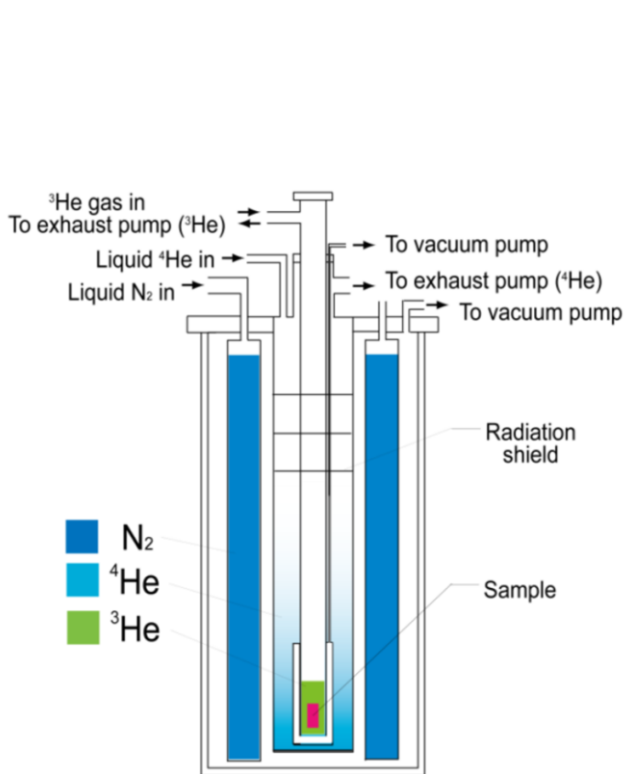


図 3.3-1. ^3He 冷凍機.

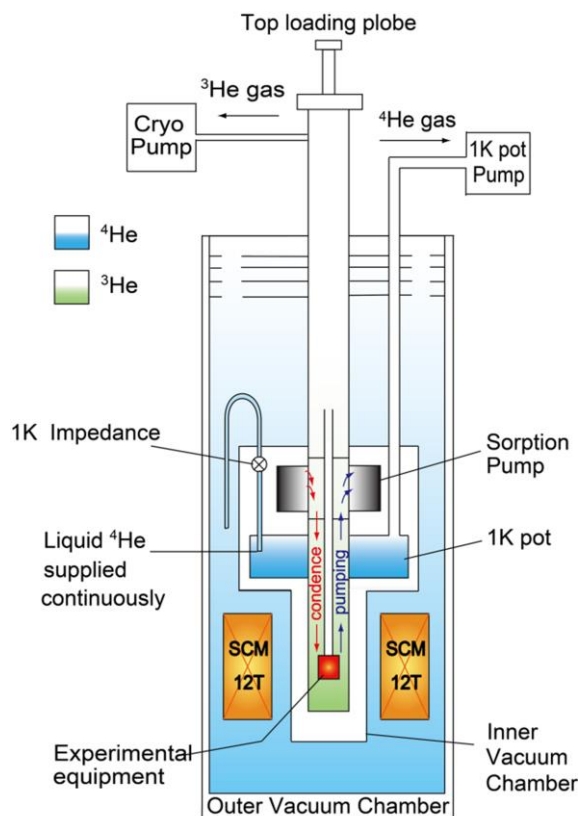


図 3.3-2. 10 T - 12 T 超伝導マグネットを備えた ^3He 冷凍機 (Heliox TLM).

よりも蒸気圧が高いことから、分流器によって d 相から ^3He のみを取り除くことができる。d 相は ^3He 濃度が減少することで非平衡状態となるため、平衡状態に戻るために c 相から ^3He を奪う。この際、 ^3He のエントロピーが増加することにより c 相のエネルギーが $T\Delta S$ だけ低くなるため、温度が下がる。また、分流器によって取り除かれ気体化した ^3He は、ガス操作系を経由した後に再度 1K ポットに送られ、再液化され c 相に還元される。以上の過程を断続的に続けることで、希釈冷凍機は数 mK 程度の温度領域を長時間維持することができる。さらに、本実験で用いた希釈冷凍機は、線材として Nb_3Sn を用いた 16-18 T 超伝導マグネットを備えており極低温高磁場実験が可能である。

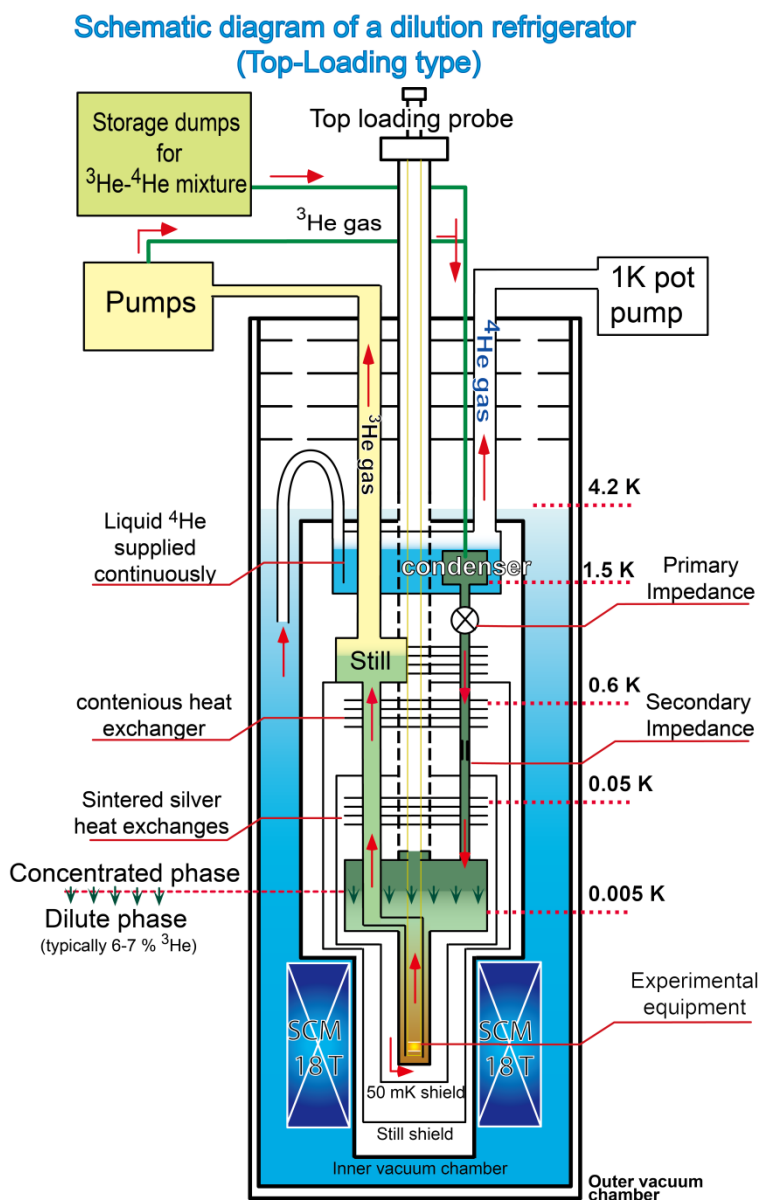


図 3.3-3. 16 T - 18 T 超伝導マグネットを備えた ^3He - ^4He 希釈冷凍機 (Kelvinox TLM)

3.4 パルスマグネット

超伝導マグネットは、線材に NbTi や Nb₃Sn などの超伝導体を使用されており、低温の環境下においては安定して高い磁場を長時間得ることができる。しかし、超伝導には臨界磁場と臨界電流が付随するため、得られる磁場には上限がある。鉄ヒ素超伝導体における電気四極子揺らぎの超伝導をより詳細に調べるためには、スピン揺らぎが抑制されるような強磁場を用い、弾性定数の磁場依存性と磁場下における弾性定数の温度依存性を調べるのが有効である。また、鉄ヒ素超伝導体は 50 T を超える上部臨界磁場を持つことから、超伝導磁石では臨界磁場の決定は不可能である。そこで、ドイツドレスデン強磁場研究所との共同研究で非破壊型パルスマグネットを使用し、弾性定数の磁場依存性を測定した。パルスマグネットは、液体窒素で冷却されている常伝導の素材でできたコイルに対し、瞬間的に巨大な電流を流すことで大きな磁場を得ることが出来る。ドレスデン強磁場研究所は世界最大のキャパシターバンクを備えており、本研究では 8.64 MJ のエネルギーによって 62 T のパルス磁場を得た。図 3.4-1 に、パルス磁場の時間依存性を示す。0 T→62 T→0 T の行程にかかる時間は約 200 ms である。このロングパルスマグネットに ⁴He 冷凍機が備えられており、 $T > 1.5$ K の温度領域で周波数一定の位相比較法による弾性定数測定が可能である。

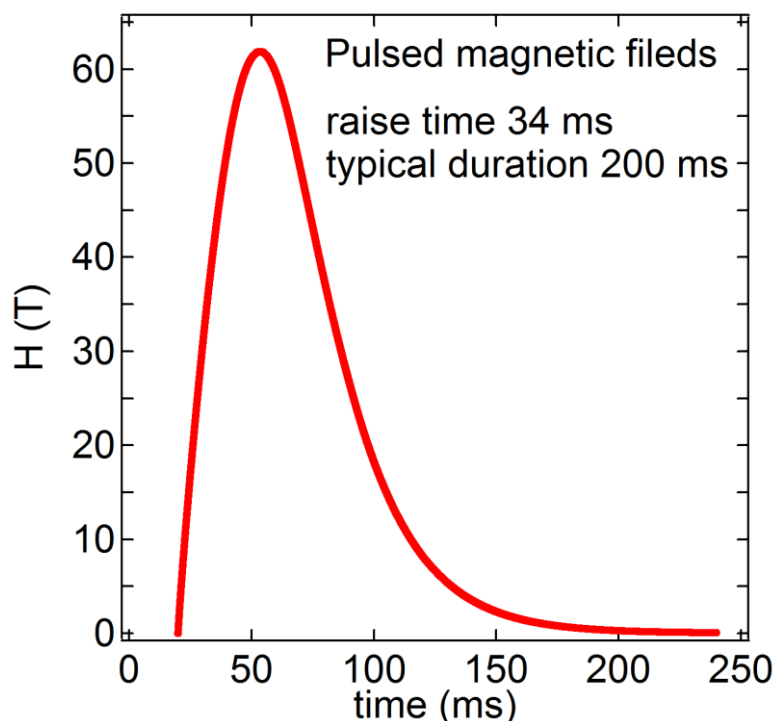


図 3.4-1. パルス磁場の時間依存性。励磁から降磁に至るまでにかかる時間は、約 200 ms である。

3.5 測定試料

本研究で使用した $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ の単結晶試料は、名古屋大学理学部の佐藤正俊名誉教授と小林義明准教授から提供を受けた。試料はすべてブリッジマン法によって育成された。図 3.5-1, 3.5-2, 3.5-3, 3.5-4, 3.5-5, 3.5-6 に、試料の写真を示す。これらの試料における Co のドーピング量は、試料育成時における仕込み量で $x = 0, 0.03, 0.07, 0.1$ である。各濃度の試料の格子定数は、X 線回折実験により Sefat らによって決定された $x = 0$ のときの値 $a_0 = 3.9635 \text{ \AA}$, $b_0 = 13.022 \text{ \AA}$, および $x = 0.1$ のときの値 $a_{0.1} = 3.9639 \text{ \AA}$, $b_{0.1} = 12.980 \text{ \AA}$ から、ベガード側によって x 依存性 $a(x) = 3.9635 + 0.004x$, $b(x) = 13.022 - 0.421x$ を導き決定した。また、これら格子定数からユニットセルの体積、および質量密度を決定した。 $x = 0.07$ と 0.1 では、削り出し面が異なる 2 つの試料を用意した。これらは、それぞれ同一のロットから取り出してあるため、Co 濃度は同じであるとみなしている。超音波測定を行う際に圧電素子を貼り付けた各結晶面は、X 線装置(Rigaku 社製 RINT-2000)を用いてバックラウエ法によるラウエ写真を撮ることで面方向を決定し、研磨粉を用いて削りだした。図 3.5-7, 3.5-8, 3.5-9 に、 $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_2\text{As}_2$ における [100]面, [110]面, [001]面のラウエ写真を示す。 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ は正方晶であるから、[100]面と[110]面はそれぞれ 2 回回転対称、[001]面は 4 回回転対称である。

本研究では、四極子感受率の解析から得られる四極子-歪み結合定数や Weiss 温度の濃度依存性を議論するため、Co の仕込み濃度のほかに、実濃度を決定した。Co 実濃度 x_{EDS} は、[100]を削り出した 4 種の試料において、エネルギー分散型 X 線解析(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, 日本電子社製 JED-2300)を行い決定した。EDS によって決定した、 $x = 0, 0.03, 0.07, 0.1$ の実濃度はそれぞれ $x_{\text{EDS}} = 0, 0.017, 0.036, 0.071$ である。

試料の超伝導転移温度は、超音波による実験と、MPMS(Quantum Design 社製 SQUID)を用いた磁化測定から決定した。図 3.5-10 に、 $x = 0.03$ の試料, 0.07 の [110]面切り出し試料, 0.1 の [100]切り出し試料の単位質量あたりの磁化 M を示す。測定温度領域は $2 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$ である。 $x = 0.03$ の試料は $T > 2 \text{ K}$ の温度域では反磁性を示さなかった。 $x = 0.07$ では、 $T = 16.4 \text{ K}$ と 16.2 K の間で $M = 0$ を示す。後に説明する弾性定数の測定結果比較し、超伝導転移温度を $T_{\text{SC}} = 16.2 \text{ K}$ と決定した。 $x = 0.1$ では $T = 23 \text{ K}$ 付近で $M = 0$ を示す。よって、超伝導転移温度を $T_{\text{SC}} = 23 \text{ K}$ と決定した。

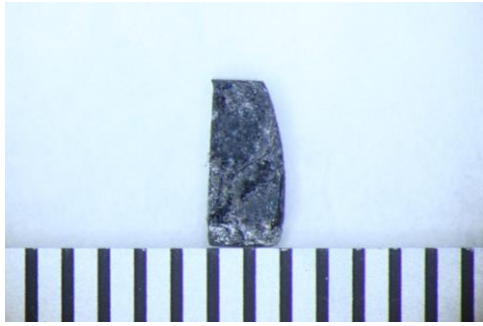


図 3.5-1. BaFe_2As_2 の測定試料．紙面方向は[001]面，削りだした[100]面は，写真の上下端．

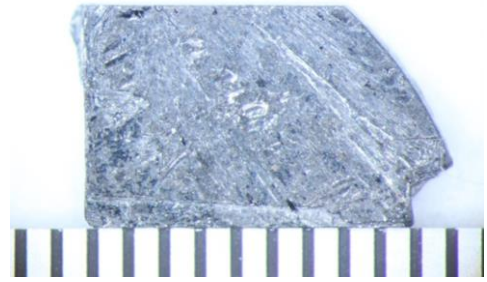


図 3.5-2. $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.97}\text{Co}_{0.03})_2\text{As}_2$ の測定試料．紙面方向は[001]面，削りだした[100]面は，写真の上下端．

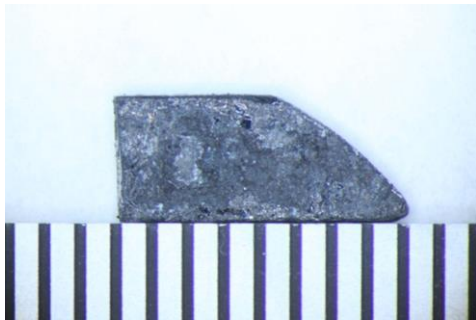


図 3.5-3. $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.93}\text{Co}_{0.07})_2\text{As}_2$ の測定試料．紙面方向は[001]面，削りだした[100]面は，写真の上下端．

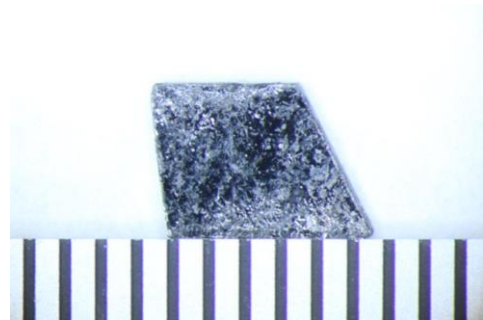


図 3.5-4. $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.93}\text{Co}_{0.07})_2\text{As}_2$ の測定試料．紙面方向は[001]面，削りだした[110]面は，写真の上下端．

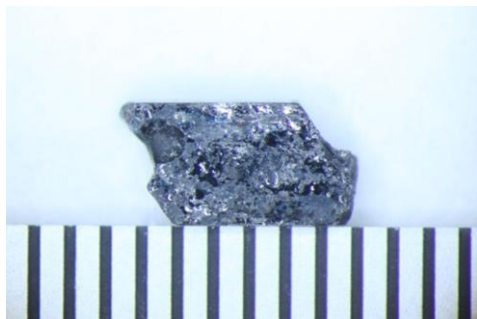


図 3.5-5. $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_2\text{As}_2$ の測定試料．紙面方向は[001]面，削りだした[100]面は，写真の上下端．



図 3.5-6. $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_2\text{As}_2$ の測定試料．紙面方向は[001]面，削りだした[110]面は，写真の上下端．

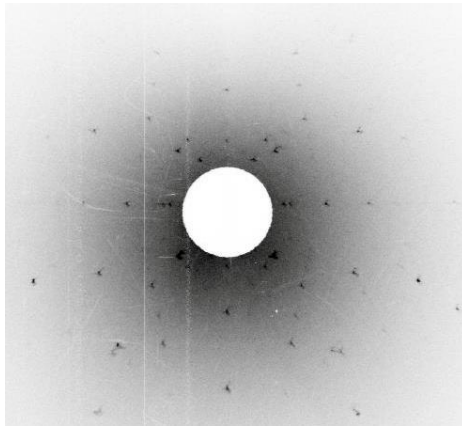


図 3.5-7. $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_2\text{As}_2$ における $[100]$ 面のラウエ写真.

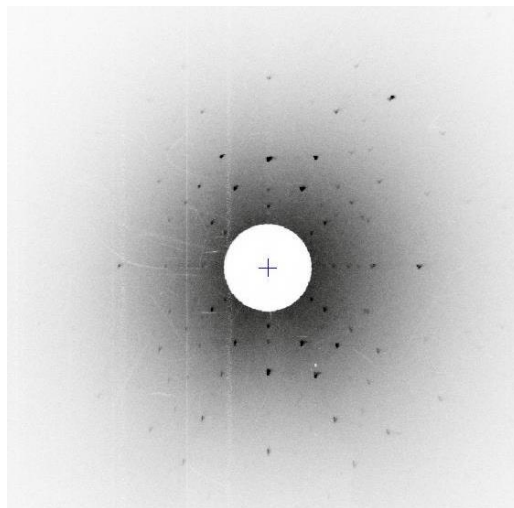


図 3.5-8. $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_2\text{As}_2$ における $[110]$ 面のラウエ写真.

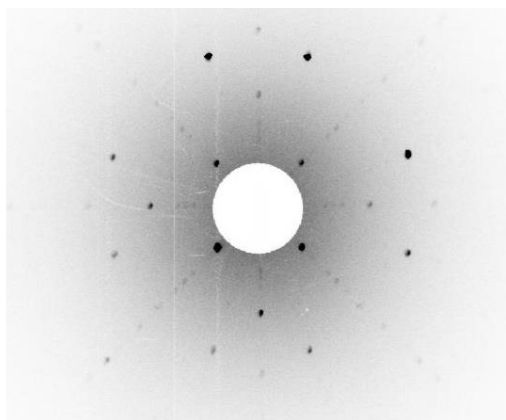


図 3.5-9. $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_2\text{As}_2$ における $[001]$ 面のラウエ写真.

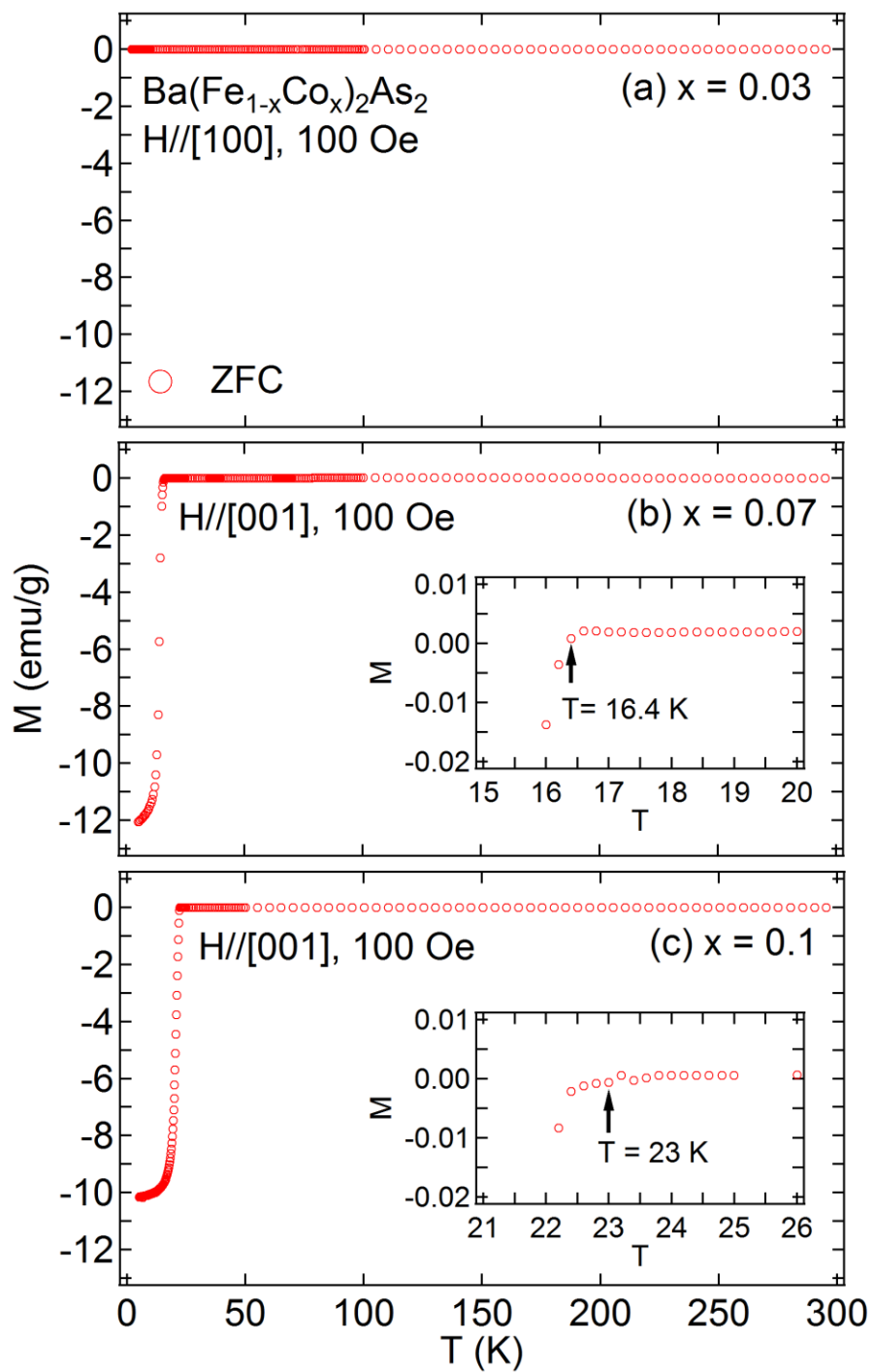


図 3.5-10. $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ の磁化. (a) $x = 0.03$, (b) $x = 0.07$, (c) $x = 0.1$.

第四章 実験結果と解析

4.1 弾性定数の測定結果と四極子感受率による解析

本研究では、鉄ヒ素超伝導体 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ の構造相転移や超伝導の発現機構を解明するために、超音波を用いて弾性定数と超音波吸収係数の測定を行った。本節では、Co 濃度 $x = 0, 0.03, 0.07, 0.1$ の試料の弾性定数の測定結果を示す。

4.1.1 BaFe_2As_2

図 4.1-1 に、 BaFe_2As_2 の弾性定数 C_{66} の測定結果を示す。図中赤マーカと青マーカは、それぞれ 0 T と 10 T の磁場中における C_{66} の測定データである。磁場は、超音波の波数ベクトルに平行な $\mathbf{k} // \mathbf{H} // [100]$ 方向に印加した。図中黒の実線は、四極子感受率(2.65)式による解析結果、破線はバックグラウンド $C_{66}^0 = A + BT$ である。内挿図は、100 K 以下の温度域における C_{66} の拡大図である。0 T では、 C_{66} は室温から $T = 137$ K にかけて 88 % のソフト化を示す。よって、 $x = 0$ の構造相転移温度、およびは強磁性転移温度を $T_s = T_N = 137$ K と決定した。

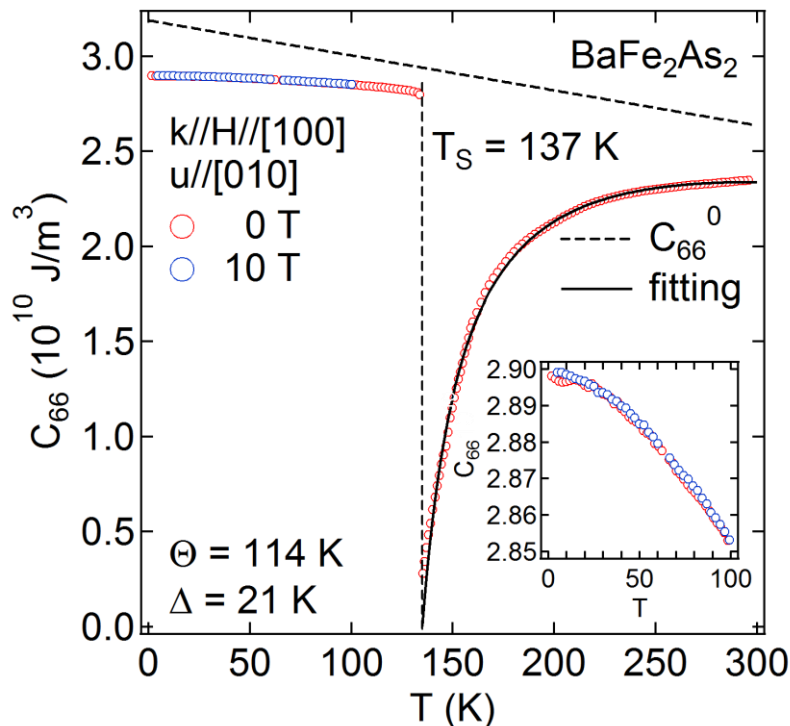


図 4.1-1. BaFe_2As_2 における弾性定数 C_{66} の温度依存性。○と●はそれぞれ 0 T と 10 T 中での C_{66} を表す。実線は四極子感受率によるフィット、破線はバックグラウンドである。内挿図は、 $0 \text{ K} < T < 100 \text{ K}$ の温度領域の拡大図である。

T_s 近傍で C_{66} は不連続となり， T_s 以下の温度では $T = 1.6$ K に向かって単調なハード化を示す．10 T の磁場下でも， C_{66} は 100 K 付近から $T = 4.3$ K に向かって単調なハード化を示す．10 T における C_{66} は，0 T における C_{66} とほぼ同じ変化を示す． C_{66} の測定時における超音波のエコーは，室温から T_s に近づくにつれて激しく変化し，電圧も 1 V 程度から数十 mV へと小さくなる．そのため， $T_s < T$ の温度域では降温によって測定を行い，室温で弾性定数の絶対値を決定した．また $T < T_s$ の温度域では，温度降下によって微弱な超音波エコーが大きくなっていき，4.2 K 付近では再び 1 V 程度の電圧を示す明瞭なエコーが得られた．上記の理由から，エコーが明瞭な低温側から昇温によって C_{66} の測定を行い，4.2 K で絶対値を決定した．

四極子感受率(2.65)式による C_{66} のソフト化の解析をした結果，室温付近から構造相転移温度までフィットできた．この解析から，Weiss 温度 $\Theta = 114$ K，Jahn-Teller エネルギー $\Delta = 21$ K，理論的な構造相転移温度 $T_c = \Theta + \Delta = 135$ K を得た．また， $\Delta = Dg^2/C_{66}^0$ から四極子-歪み結合定数 $g = 1110$ K を決定した．ここで D は，1 つの Fe イオンあたり 2 つの 3d 電子がソフト化に寄与するとした場合の電子数である．以上の結果は，縮退した $y'z, zx'$ 軌道がもつ電気四極子 O_v と歪み ϵ_{xy} の結合が，構造相転移点に向かっての C_{66} のソフト化の起源であることを示している．また $\Theta > 0$ であることから，強的な四極子間相互作用により構造相転移が発現することを示している．

図 4.1-2 に $T = 1.6$ K, 4.2 K, 100 K での C_{66} の磁場依存性を示す．磁場は，超音波の波数ベクトルに平行な $\mathbf{k} // \mathbf{H} // [100]$ 方向に印加した．内挿図は， $\Delta C_{66}/C_{66}$ の磁場依存性である．0 T から 10 T までの磁場の印加によって， $T = 1.6$ K, 4.2 K, 100 K での $\Delta C_{66}/C_{66}$ の変化量は，それぞれ 1×10^{-3} , 4×10^{-4} , 7×10^{-5} であった． $T =$

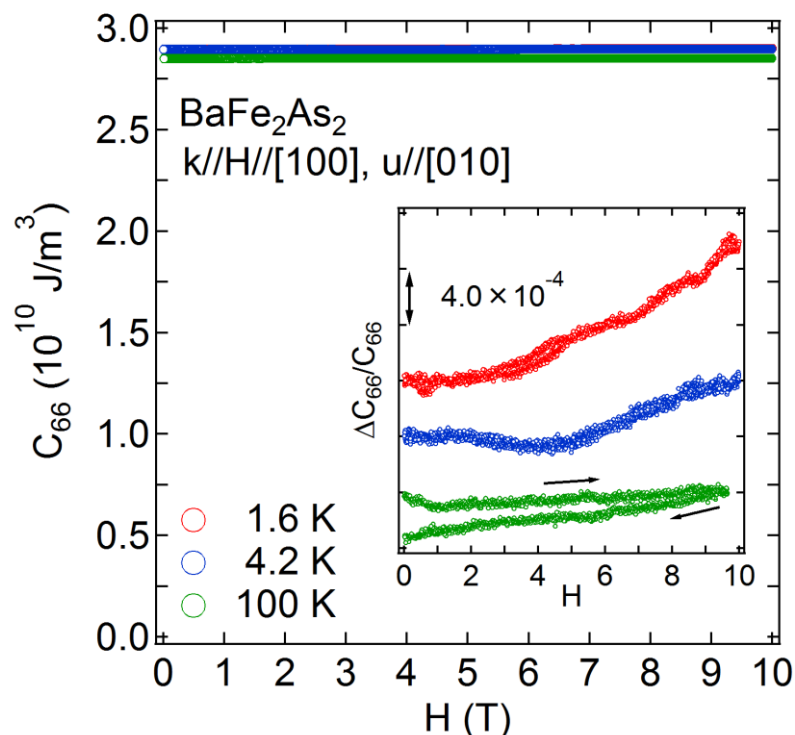


図 4.1-2. BaFe₂As₂ の弾性定数 C_{66} の磁場依存性．内挿図は， $\Delta C_{66}/C_{66}$ の磁場依存性である．磁場方向は， $\mathbf{k} // \mathbf{H} // [100]$ である．

100 K では、若干のヒステリシスが見られる．これは、測定開始時と終了時の 0.5 K 程度の温度差によるものと考えられる．

4.1.2 Ba(Fe_{0.97}Co_{0.03})₂As₂

図 4.1-3 に、Ba(Fe_{0.97}Co_{0.03})₂As₂ の弾性定数 C_{66} の測定結果を示す．図中赤マーカーと青マーカーは、それぞれ 0 T と 10 T の磁場中での C_{66} の測定データである．磁場は、超音波の波数ベクトルに平行な $\mathbf{k} // \mathbf{H} // [100]$ 方向に印加した．内挿図は、30 K 以下の温度域における C_{66} の拡大図である．0 T では、 C_{66} は室温から $T \sim 100$ K にむかってソフト化を示す．よって、 $x = 0.03$ の構造相転移温度を $T_s \sim 100$ K と見積もった． $x = 0$ と同様に、 $x = 0.03$ おいても巨大ソフト化に起因する超音波吸収が見られた．よって、 T_s 近傍の弾性定数は得られていない．測定ができた 300 K から 113 K の範囲で C_{66} の変化量を求めると 50 % となり、構造相転移に伴う巨大ソフト化を示すことがわかった． $30 \text{ K} < T < T_s$ の温度域では超音波エコーの回復が見られず、弾性定数は得られていない．これは、構造相転移によって試料中にドメインが形成され、超音波が散乱されたことによると考えられる． $T < 30$ K 温度域では、 C_{66} は $T = 20$ mK まで単調なハード化を示した． $x = 0.07$ の C_{66} の測定結果で述べるように、超音波測定では Ba(Fe_{1-x}Co_x)₂As₂ の超伝導転移を観測できる．よって、 $x = 0.03$ では 20 mK まで

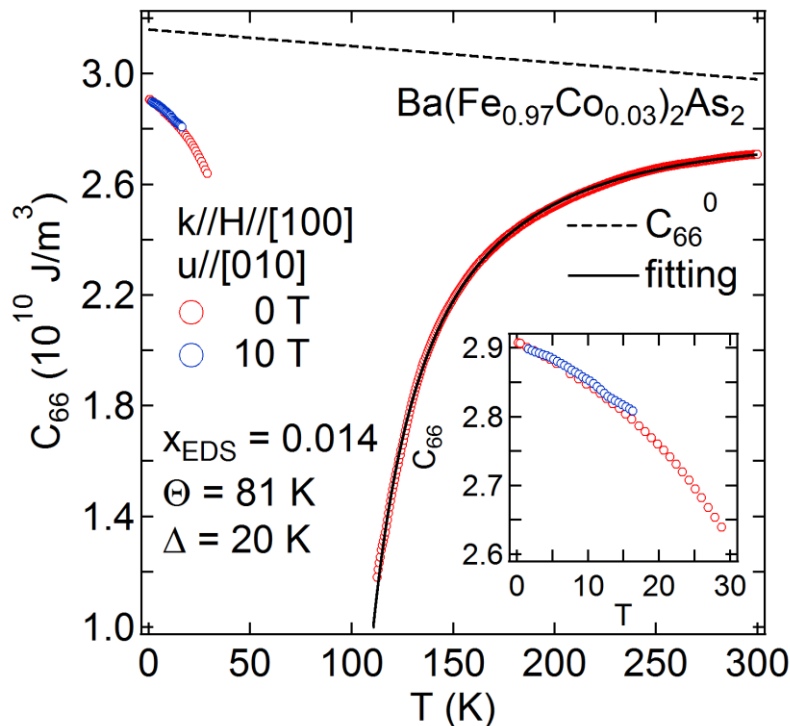


図 4.1-3. Ba(Fe_{0.97}Co_{0.03})₂As₂ における弾性定数 C_{66} の温度依存性．○と○はそれぞれ 0 T と 10 T 中での C_{66} を表す．実線は四極子感受率によるフィット，破線はバックグラウンドである．内挿図は、0 K < T < 30 K の温度領域の拡大図である．

の範囲で超伝導転移点が見られなかった。 $x = 0.03$ の測定では、 $T_s < T$ の温度域では降温によって測定を行い、室温付近において C_{66} の絶対値を決定した。 $T < 30$ K の温度域ではエコーの状態が改善されていき、4.2 K 付近では1 V 程度の電圧を示す明瞭なエコーが得られたため、昇温によって C_{66} を測定し、4.2 K で絶対値を決定した。10 T の磁場下でも、 C_{66} は15 K 付近から $T = 1.6$ K に向かって単調なハード化を示す。10 T の磁場中では、4.2 K から温度を上昇させると15 K 付近でエコー状態が悪化したため、15 K 以上の温度変化は得られていない。

四極子感受率(2.65)式による C_{66} のソフト化の解析をした結果、室温付近から100 K 付近までフィットでき、 $\Theta = 77.5$ K > 0 , $\Delta = 22$ K, $T_c = 99.5$ K, $g = 1080$ K を得た。以上の結果は、 O_v と ε_{xy} の結合による C_{66} のソフト化と、強的な四極子間相互作用による構造相転移の発現を示している。

図 4.1-4 に、 $T = 20$ mK と 4.5 K での C_{66} の磁場依存性を示す。磁場は、超音波の波数ベクトルに平行な $\mathbf{k} // \mathbf{H} // [100]$ 方向に印加した。内挿図は、 $T = 20$ mK, 4.5 K, 89.5 K における $\Delta C_{66}/C_{66}$ の磁場依存性である。20 mK での磁場依存性は、14 T まで測定を行った。磁場の印加によって、 $T = 20$ mK, 4.5 K, 89.5 K の $\Delta C_{66}/C_{66}$ の変化量は、それぞれ 1×10^{-4} , 8×10^{-5} , 1×10^{-4} , 4×10^{-6} である。 $T = 4.5$ K と 89.5 K にみられるヒステリシスは、測定開始時と終了時における温度の揺らぎの効果と考えられる。

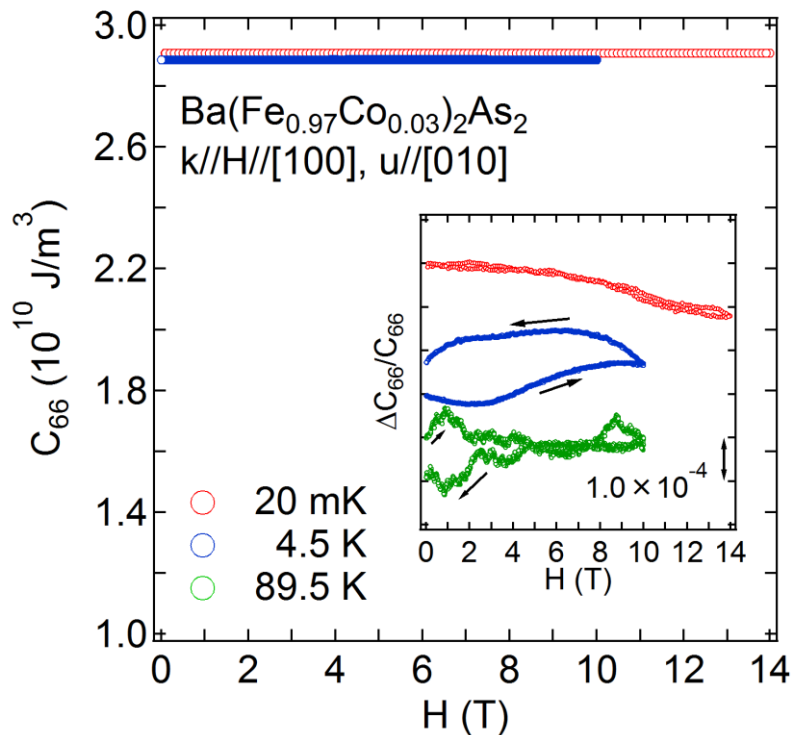


図 4.1-4. $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.97}\text{Co}_{0.03})_2\text{As}_2$ における弾性定数 C_{66} の磁場依存性。磁場方向は $\mathbf{k} // \mathbf{H} // [100]$ である。内挿図は、 $\Delta C_{66}/C_{66}$ の磁場依存性である。

4.1.3 Ba(Fe_{0.93}Co_{0.07})₂As₂

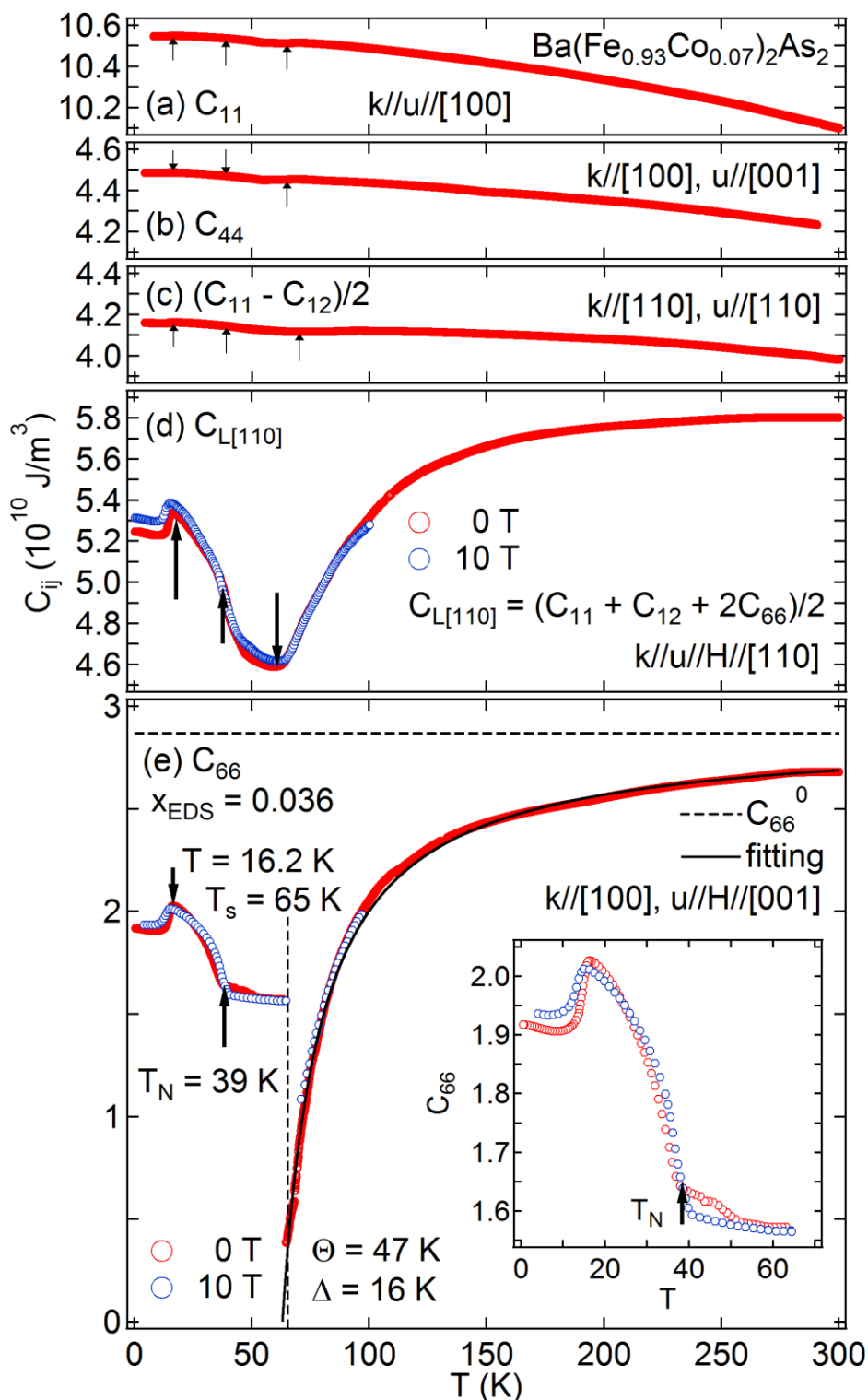


図 4.1-5. Ba(Fe_{0.93}Co_{0.07})₂As₂ における弾性定数 C_{11} (a), C_{44} (b), $(C_{11} - C_{12})/2$ (c), $(C_{11} + C_{12} + 2C_{66})/2$ (d), C_{66} (e) の温度依存性. \circ と \bullet はそれぞれ 0 T と 10 T 中での C_{66} を表す. 実線は四極子感受率によるフィット, 破線はバックグラウンドである. 内挿図は, $0 \text{ K} < T < 75 \text{ K}$ の温度領域の拡大図である.

図 4.1-5 に, $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.93}\text{Co}_{0.07})_2\text{As}_2$ の弾性定数の測定結果を示す. (a)は弾性定数 C_{11} , (b)は弾性定数 C_{44} , (c)は弾性定数 $(C_{11} - C_{12})/2$, (d)は弾性定数 $C_{L[110]} = (C_{11} + C_{12} + 2C_{66})/2$, (e)は弾性定数 C_{66} である. C_{11} , C_{44} , $(C_{11} - C_{12})/2$ は, それぞれ室温から低温に向かってまでハード化を示す. その一方で, $C_{L[110]}$ は室温から 60 K に向かって 15 % のソフト化を示す. $C_{L[110]}$ は [110] 切り出し試料を用いて測定を行った. よって, この試料の構造相転移温度を $T_s = 60$ K と決定した. T_s 以下の温度では, 温度の降下により弾性定数がハード化を示し, $T = 16.2$ K で極大を示す. 16.2 K 以下で再びソフト化し, $T = 14.3$ K で変曲点を示した後, $T = 10$ K で再びハード化を示す. 図中の青マーカーで示したデータは, 10 T の磁場中での $C_{L[110]}$ の測定結果である. 磁場は, 超音波の波数ベクトルに平行な $\mathbf{k} // \mathbf{H} // [100]$ 方向に印加した. 10 T の磁場中での $C_{L[110]}$ は, 0 T 中と同様に, 100 K から 60 K 付近に向かってソフト化を示す. 60 K 付近は超音波吸収が大きく, 0 T と 10 T のデータにずれが生じている. 60 K 以下では, $C_{L[110]}$ は $T = 15.1$ K の極大に向かってハード化を示す. 15.1 K 以下で $C_{L[110]}$ は再びソフト化を示し, $T = 13$ K の変曲したのちに $T = 10$ K でハード化に転じる.

C_{66} は室温から $T = 65$ K に向かって, 約 85 % の巨大ソフト化を示す. C_{66} は [110] 切り出し試料で測定を行ったことから, この試料の構造相転移温度を $T_s = 65$ K と決定した. T_s 以下の温度では, 温度の降下によって単調なハード化を示し, $T = 39$ K で折れ曲がりを示す. このことから, 反強磁性転移温度を $T_N = 39$ K と決定した. T_N 以下で, C_{66} は単調にハード化を示し, $T = 16.2$ K で極大を持つ. 16.2 K 以下で再びソフト化し, $T = 14.6$ K で変曲点を示した後, $T = 9$ K で再びハード化を示す. 超音波のエコーは, T_s に近づくにつれて激しく変化し, 室温では 1 V ~ 2 V あった電圧が T_s 近傍では数十 mV 程度まで減少した. そのため, $T_s < T$ の温度域では降温によって測定を行い, 室温と $T = 77.7$ K において C_{66} の絶対値を決定した. また $T < T_s$ の温度域では, 温度降下に伴い微弱な超音波エコーが大きくなっていき, T_N 付近でエコーの状態が改善する. そして, T_{SC} 以下の温度域では 1 V 程度の電圧を示す明瞭なエコーが得られた. 上記の理由から, 昇温によって C_{66} を測定し, 4.2 K において絶対値を決定した. 図中の青マーカーで示したデータは, 10 T の磁場中での C_{66} の測定結果である. 磁場は, 超音波の変位ベクトルに平行な $\mathbf{u} // \mathbf{H} // [100]$ 方向に印加した. 内挿図は, 75 K 以下の温度域における C_{66} の拡大図である. 10 T の磁場中において, C_{66} は 0 T の温度依存性と同様の振る舞いを示す. ただし, 極大値は $T = 15$ K となり, 磁場の影響によって低温側へとシフトする. また, 変曲点は約 13 K となる.

第三章の SQUID の実験結果と比較すると, 零磁場化での $C_{L[110]}$ および C_{66} が極大を示す温度 $T = 16.2$ K が磁化 $M = 0$ の温度に対応する. よって, 超伝導転移点 $T_{SC} = 16.2$ K を決定した. また, 10 T の磁場中での $C_{L[110]}$ および C_{66} 測定結果から, $T_{SC} = 15$ K を決定した. $x = 0.07$ の超伝導転移点を表 4.1-1 まとめた.

$x = 0.07$ では, 弾性定数 C_{66} だけではなく $\mathbf{k} // \mathbf{u} // [110]$ の縦波超音波によって測定した $C_{L[110]} = (C_{11} + C_{12} + 2C_{66})/2$ もソフト化を示した. このときの縦波超音波による歪み $\varepsilon_{L[110]}$ は, 全対称表現 Γ_1 に属する歪み $\varepsilon_B = \varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}$, $\varepsilon_u = (2\varepsilon_{zz} - \varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy})/\sqrt{3}$ と, Γ_3 の歪み ε_{xy} を用いて $\varepsilon_{L[110]} = \varepsilon_B/3 - \varepsilon_u/2\sqrt{3} + \varepsilon_{xy}$ と記述できる. また, C_{11} 測定時の $\mathbf{k} // \mathbf{u} // [100]$ の縦波超音波による歪み ε_{xx} は, ε_B , ε_u , および Γ_4 の歪み $\varepsilon_v = \varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy}$ を用いて $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_B/3 - \varepsilon_u/2\sqrt{3} + \varepsilon_v/2$ と記述できる. $(C_{11} - C_{12})/2$

表 4.1-1. Ba(Fe_{0.93}Co_{0.07})₂As₂ の超伝導転移点 T_{SC}

	$C_{L[110]}$ (0 T)	$C_{L[110]}$ (10 T)	C_{66} (0 T)	C_{66} (10 T)
T_{SC}^m	16.2 K	15.1 K	16.2 K	15 K

はソフト化を示さないため、歪み ε_v と結合する電気四極子 $O_{x,y}$ の寄与は無視できる。加えて、 C_{11} もソフト化を示さないため、 ε_B や ε_u と結合する全対称の電気四極子 O_B や O_u の寄与も無視できる。よって、 $C_{L[110]} = (C_{11} + C_{12} + 2C_{66})/2$ のソフト化は、歪み $\varepsilon_{L[110]}$ に含まれる ε_{xy} と電気四極子 O_v の結合によって理解できる。

四極子感受率(2.65)式による C_{66} のソフト化の解析をした結果、室温付近から 65 K 付近までフィットでき、 $\Theta = 47 \text{ K} > 0$, $\Delta = 16 \text{ K}$, $T_c = 63 \text{ K}$, $g = 921.0 \text{ K}$ を得た。以上の結果は、 O_v と ε_{xy} の結合による C_{66} のソフト化と、強的な四極子間相互作用による構造相転移の発現を示している。

図 4.1-6 に超伝導相の $T = 1.56 \text{ K}$ と 4.23 K 、および正方晶相の 93.1 K での $C_{L[110]}$ の磁場変化を示す。磁場は、縦波超音波の波数ベクトルに平行な $\mathbf{k} // \mathbf{H} // [110]$ 方向に印加した。内挿図は、 $\Delta C_{L[110]}/C_{L[110]}$ の磁場依存性である。 $T = 1.56 \text{ K}$ と 4.23 K では、0 T から 10 T の磁場の印加に伴い $C_{L[110]}$ が約 0.4 % の単調な増加を示す。磁場の増減によるヒステリシスは、超伝導の渦糸効果によるものと考えられる。なお、超伝導相での $C_{L[110]}$ の磁場依存性は、すべてゼロフィールドクーールドで測定した。零磁場中の $C_{L[110]}$ は室温から $T = 93.1 \text{ K}$ まで約 10% の巨大なソフト化を示すが、 93.1 K の 10 T までの磁場印加に対し $C_{L[110]}$ は 0.05% のわずかな変化しか示さない。このことは、ソフト化が磁場に対し頑強な電気四極子に由来することを示唆している。なお、磁場印加前と印加後で温度が約 0.1 K 上昇したため、0 T での $C_{L[110]}$ に 0.03% の差が生じた。

次に、図 4.1-7 に超伝導相の $T = 1.85 \text{ K}$ と 4.1 K 、反強磁性相の 23.5 K 、斜方晶相の 44.7 K 、正方晶相の 83.6 K での C_{66} の磁場変化を示す。磁場は、超音波の変位ベクトルに平行な $\mathbf{u} // \mathbf{H} // [010]$ 方向に印加した。内挿図は、 $\Delta C_{66}/C_{66}$ の磁場依存性である。 $T = 1.85 \text{ K}$, 4.1 K では、0 T から 10 T までの磁場の印加に伴い C_{66} が約 1.2 % の単調な増加を示す。磁場の増減によるヒステリシスは、超伝導の渦糸効果によるものと考えられる。なお、超伝導相での C_{66} の磁場依存性は、すべてゼロフィールドクーールドで測定した。 $T = 23.5 \text{ K}$ と 44.7 K での C_{66} の変化量は、それぞれ約 0.1 % と 0.1 % であり、10 T 中の C_{66} の温度依存性を支持する結果である。正方晶相では、10 T の磁場印加によって C_{66} は 0.2% の変化を示す。 C_{66} は室温から 83.6 K までで約 39% のソフト化を示すため、10 T 中でも C_{66} が約 39% ソフトすることを示している。この C_{66} の磁場に対する頑強さは、電気四極子起源のソフト化を支持する結果である。

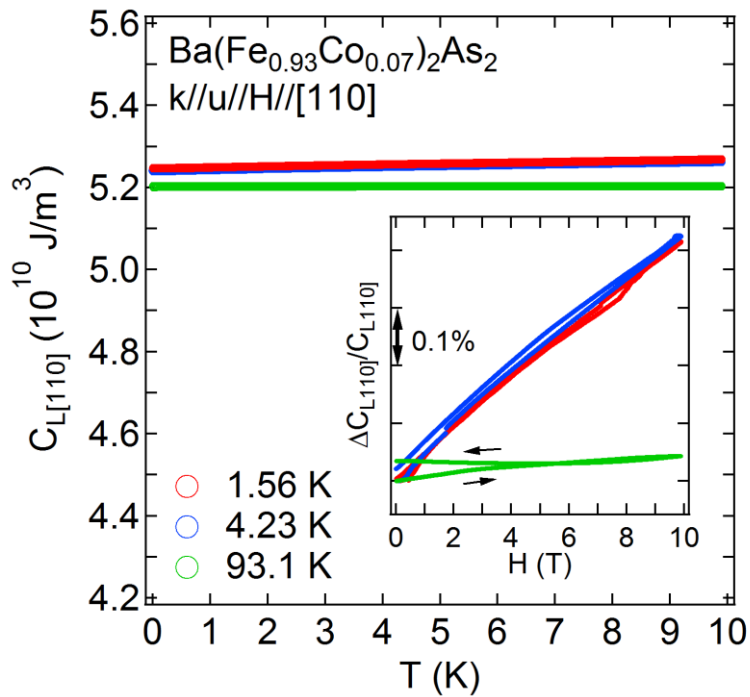


図 4.1-6. $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.93}\text{Co}_{0.07})_2\text{As}_2$ の弾性定数 $C_{L[110]}$ の磁場依存性. 磁場方向は $\mathbf{k} // \mathbf{H} // [100]$ である. 内挿図は, $\Delta C_{L[110]}/C_{L[110]}$ の磁場依存性である.

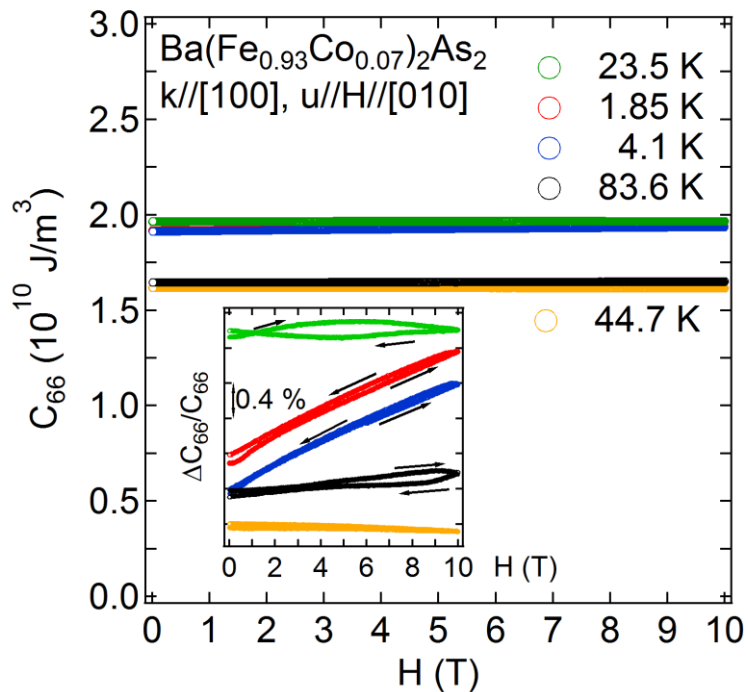


図 4.1-7. $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.93}\text{Co}_{0.07})_2\text{As}_2$ における弾性定数 C_{66} の磁場依存性. 磁場方向は $\mathbf{u} // \mathbf{H} // [100]$ である. 内挿図は, $\Delta C_{66}/C_{66}$ の磁場依存性である.

4.1.4 Ba(Fe_{0.9}Co_{0.1})₂As₂

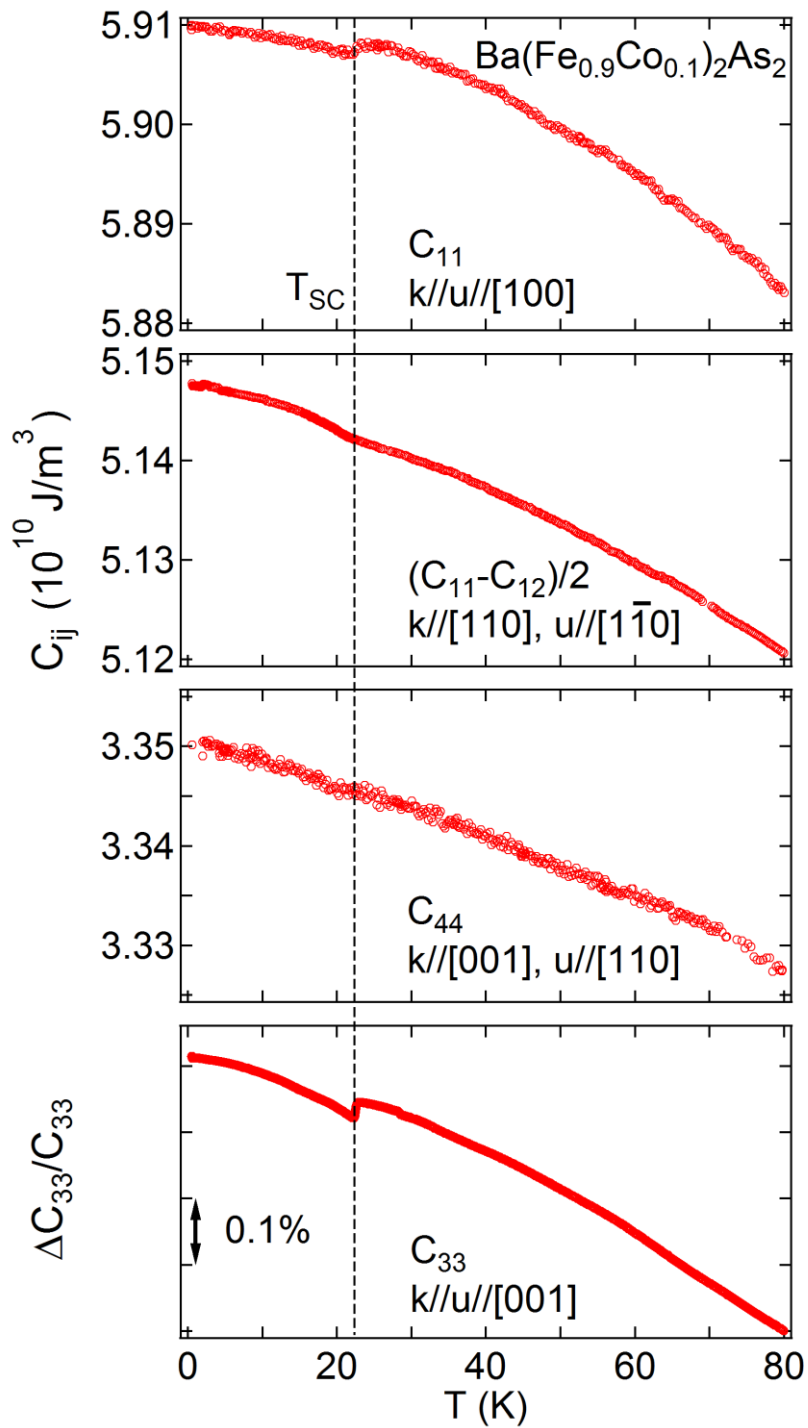


図 4.1-8. Ba(Fe_{0.9}Co_{0.1})₂As₂ における弾性定数 C_{11} (a), C_{44} (b), $(C_{11}-C_{12})/2$ (c), $\Delta C_{33}/C_{33}$ (d) の温度依存性.

図 4.1-8 に, $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_2\text{As}_2$ の弾性定数 C_{11} , $(C_{11} - C_{12})/2$, C_{44} と $\Delta C_{33}/C_{33}$ の測定結果を示す. これらの弾性定数は, 80 K から低温に向かってハード化を示す. また, $T = 23$ K において超伝導転移に起因すると考えられる弾性定数の減少が見られる. 図 4.1-9 に C_{66} の温度依存性を示す. 図中の赤マーカーと青マーカーは, それぞれ 0 T と 10 T の磁場中における C_{66} の測定結果である. 磁場は, 超音波の波数ベクトルに平行な $\mathbf{k} // \mathbf{H} // [100]$ 方向に印加した. 内挿図は, $20 \text{ K} < T < 30 \text{ K}$ の温度域における C_{66} の拡大図である. 弾性定数 C_{66} は室温から $T = 23$ K に向かって 21 % のソフト化を示す. また 23 K 以下の温度では, $T = 0.5$ K まで単調なハード化を示す. SQUID の実験結果と比較すると, C_{66} のソフト化が停止する温度や, 他の弾性定数に異常がみられる温度 23 K が, 磁化が $M = 0$ となる温度に対応する. よって, $x = 0.1$ の超伝導転移温度を $T_{\text{SC}} = 23$ K と決定した. 弾性定数の絶対値は, $T = 77.7$ K において決定した. また, 後述するように, C_{66} のソフト化に加えて超音波吸収を確認した. 10 T の磁場中における C_{66} は, 0 T の温度依存性とほぼ同じ振る舞いを示す. ただし, 超伝導に起因する弾性定数の跳ね返り温度は $T_{\text{SC}} = 22$ K に低下する. $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_2\text{As}_2$ は構造相転移を示さないにもかかわらず巨大なソフト化を示し, かつソフト化が超伝導転移点で停止することから, 超伝導のクーパー対形成に電気四極子が寄与することを示唆している.

四極子感受率(2.65)式による C_{66} のソフト化の解析をした結果, 室温付近から 63 K 付近までフィットでき, $\Theta = -47 \text{ K} < 0$, $\Delta = 20.5 \text{ K}$, $T_c = -27.5 \text{ K}$, $g = 2090 \text{ K}$ を得た. Jahn-Teller エネルギー Δ はアンダードープ領域の値と同程度であり, 四極子-歪み結合定数 $g = 1050 \text{ K}$ を決定した. Jahn-Teller エネルギーに対し, Weiss 温度 Θ は負の値をもち, かつ絶対値が $\Theta > \Delta$ となった. 理論的な構造相転移温度 T_c が負の値をもつため, 構造相転移が消失していることを示している. 以上のことから, $x = 0.1$ では, 電気四極子 O_v と歪み ϵ_{xy} が強く結合し 21% のソフト化の起源となる. 他方, アンダードープ領域と比較して強的な電気四極子間の相互作用が抑制されているため, 構造相転移が消失していると考えられる.

次に, 図 4.1-10 に超伝導相の $T = 4.3 \text{ K}$ と常伝導相の $T = 38.9 \text{ K}$ における C_{66} の磁場依存性を示す. 磁場は, 超音波の波数ベクトルに平行な $\mathbf{k} // \mathbf{H} // [100]$ 方向に印加した. $T = 4.3 \text{ K}$ の C_{66} は, 磁場の印加に伴い 0.9 % の単調減少を示す. なお, 超伝導相での C_{66} の磁場依存性は, ゼロフィールドコールドで測定した. $T = 38.9 \text{ K}$ では, C_{66} は単調に 0.3 % の増加を示す. このことは, 弾性定数 C_{66} の室温から始まる巨大なソフト化が磁場に対して頑強な電気四極子に由来することを示唆している.

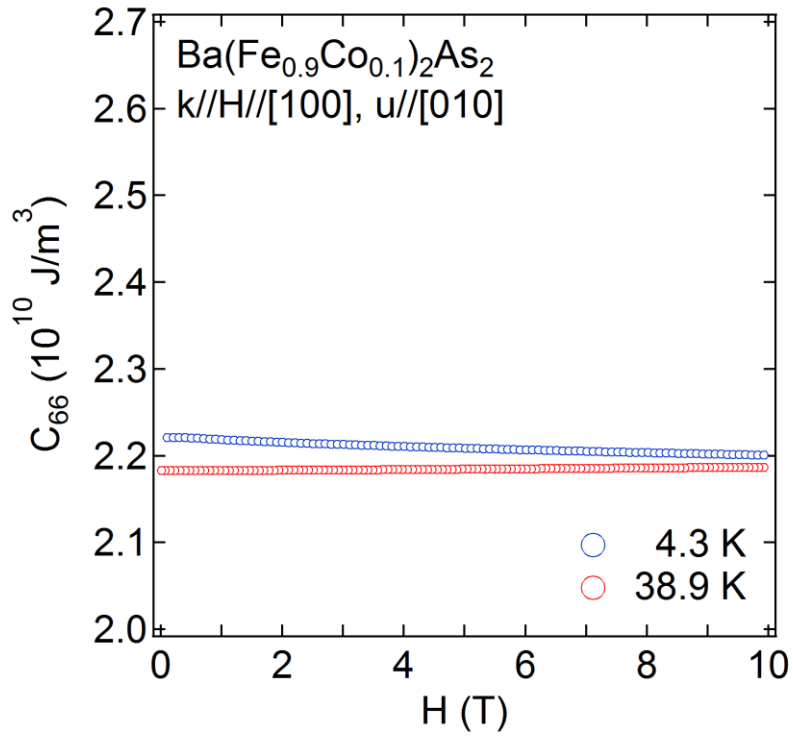


図 4.1-10. Ba(Fe_{0.9}Co_{0.1})₂As₂ の弾性定数 C_{66} の磁場依存性.

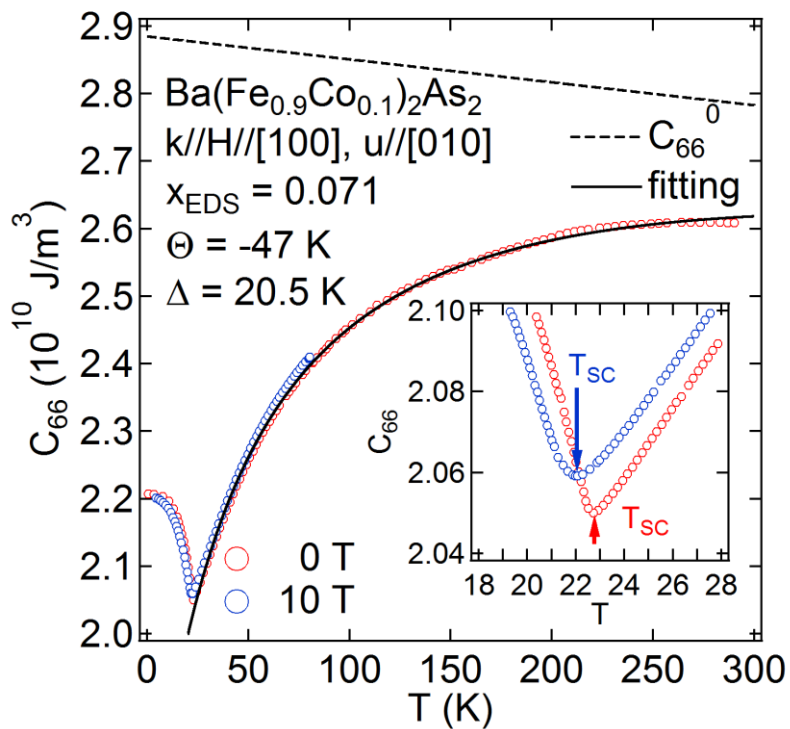


図 4.1-9. Ba(Fe_{0.9}Co_{0.1})₂As₂ の弾性定数 C_{66} の温度依存性. ○と○はそれぞれ 0 T と 10 T 中での C_{66} を表す. 実線は四極子感受率によるフィット, 破線はバックグラウンドである. 内挿図は, $0 \text{ K} < T < 75 \text{ K}$ の温度領域の拡大図である.

4.2 弾性定数 C_{66} のパルス強磁場下における測定結果

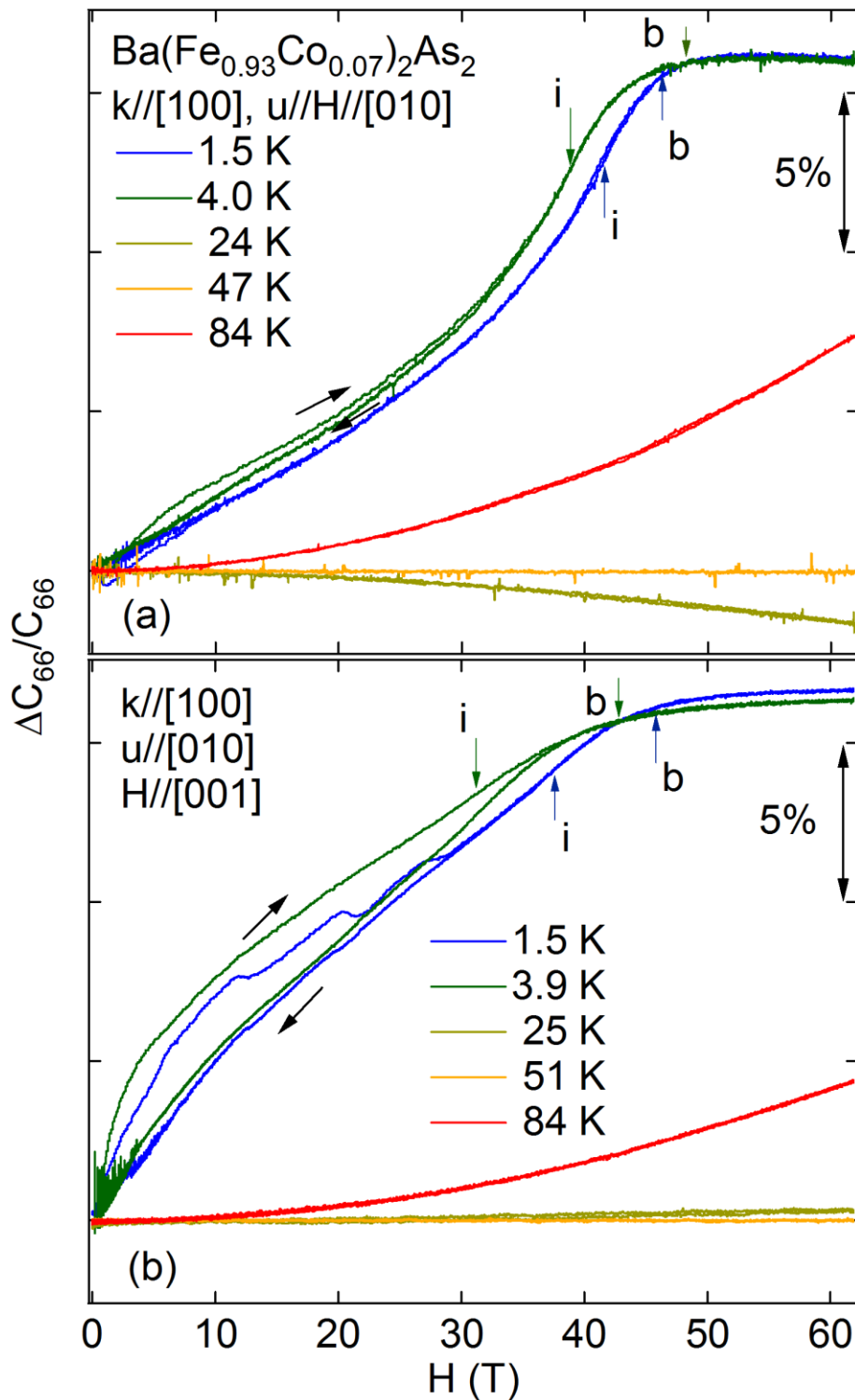


図 4.2-1. $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.93}\text{Co}_{0.07})_2\text{As}_2$ の弾性定数 C_{66} の強磁場依存性. 磁場方向は $u // H // [010]$ (a)と $H // [001]$ (b)である. 図中緑と青の矢印は, それぞれ変曲点(i)と屈曲点(b)を表す.

鉄ヒ素超伝導体 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ の超伝導マグネットを用いた 10 T までの超音波実験から、弾性定数 C_{66} のソフト化の磁場に対する頑強さを明らかにした。このことは、磁場に強い非磁性起源のソフト化を示唆する。また鉄ヒ素超伝導体では、超伝導転移温度に対し上部臨界磁場が非常に高く、 $H_{c2} \sim 50$ T の報告もされている。そのため、高磁場における C_{66} のソフト化の振る舞いを調べることで、ソフト化と超伝導の起源との関係についてのより深い知見が得られると考えられる。そこで本研究では、超伝導マグネットよりも強力な磁場を得られる 62 T パルスマグネットを用いて、 $x = 0.07$ と 0.1 の C_{66} の強磁場依存性を測定した。

図 4.2-1 に、 $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.93}\text{Co}_{0.07})_2\text{As}_2$ における弾性定数 C_{66} の強磁場依存性を示す。磁場方向は、(a)が $u // H // [010]$, (b)が $H // [001]$ である。 $H // [010]$ の磁場方向において、正方晶相の $T = 84$ K での C_{66} は 62 T の磁場印加に伴い 7.4 % の単調な増加を示す。斜方晶相の $T = 47$ K では、磁場印加に伴う C_{66} の変化量が 0.05 % とわずかであり、ほぼ磁場依存性を示さない。反強磁性相の $T = 24$ K では、磁場印加に伴い C_{66} は 1.7 % の単調な減少を示す。 $T = 84$ K, 47 K, 24 K での C_{66} の磁場依存性には折れ曲がりなどの弾性異常が見られないことから、零磁場下の各温度での相が 62 T 中でも安定していると考えられる。超伝導相の $T = 1.5$ K, 4.0 K では、 C_{66} は磁場印加に伴い 16 % の増加を示す。

$H // [001]$ において、正方晶相の $T = 84$ K では、 C_{66} は 62 T の磁場印加に伴い 4.4 % の単調な増加を示す。斜方晶相の $T = 51$ K と反強磁性相の $T = 25$ K では、 C_{66} の変化量がそれぞれ 0.01 % と 0.03 % であり、ほぼ磁場依存性を示さない。よって $H // [010]$ と同様に、 $H // [001]$ の磁場中でも零磁場下の各温度における相が 62 T 中でも安定して存在していると考えられる。超伝導相の $T = 1.5$ K, 3.9 K では、磁場印加に伴い C_{66} が 16 % の増加を示す。常伝導相ではヒステリシスが見られず、(a)と(b)双方の磁場方向での超伝導相の測定結果ではヒステリシスが見られる。このことから、ヒステリシスの原因は渦電流による発熱ではなく、超伝導の渦糸効果であると考えられる。超伝導相内の磁場変化において、 $H // [010]$ の $T = 1.5$ K と 4.0 K では $H = 41$ T と 39 T に変曲点を、 $H = 48$ T と 46 T に屈曲点をそれぞれ持つ。また $H // [001]$ の $T = 1.5$ K と 3.9 K では、 $H = 38$ T と 31 T に変曲点を、 $H = 46$ T と 43 T に屈曲点をそれぞれ持つ。

この変曲点と屈曲点をプロットした $x = 0.07$ の H - T 相図を図 4.2-2 に示す。図中では屈曲点を **b** (bending point), 変曲点を **i** (inflection point) と表記している。また $x = 0.07$ の、超伝導転移温度 $T_{SC} = 17$ K を示す実濃度 $x_{WDS} = 0.047$ と決定された試料の臨界磁場を同時にプロットした[8]。この試料では Ni らによって、電気抵抗の磁場依存性によって臨界磁場が決定され、濃度は波長分散型 X 線分析 (WDS) によって決定されたものである。一般に、電気抵抗を用いた超伝導転移温度の決定では、onset と offset のどちらが真の超伝導転移温度となるかが議論される。よって、 $x = 0.07$ の変曲点や屈曲点と比較するため、 $x_{WDS} = 0.047$ における onset と offset の値を記載した。図中のひし形が onset を、正方形が offset を表す。また緑のマーカーは、SQUID を用いて決定した $x = 0.07$ における超伝導転移温度 $T_{SC} = 16.6$ K である。この相図から、 $H \perp [001]$ と $H // [001]$ の offset におけるデータは変曲点をプロットしたデータにつながり、これらを結んだ曲線は $T = 0$ K では約 40 T ~ 45 T となる。また、 $H \perp [001]$ と $H // [001]$ の onset に

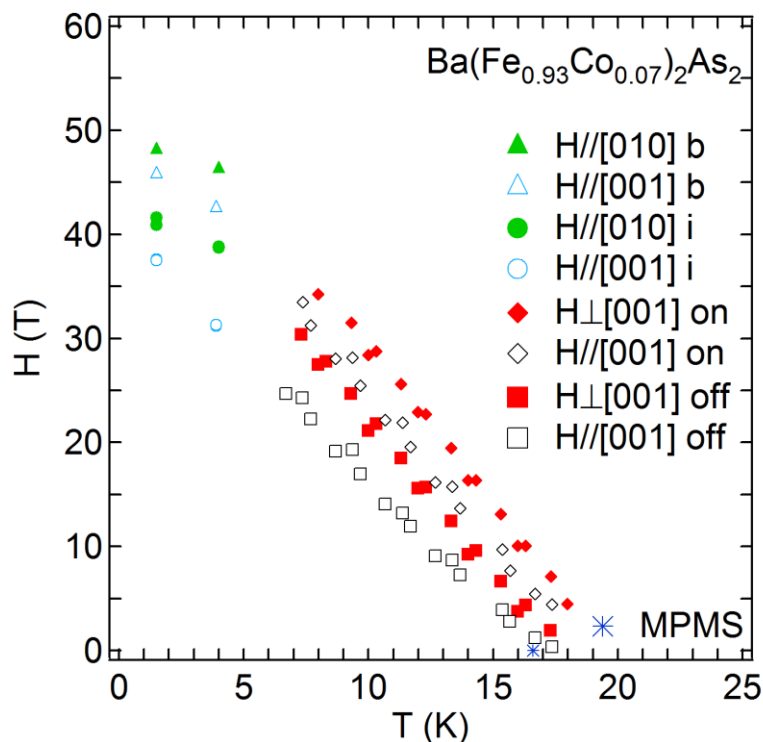


図 4.2-2. $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.93}\text{Co}_{0.07})_2\text{As}_2$ の上部臨界磁場 H_{C2} . ひし型と四角のマークは, N. Ni らによって決定された上部臨界磁場の onset と offset である.

おけるデータは屈曲点につながり, これらを結んだ曲線は $T = 0 \text{ K}$ では $45 \text{ T} \sim 50 \text{ T}$ となる. よって, $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.93}\text{Co}_{0.07})_2\text{As}_2$ の超伝導の上部臨界場は $40 \text{ T} \sim 50 \text{ T}$ であることが分かった.

次に, 図 4.2-3 に, $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_2\text{As}_2$ における弾性定数 C_{66} の 62 T までの磁場依存性を示す. 磁場方向は, (a)が $k // H // [100]$, (b)が $u // H // [010]$, (c)が $H // [001]$ である. (a)の破線は, 図 4.1-10 の超伝導マグネットを用いて測定した C_{66} の $T = 4.3 \text{ K}$ における磁場依存性である. また, 図中の丸と三角のマークは, $T_{\text{SC}} = 23 \text{ K}$ を示す試料で測定された上部臨界磁場 H_{C2} である [9, 10]. 図中の青と緑で示す超伝導相での C_{66} は, 磁場の印加により先行研究で決定された H_{C2} 付近までソフト化を示す. 0 T から 62 T の磁場印加による C_{66} の変化量は, 磁場方向 $H//[100]$ のとき, $T = 4.2 \text{ K}$ で 11.6% , $T = 14.7 \text{ K}$ で 8.9% , 磁場方向 $H//[010]$ のとき, $T = 4.2 \text{ K}$ で 12.4% , $T = 12.6 \text{ K}$ で 10.9% , 磁場方向 $H//[001]$ のとき, $T = 4.2 \text{ K}$ で 14.6% , $T = 14.5 \text{ K}$ で 10.1% である. また $H_{C2} < H$ の磁場領域では, C_{66} は 62 T までハード化を示す. 超伝導マグネットを用いた測定結果とパルスマグネットを用いた測定結果が大きく異なる原因は, 双方の磁場の印加速度の違いによる渦糸効果の可能性もある. また, C_{66} の超伝導相に見られるヒステリシスも, 超伝導の渦糸効果によると考えられる. $H//[010]$ の $T = 4.2 \text{ K}$ における C_{66} では, $H = 53 \text{ T}$ を境にして低磁場側ではヒステリシスが見られ, 高磁場側ではヒステリシスのない振る舞いが得られた. これは, 系が $H < 53 \text{ T}$ では超伝導相にあり, $53 \text{ T} < H$ では常伝導相にあることを示唆している. よって, $H//[010]$ の $T = 4.2 \text{ K}$ における

臨界磁場を $H_{c2} = 53 \text{ T}$ と決定した.

超伝導相における C_{66} が、磁場の印加によってソフト化を示した一方で、常伝導相における C_{66} は、 $x = 0.07$ と同様に、磁場印加に伴いヒステリシスのない

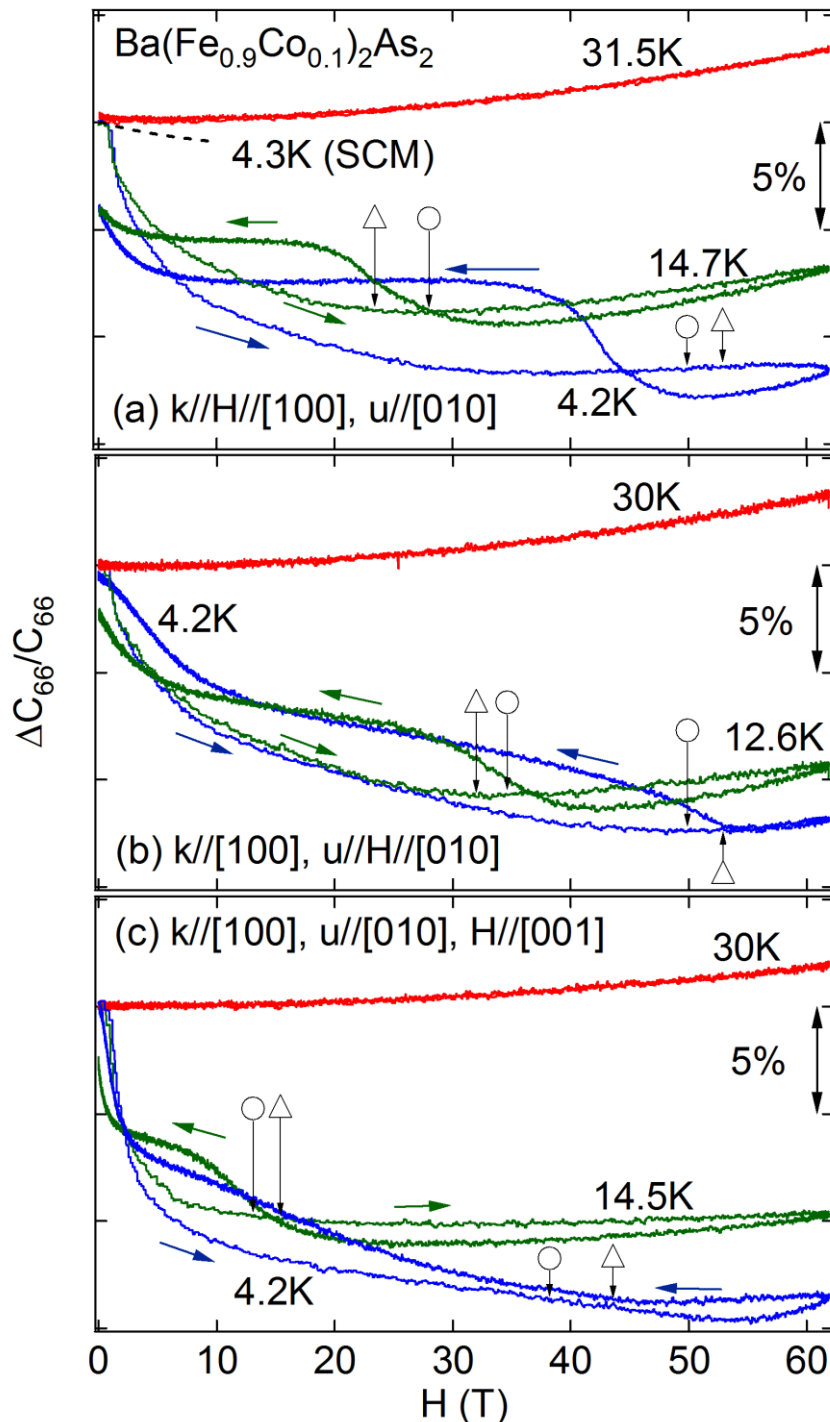


図 4.2-3. $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_2\text{As}_2$ における弾性定数 C_{66} の強磁場依存性. 磁場方向は $k//H//[100]$ (a), $u//H//[010]$ (b), $H//[001]$ (c) である. 図中の丸と三角のマーカ付き矢印は、それぞれ Kano らと Gasparov らによって決定された上部臨界磁場である.

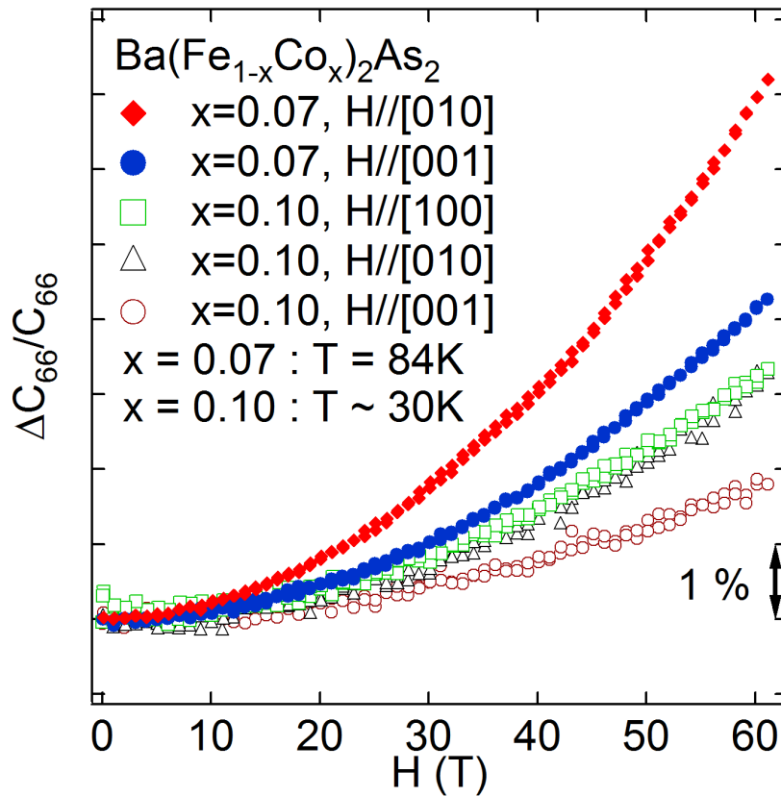


図 4.2-4. $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ ($x = 0.07, 0.1$) の常伝導相における弾性定数 $\Delta C_{66}/C_{66}$ の強磁場依存性. 塗りつぶしマーカーと中抜きマーカーは, それぞれ $x = 0.07$ の正方晶相と, 0.1 の常伝導相での $\Delta C_{66}/C_{66}$ である.

単調なハード化を示す. そのため, 常伝導相における C_{66} の磁場依存性の測定では, 渦電流による発熱の影響がないと考えられる. 62 T までの変化量は, $H//[100]$ のとき $T = 31.5$ K で 3.4 %, $H//[010]$ のとき $T = 30$ K で 3.3 %, $H//[001]$ のとき $T = 30$ K で 1.9 % である.

図 4.2-4 に, $x = 0.07$ と 0.1 における C_{66} の常伝導相での磁場依存性をまとめた. 塗りつぶしマーカーが $x = 0.07$ の, 中抜きマーカーが $x = 0.1$ のデータを表す. $x = 0.07$ では, C_{66} は室温から $T = 84$ K までに 38 % のソフト化を示す. このソフト化量に対し, $u // H // [010]$ の $T = 84$ K での C_{66} の磁場変化量は 7.4 % であることから, 62 T の磁場中でも, C_{66} は 30 % 以上ソフト化した状態であると考えられる. また, $x = 0.1$ の C_{66} は, 室温から $T = 31.5$ K まで 18.7 % のソフト化を示す. それに対して, $k // H // [100]$ における $T = 31.5$ K での磁場変化量は 3.4 % であり, 62 T の磁場中でも約 15 % ソフト化した状態であると考えられる.

スピン揺らぎに起因する弾性ソフト化がある場合, 系に磁場を印加するとスピンの整列し揺らぎが小さくなっていくため, 弾性定数の磁場依存性は磁場印加に伴い急激な増大を示すと考えられる. そのため, $x = 0.07$ と 0.1 における C_{66} のソフト化が 62 T の磁場に対し頑強であることは, 磁場に対して頑強である電気四極子 O_v がソフト化の起源であることを示唆する結果である.

4.3 超音波吸収係数と緩和時間

鉄ヒ素超伝導体 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ における弾性定数 C_{66} の測定時に、ソフト化に伴う超音波吸収が確認できた。アンダードープの $x = 0, 0.03, 0.07$ では構造相転移点に向かっての巨大ソフト化に伴う超音波吸収であり、オーバードープの $x = 0.1$ では超伝導転移点 $T_{\text{SC}} = 23 \text{ K}$ 近傍での超音波吸収である。本節では、超音波吸収係数を測定することで緩和時間 τ を決定し、アンダードープ領域では電気四極子の動的性質を調べる。また、オーバードープ領域では超伝導のクーペー対がもつ自由度の動的性質を調べる。

図 4.3-1 に、 $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.93}\text{Co}_{0.07})_2\text{As}_2$ における超音波吸収係数 $\alpha_{\text{L}[110]}$ と弾性定数 $C_{\text{L}[110]}$ を示す。ここで、 C_{66} モードの超音波は非常に大きな吸収を示し測定が困難になるため、 C_{66} を成分に持つ $C_{\text{L}[110]}$ モードの超音波吸収係数 $\alpha_{\text{L}[110]}$ を行った。 $\alpha_{\text{L}[110]}$ は左軸に、 $C_{\text{L}[110]}$ は右軸に記載している。超音波吸収係数の測定周波数は $f = 112 \text{ MHz}, 186 \text{ MHz}, 260 \text{ MHz}$ である。 $C_{\text{L}[110]}$ が高温側から構造相転移点に向かってソフト化を示すのに伴い、 $\alpha_{\text{L}[110]}$ は増大を示す。また低温側では、超伝導転移点まで $C_{\text{L}[110]}$ がハード化を示すのに伴い、 $\alpha_{\text{L}[110]}$ は減少を示す。また、超伝導転移点付近で $\alpha_{\text{L}[110]}$ は増大を示す。図中の灰色のマーカーは、10 T の磁場中での $\alpha_{\text{L}[110]}$ であり、超伝導転移点付近での増大の大きさを除いて、0 T 中と同様の振る舞いを示す。

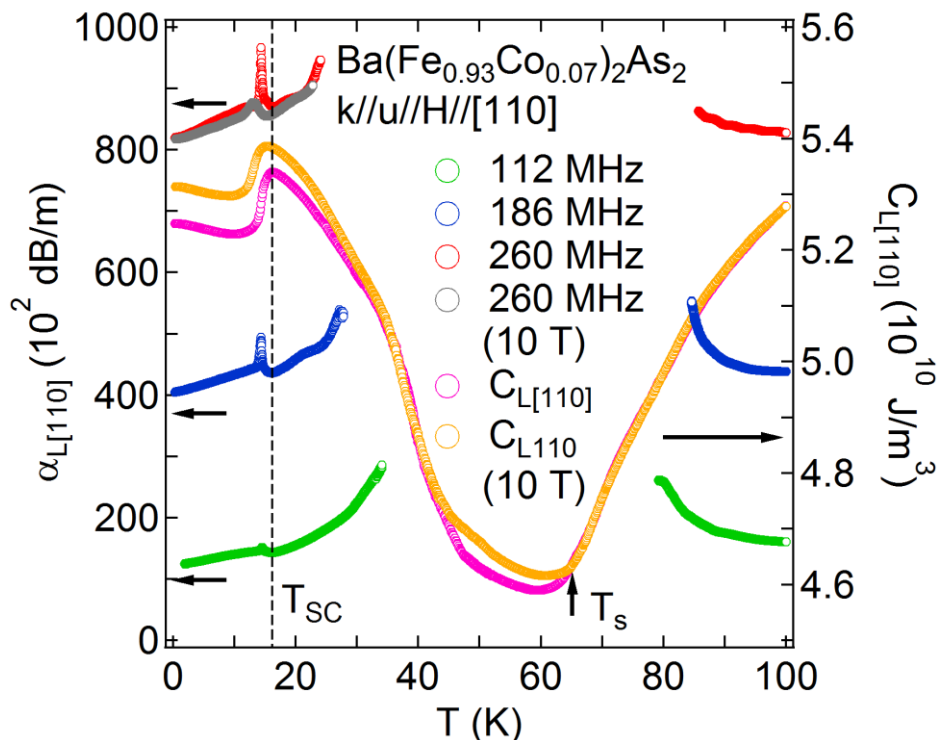


図 4.3-1. $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.93}\text{Co}_{0.07})_2\text{As}_2$ における超音波吸収係数 $\alpha_{\text{L}[110]}$ と弾性定数 $C_{\text{L}[110]}$ の温度依存性。左軸に $\alpha_{\text{L}[110]}$ を、右軸に $C_{\text{L}[110]}$ を記載した。 $\alpha_{\text{L}[110]}$ の測定周波数は、 $f = 112 \text{ MHz}, 186 \text{ MHz}, 260 \text{ MHz}$ である。

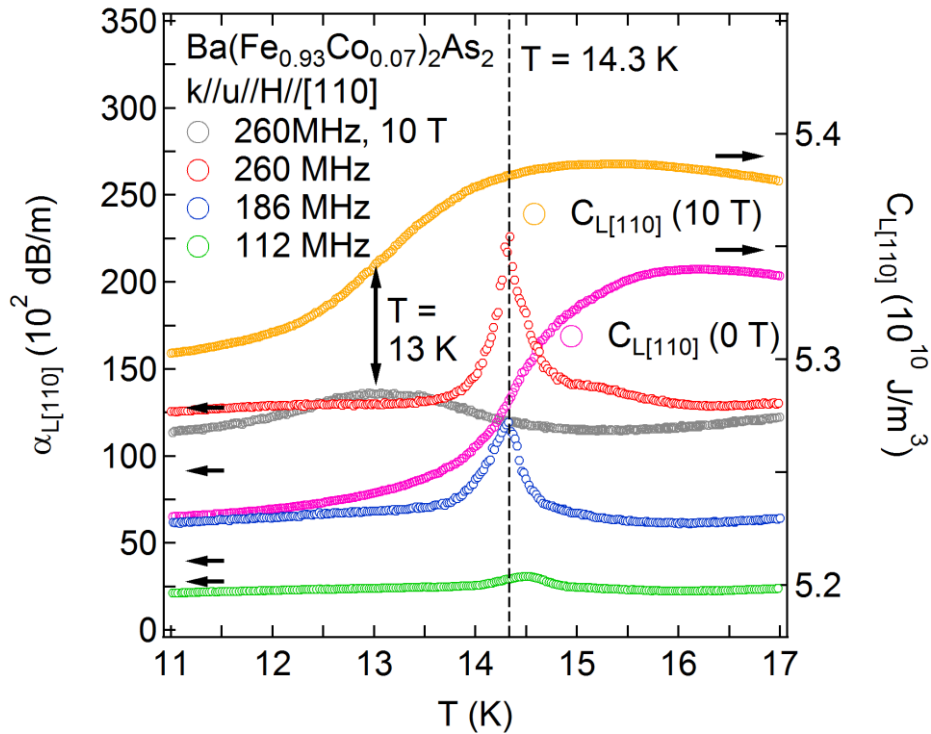


図 4.3-2. 0 T と 10 T 中での $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.93}\text{Co}_{0.07})_2\text{As}_2$ の超音波吸収係数 $\alpha_{L[110]}$ と弾性定数 $C_{L[110]}$ の、 $T = 14.3 \text{ K}$ 周りの温度依存性. 左軸に $\alpha_{L[110]}$ を, 右軸に $C_{L[110]}$ を記載した. $\alpha_{L[110]}$ の測定周波数は, $f = 112 \text{ MHz}$, 186 MHz , 260 MHz である.

図 4.3-2 に, $x = 0.07$ の $C_{L[110]}$ と $\alpha_{L[110]}$ の $11 \text{ K} < T < 17 \text{ K}$ の温度領域の拡大図を示す. ここで, 超伝導周辺での $\alpha_{L[110]}$ の増大を議論するために, $T = 14.3 \text{ K}$ 近傍に着目して再び絶対値を決定した. これにより, バックグラウンドとして $\alpha_{L[110]}$ に含まれていた構造相転移点に起因する超音波吸収の増大を取り除くことができる. 零磁場下において, 弾性定数 $C_{L[110]}$ は 16 K から低温に向かってソフト化を示し, $T = 14.3 \text{ K}$ の変曲点で増大傾向に転じる. また, $f = 112 \text{ MHz}$, 186 MHz , 260 MHz の周波数で測定した吸収係数 $\alpha_{L[110]}$ は, 高温側と低温側の両側から $C_{L[110]}$ の変曲点 $T = 14.3 \text{ K}$ に向かって増大を示す. また, 測定周波数が高くなるにつれて, $\alpha_{L[110]}$ の増大が大きくなる. 10 T の磁場中では, $C_{L[110]}$ は 15 K から低温に向かってソフト化を示し, $T = 13 \text{ K}$ の変曲点で増大傾向に転じる. $f = 260 \text{ MHz}$ の周波数で測定した吸収係数 $\alpha_{L[110]}$ は, 高温側と低温側の両側から $C_{L[110]}$ の変曲点 $T = 13 \text{ K}$ に向かって増大を示す. ただし, 0 T 中と比較すると, $\alpha_{L[110]}$ はブロードなピークに変化している.

図 4.3-3 に, $x = 0.07$ の $\alpha_{L[110]}$ の磁場依存性を示す. 磁場方向は $\mathbf{k} // \mathbf{u} // \mathbf{H} // [110]$ であり, $T = 4.2 \text{ K}$ の超伝導相で測定した. $\alpha_{L[110]}$ はほぼ磁場依存性を示さなかった.

次に, 図 4.3-4 に, 周波数一定の位相比較法によって測定した $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_2\text{As}_2$ における超音波吸収係数 α_{66} と弾性定数 C_{66} を示す. 吸収係数は左軸に, 弾性定数は右軸に記載した. α_{66} と C_{66} は, 周波数 $f = 119 \text{ MHz}$, 167 MHz , 215 MHz で測定を行った. C_{66} の T_{SC} に向かってのソフト化に伴い, α_{66} は高温側から超伝導

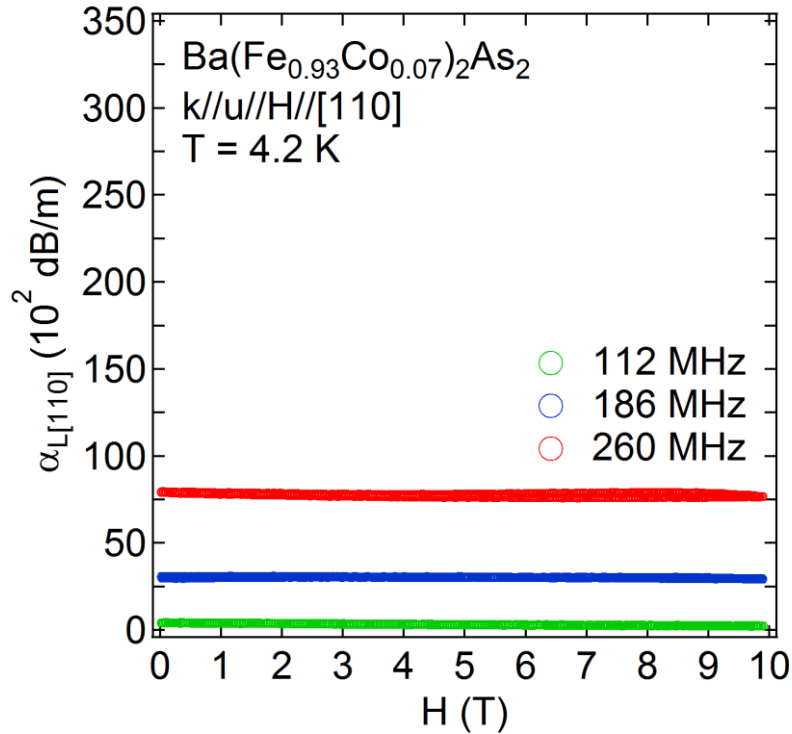


図 4.4-3. Ba(Fe_{0.93}Co_{0.07})₂As₂ の超音波吸収係数 $\alpha_{L[110]}$ の磁場依存性. 磁場方向は $\mathbf{k} // \mathbf{u} // \mathbf{H} // [110]$ であり, $T = 4.2 \text{ K}$ の超伝導相で測定した.

転移点に向かって増大を示す. T_{SC} 以下では, C_{66} がハード化を示すのに伴い, α_{66} は $T = 2 \text{ K}$ まで減少を示す. C_{66} は周波数依存性を示さないが, α_{66} は高周波数ほど増大が大きく, かつ増大の裾が広くなる. α_{66} の増大が見られる温度領域は, $f = 119 \text{ MHz}$ の時 $10 \text{ K} < T < 60 \text{ K}$, $f = 167 \text{ MHz}$ の時 $10 \text{ K} < T < 80 \text{ K}$, $f = 215 \text{ MHz}$ の時 $10 \text{ K} < T < 100 \text{ K}$ である. これは, デバイ分散式(2.84)式で示したように, 吸収係数が測定角周波数 ω の 2 乗に比例するためだと考えられる. 超伝導転移点付近では巨大な超音波吸収によりデータが荒れ, 再現性が取れなかったため削除した.

図 4.3-5 に, $x = 0.1$ における超音波吸収係数 α_{66} の磁場依存性を示す. 超伝導相の $T = 4.2 \text{ K}$ では, 磁場の印加に伴い, $f = 21 \text{ MHz}$, 118 MHz , 165 MHz , 210 MHz のすべての周波数で 0 dB/m から 3000 dB/m 程度のわずかな増大を示した. ここで, 超伝導相での α_{66} の磁場依存性はすべてゼロフィールドクールド状態で測定した. 正方晶相の $T = 65.5 \text{ K}$ での 165 MHz では, 磁場依存性を示さなかった. よって, 正方晶相での超音波吸収の増大は, 磁場に対して頑強な自由度によりもたらされることを示している. また, 超伝導相での超音波吸収の磁場に対する頑強さは, 50 T と高い臨界磁場を示す Ba(Fe_{0.9}Co_{0.1})₂As₂ の超伝導を反映した結果であると考えられる. わずかながら増大する超音波吸収は, 磁場によりクーパー対が破壊されることで, 超音波の散乱要因となる電子数が増加するためだと考えられる.

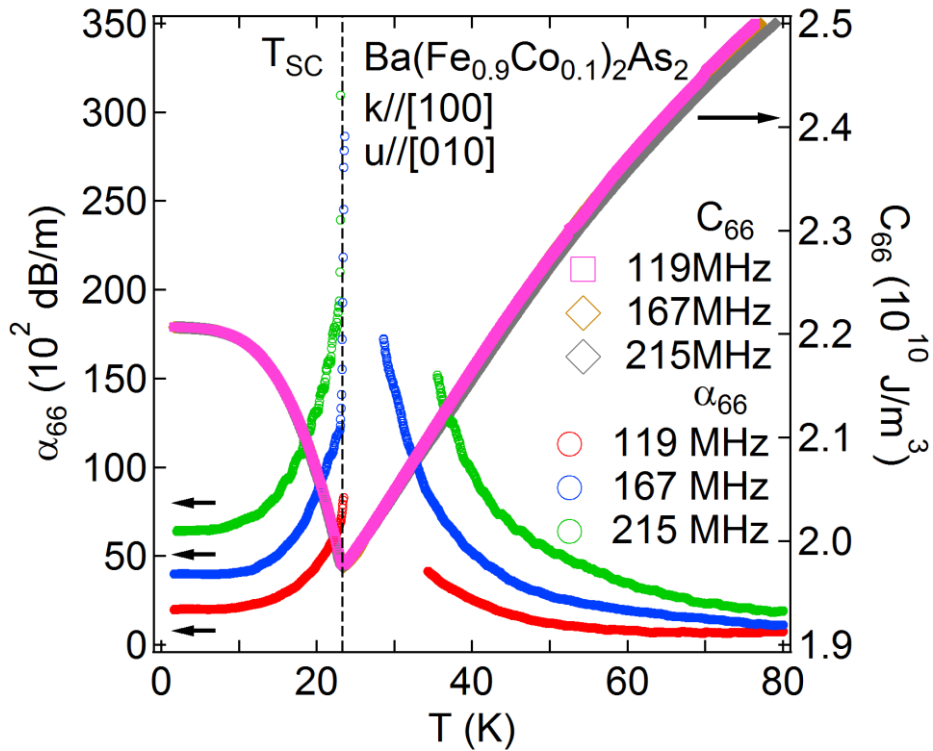


図 4.3-4. Ba(Fe_{0.9}Co_{0.1})₂As₂における超音波吸収係数 α_{66} と弾性定数 C_{66} の温度依存性. 左軸に α_{66} を, 右軸に C_{66} を記載した.

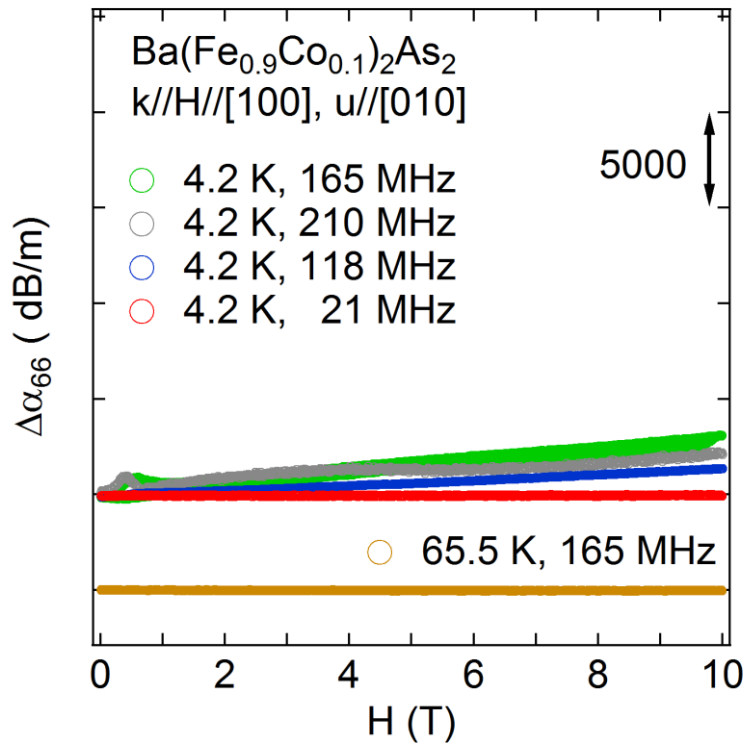


図 4.3-5. Ba(Fe_{0.9}Co_{0.1})₂As₂における超音波吸収係数 α_{66} の磁場依存性. $T = 4.2$ Kでの測定周波数は $f = 21$ MHz, 118 MHz, 165 MHz, 210 MHz, $T = 65.5$ Kでの測定周波数は165 MHzである.

次に，図 4.3-6 に， $x = 0.1$ における超音波吸収係数 α_{66} の磁場中での温度変化を示す． α_{66} は， $f = 21 \text{ MHz}$, 118 MHz , 165 MHz , 210 MHz の周波数で測定した．また各周波数の α_{66} は，ゼロフィールドクールド状態で試料を 4.2 K にし， 10 T まで磁場を励磁してから昇温過程で測定した．超伝導転移点近傍のデータは巨大な吸収により荒れ，デバイ分散式で予想される ω^2 でのスケールもできないが，ここでは記載した．各周波数において，常磁性相での α_{66} は 0 T と 10 T で差がなく，磁場依存性を示さない．これは， α_{66} の常磁性相での磁場依存性を支持する結果である．超伝導相での α_{66} は，磁場依存性の測定結果を反映し， $\alpha_{66}(0 \text{ T}) < \alpha_{66}(10 \text{ T})$ となっている．

次に，図 4.3-7 に， $k // [110]$, $u // [1-10]$ の横波超音波で測定した超音波吸収係数 α_T と弾性定数 $C_T = (C_{11} - C_{12})/2$ の温度依存性を示す． α_T は 1.5 K から 80 K までの温度領域で一定の値を示す．また， C_T は 80 K から 1.5 K に向かって単調なハード化を示し，かつ周波数依存性も示さない．以上の結果は， $y'z$, zx' の縮退軌道がもつ $SU(2)$ 自由度の中で，電気四極子 $O_{x'y}$ が弾性ソフト化や超音波吸収に寄与しないことを示している．

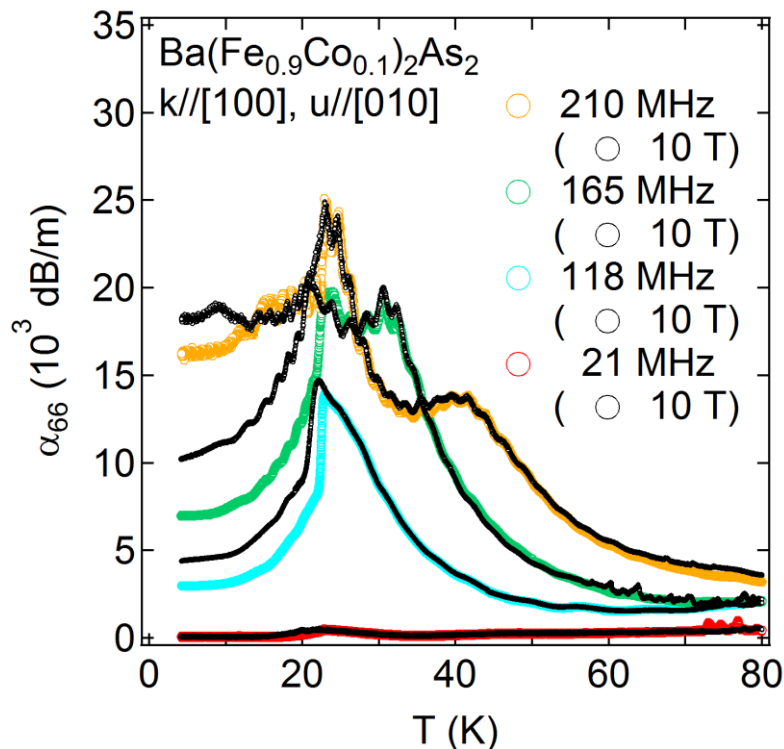


図 4.3-6. $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_2\text{As}_2$ における超音波吸収係数 α_{66} の磁場中温度変化． 0 T の測定結果は色付きマーカで，各周波数の 10 T での測定結果は黒マーカで表示し，かつ 0 T の周波数に重ねた．

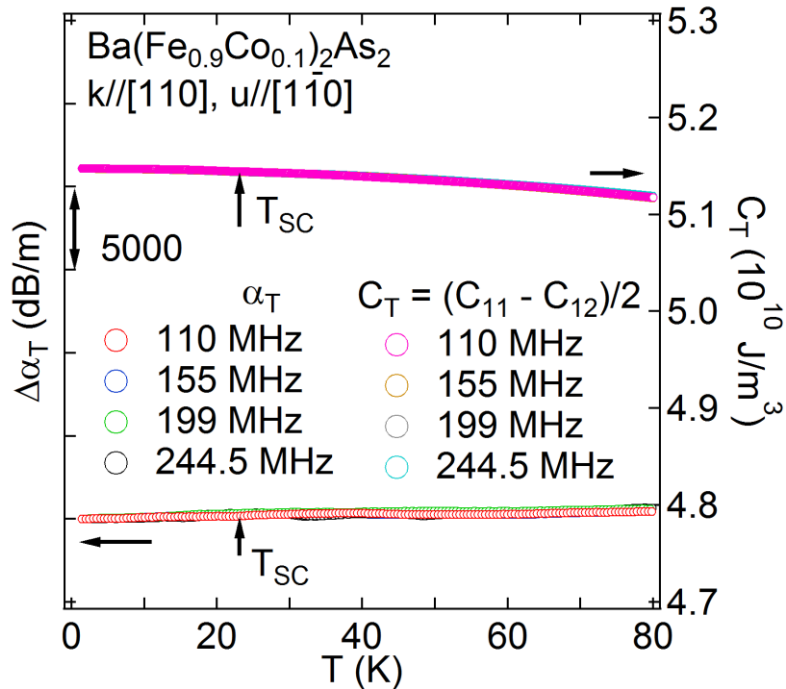


図 4.3-7. Ba(Fe_{0.9}Co_{0.1})₂As₂ の超音波吸収係数 α_T と弾性定数 $C_T = (C_{11}-C_{12})/2$ の温度変化. 左軸に α_T を, 右軸に $C_T = (C_{11}-C_{12})/2$ を記載した. 測定周波数は, $f = 110$ MHz, 155 MHz, 199 MHz, 244.5 MHz である.

相転移点付近における超音波吸収係数の増大は, その相転移の秩序変数の揺らぎが増大する臨界現象を示唆している[59, 60, 61]. そこで, デバイの分散式(2.85)式を用いて揺らぎの時間スケールである緩和時間を決定した.

図 4.3-8 の(a)に, $x = 0.07$ における緩和時間 τ を示す. 高温側では, τ は 100 K 付近から低温に向かって増大を示す. また低温側では, 30 K 以下で低温に向かって減少を示し, 超伝導転移点 $T = 14.3$ K でピークを示す. $x = 0.07$ では, 弾性定数 C_{66} と緩和時間 τ が構造相転移点に向かって発散的な振る舞いを示すことから, 超音波によって電気四極子 O_v の強四極子秩序に伴う臨界減速を捉えたと考えられる. 測定できた範囲内で最大の四極子揺らぎの時間スケールは $\tau \sim 2.4 \times 10^{-9}$ s (0.4 GHz) である. この時間スケールは, 中性子散乱や X 線散乱の周波数スケールとは大きく異なり, 超音波によって強四極子秩序の臨界減速を観測できた理由である. 図 4.3-8 の(b)は, 緩和時間の逆数 τ^{-1} [s⁻¹] の温度依存性である. τ^{-1} は, 100 K 付近から 90 K に向かって直線的な減少を示す. また, 低温側では 30 K 以下で直線的な増加を示す. 特に, τ^{-1} は超伝導転移点前後でもほぼ同一直線状に存在するように見える.

次に, 図 4.3-9 の(a)に, $x = 0.07$ の T_{SC} 付近での緩和時間 τ を示す. 0 T 中の τ は, 高温側では約 16 K から $T = 14.3$ K に向かって増大を示す. また, 低温側では $T = 14.3$ K から低温に向かって減少を示す. $T = 14.3$ K での緩和時間は $\tau = 3.5 \times 10^{-10}$ s (2.9 GHz) である. 構造相転移の時間スケールとは 1 桁程度異なるが, 超音波の周波数と同程度の揺らぎであることを示している. 10 T の磁場中での τ は, 高温側では 15 K 付近から 13 K に向かって増大を示し, 13 K 付近でブロー

ドなピークを示す。13 K 以下では，低温に向かって減少する。10 T 中の $C_{L[110]}$ の変曲点 $T = 13 \text{ K}$ での緩和時間は $\tau = 2.2 \times 10^{-10} \text{ s}$ (4.6 GHz) である。図 4.3-9 の (b) は，緩和時間の逆数 $\tau^{-1} [\text{s}^{-1}]$ の温度依存性である。0 T 中の τ^{-1} は，高温側では 16 K 付近から $T = 14.3 \text{ K}$ に向かって減少を示す。また，低温側では $T = 14.3 \text{ K}$ 以下で低温に向かって増加を示す。10 T 中での τ^{-1} は，高温側では 15 K 付近から減少し，13 K 付近で極小を示す。また，13 K 以下では低温に向かって増大する。 $C_{L[110]}$ のソフト化をもたらす C_{66} が超伝導転移点近傍で顕著なソフト化を示さないこと，および緩和時間 τ が顕著な増大が見られないことから， $x = 0.07$ の超伝導転移点では電気四極子 O_v は臨界減速を示さないと考えられる。

次に，図 4.3-10 の (a) に， $x = 0.1$ における超音波吸収係数から決定した緩和時間 $\tau [\text{s}]$ の温度依存性を示す。 $f = 119 \text{ MHz}$ ， 167 MHz ， 215 MHz の吸収係数の測定結果から計算した τ は，それぞれ高温側から T_{SC} に向かって顕著な増大を示す。 $x = 0.1$ では， C_{66} は発散的な増大は示さないが， τ が超伝導転移点で巨大な増大を示すことが重要である。このことは，縮退した $y'z, zx'$ 軌道がもつ電気四極子 O_v の臨界減速ではなく，ほかの SU(2) 自由度に起因する超伝導転移での緩和時間の増大の可能性を示唆している。測定できた範囲での，高温側の最大の緩和時間の値は $\tau = 2.5 \times 10^{-10} \text{ s}$ (4 GHz) である。 T_{SC} 以下では， τ は $T = 2 \text{ K}$ 付近まで減少を示す。図 4.3-10 の (b) は，緩和時間の逆数 $\tau^{-1} [\text{s}^{-1}]$ の温度依存性である。 τ^{-1} は，高温側から T_{SC} に向かって減少していく。特に， $30 \text{ K} < T < 50 \text{ K}$ の領域で， τ^{-1} は直線的に減少しているように見える。 T_{SC} 以下では， τ^{-1} は $T = 2 \text{ K}$ 付近まで非直線的な増加を示す。

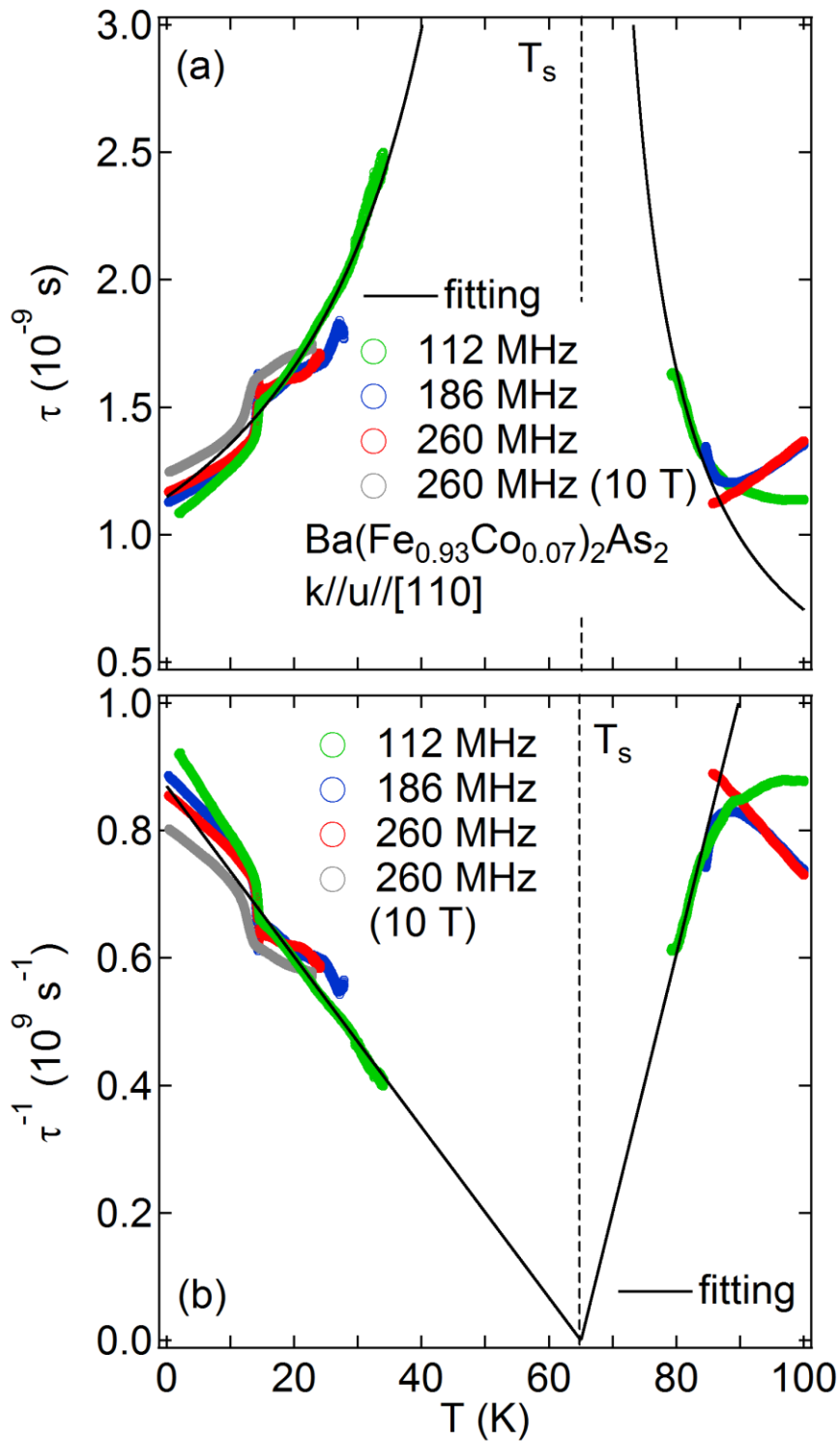


図 4.3-8. $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.93}\text{Co}_{0.07})_2\text{As}_2$ における緩和時間 τ (a) と、緩和時間の逆数 τ^{-1} (b) の、超伝導転移点周りでの温度依存性。図中実線は、(4.4-1)式を用いた解析結果である。

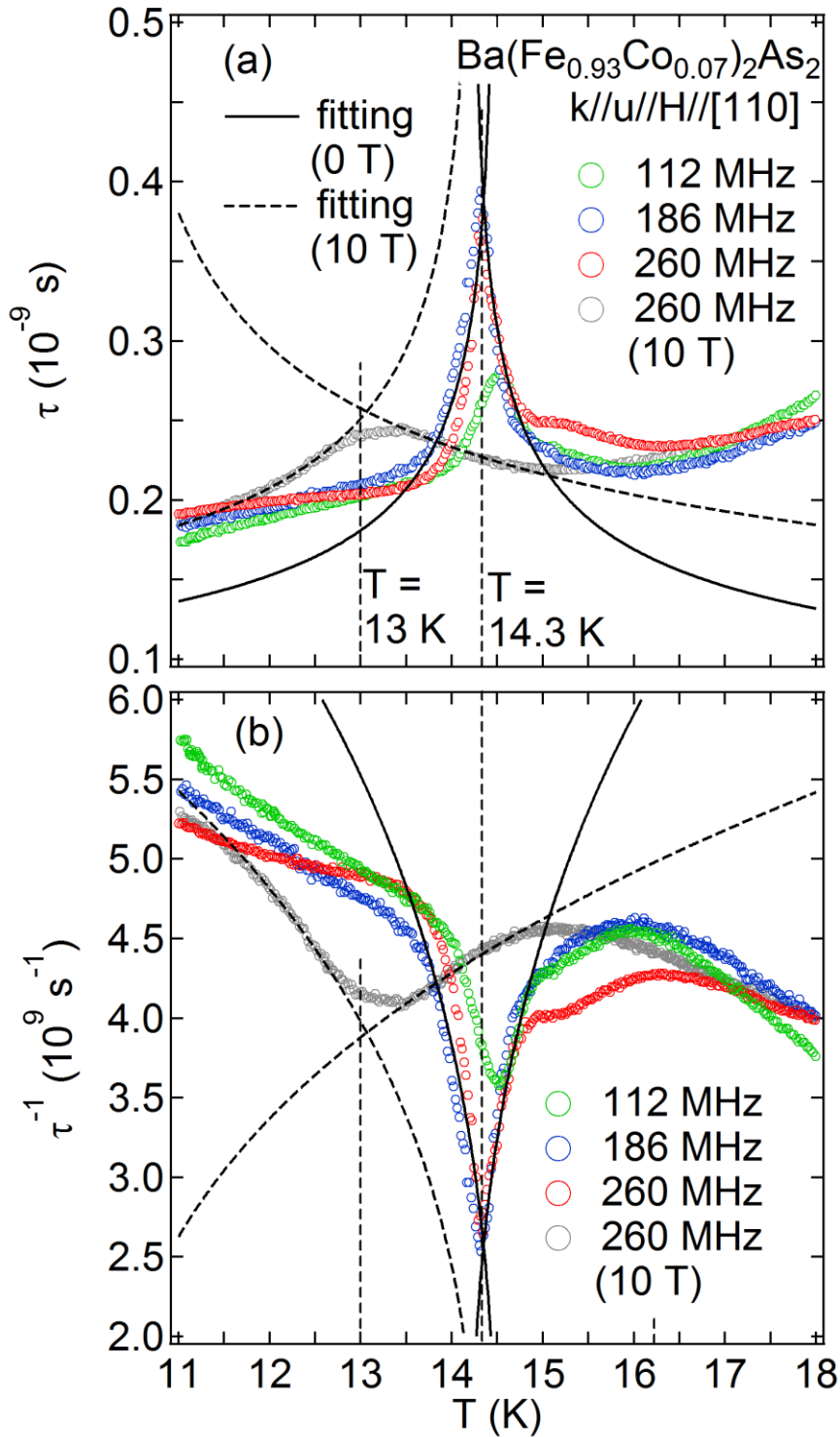


図 4.3-9. $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.93}\text{Co}_{0.07})_2\text{As}_2$ における緩和時間 τ (a) と、緩和時間の逆数 τ^{-1} (b) の、 $T = 14.3$ K 近傍の温度依存性。図中実線は、(4.4-1)式を用いた解析結果である。

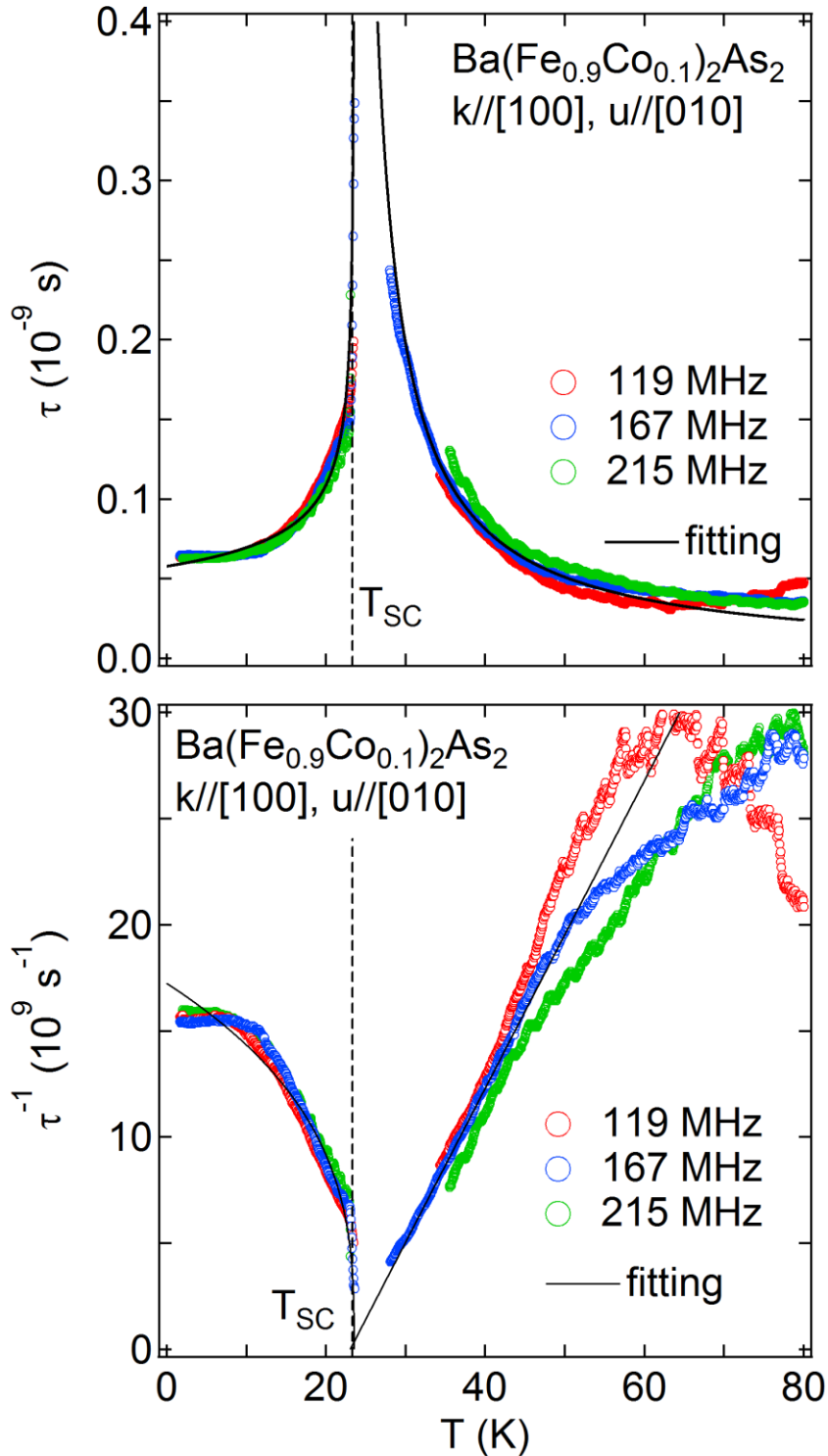


図 4.3-10. $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_2\text{As}_2$ における τ (a) と, 緩和時間の逆数 τ^{-1} (b) の温度依存性. 図中の実線は, (4.4.1) 式を用いた解析結果である.

2 次の相転移では, 相転移点に向かって感受率や比熱などの物理量が温度のべきで発散する臨界現象を伴う [59]. 相転移温度を T_{critical} とし, 換算温度 $\varepsilon = |T - T_{\text{critical}}|/T_{\text{critical}}$ を定義すると, 緩和時間 τ は以下のように記述できる

$$\tau = \tau_0 \varepsilon^{-z\nu} \quad (4.3.1)$$

ここで, $z\nu$ は臨界指数であり, 緩和時間の発散の強さを表す量である. 臨界指数は相転移を記述するハミルトニアンの特異性や次元によって決まるため, $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ の緩和時間をフィットすることで構造相転移や超伝導を記述するハミルトニアンが得られる. Ising モデルのハミルトニアンを用いて平均場近似を適用し相転移を議論すると, $z\nu = 1$ が得られる. τ_0 は緩和時間のバックグラウンドであり, $T < T_{\text{critical}}$ の低温側では $T = 0 \text{ K}$ での秩序変数の揺らぎの時間スケールを示す. また, $T_{\text{critical}} < T$ の高温側では $T = 2T_{\text{critical}}$ のときの秩序変数の揺らぎの時間スケールを表す. 低温側の τ_0 を τ_0^{L} , 高温側の τ_0 を τ_0^{H} と置くと, 分子場理論の範囲では $\tau_0^{\text{H}} = 2\tau_0^{\text{L}}$ が成り立つ.

実験で得た緩和時間を(4.3.1)式によってフィットした結果が, 図 4.3-8, 4.3-9, 4.3-10 中の黒の実線と破線である. また, 表 4.3-1 と 4.3-2 に, 緩和時間を(4.3.1)式でフィットし得られたパラメーター τ_0^{L} , τ_0^{H} , $z\nu$, T_{critical} の値を示す. $x = 0.07$ の構造相転移に向かって増大する緩和時間は, 高温側および低温側ともに臨界指数 $z\nu = 1$ でフィットできた. T_s よりも高温側では $75 \text{ K} < T < 85 \text{ K}$ の領域で, 低温側では $2 \text{ K} < T < 30 \text{ K}$ の領域で緩和時間がフィットできた. 低温側では, 超伝導転移点よりも高温側がフィットできた. また, 緩和時間が発散する臨界点は構造相転移温度と等しく, 高温側および低温側で $T_{\text{critical}} = T_s = 65 \text{ K}$ である. また, $\tau_0^{\text{L}} = 1.15 \times 10^{-9} \text{ s}$ (0.870 GHz) と $\tau_0^{\text{H}} = 0.380 \times 10^{-9} \text{ s}$ (2.63 GHz) が得られ, 電気四極子 O_v の揺らぎが超音波の周波数と同程度の時間スケールであることを示している. 他方, $\tau_0^{\text{H}} = 2\tau_0^{\text{L}}$ の関係は満たさなかった. これは, 実験の誤差等によるものと考えられる.

$x = 0.07$ の超伝導転移点付近の緩和時間は, 超伝導転移点よりも高温側では $T_{\text{SC}} < 14.9 \text{ K}$ の温度領域で, 低温側では $13.7 \text{ K} < T_{\text{SC}}$ の温度領域でフィットできた. また, 10 T 中での緩和時間は, 超伝導転移点よりも高温側では $T_{\text{SC}} < 14.6 \text{ K}$ の温度領域で, 低温側では $11.5 \text{ K} < T_{\text{SC}}$ の温度領域でフィットできた. このときの臨界指数は, 低温側と高温側の両側で $z\nu = 1/3$ とした. 緩和時間が発散する臨界点は, 0 T のとき低温側で $T_{\text{critical}} = 14.5 \text{ K}$, 高温側で $T_{\text{critical}} = 14.2 \text{ K}$ となった. また, 10 T 中では低温側で 14.3 K , 高温側で 10.1 K となった. 0 T 中の τ_0 は低温側と高温側ともに $\tau_0^{\text{L}} = \tau_0^{\text{H}} = 0.00850 \times 10^{-9} \text{ s}$ (11.8 GHz), 10 T では低温側で $\tau_0^{\text{L}} = 0.113 \times 10^{-9} \text{ s}$ (8.85 GHz), 高温側で $\tau_0^{\text{H}} = 0.170 \times 10^{-9} \text{ s}$ (5.88 GHz) となる.

$x = 0.1$ において, 超伝導転移点よりも高温側では $30 \text{ K} < T < 60 \text{ K}$ の領域で, $T < T_c$ の低温側では $10 \text{ K} < T < T_c$ の領域で緩和時間がフィットできる. 臨界指数は, 高温側では $z\nu = 1$, 低温側では $z\nu = 1/3$ とした. また, 高温側の緩和時間が発散する臨界点は超伝導転移温度と等しい $T_{\text{critical}} = 23 \text{ K}$ であり, 低温側では超伝導転移点とほぼ等しい $T_{\text{critical}} = 23.5 \text{ K}$ となった. よって, 緩和時間は超伝導転移点に向かって発散傾向を示すことがわかった. τ_0 は低温側で $\tau_0^{\text{L}} =$

0.0580×10^{-9} s (17.2 GHz), 高温側で $\tau_0^H = 0.0600 \times 10^{-9}$ s (16.7 GHz) となり, $x = 0.07$ の τ_0 と同程度の時間スケールを示す. $x = 0.1$ では, 高温側と低温側で臨界指数が異なる数値を示した. この結果については, 第六章で議論する.

以上の弾性定数と超音波吸収係数の測定, および緩和時間の決定から, 鉄ヒ素超伝導体の構造相転移が電気四極子 O_v の強四極子秩序点として理解できることを, 実験的に解明した. 他方, オーバードープ試料での臨界減速は, O_v に起源をもたない新規発現機構を示唆する結果である.

表 4.3-1. Ba(Fe_{0.93}Co_{0.07})₂As₂ における緩和時間の解析パラメーター

	τ_0^L	τ_0^H	τ_0^H / τ_0^L	$z\nu$	T_c
$T < T_{\text{critical}}$	1.15×10^{-9} s	–	0.330	1	60 K
$T_{\text{critical}} < T$	–	0.380×10^{-9} s		1	60 K
$T < T_{\text{critical}}$	0.0850×10^{-9} s	–	1.00	1/3	14.5 K
$T_{\text{critical}} < T$	–	0.0850×10^{-9} s		1/3	14.2 K
$T < T_{\text{critical}}$ (10 T)	0.113×10^{-9} s	–	1.28	1/3	14.3 K
$T_{\text{critical}} < T$ (10 T)	–	0.170×10^{-9} s		1/3	10.1 K

表 4.3-2. Ba(Fe_{0.9}Co_{0.1})₂As₂ における緩和時間の解析パラメーター

	τ_0^L	τ_0^H	τ_0^H / τ_0^L	$z\nu$	T_c
$T < T_{\text{critical}}$	0.0580×10^{-9} s	–	1.03	1/3	23.5 K
$T_{\text{critical}} < T$	–	0.0600×10^{-9} s		1	23.0 K

4.4 Ba(Fe_{1-x}Co_x)₂As₂ の x - T 相図

Ba(Fe_{1-x}Co_x)₂As₂ における弾性定数の測定から、 C_{66} が巨大ソフト化を示し、また超音波吸収係数 $\alpha_{L[110]}$ と α_{66} の測定から臨界減速を観測した。ここでは、四極子感受率と、超音波吸収係数から計算した緩和時間のフィットより得たパラメーターを用いて x - T 相図を作成し、電気四極子の静的・動的性質と構造相転移、および超伝導を議論する。

図 4.4-1 に、超音波実験によって決定した Ba(Fe_{1-x}Co_x)₂As₂ の x - T 相図を示す。相図には、四極子感受率による解析から得た Weiss 温度 Θ 、Jahn-Teller エネルギー Δ 、理論的な構造相転移温度 $T_c = \Theta + \Delta$ 、実験から得た構造相転移温度 T_s 、超伝導転移温度 T_{SC}^m 、緩和時間のフィットから得た臨界温度 $T_{critical}$ 、N. Ni らによ

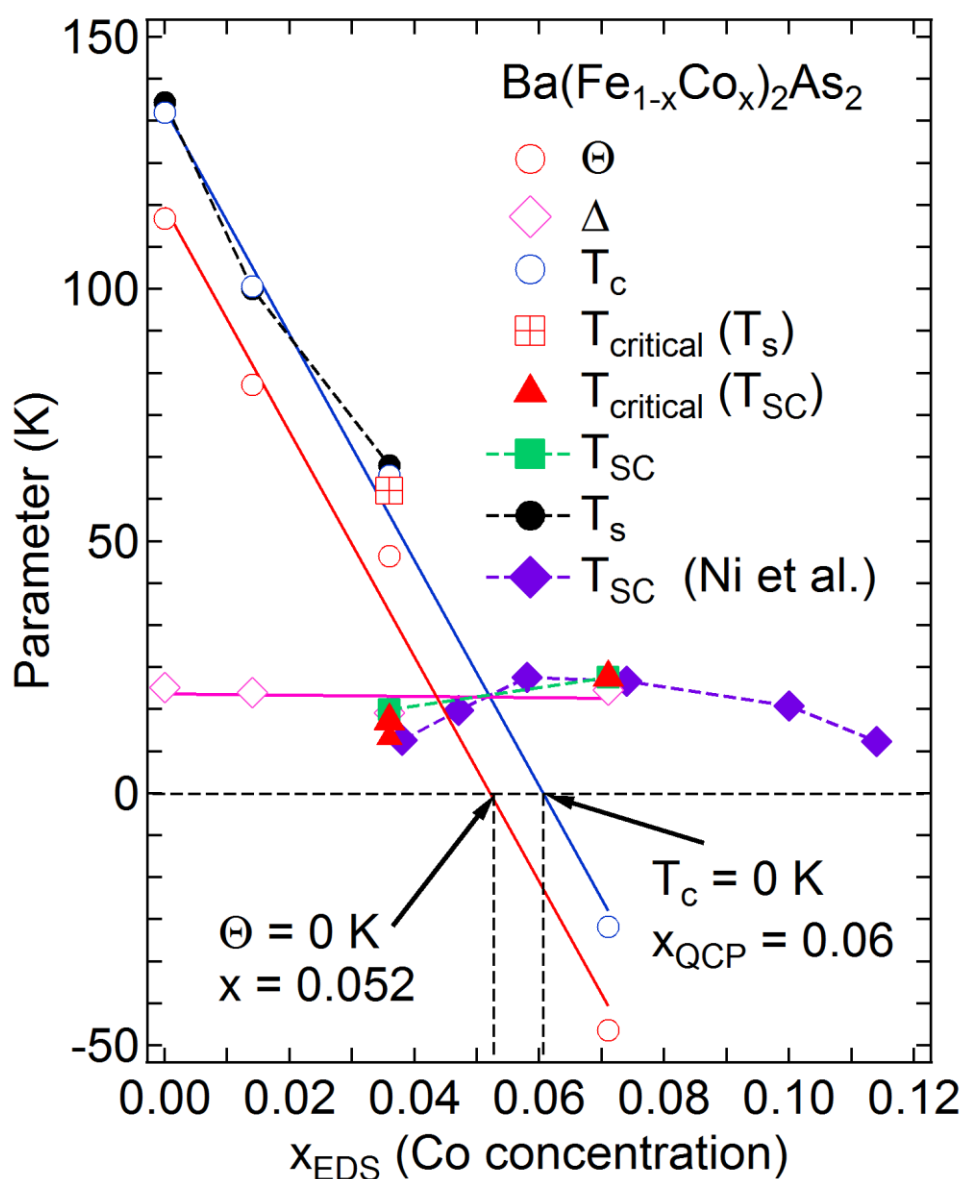


図 4.4-1. 四極子感受率と緩和時間から決定した Ba(Fe_{1-x}Co_x)₂As₂ の相図

って測定された $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ の超伝導転移温度 T_{SC} をプロットした[8]. また, 表 4.4-1 に, 各パラメーターの値と, ユニットセルの体積 V , 状態密度 D , 質量密度 ρ を記載した. ここで, x の値にはサンプル育成時の Co の仕込み量ではなく, EDS によって見積もった Co 濃度 x_{EDS} を用いた. 図中の青の実線, 赤の実線, 桃色の実線は, それぞれ $T_c = \Theta + \Delta$, Θ , Δ の直線によるフィットであり, 以下の式で記述できる.

$$T_c = 135.76 - 2239.8x_{\text{EDS}} \quad (4.4.1)$$

$$\Theta = 116.03 - 2228.4x_{\text{EDS}} \quad (4.4.2)$$

$$\Delta = 19.721 - 11.444x_{\text{EDS}} \quad (4.4.3)$$

(4.4.1)式を用いることで, 構造相転移が消失する量子臨界点度 $x_{\text{QCP}} = 0.061$ を決定した. また, Weiss 温度 Θ は $x_{\text{EDS}} = 0.052$ で 0 K となる. 一方で, Jahn-Teller エネルギー Δ はほぼ濃度依存性を示さない.

以上で得られた結果から, 電気四極子の静的性質と相転移についてまとめる. $x = 0$ において, Fe^{2+} の縮退した $y'z, zx'$ 軌道が持つ電気四極子と歪みが $g = 2230$ の結合定数を持って強力に結合し, かつ電気四極子間には強的な相互作用が働くため, 自発歪みを伴う構造相転移を示す. これにより, C_{66} が室温付近から $T_s = 137 \text{ K}$ にかけて 88% におよぶ巨大なソフト化を示す. x を増加させると, Δ と g はほぼ変化しないが, 強的な四極子間相互作用は弱まるため, 構造相転移温度 $T_c = \Theta + \Delta$ が低下していく. さらに Co をドーピングすると超伝導が発現し, 超伝導転移温度が上昇していく. $0.052 < x < x_{\text{QCP}}$ の濃度域では Θ が負となるが, 依然として T_c は正の値を持つため構造相転移は消失しない. $x = x_{\text{QCP}}$ のとき, $T_c = 0 \text{ K}$ となるため結晶構造を変化させるような自発的な歪みは生じないが, 代わりに超伝導転移温度が最大となる. 超伝導のみが現れる $x_{\text{QCP}} < x$ の濃度域では T_c が負になるが, 依然として $\Delta = 20.5 \text{ K}$ と $g = 1050 \text{ K}$ を持つため, $x = 0.1$ での C_{66} のソフト化が生じる. よって $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ では, 縮退した $y'z, zx'$ 軌道がもつ電気四極子 O_v の強的な四極子間相互作用が抑制されることで, 構造相転移が消失し, また超伝導が発現すると考えられる. このことは, 四極子間相互作用を媒介としてクーパ対が形成されることを示唆している.

アンダードーピング領域では, 緩和時間から決定した臨界温度 $T_{\text{critical}} = 60 \text{ K}$ が $T_c = 63 \text{ K}$, および $T_s = 65 \text{ K}$ とほぼ一致している. このことは, 超音波吸収 $\alpha_{\text{L}[110]}$ の発散が構造相転移に起因する臨界減速であることを示している. 一方で, オーバードーピング領域での高温側の臨界温度 $T_{\text{critical}} = 23 \text{ K}$ は, 理論的な構造相転移温度 $T_c = -26.5 \text{ K}$ ではなく, 超伝導転移温度 $T_{\text{SC}} = 23 \text{ K}$ と一致する. このことは, 超音波吸収 α_{66} の発散的増大に, 電気四極子 O_v ではなく, 第二章で示した他の $\text{SU}(2)$ の自由度が寄与することを示唆している.

表 4.4-1. Ba(Fe_{1-x}Co_x)₂As₂ の Co 濃度 x , Co の実濃度 x_{EDS} , 質量 ρ (kg/m³), 構造相転移温度 T_s (K), 反強磁性転移温度 T_N (K), 超伝導転移温度 T_{SC} (K), 四極子感受率(2.67)式から得た理論的な構造相転移温度 T_c (K), Weiss 温度 Θ (K), Jahn-Teller エネルギー Δ (K), 四極子-歪み結合定数 g (K), $C_{66}^0 = A + BT$ としたときの A (J/m³) および B (J/m³·T).

x	0	0.03	0.07	0.1
x_{EDS}	0	0.014	0.036	0.071
V (m ³)	2.0457×10^{-28}	2.0438×10^{-28}	2.0413×10^{-28}	2.0395×10^{-28}
D (m ⁻³)	3.9107×10^{28}	3.9143×10^{28}	3.9190×10^{28}	3.9196×10^{28}
ρ (kg/m ³)	6475.3	6484.2	6496.2	6505.1
T_s (K)	137	~ 100	65	–
T_N (K)	137	Not detected	39	–
T_{SC} (K)	–	–	16.4	23
T_c (K)	135	100.5	63	–27.5
Θ (K)	114	80.5	47	–47
Δ (K)	21	20	16	20.5
g (K)	1110	1080	921.0	1050
A (J/m ³)	3.19×10^{10}	3.14×10^{10}	2.87×10^{10}	2.89×10^{10}
B (J/m ³ ·T)	-1.84×10^7	-5.0×10^6	0	-3.6×10^6

第五章 構造相転移と四極子秩序

5.1 ランダウ理論による構造相転移の秩序変数の決定

超音波計測により，アンダードープ領域の $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ ($x = 0, 0.03, 0.07$) が構造相転移点に向かって弾性定数 C_{66} の巨大なソフト化を示すことが分かった．また， C_{66} のソフト化は四極子感受率でフィットすることができた．このことは，構造相転移の秩序変数が電気四極子 O_v であることを示唆している．そこで本節では，ランダウの現象論を用い [62]， $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ の空間群 $D_{4h}^{17}(I4/mmm)$ から $D_{2h}^{23}(Fmmm)$ への構造相転移が電気四極子を秩序変数として理解出ることを示す．

第一章の図 1.2.1 で示したように， $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ のユニットセル内には 8 個の Fe 原子が存在する．Fe 原子の位置をそれぞれ \mathbf{r}_i ($i = 1 \sim 8$) とおくと，正方晶では，結晶の体心を原点にとることで \mathbf{r}_i が $\mathbf{r}_1 = (0, -1/2, -1/4)$, $\mathbf{r}_2 = (1/2, 0, -1/4)$, $\mathbf{r}_3 = (0, 1/2, -1/4)$, $\mathbf{r}_4 = (-1/2, 0, -1/4)$, $\mathbf{r}_5 = (0, -1/2, 1/4)$, $\mathbf{r}_6 = (1/2, 0, 1/4)$, $\mathbf{r}_7 = (0, 1/2, 1/4)$, $\mathbf{r}_8 = (-1/2, 0, 1/4)$ と記述できる．これら \mathbf{r}_i は， D_{4h}^{17} の 32 個の対称操作によって互いに移り変わる．ただし， D_{4h}^{17} と D_{2h}^{23} は共型 (symmorphic) な空間群であるため，原点を結晶の体心にとることで，32 個の対称操作のうち並進を含まない 16 個の回転操作で代表させることができる．表 5.1-1 に， D_{4h}^{17} の回転に関する対称操作 [56, 63]，およびこれら対称操作により Fe 原子 i がどの原子位置に変換されるかを表 5.1-1 に示す．

次に，空間群 D_{4h}^{17} の既約表現に従って変換する，対称化された結晶格子の変位を求める．まず，Fe 原子 \mathbf{r}_i に対して変位ベクトル $\mathbf{u}_i = (u_i^x, u_i^y, u_i^z)$ を設定する．この 24 個の変位に対して 16 個の対称操作を施すことで，変位の変換を調べる．表 5.1-2 に，変位 \mathbf{u}_i の変換表を示す．ここで，簡単化のために変位を改めて $\mathbf{u}_i = (ix, iy, iz)$ ($i = 1 \sim 8$) と置いた．これら変位の変換表から，24 個の変位を基底とした場合の対称操作の表現行列を再現できる．対称操作により，変換前と変換後の成分が等しい部分が表現行列の対角項であることから，これらの対角和をとることで指標を計算できる．表現行列の対角項となる成分を，表 5.1-2 中の赤字で示した．

表 5.1-3 に，空間群 D_{4h}^{17} の変位 \mathbf{u}_i の指標表を示す．表現の基底が 24 であることを反映して，恒等操作 E の指標も 24 となっている．このようにして求めた変位 \mathbf{u}_i の指標を，空間群 D_{4h}^{17} の既約表現の指標を用いて簡約する．表 5.1-4 に空間群 D_{4h}^{17} の既約表現の指標を示す [56]．その結果は， $2A_{1g} \oplus A_{2g} \oplus 2B_{1g} \oplus B_{2g} \oplus 3E_g \oplus A_{1u} \oplus 2A_{2u} \oplus B_{1u} \oplus 2B_{2u} \oplus 3E_u$ となる．次元の総数は 24 であり，基底の数 24 と一致する．この簡約の結果に， $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ の構造相転移で生じる結晶の歪み ε_{xy} が属する B_{2g} 表現が含まれている点が重要である．

既約表現に従う対称化された変位は \mathbf{u}_i の線形結合をとることで形成でき，射影演算子 $P_{l(m)}^{(\beta)}$ を用いて求めることができる． $P_{l(m)}^{(\beta)}$ は，対称操作 R の表現行列 $D_{lm}^{(\beta)}(R)$ を用いて以下のように記述できる．

$$P_{l(m)}^{(\beta)} = \frac{d_\beta}{g} \sum_R D_{lm}^{(\beta)}(R)^* R \quad (5.1.1)$$

ここで、 d_β は表現の次元、 g は群の対称操作の数である。求めたい射影演算子が1次元表現の場合、表現行列は指標そのものである。よって B_{2g} 表現に着目して射影演算子を求めると、以下の結果が得られる。

$$16P^{B_{2g}} = E - C_4 - C_4^{-1} + C_4^2 - C_2^y - C_2^x + C_2^{\bar{x}} + C_2^{\bar{y}} + I - IC_4 - IC_4^{-1} + \sigma_h - \sigma_v^x - \sigma_v^y + \sigma_d^{\bar{y}} + \sigma_d^{\bar{x}} \quad (5.1.2)$$

一般に、任意の変位 u は既約表現に従う対称化された変位の線形結合で記述できる。ある既約表現の射影演算子は、任意の変位に作用させた場合、その既約表現に従う対称化された変位を取り出すことができる。これは、任意の3次元ベクトル \mathbf{a} が3つの基底ベクトル $\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y, \mathbf{e}_z$ を用いて $\mathbf{a} = (a_x \cdot \mathbf{e}_x)\mathbf{e}_x + (a_y \cdot \mathbf{e}_y)\mathbf{e}_y + (a_z \cdot \mathbf{e}_z)\mathbf{e}_z$ と線形結合で記述できることに対応する。変位 u_1^x に対して射影演算子 $P^{B_{2g}}$ を作用させることで、対称化された変位 $\phi^{B_{2g}}$ を以下のように記述できる。

$$\phi^{B_{2g}} = P^{B_{2g}} u_1^x = (u_1^x - u_2^y - u_3^x + u_4^y + u_5^x - u_6^y - u_7^x + u_8^y) / 8 \quad (5.1.3)$$

ただし、符号は任意である。 $P^{B_{2g}}$ を u_i^z に作用させても値はゼロとなるので、 B_{2g} 表現に従う変位は xy 面内の格子変形である。図 5.1-1 に、対称化された変位 $\phi^{B_{2g}}$ を図示する。図中青の矢印が、原子 i での変位を表す。これは x 軸と y 軸の角度変化を伴う歪みであり、対称歪み ε_{xy} と等しいことが確認できた。他の既約表現に属する対称化された変位は、Appendix A.4 にまとめた。

次に、ランダウの2次相転移の現象論によって、変位 $\phi^{B_{2g}}$ が生じる場合の構造相転移の秩序変数を決定する。結晶の対称性は、結晶を構成する粒子の密度関数 $\rho(\mathbf{r})$ を導入することで記述できる。今の場合、粒子として Fe 原子のみを考

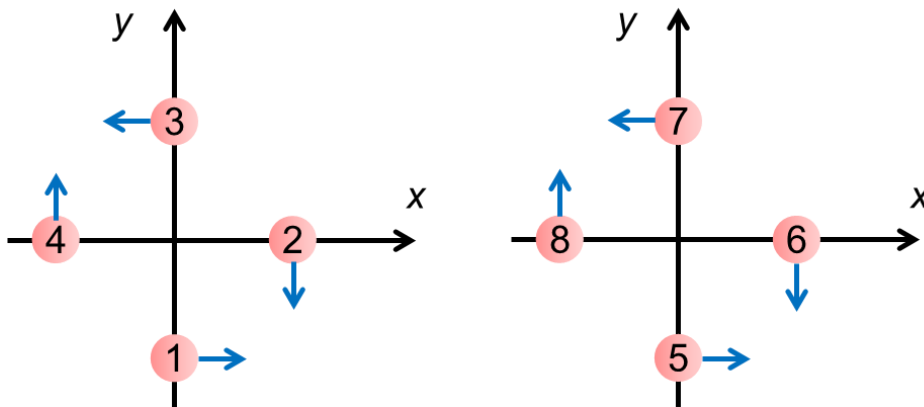


図 5.1-1 D_{4h}^{17} の既約表現 B_{2g} に従う対称化された Fe 原子の変位 $\phi^{B_{2g}}$

えているため導入する密度関数は1つでよい。 $\rho(\mathbf{r})$ は、結晶の空間群の対称操作に対して不変であり、 A_{1g} 表現に属する。系の対称性が低下する場合、もはや $\rho(\mathbf{r})$ は高対称の空間群の全対称表現ではなくなり、低対称側の空間群の全対称表現になる。ここで、低対称側の空間群は、高対称側の空間群の部分群となっている必要がある。密度関数を $\rho = \rho_0 + \Delta\rho$ と記述し、高対称側で $\Delta\rho = 0$ 、低対称側で $\Delta\rho \neq 0$ とすれば、 ρ_0 は高対称相の A_{1g} 表現であり、 $\Delta\rho$ が対称性の破れを特徴づけるパラメーターとなる。ただし、 $\Delta\rho$ が高対称相の A_{1g} 表現に属してはならない。このときの $\Delta\rho$ が属する既約表現を、活性表現という。

表 5.1-5 に、正方晶での主軸である x 軸と y 軸を用いた場合の空間群 D_{2h}^{23} の指標表を示す[56]。 D_{4h}^{17} の $E, C_4^2, 2C_2'', I, \sigma^h, 2\sigma_d$ が、それぞれ D_{2h}^{23} の $E, C_2^z, C_2^{y'}$ と $C_2^{x'}$ 、 I, σ_z, σ_x と σ_y に対応する。よって、 D_{2h}^{23} は D_{4h}^{17} の部分群であることが確認できる。また、 D_{4h}^{17} における B_{2g} 表現の $E, C_4^2, 2C_2'', I, \sigma^h, 2\sigma_d$ の指標はすべて 1 であるため、 D_{2h}^{23} においては全対称表現となる。よって、 B_{2g} が活性表現であることが確認できる。 $\Delta\rho$ を D_{4h}^{17} の B_{2g} 表現に属する基底関数 $\phi^{B_{2g}}$ によって展開する。この時の展開係数を $\Phi^{B_{2g}}$ とすれば、 $\Delta\rho = \Phi^{B_{2g}} \phi^{B_{2g}}$ と記述できる。ランダウ理論では、 $\phi^{B_{2g}}$ の代わりに $\Phi^{B_{2g}}$ が B_{2g} 表現に従うとして取り扱えるため、 $\Phi^{B_{2g}} = xy$ と選ぶことができる。このことは、 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ の構造相転移の秩序変数を電気四極子 $O_{xy} = O_v$ とできることを示している(Appendix A.5)。

次に、相転移を記述する自由エネルギーを構築することで、電気四極子 O_v を秩序変数とする構造相転移、および構造相転移に伴う弾性定数 C_{66} のソフト化を記述する。ランダウの自由エネルギー F は秩序変数 O_v と温度 T の関数であり、 O_v と同じ既約表現に属する格子歪み ε_{xy} と秩序変数の結合、および格子歪みによる弾性エネルギー項を加えることで以下のように記述できる。

$$F = F_0 + \frac{1}{2} \alpha_0 (T - \Theta) O_v^2 + \frac{1}{4} \beta O_v^4 - g O_v \varepsilon_{xy} + \frac{1}{2} C_{66}^0 \varepsilon_{xy}^2 \quad (5.1.4)$$

ここで、 F_0 は定数項、 α_0, β は定数である。また、 Θ は歪み場がない場合に秩序変数が自発的に生じる温度である。 $\varepsilon_{xy} = 0$ のときの F の極小値を調べることで、 $T \geq \Theta$ のとき $O_v = 0$ であり、 $T < \Theta$ のとき $O_v \neq 0$ となることが確認できる(Appendix A.5)。ここで、 g は四極子-歪み結合定数、 C_{66}^0 は弾性定数のバックグラウンドである。

F は O_v と ε_{xy} の関数であるが、歪み場がある場合に自発秩序が生じる温度を求めるためには、ルジャンドル変換によって F を O_v の関数にする必要がある。変換の条件は $\partial F / \partial \varepsilon_{xy} = 0$ であり、そこから得られる $\varepsilon_{xy} = g O_v / C_{66}^0$ を F に代入することで、以下の結果が得られる。

$$F = F_0 + \frac{1}{2} \alpha_0 (T - T_c) O_v^2 + \frac{1}{4} \beta O_v^4 \quad (5.1.5)$$

$$T_c = \Theta + \frac{g^2}{\alpha_0 C_{66}^0} \quad (5.1.6)$$

(5.1.6)式は，歪みを繰り込んだ場合の電気四極子 $O_{v'}$ の自発秩序が起こる温度となり，2次の構造相転移の温度に対応する．

他方，高対称相での弾性定数の理論式を導くためには，ルジャンドル変換によって F を ε_{xy} の関数にする必要がある．変換の条件は $\partial F / \partial O_{v'} = 0$ であり，そこから得られる $O_{v'} = g\varepsilon_{xy} / \alpha_0(T - \Theta)$ を F に代入して以下の結果が得られる．

$$F = F_0 + \frac{1}{2} C_{66}^0 \left(1 - \frac{g^2}{\alpha_0 C_{66}^0 (T - \Theta)} \right) \varepsilon_{xy}^2 = F_0 + \frac{1}{2} C_{66}^0 \left(\frac{T - T_c}{T - \Theta} \right) \varepsilon_{xy}^2 \quad (5.1.7)$$

ここで，高対称相では $O_{v'} \ll 1$ であるとし， $O_{v'}^3$ の項を無視した．弾性定数は F を ε_{xy} で2階微分することで，以下のように得られる．

$$C_{66} = C_{66}^0 \left(1 - \frac{\Delta}{T - \Theta} \right) = C_{66}^0 \left(\frac{T - T_c}{T - \Theta} \right) \quad (5.1.8)$$

ここで， $g^2 / \alpha_0 C_{66}^0 = \Delta$ と置いた．このようにして得られた(5.1.8)式は，四極子感受率により導いた弾性定数の温度依存性と等しく，鉄ヒ素超伝導体 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ の弾性ソフト化を説明できる．第二章の四極子感受率による C_{66} の記述と比較することで， $g^2 / \alpha_0 C_{66}^0 = \Delta$ は Jahn-Teller エネルギー， Θ は Weiss 温度であることが確認できる．

以上から，鉄ヒ素超伝導体 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ における構造相転移の秩序変数が電気四極子 $O_{v'}$ であり，構造相転移点に向かっての弾性定数 C_{66} のソフト化を説明することができた．

表 5.1-1. 空間群 D_{4h}^{17} の回転に関する対称操作と座標の変換[56, 63], および Fe 原子の座標 r_i の変換表

対称操作	対称操作[63]	操作後の座標	r_1	r_2	r_3	r_4	r_5	r_6	r_7	r_8
E	1	(x, y, z)	1	2	3	4	5	6	7	8
$C_2 = C_4^2$	2 (0, 0, z)	$(-x, -y, z)$	3	4	1	2	7	8	5	6
C_4	4^+ (0, 0, z)	$(-y, x, z)$	2	3	4	1	6	7	8	5
C_4^{-1}	4^- (0, 0, z)	$(y, -x, z)$	4	1	2	3	8	5	6	7
C_2^y	2 (0, y, 0)	$(-x, y, -z)$	5	8	7	6	1	4	3	2
C_2^x	2 (x, 0, 0)	$(x, -y, -z)$	7	6	5	8	3	2	1	4
$C_2^{\bar{x}}$	2 (x, x, 0)	$(y, x, -z)$	8	7	6	5	4	3	2	1
$C_2^{\bar{y}}$	2 (x, -x, 0)	$(-y, -x, -z)$	6	5	8	7	2	1	4	3
I	1 (0, 0, 0)	$(-x, -y, -z)$	7	8	5	6	3	4	1	2
σ_h	m (x, y, 0)	$(x, y, -z)$	5	6	7	8	1	2	3	4
IC_4	$\bar{4}^+$ (0, 0, z; 0, 0, 0)	$(y, -x, -z)$	8	5	6	7	4	1	2	3
IC_4^{-1}	$\bar{4}^-$ (0, 0, z; 0, 0, 0)	$(-y, x, -z)$	6	7	8	5	2	3	4	1
σ_v^y	m (x, 0, z)	$(x, -y, z)$	3	2	1	4	7	6	5	8
σ_v^x	m (0, y, z)	$(-x, y, z)$	1	4	3	2	5	8	7	6
$\sigma_d^{\bar{y}}$	m (x, -x, z)	$(-y, -x, z)$	2	1	4	3	6	5	8	7
$\sigma_d^{\bar{x}}$	m (x, x, z)	(y, x, z)	4	3	2	1	8	7	6	5

表 5.1-2. 空間群 D_{4h}^{17} の回転操作による変位 u_i の x, y 成分の変換表

D_{4h}^{17}	1x	2y	3x	4y	5x	6y	7x	8y	1y	2x	3y	4x	5y	6x	7y	8x	1z	2z	3z	4z	5z	6z	7z	8z
E	1x	2y	3x	4y	5x	6y	7x	8y	1y	2x	3y	4x	5y	6x	7y	8x	1z	2z	3z	4z	5z	6z	7z	8z
C_2	-3x	-4y	-1x	-2y	-7x	-8y	-5x	-6y	-3y	-4x	-1y	-2x	-7y	-8x	-5y	-6x	3z	4z	1z	2z	7z	8z	5z	6z
C_4	2y	-3x	4y	-1x	6y	-7x	8y	-5x	-2x	3y	-4x	1y	-6x	7y	-8x	5y	2z	3z	4z	1z	6z	7z	8z	5z
C_4^{-1}	-4y	1x	-2y	3x	-8y	5x	-6y	7x	4x	-1y	2x	-3y	8x	-5y	6x	-7y	4z	1z	2z	3z	8z	5z	6z	7z
C_2^y	-5x	8y	-7x	6y	-1x	4y	-3x	2y	5y	-8x	7y	-6x	1y	-4x	3y	-2x	-5z	-8z	-7z	-6z	-1z	-4z	-3z	-2z
C_2^x	7x	-6y	5x	-8y	3x	-2y	1x	-4y	-7y	6x	-5y	8x	-3y	2x	-1y	4x	-7z	-6z	-5z	-8z	-3z	-2z	-1z	-4z
$C_2^{\bar{x}}$	8y	7x	6y	5x	4y	3x	2y	1x	8x	7y	6x	5y	4x	3y	2x	1y	-8z	-7z	-6z	-5z	-4z	-3z	-2z	-1z
$C_2^{\bar{y}}$	-6y	-5x	-8y	-7x	-2y	-1x	-4y	-3x	-6x	-5y	-8x	-7y	-2x	-1y	-4x	-3y	-6z	-5z	-8z	-7z	-2z	-1z	-4z	-3z
I	-7x	-8y	-5x	-6y	-3x	-4y	-1x	-2y	-7y	-8x	-5y	-6x	-3y	-4x	-1y	-2x	-7z	-8z	-5z	-6z	-3z	-4z	-1z	-2z
σ_h	5x	6y	7x	8y	1x	2y	3x	4y	5y	6x	7y	8x	1y	2x	3y	4x	-5z	-6z	-7z	-8z	-1z	-2z	-3z	-4z
IC_4	-8y	5x	-6y	7x	-4y	1x	-2y	3x	8x	-5y	6x	-7y	4x	-1y	2x	-3y	-8z	-5z	-6z	-7z	-4z	-1z	-2z	-3z
IC_4^{-1}	6y	-7x	8y	-5x	2y	-3x	4y	-1x	-6x	7y	-8x	5y	-2x	3y	-4x	1y	-6z	-7z	-8z	-5z	-2z	-3z	-4z	-1z
σ_v^y	3x	-2y	1x	-4y	7x	-6y	5x	-8y	-3y	2x	-1y	4x	-7y	6x	-5y	8x	3z	2z	1z	4z	7z	6z	5z	8z
σ_v^x	-1x	4y	-3x	2y	-5x	8y	-7x	6y	1y	-4x	3y	-2x	5y	-8x	7y	-6x	1z	4z	3z	2z	5z	8z	7z	6z
$\sigma_d^{\bar{y}}$	-2y	-1x	-4y	-3x	-6y	-5x	-8y	-7x	-2x	-1y	-4x	-3y	-6x	-5y	-8x	-7y	2z	1z	4z	3z	6z	5z	8z	7z
$\sigma_d^{\bar{x}}$	4y	3x	2y	1x	8y	7x	6y	5x	4x	3y	2x	1y	8x	7y	6x	5y	4z	3z	2z	1z	8z	7z	6z	5z

表 5.1-3. 空間群 D_{4h}^{17} における 24 個の変位 u_i の指標表

D_{4h}^{17}	E	C_2	$2C_4$	$2C_2'$	$2C_2''$	I	$2IC_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
指標	24	0	0	0	0	0	0	0	4	0

表 5.1-4. 空間群 D_{4h}^{17} における既約表現の指標表[56]

D_{4h}^{17}	E	C_2	$2C_4$	$2C_2'$	$2C_2''$	I	$2IC_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	基底関数
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$3z^2 - r^2$
A_{2g}	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	l_z
B_{1g}	1	1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1	$x^2 - y^2$
B_{2g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1	1	xy
E_g	2	-2	0	0	0	2	0	-2	0	0	$\{yz, zx\}$
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	$xyz(x^2 - y^2)$
A_{2u}	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	z
B_{1u}	1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	xyz
B_{2u}	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	$z(x^2 - y^2)$
E_u	2	-2	0	0	0	-2	0	2	0	0	$\{x, y\}$

表 5.1-5 空間群 D_{2h}^{23} における既約表現の指標表[56]

D_{2h}^{23}	E	C_2^z	C_2^y	C_2^x	I	σ_z	σ_x	σ_y	基底関数
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	$3z^2 - r^2, x^2 - y^2$
B_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	xy
B_{2g}	1	1	1	-1	1	1	1	-1	zx
B_{3g}	1	1	-1	1	1	1	-1	1	yz
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	xyz
B_{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	z
B_{2u}	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	y
B_{3u}	1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	x

5.2 四極子-歪み相互作用によるバンドの分裂と構造相転移

ランダウ理論を用いることで，電気四極子 O_{ν} を秩序変数とする強四極子秩序が生じ，かつ自発歪み ε_{xy} が生じることで構造相転移が説明できた．他方，ミクロな視点から構造相転移を理解するためには，縮退した $y'z, zx'$ 軌道の生成消滅演算子を用いて四極子-歪み相互作用を記述し，バンドの分裂を議論することが重要である．

(2.2.10)式と(2.2.11)式で挙げた $y'z, zx'$ 軌道の波動関数 $\psi_{y'z}$ と $\psi_{zx'}$ を振幅，スピン関数を ν_{σ} ， $y'z, zx'$ 軌道の $3d$ 電子の生成消滅演算子を $d_{y'z,\sigma}^{\dagger}, d_{y'z,\sigma}, d_{zx',\sigma}^{\dagger}, d_{zx',\sigma}$ と置く．このとき， $3d$ 電子の場 Ψ は以下のように記述できる[64]．

$$\Psi = \sum_{\sigma} \{ \Psi_{y'z,\sigma} + \Psi_{zx',\sigma} \} \quad (5.2.1)$$

$$\Psi_{y'z,\sigma} = d_{y'z,\sigma} \psi_{y'z}(\mathbf{r}) \nu_{\sigma} \quad (5.2.2)$$

$$\Psi_{y'z,\sigma}^* = d_{y'z,\sigma}^{\dagger} \psi_{y'z}^*(\mathbf{r}) \nu_{\sigma}^* \quad (5.2.3)$$

$$\Psi_{zx',\sigma} = d_{zx',\sigma} \psi_{zx'}(\mathbf{r}) \nu_{\sigma} \quad (5.2.4)$$

$$\Psi_{zx',\sigma}^* = d_{zx',\sigma}^{\dagger} \psi_{zx'}^*(\mathbf{r}) \nu_{\sigma}^* \quad (5.2.5)$$

ここで， $\sigma = \uparrow, \downarrow$ とした．四極子-歪み相互作用 $H_{QS} = -g O_{\Gamma\gamma} \varepsilon_{\Gamma\gamma}$ を生成消滅演算子で記述するには， H_{QS} を(5.5.2)式から(5.2.5)式で記述した場で挟み積分すればよい．電気四極子 O_{ν} と空間的に一様な歪み ε_{xy} による H_{QS} は以下のように記述できる．

$$H_{QS} = \int d\mathbf{r} \Psi^* \{ -g O_{\nu} \varepsilon_{xy} \} \Psi = \frac{\sqrt{3}}{7} \langle r^2 \rangle g \sum_{\sigma} (d_{y'z,\sigma}^{\dagger} d_{y'z,\sigma} - d_{zx',\sigma} d_{zx',\sigma}^{\dagger}) \varepsilon_{xy} \quad (5.2.6)$$

ここで，(2.3.9)式の行列 O_{ν} を用いた． $y'z, zx'$ を占有するスピン σ の電子数密度演算子を $n_{y'z,\sigma} = d_{y'z,\sigma}^{\dagger} d_{y'z,\sigma}$ ， $n_{zx',\sigma} = d_{zx',\sigma}^{\dagger} d_{zx',\sigma}$ と置けば，電気四極子 O_{ν} は電子の軌道占有数の差として以下のように記述できる．

$$O_{\nu,\sigma}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -(d_{y'z,\sigma}^{\dagger} d_{y'z,\sigma} - d_{zx',\sigma} d_{zx',\sigma}^{\dagger}) = -(n_{y'z,\sigma} - n_{zx',\sigma}) \quad (5.2.7)$$

以上の結果は，歪み ε_{xy} によって縮退した $y'z$ と zx' 軌道を占有する電子数に差が

つき、 O_v の最大値 1 のとき $y'z$ と zx' に $2G$ のエネルギーギャップが生じることを示している。また、 G のエネルギー利得が生じる。

四極子-歪み相互作用によるバンドの分裂を議論するためには、 $3d$ 電子の場合と歪み ε_{xy} をフーリエ変換し波数表示にすればよい。横波フォノンの生成消滅演算子 $a^\dagger(\mathbf{q})$ と $a(\mathbf{q})$ を用ると、 ε_{xy} は下のように記述する (Appendix A.6)。

$$\begin{aligned} \varepsilon_{xy} = & \frac{i}{2} \sum_{\mathbf{k}} \sqrt{\frac{\hbar}{2V\rho_M\omega_y(\mathbf{k})}} k_x \left\{ a_y(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} e^{-i\omega_y(\mathbf{k})t} - a_y^\dagger(\mathbf{k}) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} e^{i\omega_y(\mathbf{k})t} \right\} \\ & + \frac{i}{2} \sum_{\mathbf{k}} \sqrt{\frac{\hbar}{2V\rho_M\omega_x(\mathbf{k})}} k_y \left\{ a_x(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} e^{-i\omega_x(\mathbf{k})t} - a_x^\dagger(\mathbf{k}) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} e^{i\omega_x(\mathbf{k})t} \right\} \end{aligned} \quad (5.2.8)$$

ここで、 ρ_M は質量密度、 V は結晶の体積、 $\omega_x(\mathbf{q})$ と $\omega_y(\mathbf{q})$ はそれぞれ x 軸と y 軸方向に振動する横波フォノンの振動数である。 $d_{l,\sigma}$ のフーリエ変換

$$d_{l,\sigma} = \sum_{\mathbf{k}} d_{l,\sigma}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (5.2.9)$$

と (5.2.8) 式、および (5.2.9) 式から、四極子-歪み相互作用ハミルトニアンは以下のように記述できる (Appendix A.7)。

$$H_{QS} = -G \sum_{\sigma} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} O_{v',\sigma}(\mathbf{k}, \mathbf{q}) \varepsilon_{xy}(\mathbf{q}) \quad (5.2.10)$$

ここで、 $l, l' = y'z, zx'$ 、 $G = \sqrt{3} g \langle r^2 \rangle / 7$ とおいた。また、 $\mathbf{k}' = \mathbf{k} \pm \mathbf{q}$ とし、電子とフォノンの散乱の前後で運動量が保存するとした。 $O_{v',\sigma}(\mathbf{k}, \mathbf{q})$ は波数表示の電気四極子演算子であり、以下のように記述できる。

$$\begin{aligned} O_{v',\sigma}(\mathbf{k}, \mathbf{q}) = & -d_{y'z,\sigma}^\dagger(\mathbf{k}+\mathbf{q}) d_{y'z,\sigma}(\mathbf{k}) + d_{zx',\sigma}^\dagger(\mathbf{k}+\mathbf{q}) d_{zx',\sigma}(\mathbf{k}) \\ = & -n_{y'z,\sigma}(\mathbf{k}, \mathbf{q}) + n_{zx',\sigma}(\mathbf{k}, \mathbf{q}) \end{aligned} \quad (5.2.11)$$

ここで、電子数密度演算子を $n_{y'z,\sigma}(\mathbf{k}, \mathbf{q}) = d_{y'z,\sigma}^\dagger(\mathbf{k}+\mathbf{q}) d_{y'z,\sigma}(\mathbf{k})$ 、 $n_{zx',\sigma}(\mathbf{k}, \mathbf{q}) = d_{zx',\sigma}^\dagger(\mathbf{k}+\mathbf{q}) d_{zx',\sigma}(\mathbf{k}, \mathbf{q})$ とした。また、 $\varepsilon_{xy}(\mathbf{q})$ は以下のように記述できる。

$$\begin{aligned} \varepsilon_{xy}(\mathbf{q}) = & \frac{1}{2} i \sqrt{\frac{\hbar}{2V\rho_M\omega_y(\mathbf{q})}} q_x \left\{ a_y(\mathbf{q}) e^{-i\omega_y(\mathbf{q})t} - a_y^\dagger(-\mathbf{q}) e^{i\omega_y(\mathbf{q})t} \right\} \\ & + \frac{1}{2} i \sqrt{\frac{\hbar}{2V\rho_M\omega_x(\mathbf{q})}} q_y \left\{ a_x(\mathbf{q}) e^{-i\omega_x(\mathbf{q})t} - a_x^\dagger(-\mathbf{q}) e^{i\omega_x(\mathbf{q})t} \right\} \end{aligned} \quad (5.2.12)$$

図 5.2-1 に、ここまでで議論した四極子-歪み相互作用による縮退バンドの分

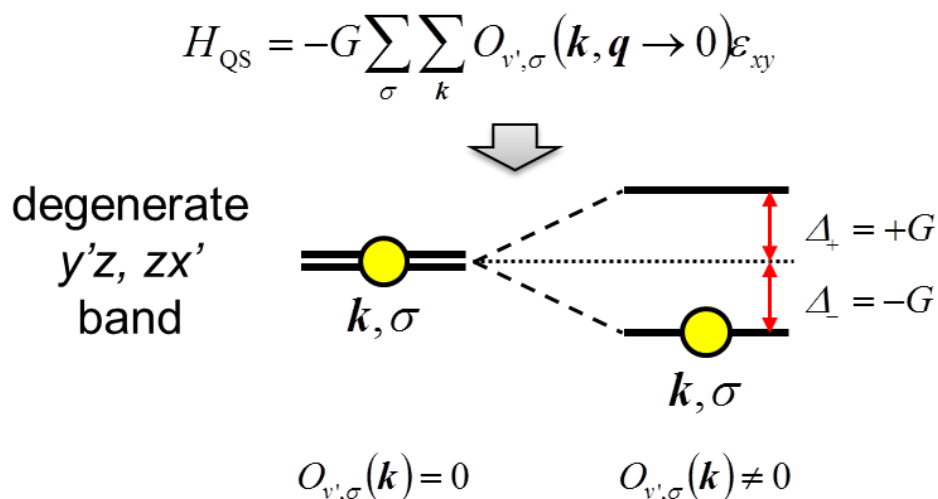


図 5.2-1. (5.2.10)式 of 四極子-歪み相互作用 H_{QS} による縮退バンド $y'z, zx'$ の分裂.

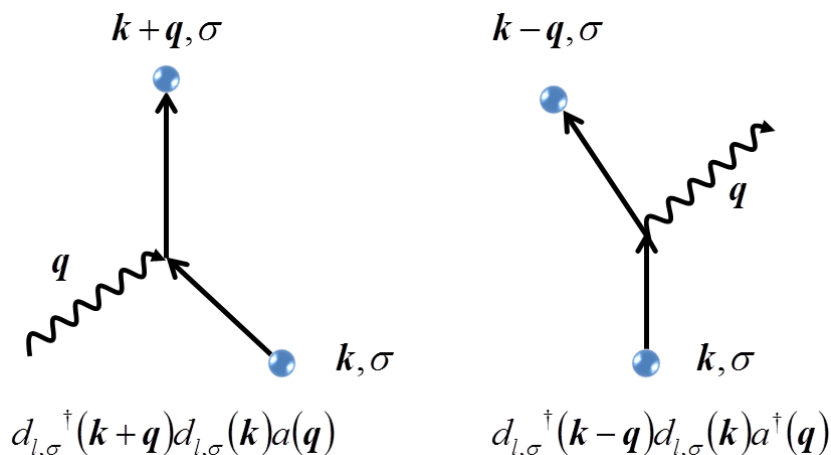


図 5.2-2. H_{QS} による電子と横波フォノンの散乱図[65].

裂の模式図を示す. また, 図 5.2-2 に, 歪み ε_{xy} のフォノンと電子の散乱のダイアグラムを示す[65]. 左図は軌道 l , スピン σ の電子がフォノンを吸収し運動量が増加する過程, 右図は電子がフォノンを放出し運動量が減少する過程を表す.

超音波の波長は 10^{-6} m 程度であるから, 超音波による歪みは $\mathbf{q} \rightarrow 0$ の長波長である. よって鉄ヒ素超伝導体では, 超音波は波数 \mathbf{k} での縮退した $y'z, zx'$ バンドを分裂させる摂動として働き, 応答が C_{66} の弾性ソフト化として観測できることが分かった. また, O_v の強四極子秩序によって軌道占有数に差が生じる場合は, バンドが分裂し空間的に一様な自発歪み $\varepsilon_{xy}(\mathbf{q} \rightarrow 0)$ が生じることが分かった.

第一章で述べたように, 鉄ヒ素超伝導体での ARPES などの実験により, 構造相転移に伴う $y'z$ と zx' のバンド分裂が観測されている[48, 49]. (5.2.10)式で得られた結果は, バンド分裂が四極子-歪み相互作用によって理解できることを示している. また, 近年議論されている電子ネマティック相について[67], 秩序変数

と考えられている電子ネマティック演算子は[46, 67], (5.2.11)式で記述した電気四極子そのものである.

5.3 四極子-歪み相互作用を介した四極子間相互作用

鉄ヒ素超伝導体 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ では, 構造相転移点に向かっの弾性定数 C_{66} の巨大ソフト化に加えて, 緩和時間が発散的に増大する臨界減速を示す. このような有限温度に向かっの感受率の発散は, 前節で導出した四極子-歪み相互作用だけでは理解できず, 四極子間相互作用による相関の発達が必要である. ここでは, カノニカル変換を用い, 四極子-歪み相互作用 H_{QS} を介して電子間に相互作用が働く過程を考慮することで, 四極子間相互作用を記述する. 詳細な計算は第六章と Appendix A.14 で述べるので, ここでは散乱のダイアグラムと条件設定, および結果のみを述べる.

カノニカル変換について, 電子の運動エネルギー項 H_{K} とフォノンのエネルギー項 H_{ph} の和を H_0 とし, H_0 に対する摂動として H_{QS} を取り扱う. H_{K} と H_{ph} は以下のように記述できる.

$$H_{\text{K}} = \sum_{\sigma} \sum_l \sum_{\mathbf{k}} \{ \varepsilon_{l,\sigma}(\mathbf{k}) - \mu \} d_{l,\sigma}^{\dagger}(\mathbf{k}) d_{l,\sigma}(\mathbf{k}) \quad (5.3.1)$$

$$H_{\text{ph}} = \sum_{\mathbf{q}} \left\{ \hbar\omega_x(\mathbf{q}) \left[a_x^{\dagger}(\mathbf{q}) a_x(\mathbf{q}) + \frac{1}{2} \right] + \hbar\omega_y(\mathbf{q}) \left[a_y^{\dagger}(\mathbf{q}) a_y(\mathbf{q}) + \frac{1}{2} \right] \right\} \quad (5.3.2)$$

ここで, $l = y'z, zx'$, $\sigma = \uparrow, \downarrow$ とした. $\varepsilon_{l,\sigma}(\mathbf{k})$ は, 化学ポテンシャル μ を基準にした場合の, 軌道 l , スピン σ の電子の運動エネルギーである. 図 5.3-1 に, H_0 に対する摂動として H_{QS} が働くときの電子間の散乱を表すダイアグラムを示す. この過程では, 一方の電子がフォノンを吸収 (放出) しもう一方の電子がフォノン放出 (吸収) する場合を考慮する. 例として, 過程 $i = 1$ の場合の始状態, 中間状態, 終状態, およびその時のエネルギーを述べる. 1つ目は, 波数 \mathbf{k} , スピン σ の電子が横波フォノンと相互作用し, 次に \mathbf{k}' , σ' の電子と相互作用する過程が考えられる. 電子歪み場 $\varepsilon_{xy}(\mathbf{q})$ は $q_x a_y$ と $q_y a_x$ の線形結合で記述できるから, 中間状態 $|P_1^{(1)}\rangle$ は $|P_1^{(1)}\rangle = |p_1^{(1y)}\rangle + |p_1^{(1x)}\rangle$ と記述できる. ここで, $q_x a_y$ による中間状態を $|p_1^{(1y)}\rangle$, $q_y a_x$ による中間状態を $|p_1^{(1x)}\rangle$ とおいた. $|p_1^{(1y)}\rangle$ と $|p_1^{(1x)}\rangle$ は混ざり合わないとすれば $|p_1^{(1y)}\rangle \langle p_1^{(1x)}| = |p_1^{(1x)}\rangle \langle p_1^{(1y)}| = 0$ が成り立つため, 各中間状態を独立に取扱うことができ, 最後に各過程についての相互作用を足し合わせればよい. $|p_1^{(1\alpha)}\rangle$ ($\alpha = x, y$) の過程について, 始, 中, 終状態とその時のエネルギーは以下のように記述できる [66].

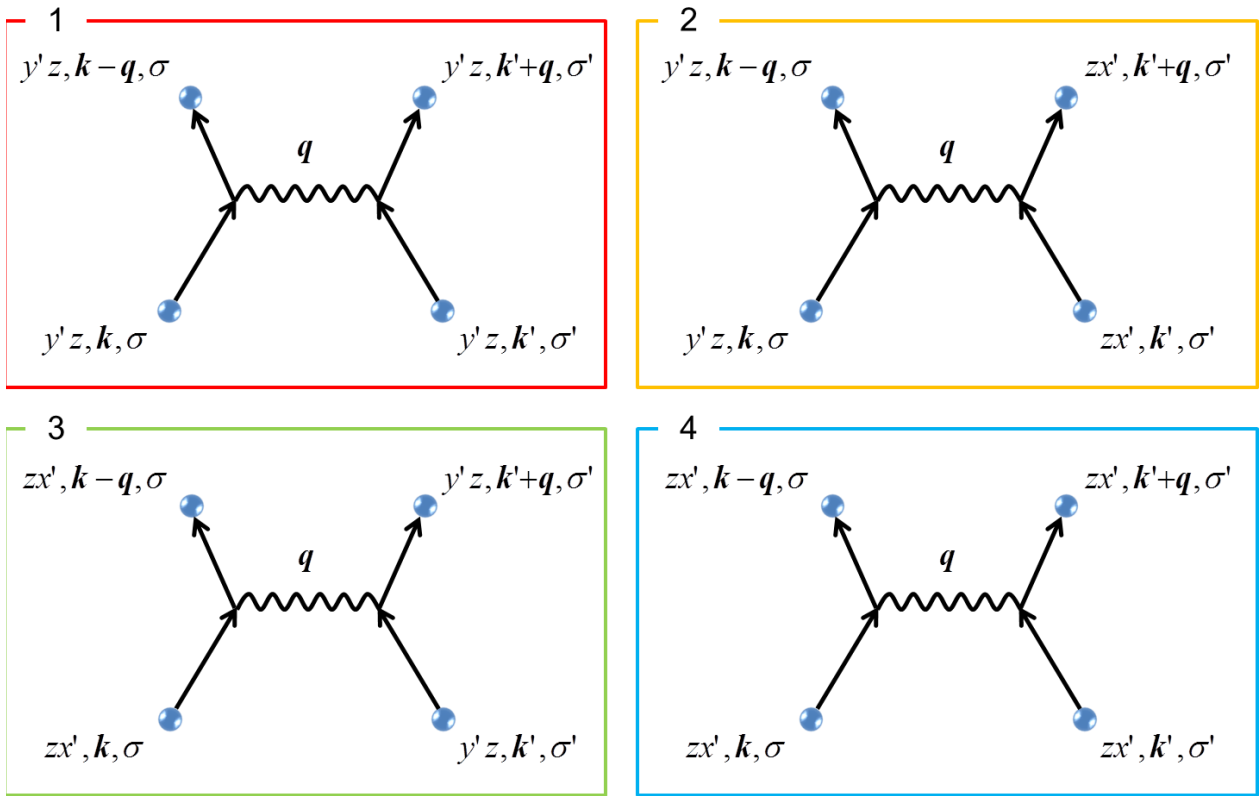


図 5.3-1 電子間相互作用の散乱を示すダイアグラム

$$\begin{aligned}
 \text{始: } |i_1\rangle &= |\Psi_{y'z,\sigma}(\mathbf{k}), \Psi_{y'z,\sigma'}(\mathbf{k}'); 0\rangle \\
 \varepsilon_{i1} &= \varepsilon_{y'z,\sigma}(\mathbf{k}) + \varepsilon_{y'z,\sigma'}(\mathbf{k}') \\
 \text{中: } |p_1^{(1\alpha)}\rangle &= |\Psi_{y'z,\sigma}(\mathbf{k}-\mathbf{q}), \Psi_{y'z,\sigma'}(\mathbf{k}'); 1\rangle \\
 \varepsilon_{p_1^{(1\alpha)}} &= \varepsilon_{y'z,\sigma}(\mathbf{k}-\mathbf{q}) + \varepsilon_{y'z,\sigma'}(\mathbf{k}') + \hbar\omega_{\alpha}(\mathbf{q}) \\
 \text{終: } |f_1\rangle &= |\Psi_{y'z,\sigma}(\mathbf{k}-\mathbf{q}), \Psi_{y'z,\sigma'}(\mathbf{k}'+\mathbf{q}); 0\rangle \\
 \varepsilon_{f1} &= \varepsilon_{y'z,\sigma}(\mathbf{k}-\mathbf{q}) + \varepsilon_{y'z,\sigma'}(\mathbf{k}'+\mathbf{q})
 \end{aligned}$$

$i = 1$ と同様に, $i = 2, 3, 4$ について始, 中, 終状態を記述し, 以下に示すエネルギーの計算を行えばよい (Appendix A.8, A.9).

$$\langle f_i | H_{\text{ind}} | i_i \rangle = \frac{\lambda^2}{2} \sum_i \sum_{p_i} \left\{ \langle f_i | H_{\text{QS}} | p_i \rangle \frac{\langle p_i | H_{\text{QS}} | i_i \rangle}{\varepsilon_i - \varepsilon_{p_i}} + \frac{\langle f_i | H_{\text{QS}} | p_i \rangle}{\varepsilon_{f_i} - \varepsilon_{p_i}} \langle p_i | H_{\text{QS}} | i_i \rangle \right\} \quad (5.3.3)$$

ここで λ は摂動の係数であり, 以下の議論では1とする. (5.3.3)式から得たエネルギーに, 始状態と終状態に対応する生成消滅演算子を掛けることで, 四極子-歪み相互作用を媒介とした電子間相互作用 $H_{\text{ind}}^{\text{QQ}}$ が以下のように記述できる.

$$\begin{aligned}
H_{\text{ind}}^{\text{QQ}} = & \sum_{\sigma, \sigma'} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}} D_{y'z, \sigma}^{\text{QQ}}(\mathbf{k}, \mathbf{q}) d_{y'z, \sigma'}^\dagger(\mathbf{k} - \mathbf{q}) d_{y'z, \sigma}(\mathbf{k}) d_{y'z, \sigma'}^\dagger(\mathbf{k}' + \mathbf{q}) d_{y'z, \sigma'}(\mathbf{k}') \\
& - \sum_{\sigma, \sigma'} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}} D_{y'z, \sigma}^{\text{QQ}}(\mathbf{k}, \mathbf{q}) d_{y'z, \sigma'}^\dagger(\mathbf{k} - \mathbf{q}) d_{y'z, \sigma}(\mathbf{k}) d_{zx', \sigma'}^\dagger(\mathbf{k}' + \mathbf{q}) d_{zx', \sigma'}(\mathbf{k}') \\
& - \sum_{\sigma, \sigma'} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}} D_{zx', \sigma}^{\text{QQ}}(\mathbf{k}, \mathbf{q}) d_{zx', \sigma'}^\dagger(\mathbf{k} - \mathbf{q}) d_{zx', \sigma}(\mathbf{k}) d_{y'z, \sigma'}^\dagger(\mathbf{k}' + \mathbf{q}) d_{y'z, \sigma'}(\mathbf{k}') \\
& + \sum_{\sigma, \sigma'} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}} D_{zx', \sigma}^{\text{QQ}}(\mathbf{k}, \mathbf{q}) d_{zx', \sigma'}^\dagger(\mathbf{k} - \mathbf{q}) d_{zx', \sigma}(\mathbf{k}) d_{zx', \sigma'}^\dagger(\mathbf{k}' + \mathbf{q}) d_{zx', \sigma'}(\mathbf{k}')
\end{aligned} \tag{5.3.4}$$

ここで、係数部分 $D_{l, \sigma}^{\text{QQ}}(\mathbf{k}, \mathbf{q})$ ($l = y'z, zx'$) を以下のように置いた。

$$\begin{aligned}
D_{l, \sigma}^{\text{QQ}}(\mathbf{k}, \mathbf{q}) = & \frac{1}{2} G^2 \left\{ \frac{\hbar}{2V\rho_M \omega_y(\mathbf{q})} q_x^2 e_y^2 \frac{4\hbar\omega_y(\mathbf{q})}{\{\varepsilon_{l, \sigma}(\mathbf{k}) - \varepsilon_{l, \sigma}(\mathbf{k} - \mathbf{q})\}^2 - \hbar^2 \omega_y(\mathbf{q})^2} \right. \\
& \left. + \frac{\hbar}{2V\rho_M \omega_x(\mathbf{q})} q_y^2 e_x^2 \frac{4\hbar\omega_x(\mathbf{q})}{\{\varepsilon_{l, \sigma}(\mathbf{k}) - \varepsilon_{l, \sigma}(\mathbf{k} - \mathbf{q})\}^2 - \hbar^2 \omega_x(\mathbf{q})^2} \right\}
\end{aligned} \tag{5.3.5}$$

ここで、 e_y と e_x は単位ベクトルの大きさである。(5.3.4)式の右辺第一項は $i = 1$ 、第二項と第三項は $i = 2$ と 3 、第四項は $i = 4$ の過程の散乱を記述する。 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ のフェルミ面は円形であり、かつ正方晶相では $y'z$ と zx' バンドが縮退していることから、バンド電子のエネルギーは $\varepsilon_{y'z, \sigma}(\mathbf{k}) = \varepsilon_{zx', \sigma}(\mathbf{k})$ を満たす。よって、(5.3.5)式は $D_{y'z, \sigma}^{\text{QQ}}(\mathbf{k}, \mathbf{q}) = D_{zx', \sigma}^{\text{QQ}}(\mathbf{k}, \mathbf{q}) = D_{\sigma}^{\text{QQ}}(\mathbf{k}, \mathbf{q})$ とできる。よって、(5.2.11)式で示した波数表示の電気四極子演算子を用いれば、(5.3.4)式が以下のように記述できる。

$$H_{\text{ind}}^{\text{QQ}} = \sum_{\sigma, \sigma'} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}} D_{\sigma}^{\text{QQ}}(\mathbf{k}, \mathbf{q}) O_{v', \sigma}(\mathbf{k}, -\mathbf{q}) O_{v', \sigma'}(\mathbf{k}', \mathbf{q}) \tag{5.3.6}$$

これは、波数表示の四極子間相互作用である。

四極子間相互作用(5.3.6)式について、強的、反強的な相互作用のどちらがエネルギー利得を生むのかは、(5.3.5)式の分数部分の分母の符号を議論すればよい。正方晶における歪み場 ε_{xy} の場合、フォノンの振動数は $\omega_x = \omega_y$ であるから、 $|\varepsilon_{y'z, \sigma}(\mathbf{k}) - \varepsilon_{zx', \sigma}(\mathbf{k} - \mathbf{q})| > \hbar\omega_x$ であれば $D_{\sigma}^{\text{QQ}}(\mathbf{k}, \mathbf{q}) > 0$ となる。このとき、 $O_{v', \sigma}(\mathbf{k}, -\mathbf{q}) = -d_{y'z, \sigma'}^\dagger(\mathbf{k} - \mathbf{q}) d_{y'z, \sigma}(\mathbf{k}) + d_{zx', \sigma'}^\dagger(\mathbf{k} - \mathbf{q}) d_{zx', \sigma}(\mathbf{k})$ と記述できるから、 $O_{v', \sigma}(\mathbf{k}, -\mathbf{q})$ と $O_{v', \sigma}(\mathbf{k}', \mathbf{q})$ の符号が異なれば $H_{\text{ind}}^{\text{QQ}}$ の符号が負となり、反強的な電気四極子間相互作用がエネルギー利得を生じる。一方、 $|\varepsilon_{y'z, \sigma}(\mathbf{k}) - \varepsilon_{zx', \sigma}(\mathbf{k} - \mathbf{q})| < \hbar\omega_x$ のときは $D_{\sigma}^{\text{QQ}}(\mathbf{k}, \mathbf{q}) < 0$ となるため、 $O_{v', \sigma}(\mathbf{k}, -\mathbf{q})$ と $O_{v', \sigma}(\mathbf{k}', \mathbf{q})$ の符号を等しくすると $H_{\text{ind}}^{\text{QQ}}$ の符号が負となり、強的な電気四極子間相互作用がエネルギー利得を生じる。 $D_{\sigma}^{\text{QQ}}(\mathbf{k}, \mathbf{q}) < 0$ のとき、 $H_{\text{ind}}^{\text{QQ}}$ は強磁性 Ising モデルと同様の構造を持つため、臨界現象を伴う強四極子秩序を記述できる。ここで議論した $H_{\text{ind}}^{\text{QQ}}$ は歪み場を介した四極子間相互作用であるが、これ以外に、サイト i と j に位置する電子間のクーロンポテンシャルを起源とした H_{QQ}^{ij} も存在する(Appendix A.11)。そのため、

四極子感受率によって決定した Weiss 温度 Θ の符号から強的・反強的の議論をする場合は、注意が必要である。

$D_{\sigma}^{\text{QQ}}(\mathbf{k}, \mathbf{q})$ は波数 \mathbf{k} と \mathbf{q} の関数であるから、符号が変化するときの波数、および電子の運動エネルギーを決定できる。電子のエネルギーと横波フォノンの振動数は、以下の式で記述できる。

$$\varepsilon_{y'z,\sigma}(\mathbf{k}) = \varepsilon_{zx',\sigma}(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} \quad (5.3.7)$$

$$\omega_x(\mathbf{q}) = \omega_y(\mathbf{q}) = v_{66}q \quad (5.3.8)$$

ここで、 m_e は電子の質量、 $v_{66} = (C_{66}/\rho)^{0.5}$ は弾性定数 C_{66} モードの横波超音波の音速である。正方晶相では、横波フォノンの振動数について $\omega_y(\mathbf{q}) = \omega_x(\mathbf{q}) = \omega(\mathbf{q})$ が成り立つから、 $\varepsilon_{y'z,\sigma}(\mathbf{k}) = \varepsilon_{zx',\sigma}(\mathbf{k})$ と合わせて、 $D_{\sigma}^{\text{QQ}}(\mathbf{k}, \mathbf{q})$ について以下の結果が得られる。

$$\begin{aligned} D_{l,\sigma}^{\text{QQ}}(\mathbf{k}, \mathbf{q}) &= G^2 \frac{\hbar}{2V\rho_M\omega(\mathbf{q})} q^2 \frac{4\hbar\omega(\mathbf{q})}{\{\varepsilon_{y'z,\sigma}(\mathbf{k}) - \varepsilon_{y'z,\sigma}(\mathbf{k}-\mathbf{q})\}^2 - \hbar^2\omega(\mathbf{q})^2} \\ &= G^2 \frac{\hbar^2}{V} \frac{1}{\rho_M} \frac{q^2}{\left\{ \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} - \frac{\hbar^2(\mathbf{k}-\mathbf{q})^2}{2m_e} \right\}^2 - \hbar^2 v_{66}^2 q^2} \\ &\xrightarrow{q \rightarrow 0} \frac{G^2 \hbar^2}{4} \frac{1}{V \rho_M} \frac{1}{\left\{ \frac{\hbar^2}{2m_e} \right\}^2 \left(k^2 - \frac{m_e^2 v_{66}^2}{\hbar^2} \right)} \end{aligned} \quad (5.3.9)$$

ここで、 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ の構造相転移や弾性ソフト化の観点から、低エネルギー領域のフォノンを議論するために $q \rightarrow 0$ の極限を取った。よって、 $D_{\sigma}(\mathbf{k}, \mathbf{q} \rightarrow 0)$ の符号が反転する電子の境界波数 k_b は、以下のように記述できる。

$$k_b = \frac{m_e v_{66}}{\hbar} \quad (5.3.10)$$

この結果は、強的な四極子間相互作用に、速度が音速 v_{66} 以下に低下した電子が寄与することを示している。図 5.3-2 に、電子のエネルギーとフォノンのエネルギーの関係図を示す。境界波数 k_b は、(5.3.7)式で記述される電子のエネルギー $\varepsilon(k)$ とフォノンのエネルギー $\hbar v_{66}k$ が等しくなる波数として理解できる。また、 k_b 以下の波数領域で電子の速度がフォノンの速度 v_{66} よりも小さくなる。境界の電子のエネルギー $\varepsilon_b = \varepsilon(k_b)$ は、(5.3.10)式を(5.3.7)式に代入することで得られる。表 5.3-1 に、電子の質量 $m_e = 9.109 \times 10^{-31}$ kg、ディラック定数 $\hbar = 1.055 \times 10^{-34}$ J·s

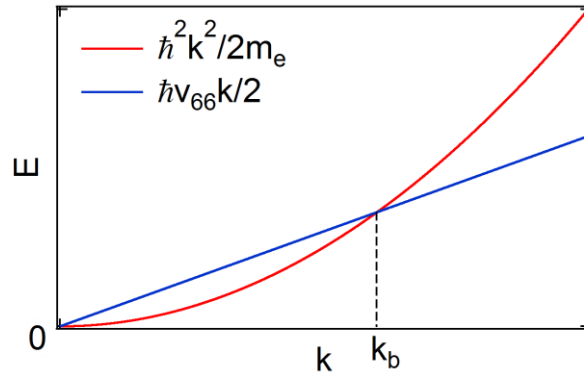


図 5.3-2 電子とフォノンのエネルギーと境界波数 k_b の関係図

表 5.3-1. $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ の C_{66} から決定した k_b と $\varepsilon_b = \varepsilon(k_b)$

	$x = 0.07$ ($T = 100 \text{ K}$)	$x = 0.07$ ($T = 65 \text{ K}$)	$x = 0.1$ ($T = 80 \text{ K}$)	$x = 0.1$ ($T = 23 \text{ K}$)
$C_{66} \text{ (J/m}^3\text{)}$	2.059×10^{10}	0.3874×10^{10}	2.524×10^{10}	1.983×10^{10}
$v_{66} \text{ (m/s)}$	1780	772.3	1780	1746
$k_b \text{ (m}^{-1}\text{)}$	1.538×10^7	0.6660×10^7	1.701×10^7	1.508×10^7
$\varepsilon_b \text{ (K)}$	0.1046	0.01968	0.1280	0.1006
$\varepsilon_b \text{ (GHz)}$	2.179	0.410	2.667	2.096

[52], 超音波吸収係数が増大し始める温度での音速, 転移温度での音速を用いて計算した $k_b \text{ [m}^{-1}\text{]}$, $\varepsilon_b \text{ [K]}$, および $\varepsilon_b \text{ [GHz]}$ を示す. ここで, エネルギーと周波数の換算係数 $4.798 \times 10^{-2} \text{ K/GHz}$ を用いた.

$x = 0.07$ では, $T = 100 \text{ K}$ で約 2.2 GHz であった境界の電子のエネルギーが, $T_s = 65 \text{ K}$ で約 0.4 GHz と大きく減少する. この結果は, 電気四極子 O_v をもち, フェルミエネルギー近傍に位置する, 低エネルギーの電子が強四極子秩序に寄与することを示している. また, 数 GHz のエネルギースケールは緩和時間の解析から決定した τ_0^H , および τ_0^L と同程度である. これは, 四極子感受率による C_{66} のソフト化の解析から決定した, $\Theta = 47 \text{ K}$ の強的な四極子間相互作用と一致する結果である.

$x = 0.1$ では, $T = 80 \text{ K}$ で約 2.7 GHz であった境界のエネルギーが, $T_{SC} = 23 \text{ K}$ では約 2.1 GHz となる. 一方で, 実験から得た τ_0^H と τ_0^L はともに 10^{-11} s のオーダーであり, ε_b と比較して 1 桁程度エネルギーが低い. この結果は, H_{ind}^{QQ} に由来した四極子間相互作用が反強的になっているか, 強的ではあるがクーロンポテンシャル起源の反強的な四極子間相互作用と比較して支配的となっていないか, $x = 0.1$ の超音波吸収が O_v でない自由度に由来することを示唆している.

以上から， $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ のアンダードープ領域では，フォノンによる歪み場 ε_{xy} を介した $O_{v'}$ の四極子間相互作用 $H_{\text{ind}}^{\text{QQ}}$ が強四極子秩序をもたらすことが分かった．よって，強四極子秩序を説明するハミルトニアンは以下のように記述できる．

$$H = \sum_{\sigma, \sigma'} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} D_{l, \sigma}^{\text{QQ}}(\mathbf{k}, 0) O_{v', \sigma}(\mathbf{k}, 0) O_{v', \sigma'}(\mathbf{k}', 0) \quad (5.3.11)$$

これは Ising 型のハミルトニアンと等しく，平均場近似の範囲内でランダウの自由エネルギー(5.1.5)式を導くことができる．

5.4 強四極子秩序と臨界現象

ここでは， $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.93}\text{Co}_{0.07})_2\text{As}_2$ の構造相転移点での緩和時間の増大を記述するため，(5.3.11)式で記述される強四極子秩序に伴い臨界減速が起こることを示す．

歪みを繰り込んだ自由エネルギー(5.1.5)式では，電気四極子 $O_{v'}$ の時間依存性や空間依存性は考えなかった．一方，相転移の臨界現象では相互作用の働く距離や揺らぎを記述するため，時間依存性と空間依存性を考えなくてはならない．ある時刻 t で，ある位置 \mathbf{r} 周りでの局所的な電気四極子の値を $O_{v'}(\mathbf{r}, t)$ とおくと，自由エネルギー F は以下のように拡張できる．

$$F = \int d\mathbf{r} \left\{ \frac{1}{2} \alpha_0 (T - T_s) O_{v'}(\mathbf{r}, t)^2 + \frac{1}{4} \beta O_{v'}(\mathbf{r}, t)^4 + b (\nabla O_{v'}(\mathbf{r}, t))^2 \right\} \quad (5.4.1)$$

ここで， α_0, β, b は正の定数である．また， T_s は構造相転移温度である．被積分関数の第三項目は電気四極子の分布の滑らかさを表す量であり， $O_{v'}$ が場所によらず一定の値をもつとき F が最少となる．(5.4.1)式を用いて空間の相関関数 $G(\mathbf{r})$ を求めれば，相関距離の温度依存性を記述できる．相転移温点 T_c よりも高い温度領域において， $G(\mathbf{r})$ は(5.4.1)式から以下のように求めることができる．

$$G(\mathbf{r}) = \langle O_{v'}(\mathbf{r}) O_{v'}(0) \rangle \propto r^{-\frac{(d-1)}{2}} e^{-\frac{r}{\xi}} \quad (5.4.2)$$

ここで， d は系の次元， ξ は相関距離である． $G(\mathbf{r})$ は電気四極子の静的性質を記述する関数であるため，時間 t を省略した．(5.4.2)式は Ornstein-Zernike 型の相関関数であり，四極子間の相互作用が働く距離が ξ 程度であることを表している [59, 68]． ξ は，換算温度 $\varepsilon = |T - T_s|/T_s$ を用いて以下のように記述できる．

$$\xi(T) = \xi_0 \sqrt{\frac{T_s}{T - T_s}} = \xi_0 \varepsilon^{-\frac{1}{2}} \quad (5.4.3)$$

相関距離の臨界指数 ν は $\xi \propto \varepsilon^{-\nu}$ で定義され、(5.4.4)式の場合は $\nu = 1/2$ である。この結果はランダウの自由エネルギー F から得られた帰結であり、秩序変数の内容によらないため、相転移を記述するハミルトニアンを調べる 1 つの指標とある。 ξ は $T \rightarrow T_s$ で無限大に増大するため、四極子間相互作用が働く距離も無限に長くなることを示している。

相転移点近傍では、相関距離に加えて、非平衡状態の電気四極子の動的性質も異常な振る舞いを示す。以下では、平衡状態からわずかに非平衡状態となった時に、 O_{ν} の平均値がどのような時間依存性を示すかを考える。局所的な電気四極子 $O_{\nu}(\mathbf{r}, t)$ の時間変化を、時間に依存したギンツブルグ-ランダウ方程式 (TDGL 方程式) を用いて考える。TDGL 方程式は、以下のように記述できる。

$$\frac{\partial}{\partial t} O_{\nu}(\mathbf{r}, t) = - \int d\mathbf{r}' \Gamma(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \frac{\delta F}{\delta O_{\nu}(\mathbf{r}', t)} + \zeta(\mathbf{r}, t) \quad (5.4.4)$$

ここで、 $\Gamma(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ は位置 \mathbf{r} と位置 \mathbf{r}' の電気四極子の間に生じる抵抗力、 $\zeta(\mathbf{r}, t)$ は時刻 t に位置 \mathbf{r} の電気四極子が受けるランダムな力である。(5.4.4)式を汎関数微分し、 $O_{\nu}(\mathbf{r}, t)$ 、 $\Gamma(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ 、 $\zeta(\mathbf{r}, t)$ の空間に関するフーリエ変換を考えることで、以下の方程式が得られる。

$$\frac{\partial}{\partial t} O_{\nu}(\mathbf{q}, t) = - \{ \alpha_0 (T - T_s) + b q^2 \} \Gamma(\mathbf{q}) O_{\nu}(\mathbf{q}, t) + \zeta(\mathbf{q}, t) \quad (5.4.5)$$

平均を取ることでランダムな力 $\zeta(\mathbf{q}, t)$ はゼロとなるから、(5.4.5)式は線形化微分方程式となり、 O_{ν} の平均値 $\langle O_{\nu} \rangle$ についての時間依存性が以下のように得られる (Appendix A.10)。

$$\langle O_{\nu}(\mathbf{q}, t) \rangle \propto \exp \left[- \{ \alpha_0 (T - T_s) + b q^2 \} \Gamma(\mathbf{q}) t \right] \quad (5.4.6)$$

(5.4.6)式は、非平衡状態にある O_{ν} が平衡状態へ向かうまでの時間変化を表しており、揺らぎの減衰を特徴づける緩和時間 τ が以下のように記述できる。

$$\tau(\mathbf{q}, T) = \frac{1}{\{ \alpha_0 (T - T_s) + b q^2 \} \Gamma(\mathbf{q})} \quad (5.4.7)$$

これは、四極子感受率の虚部となる。空間的に一様な歪み ε_{xy} が生じる $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ の構造相転移や超音波測定では、電気四極子の揺らぎは長波長

成分が重要となるから，(5.4.7)式で $q \rightarrow 0$ の極限を取ったものが求める四極子感受率の虚部の温度依存性であり，以下のように記述できる．

$$\tau(T) = \frac{1}{\alpha_0(T - T_s)\Gamma'(0)} \quad (5.4.8)$$

よって，相転移点近傍では緩和時間 τ が構造相転移点 T_s に向かって $(T - T_s)^{-1}$ で発散し，揺らぎが非常に大きくなる臨界減速が起こる． τ を相関距離 ξ で記述すると $\tau \propto \xi^2$ が得られ，相関距離の発達により緩和時間が増大することが導かれる．この時の指数が動的臨界指数 z であり，ランダウの自由エネルギーを用いた議論では $z = 2$ が得られる．よって，ランダウ理論を適用した場合の臨界指数として $z\nu = 1$ が得られ， $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.93}\text{Co}_{0.07})_2\text{As}_2$ の構造相転移での臨界指数に一致する．

以上から， $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.93}\text{Co}_{0.07})_2\text{As}_2$ の構造相転移点 T_s に向かっての弾性定数の発散的なソフト化，および緩和時間 τ の発散的な増大が，(5.3.11)式で示した Ising ハミルトニアンで記述される強四極子秩序に伴う電気四極子揺らぎの臨界減速であることが導けた．一方で，このモデルでは $x = 0.1$ の超伝導転移点 T_{SC} で跳ね返る C_{66} のソフト化と T_{SC} に向かって顕著に増大する超音波吸収係数が説明できない．そのため，横波超音波が誘起する回転 ω_{xy} と，縮退軌道がもつ $\text{SU}(2)$ 自由度の中の軌道角運動量演算子 l_z の結合による波動関数の位相変調，および電子間相互作用に対する回転効果の寄与を検証する必要がある．

第六章 十六極子-回転結合と超伝導

6.1 2 電子状態と 3d 電子間相互作用

鉄ヒ素超伝導体 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ では, 正方対称結晶場により $y'z$ と zx' 軌道が縮退し電気四極子 O_v の自由度を持つため, 構造相転移や弾性ソフト化が生じることが分かった. このことは, $y'z$ と zx' 軌道に 1 つの電子が占有された描像で説明できる. 他方, 第四章で示した $x = 0.1$ の超伝導転移に向かって発散的に増大する超音波吸収は電気四極子揺らぎでは説明できず, 超音波による回転 ω_{xy} の寄与が示唆される. 第二章で示したように, 超音波の回転は結晶場ハミルトニアンを不変に保つため, 超音波吸収係数の発散的増大への回転の寄与は説明できない. ここでは, 回転が電子間相互作用を変調させることを検証するため, 異なるサイト i と j に位置し, $y'z$, zx' 軌道を占有する電子間に働く四極子-四極子相互作用について議論する.

2 つの電子からなる波動関数を構築する場合, パウリの排他律のため, 軌道, およびスピンはスレーター行列を満たすように選ばなくてはならない. ここでは縮退した軌道 $y'z$, zx' 軌道のみを取り扱うので, 2 電子状態の波動関数の軌道部分は $\psi_{y'z}$ と $\psi_{zx'}$ から 2 つを選び掛け合わせることで求められる. 鉄ヒ素超伝導体の s 波の超伝導を考慮し, 2 電子状態の波動関数は $S = 0$ のスピン一重項を選ぶ. よって, 2 電子状態の波動関数は以下のように記述できる.

$$\psi_1(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \psi_{y'z}(\mathbf{r}_i) \psi_{y'z}(\mathbf{r}_j) + \psi_{zx'}(\mathbf{r}_i) \psi_{zx'}(\mathbf{r}_j) \} \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \alpha(\mathbf{r}_i) \beta(\mathbf{r}_j) - \beta(\mathbf{r}_i) \alpha(\mathbf{r}_j) \} \quad (6.1.1)$$

$$\psi_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \psi_{y'z}(\mathbf{r}_i) \psi_{y'z}(\mathbf{r}_j) - \psi_{zx'}(\mathbf{r}_i) \psi_{zx'}(\mathbf{r}_j) \} \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \alpha(\mathbf{r}_i) \beta(\mathbf{r}_j) - \beta(\mathbf{r}_i) \alpha(\mathbf{r}_j) \} \quad (6.1.2)$$

$$\psi_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \psi_{y'z}(\mathbf{r}_i) \psi_{zx'}(\mathbf{r}_j) + \psi_{zx'}(\mathbf{r}_i) \psi_{y'z}(\mathbf{r}_j) \} \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \alpha(\mathbf{r}_i) \beta(\mathbf{r}_j) - \beta(\mathbf{r}_i) \alpha(\mathbf{r}_j) \} \quad (6.1.3)$$

ここで, \mathbf{r}_i と \mathbf{r}_j はサイト i とサイト j に位置する 2 つの 3d 電子の位置座標である. また, スピン関数を α , β とし, それぞれアップスピン \uparrow とダウンスピン \downarrow の関数であるとした. これら波動関数 ψ_1 , ψ_2 , ψ_3 の軌道部分は, それぞれ点群 D_{2d} の既約表現 A_1 , B_1 , B_2 に属する.

次に, 2 電子状態の波動関数 ψ_n ($n = 1, 2, 3$) を用いて, クーロン相互作用による電子間相互作用を考える. 3d 電子間相互作用 H_{int}^{ij} は以下のように記述できる.

$$\begin{aligned}
H_{\text{int}}^{ij} &= \sum_{n,n'} \sum_{\{l_n\}} \sum_{\sigma \neq \bar{\sigma}} \int d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j \Psi_n^*(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \Psi_{n'}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \\
&= \sum_{\{l_n\}} \sum_{\sigma \neq \bar{\sigma}} \int d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j \Psi_{i,l_1,\sigma}^*(\mathbf{r}_i) \Psi_{j,l_2,\bar{\sigma}}^*(\mathbf{r}_j) \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \Psi_{j,l_3,\bar{\sigma}}(\mathbf{r}_j) \Psi_{i,l_4,\sigma}(\mathbf{r}_i)
\end{aligned} \tag{6.1.4}$$

ここで、 $\Psi_n(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ は2電子状態の場の演算子である。 $\Psi_{li,\sigma}$ は、第五章の(5.2.2)式から(5.2.5)式で示した1つの3d電子の場の演算子であり、3d電子の生成消滅演算子 $d_{li,\sigma}^\dagger, d_{li,\sigma}$ ($l = y'z, zx', \sigma = \uparrow, \downarrow$)と、軌道部分の波動関数 ψ_{li} 、スピン関数 ν_σ を用いて $\Psi_{li,\sigma} = d_{li,\sigma} \psi_{li}$ と記述できる。ここで、生成消滅演算子 $d_{li,\sigma}^\dagger$ と $d_{li,\sigma}$ は、フェルミ粒子の反交換関係 $d_{i,l,\sigma}^\dagger(\mathbf{k})d_{j,l',\sigma'}(\mathbf{k}') + d_{j,l',\sigma'}(\mathbf{k}')d_{i,l,\sigma}^\dagger(\mathbf{k}) = \delta_{ij}\delta_{l,l'}\delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}\delta_{\sigma\sigma'}$ を満たす。

縮退した $y'z, zx'$ 軌道がSU(2)自由度を持つことに着目すると、クーロンポテンシャルを多極子展開すればよい。このとき、多極子展開で有効となる項は、(2.3.6)式から(2.3.9)式で定義した電気四極子を用いると以下のようになる。

$$H_{\text{QQ}}^{ij} = e^2 r_{\text{quad}} \left\{ O_u(\mathbf{r}_i) O_u(\mathbf{r}_j) + O_{v'}(\mathbf{r}_i) O_{v'}(\mathbf{r}_j) + O_{x'y'}(\mathbf{r}_i) O_{x'y'}(\mathbf{r}_j) \right\} \tag{6.1.5}$$

ここで、単極子項は系のエネルギーの基準点を変えるだけであるので省略した。また、 $r_{\text{quad}} = (r_i^{-5} + r_j^{-5})/2$ は動径部分である。(6.1.1)式から(6.1.3)式の2電子状態の波動関数 ψ_1, ψ_2, ψ_3 は、(6.1.5)式の四極子間相互作用を対角化する。(6.1.5)式を生成消滅演算子 $d_{li,\sigma}^\dagger$ と $d_{li,\sigma}$ を用いて第二量子化すると、以下のように記述できる(Appendix A.11)。

$$H_{\text{QQ}}^{ij} = J_C^{ij} \sum_{\sigma \neq \bar{\sigma}} \left(\frac{1}{3} O_{u,\sigma}^i O_{u,\bar{\sigma}}^j + O_{v',\sigma}^i O_{v',\bar{\sigma}}^j + O_{x'y',\sigma}^i O_{x'y',\bar{\sigma}}^j \right) \tag{6.1.6}$$

ここで、 $J_C^{ij} = 3e^2 R_{\text{quad}}^{ij}/49$ はクーロンポテンシャルに由来する四極子間相互作用の大きさである。また、 $O_{u,\sigma}^i, O_{x'y',\sigma}^i, O_{v',\sigma}^i$ は $d_{li,\sigma}^\dagger$ と $d_{li,\sigma}$ を用いて以下のように記述できる。

$$O_{u,\sigma}^i = d_{i,y'z,\sigma}^\dagger d_{i,y'z,\sigma} + d_{i,zx',\sigma}^\dagger d_{i,zx',\sigma} \tag{6.1.7}$$

$$O_{x'y',\sigma}^i = d_{i,y'z,\sigma}^\dagger d_{i,zx',\sigma} + d_{i,zx',\sigma}^\dagger d_{i,y'z,\sigma} \tag{6.1.8}$$

$$O_{v',\sigma}^i = -d_{i,y'z,\sigma}^\dagger d_{i,y'z,\sigma} + d_{i,zx',\sigma}^\dagger d_{i,zx',\sigma} \tag{6.1.9}$$

クーロンポテンシャル起源の四極子間相互作用(6.1.6)式は、 $O_{v',\sigma}^i O_{v',-\sigma}^j$ と $O_{x'y',\sigma}^i O_{x'y',-\sigma}^j$ の係数が等しい等方的XZモデルとなっている。一方で、アンダ

ードープ領域の鉄ヒ素超伝導体は O_v の強四極子秩序を示し、系を記述するハミルトニアンは $O_{v',\sigma^i} O_{v',-\sigma^j}$ の相互作用が支配的な Ising モデルである。そのため、電子間に直接働くクーロン相互作用に加えて、(6.1.4)式に示した四極子-歪み相互作用 $H_{QS} = -g O_v \cdot \varepsilon_{xy}$ を介した四極子間相互作用 $H_{\text{ind}}^{\text{QQ}}$ の寄与が存在する。また、Fe の 3d 電子と、Fe に配位する As の p 軌道とのクーロン相互作用の重要性も指摘されており [40]、電子間相互作用の異方性が鉄ヒ素超伝導体では重要となる。そこで(6.1.6)式を拡張し、以下に記述する異方性を取り入れた四極子間相互作用のハミルトニアンを考える。

$$H_{\text{QQ}}^{ij} = J_{ij} \sum_{\sigma \neq \bar{\sigma}} \left(O_{v',\sigma}^i O_{v',\bar{\sigma}}^j + \gamma O_{x'y',\sigma}^i O_{x'y',\bar{\sigma}}^j \right) \quad (6.1.10)$$

ここで、 J_{ij} は J_C^{ij} や D_σ などの和であり、あらゆる四極子間相互作用を考慮した相互作用の大きさである。これは、弾性定数 C_{66} の四極子感受率による解析から得られる四極子間相互作用の大きさ Θ に対応する。 γ は異方性パラメーターであり、 $0 \leq \gamma \leq 1$ とすることで Ising モデルと XZ モデルのクロスオーバーが議論できる。 H_{QQ}^{ij} を対角化する波動関数は、(6.1.1)式から(6.1.3)式で示した ψ_1, ψ_2, ψ_3 である。 $\gamma=1$ のときは ψ_2 と ψ_3 が偶然縮退し、 $0 < \gamma < 1$ のときは3つの2電子状態エネルギーは分裂する。 $\gamma=0$ のときは、 ψ_1 と ψ_2 が偶然縮退する (Appendix A.11)。

6.2 電子間相互作用に対する回転効果

ここでは、(6.1.10)式で示した四極子間相互作用に対する回転を考えることで、横波超音波による回転と結合する新しい量子状態を調べる。

横波超音波や熱振動によるフォノン結晶格子の回転 ω_{xy} を誘起し、波動関数 $\psi(\mathbf{r}_i) \psi(\mathbf{r}_j)$ に位相変化 $e^{-il_z(\mathbf{r}_i)\omega_{xy}} e^{-il_z(\mathbf{r}_j)\omega_{xy}} \psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ が生じる。ここで、 $l_z(\mathbf{r}_i)$ は座標 \mathbf{r}_i の軌道角運動量演算子である。回転 ω_{xy} は微小量であるから、exp. を ω_{xy} の2次までの範囲でテーラー展開することで、任意のハミルトニアン H に対する回転効果が以下のように記述できる (Appendix A.9)。

$$H_{\text{rot}}^{ij} = i[l_z(\mathbf{r}_i) + l_z(\mathbf{r}_j), H] \omega_{xy} - \frac{1}{2} [l_z(\mathbf{r}_i) + l_z(\mathbf{r}_j), [l_z(\mathbf{r}_i) + l_z(\mathbf{r}_j), H]] \omega_{xy}^2 \quad (6.2.1)$$

被回転のハミルトニアン H として(6.1.10)式の H_{QQ}^{ij} を採用する場合には、(6.2.1)式を計算するときパウリ行列の交換関係 $[l_z, \sigma^i, O_{u,\sigma}^i] = 0$, $[l_z, \sigma^i, O_{v',\sigma}^i] = 2i O_{x'y',\sigma}^i$, $[l_z, \sigma^i, O_{x'y',\sigma}^i] = -2i O_{v',\sigma}^i$ を用いればよい (Appendix A.11)。第二量子化した軌道角運動量 $l_{z,\sigma}^i$ は、 $d_{li,\sigma}^\dagger$ と $d_{li,\sigma}$ を用いて以下のように記述できる。

$$l_{z,\sigma}^i = i(d_{i,y'z,\sigma}^\dagger d_{i,y'z,\sigma} - d_{i,zx',\sigma}^\dagger d_{i,zx',\sigma}) \quad (6.2.2)$$

よって, (6.1.10)式の四極子間相互作用に対する回転効果 H_{rot}^{ij} が以下のように導出できる.

$$H_{\text{rot}}^{ij} = -2J_{ij}(1-\gamma) \sum_{\sigma \neq \bar{\sigma}} \left\{ O_{x'y',\sigma}^i O_{v',\bar{\sigma}}^j + O_{v',\sigma}^i O_{x'y',\bar{\sigma}}^j \right\} \omega_{xy} \\ - 4J_{ij}(1-\gamma) \sum_{\sigma \neq \bar{\sigma}} \left\{ O_{v',\sigma}^i O_{v',\bar{\sigma}}^j - O_{x'y',\sigma}^i O_{x'y',\bar{\sigma}}^j \right\} \omega_{xy}^2 \quad (6.2.3)$$

電気四極子 O_u は z 軸周りに円対称であるため, ω_{xy} についての回転効果に寄与しない. 回転 ω_{xy} は点群 D_{2d} の下では A_2 (Γ_2) 対称性に属するため, 結合する自由度も A_2 (Γ_2) 対称性に限られる. 実際に, (6.2.3)式の $O_{x'y',\sigma}^i O_{v',-\sigma}^j$ と $O_{v',\sigma}^i O_{x'y',-\sigma}^j$ はそれぞれ A_2 対称性に属する. また, ω_{xy}^2 は全対称であり, 結合する自由度も元の四極子間相互作用に登場した全対称の $O_{v',\sigma}^i O_{v',-\sigma}^j$ と $O_{x'y',\sigma}^i O_{x'y',-\sigma}^j$ になる. よって, (6.2.3)式は全対称のハミルトニアンである. 回転 ω_{xy} は無次元量であるため, H_{rot} はエネルギーの次元をもつことが確認できる. (6.2.3)式において, ω_{xy} の1次の項に着目すれば, 結合する項は2座標で記述される電気十六極子と回転の結合として理解できる. よって, 電気十六極子を以下のように定義する.

$$H_z^a(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = 2 \left\{ O_{x'y',\sigma}^i O_{v',\bar{\sigma}}^j + O_{v',\sigma}^i O_{x'y',\bar{\sigma}}^j \right\} \quad (6.2.4)$$

ここで, 十六極子の表記法として局在 $4f$ 電子系で使用される H_z^a を用いた.

次に, (6.2.3)式の回転効果のハミルトニアン H_{rot}^{ij} を行列表示する. 十六極子は A_2 対称性に属するから, l_z を対角化する波動関数とその生成消滅演算子を用いて H_{rot}^{ij} を記述する方が都合がよい. l_z を対角化する波動関数は, 第二章で定義した複素関数 $\psi_{2,\pm 1}(\mathbf{r}_i) = \lambda_{\pm}(\theta_i, \varphi_i)$ であり, $\lambda_{\pm}(\mathbf{r}_i)$ に対する生成消滅演算子を $l_{i,m,\sigma}^\dagger, l_{i,m,\sigma}$ ($m = \pm, \sigma = \uparrow, \downarrow$) とする. 四極子間相互作用(6.1.5)式を $l_{i,m,\sigma}^\dagger$ と $l_{i,m,\sigma}$ を用いて記述し(Appendix A.11), 回転効果を考えると(6.2.3)式を導出できる. このとき, $O_{u,\sigma}^i, O_{v',\sigma}^i, O_{x'y',\sigma}^i, l_{z,\sigma}^i$ は $l_{i,m,\sigma}^\dagger$ と $l_{i,m,\sigma}$ を用いて以下のように記述できる.

$$O_{u,\sigma}^i = \left(l_{i,+\sigma}^\dagger l_{i,+\sigma} + l_{i,-\sigma}^\dagger l_{i,-\sigma} \right) \quad (6.2.5)$$

$$O_{v',\sigma}^i = - \left(l_{i,+\sigma}^\dagger l_{i,-\sigma} + l_{i,-\sigma}^\dagger l_{i,+\sigma} \right) \quad (6.2.6)$$

$$O_{x'y',\sigma}^i = i \left(l_{i,+\sigma}^\dagger l_{i,-\sigma} - l_{i,-\sigma}^\dagger l_{i,+\sigma} \right) \quad (6.2.7)$$

$$l_{z,\sigma}^i = \left(l_{i,+\sigma}^\dagger l_{i,+\sigma} - l_{i,-\sigma}^\dagger l_{i,-\sigma} \right) \quad (6.2.8)$$

(6.2.6)式と(6.2.7)式を用いると, H_{rot}^{ij} は以下のように記述できる.

$$H_{\text{rot}}^{ij} = 4J_{ij}(1-\gamma) \sum_{\sigma \neq \bar{\sigma}} \begin{pmatrix} l_{i,+,\sigma}^\dagger l_{j,-,\bar{\sigma}}^\dagger \\ l_{i,+,\sigma}^\dagger l_{j,+,\bar{\sigma}}^\dagger \\ l_{i,-,\sigma}^\dagger l_{j,-,\bar{\sigma}}^\dagger \\ l_{i,-,\sigma}^\dagger l_{j,+,\bar{\sigma}}^\dagger \end{pmatrix}^T \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & i\omega_{xy} - 2\omega_{xy}^2 & 0 \\ 0 & -i\omega_{xy} - 2\omega_{xy}^2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_{j,-,\bar{\sigma}} l_{i,+,\sigma} \\ l_{j,+,\bar{\sigma}} l_{i,+,\sigma} \\ l_{j,-,\bar{\sigma}} l_{i,-,\sigma} \\ l_{j,+,\bar{\sigma}} l_{i,-,\sigma} \end{pmatrix} \quad (6.2.9)$$

(6.2.9)式で行列要素をもつ部分をユニタリ変換し対角化することで、回転効果によって分裂する電子状態を記述できる。(6.2.9)式について、以下の行列についてのユニタリ変換を考える。

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} 0 & i\omega_{xy} - 2\omega_{xy}^2 \\ -i\omega_{xy} - 2\omega_{xy}^2 & 0 \end{pmatrix} \quad (6.2.10)$$

\mathbf{A} についての固有値方程式を解き固有値 λ を求める。この時、固有ベクトル $\mathbf{x} = (x_1, x_2)$ と単位行列 \mathbf{I} を用いて固有値方程式 $|\lambda \mathbf{I} - \mathbf{A}| = 0$ を解くと $\lambda = \pm(\omega_{xy}^2 + 4\omega_{xy}^4)^{0.5}$ が得られ、さらに ω_{xy}^2 までの範囲でテーラー展開すると $\lambda = \pm\omega_{xy}$ が求まる。これは(6.2.10)式で ω_{xy}^2 の項を無視し対角化した結果と等しい。よって、回転効果のハミルトニアンとしては $H_{\text{rot}}^{ij} = -J_{ij}(1-\gamma)\sum H_z^\alpha(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)\omega_{xy}$ を考えれば十分であり、 H_{rot}^{ij} は改めて以下のように記述できる。

$$\begin{aligned} H_{\text{rot}}^{ij} &= -J_{ij}(1-\gamma) \sum_{\sigma \neq \bar{\sigma}} H_z^\alpha(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \omega_{xy} \\ &= 4iJ_{ij}(1-\gamma) \sum_{\sigma \neq \bar{\sigma}} \begin{pmatrix} l_{i,+,\sigma}^\dagger l_{j,+,\bar{\sigma}}^\dagger & l_{i,-,\sigma}^\dagger l_{j,-,\bar{\sigma}}^\dagger \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_{j,+,\bar{\sigma}} l_{i,+,\sigma} \\ l_{j,-,\bar{\sigma}} l_{i,-,\sigma} \end{pmatrix} \omega_{xy} \end{aligned} \quad (6.2.11)$$

もし異方性パラメーター γ が $\gamma = 1$ であれば $E_{\text{rot}}^{ij} = 0$ であり、回転効果は生じない。これは相互作用の等方性による帰結である(Appendix A.12)。一方で、 $\gamma \neq 1$ であれば $H_{\text{rot}}^{ij} \neq 0$ となるため、回転効果によるエネルギー変化が生じる。ただし、 $\gamma \neq 1$ のときは ψ_2 と ψ_3 で記述される2電子状態の縮退も解けるため、 H_{rot}^{ij} によるエネルギー利得を稼ぐためには四極子間相互作用が等方的からわずかに異方的になっていることが重要である。

2電子状態が十六極子 H_z^α の自由度を持たない場合は ω_{xy}^2 の項が最低次となるから、エネルギー分裂が生じる可能性がある。 ψ_1, ψ_2, ψ_2 の状態に対し、 ω_{xy}^2 の項は波動関数を保ったままエネルギーのみを分裂させる効果として作用する。

(6.2.11)式は、ユニタリ行列 \mathbf{U} を用いて以下のように対角化できる。

$$\begin{aligned}
H_{\text{rot}}^{ij} &= 4iJ_{ij}(1-\gamma)\sum_{\sigma\neq\bar{\sigma}}(l_{i,+,\sigma}^\dagger l_{j,+,\bar{\sigma}}^\dagger, l_{i,-,\sigma}^\dagger l_{j,-,\bar{\sigma}}^\dagger)\mathbf{U}^\dagger\mathbf{U}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}\mathbf{U}^\dagger\mathbf{U}\begin{pmatrix} l_{j,-,\bar{\sigma}}l_{i,-,\sigma} \\ l_{j,-,\bar{\sigma}}l_{i,-,\sigma} \end{pmatrix}\omega_{xy} \\
&= 4J_{ij}(1-\gamma)\sum_{\sigma\neq\bar{\sigma}}\mathbf{B}_{\sigma,\bar{\sigma}}^{ij\dagger}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}\mathbf{B}_{\sigma,\bar{\sigma}}^{ij}\omega_{xy}
\end{aligned} \tag{6.2.12}$$

ここで、 $\mathbf{U}^\dagger\mathbf{U} = 1$ となることを用いた。ユニタリ行列 \mathbf{U} と H_{rot}^{ij} を対角化する生成消滅演算子 $\mathbf{B}_{\sigma,-\sigma}^{ij}$ は以下のように記述できる。

$$\mathbf{U} = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} e^{-i\frac{3\pi}{4}} & e^{i\frac{3\pi}{4}} \\ e^{i\frac{3\pi}{4}} & e^{-i\frac{3\pi}{4}} \end{pmatrix} \tag{6.2.13}$$

$$\mathbf{B}_{\sigma,\bar{\sigma}}^{ij} = \begin{pmatrix} \mathbf{B}_+^{ij} \\ \mathbf{B}_-^{ij} \end{pmatrix} = \mathbf{U}\begin{pmatrix} l_{j,+,\bar{\sigma}}l_{i,+,\sigma} \\ l_{j,-,\bar{\sigma}}l_{i,-,\sigma} \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} e^{-i\frac{3\pi}{4}}l_{j,+,\bar{\sigma}}l_{i,+,\sigma} + e^{i\frac{3\pi}{4}}l_{j,-,\bar{\sigma}}l_{i,-,\sigma} \\ e^{i\frac{3\pi}{4}}l_{j,+,\bar{\sigma}}l_{i,+,\sigma} + e^{-i\frac{3\pi}{4}}l_{j,-,\bar{\sigma}}l_{i,-,\sigma} \end{pmatrix} \tag{6.2.14}$$

(6.2.12)式は、 \mathbf{B}_+^{ij} と \mathbf{B}_-^{ij} で記述される 2 電子状態のエネルギーが、回転効果 H_{rot}^{ij} によって分裂することを示している。(6.2.12)式から、 H_{rot}^{ij} は十六極子 H_z^α を用いて以下のように記述できる。

$$H_{\text{rot}}^{ij} = -2J_{ij}(1-\gamma)\sum_{\sigma\neq\bar{\sigma}}H_z^\alpha(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)\omega_{xy} \tag{6.2.15}$$

ここで、十六極子は生成消滅演算子 $\mathbf{B}_\pm^{ij\dagger}$ と \mathbf{B}_\pm^{ij} を用いて以下のように記述できる。

$$H_z^\alpha(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = -2(\mathbf{B}_+^{ij\dagger}\mathbf{B}_+^{ij} - \mathbf{B}_-^{ij\dagger}\mathbf{B}_-^{ij}) \tag{6.2.16}$$

$m = \pm$ と置けば、 $\mathbf{B}_m^{ij\dagger}\mathbf{B}_m^{ij}$ は状態 m の数密度演算子となる。この結果は、 ω_{xy} によって 2 電子状態 + と - の占有数の差が生じることで、電気十六極子が有限の値を持つことを示している。これは、生成消滅演算子を用いた四極子-歪み相互作用と同様の構造であり (Appendix A7)、1 電子系での四極子-歪み相互作用による縮退した電子準位の分裂と対応付けることができる。このとき、 \mathbf{B}_+^{ij} , \mathbf{B}_-^{ij} で記述される電子状態の波動関数は、それぞれ以下のように記述できる。

$$\begin{aligned}
\psi_+(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ e^{-i\frac{3\pi}{4}} \lambda_+(\mathbf{r}_i) \lambda_+(\mathbf{r}_j) + e^{i\frac{3\pi}{4}} \lambda_-(\mathbf{r}_i) \lambda_-(\mathbf{r}_j) \right\} \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \alpha(\mathbf{r}_i) \beta(\mathbf{r}_j) - \beta(\mathbf{r}_i) \alpha(\mathbf{r}_j) \} \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \lambda_+ \left(r_i, \theta_i, \varphi_i - \frac{3\pi}{4} \right) \lambda_+(r_j, \theta_j, \varphi_j) + \lambda_- \left(r_i, \theta_i, \varphi_i - \frac{3\pi}{4} \right) \lambda_-(r_j, \theta_j, \varphi_j) \right\} \quad (6.2.17) \\
&\quad \times \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \alpha(\mathbf{r}_i) \beta(\mathbf{r}_j) - \beta(\mathbf{r}_i) \alpha(\mathbf{r}_j) \}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\psi_-(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ e^{i\frac{3\pi}{4}} \lambda_+(\mathbf{r}_i) \lambda_+(\mathbf{r}_j) + e^{-i\frac{3\pi}{4}} \lambda_-(\mathbf{r}_i) \lambda_-(\mathbf{r}_j) \right\} \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \alpha(\mathbf{r}_i) \beta(\mathbf{r}_j) - \beta(\mathbf{r}_i) \alpha(\mathbf{r}_j) \} \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \lambda_+ \left(r_i, \theta_i, \varphi_i + \frac{3\pi}{4} \right) \lambda_+(r_j, \theta_j, \varphi_j) + \lambda_- \left(r_i, \theta_i, \varphi_i + \frac{3\pi}{4} \right) \lambda_-(r_j, \theta_j, \varphi_j) \right\} \quad (6.2.18) \\
&\quad \times \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \alpha(\mathbf{r}_i) \beta(\mathbf{r}_j) - \beta(\mathbf{r}_i) \alpha(\mathbf{r}_j) \}
\end{aligned}$$

ψ_+ と ψ_- は \mathbf{r}_i の電子と \mathbf{r}_j の電子間の位相が $\pm 3\pi/4$ ずれた波動関数である。これは、(6.1.1)式から(6.1.3)式を $\lambda_{\pm}(\theta_i, \varphi_i)$ を用いて記述した波動関数には見られない特徴である (Appendix A.11)。

図 6.2-1 に、回転効果による縮退した 2 電子状態の分裂図を示す。摂動として超音波による回転 ω_{xy} が系に加わると、2 電子状態 ψ_+ と ψ_- がもつ十六極子 H_z^α が ω_{xy} と結合し、 ψ_+ と ψ_- 間に $8J_{ij}(1-\gamma)$ のエネルギーギャップが生じる。四極子感受率による C_{66} の解析で決定した四極子間相互作用 $J_{ij} = \Theta = -47 \text{ K}$ を用い、 H_z^α の最大値 2 を用いると、ギャップの大きさは $376(1-\gamma) [\text{K}]$ と記述できる。例として $\gamma = 0.94$ のときのギャップの大きさを計算すると約 23 K となり、超伝導転移温度と同程度になる。また、 z 軸に対して反時計回りの回転を $+\omega_{xy}$ 、時計回りの回転を $-\omega_{xy}$ とすれば、回転の方向によってエネルギーが低下する状態が決定でき

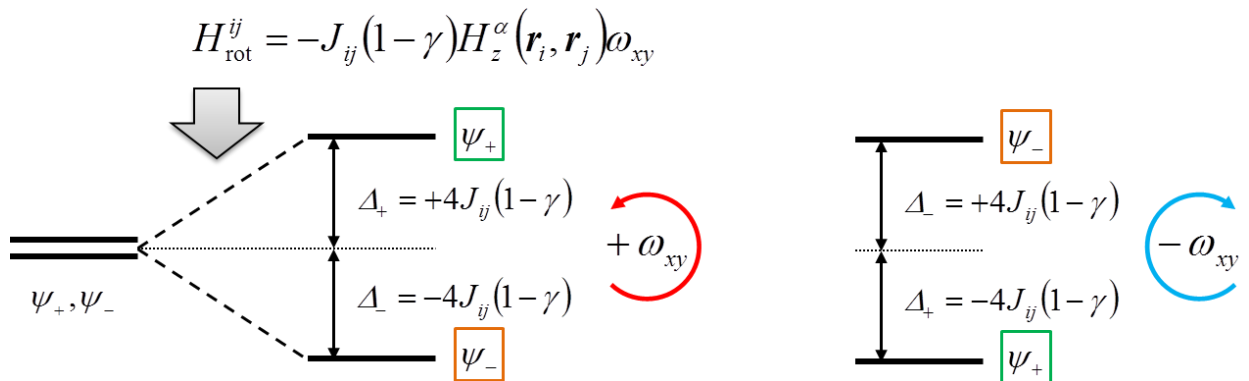


図 6.2-1. 十六極子-回転相互作用 H_{rot}^{ij} による 2 電子状態 ψ_+ と ψ_- の分裂。
 ψ_+ と ψ_- は回転方向で区別できる量子状態である。

る．これは， ψ_+ と ψ_- が回転方向によって区別される量子状態であることを示している．

十六極子をもつ 2 電子状態を記述する場の演算子 Ψ_{\pm}^{ij} は，(6.2.13)式に示した生成消滅演算子 $B_m^{ij\dagger}$ ， B_m^{ij} と，(6.2.17)式と(6.2.18)式に示した波動関数 ψ_+ と ψ_- ，およびスピン部分 $v_{\sigma\bar{\sigma}}$ を用いることで，以下のように記述できる．

$$\Psi_{\pm}^{ij} = B_{\pm}^{ij} \psi_{\pm}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) v_{\sigma\bar{\sigma}} \quad (6.2.19)$$

$$\Psi_{\pm}^{ij*} = B_{\pm}^{ij\dagger} \psi_{\pm}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)^* v_{\sigma\bar{\sigma}}^* \quad (6.2.20)$$

3d 電子の波動関数として $\psi_{y'z}$ と $\psi_{zx'}$ を用いた場合， ψ_+ と ψ_- は以下のように記述できる．

$$\begin{aligned} \psi_+(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + \psi_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{\psi_{y'z}(\mathbf{r}_i) + \psi_{zx'}(\mathbf{r}_i)}{\sqrt{2}} \psi_{y'z}(\mathbf{r}_j) + \frac{\psi_{y'z}(\mathbf{r}_i) - \psi_{zx'}(\mathbf{r}_i)}{\sqrt{2}} \psi_{zx'}(\mathbf{r}_j) \right) \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \alpha(\mathbf{r}_i) \beta(\mathbf{r}_j) - \beta(\mathbf{r}_i) \alpha(\mathbf{r}_j) \} \end{aligned} \quad (6.2.21)$$

$$\begin{aligned} \psi_-(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) - \psi_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{\psi_{y'z}(\mathbf{r}_i) - \psi_{zx'}(\mathbf{r}_i)}{\sqrt{2}} \psi_{y'z}(\mathbf{r}_j) - \frac{\psi_{y'z}(\mathbf{r}_i) + \psi_{zx'}(\mathbf{r}_i)}{\sqrt{2}} \psi_{zx'}(\mathbf{r}_j) \right) \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \alpha(\mathbf{r}_i) \beta(\mathbf{r}_j) - \beta(\mathbf{r}_i) \alpha(\mathbf{r}_j) \} \end{aligned} \quad (6.2.22)$$

ψ_+ と ψ_- の \mathbf{r}_i の部分に着目すると，もとの波動関数 ψ_2 と ψ_3 の \mathbf{r}_i 部分だけを z 軸周りに 45° だけ回転させた関数として理解できる．

以上から，回転効果が十六極子と回転の 1 次結合として理解できることがわかった．他方，(6.2.1)式を用いると H_{rot}^{ij} は以下のように記述できる．

$$H_{\text{rot}}^{ij} = i[l_z(\mathbf{r}_i) + l_z(\mathbf{r}_j), H_{\text{QQ}}^{ij}] \omega_{xy} = -\frac{\partial}{\partial t} \hbar \{ l_z(\mathbf{r}_i) + l_z(\mathbf{r}_j) \} \omega_{xy} \quad (6.2.23)$$

異方性パラメーターが $\gamma = 1$ となる場合は $H_{\text{rot}}^{ij} = 0$ であるから，全角運動量の z 成分 $l_z(\mathbf{r}_i) + l_z(\mathbf{r}_j)$ と H_{QQ}^{ij} が交換する．これは，全角運動量の z 成分が保存することを意味し，等方的な四極子間相互作用に対する回転操作がユニタリ変換であることを示している．一方で， $\gamma \neq 1$ の場合は回転 ω_{xy} と電子間に働くトルクが結合する．よって，十六極子は電子間に働くトルクを表している．反時計回りの回転 $+\omega_{xy}$ の場合，トルクは時計回りの方向に働き，回転した系をもとに戻す

ような復元力として理解できる.

次に, $B_{\pm}^{ij\dagger}$ と B_{\pm}^{ij} の波数依存性を議論するため, (6.2.16A)式と(6.2.17A)式のフーリエ変換を考える. たとえば, B_{+} についてのフーリエ変換は以下のように記述できる.

$$\begin{aligned}
B_{+}^{ij} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(e^{-i\frac{3\pi}{4}} l_{j,+\bar{\sigma}} l_{i,+\sigma} + e^{i\frac{3\pi}{4}} l_{j,-\bar{\sigma}} l_{i,-\sigma} \right) \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_j} e^{-i\frac{3\pi}{4}} l_{+, \bar{\sigma}}(\mathbf{k}_j) e^{i\mathbf{k}_j \cdot \mathbf{r}_j} l_{+, \sigma}(\mathbf{k}_i) e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}_i} + \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_j} e^{i\frac{3\pi}{4}} l_{-, \bar{\sigma}}(\mathbf{k}_j) e^{i\mathbf{k}_j \cdot \mathbf{r}_j} l_{-, \sigma}(\mathbf{k}_i) e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}_i} \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{\mathbf{k}_G, \mathbf{k}_R} \left\{ e^{-i\frac{3\pi}{4}} l_{+, \bar{\sigma}} \left(\frac{1}{2} \mathbf{k}_G - \mathbf{k}_R \right) l_{+, \sigma} \left(\frac{1}{2} \mathbf{k}_G + \mathbf{k}_R \right) + e^{i\frac{3\pi}{4}} l_{-, \bar{\sigma}} \left(\frac{1}{2} \mathbf{k}_G - \mathbf{k}_R \right) l_{-, \sigma} \left(\frac{1}{2} \mathbf{k}_G + \mathbf{k}_R \right) \right\} e^{i\mathbf{k}_G \cdot \mathbf{r}_G} e^{i\mathbf{k}_R \cdot \mathbf{r}_R} \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{\mathbf{k}_R} \left\{ e^{-i\frac{3\pi}{4}} l_{+, \bar{\sigma}}(-\mathbf{k}_R) l_{+, \sigma}(\mathbf{k}_R) + e^{i\frac{3\pi}{4}} l_{-, \bar{\sigma}}(-\mathbf{k}_R) l_{-, \sigma}(\mathbf{k}_R) \right\} e^{i\mathbf{k}_R \cdot \mathbf{r}_R} \\
&\equiv \sum_{\mathbf{k}_R} B_{+}^{ij}(\mathbf{k}_R) e^{i\mathbf{k}_R \cdot \mathbf{r}_R}
\end{aligned} \tag{6.2.24}$$

ここで, $l_{i,m,\sigma}$ のフーリエ変換は以下のように記述できる.

$$l_{i,+, \sigma} = \sum_{\mathbf{k}_i} l_{+, \sigma}(\mathbf{k}_i) e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}_i} \tag{6.2.25}$$

$B_{+}^{ij}(\mathbf{k}_R)$ が波数表示の B_{+}^{ij} であり, 以下のように記述できる.

$$B_{+}^{ij}(\mathbf{k}_R) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ e^{-i\frac{3\pi}{4}} l_{+, \bar{\sigma}}(-\mathbf{k}_R) l_{+, \sigma}(\mathbf{k}_R) + e^{i\frac{3\pi}{4}} l_{-, \bar{\sigma}}(-\mathbf{k}_R) l_{-, \sigma}(\mathbf{k}_R) \right\} \tag{6.2.26}$$

ここで, 2つの電子の重心座標 $\mathbf{r}_G = (\mathbf{r}_i + \mathbf{r}_j)/2$, 重心波数 $\mathbf{k}_G = \mathbf{k}_i + \mathbf{k}_j$, 相対座標 $\mathbf{r}_R = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$, 相対波数 $\mathbf{k}_R = (\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_j)/2$ を定義した. 後に議論するように, クーパー対が十六極子を持つ可能性を考慮するため, 重心波数 $\mathbf{k}_G = 0$ となる波数 $\mathbf{k}_j = -\mathbf{k}_i$ を選んだ. よって, 生成消滅演算子 $B_{\pm}^{ij\dagger}$ と B_{\pm}^{ij} を波数表示した結果は, 以下のように記述できる.

$$B_{\pm}^{ij}(\mathbf{k}_R) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ e^{\mp i\frac{3\pi}{4}} l_{+, \bar{\sigma}}(-\mathbf{k}_R) l_{+, \sigma}(\mathbf{k}_R) + e^{\pm i\frac{3\pi}{4}} l_{-, \bar{\sigma}}(-\mathbf{k}_R) l_{-, \sigma}(\mathbf{k}_R) \right\}. \tag{6.2.27}$$

$$B_{\pm}^{ij\dagger}(\mathbf{k}_R) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ e^{\mp i\frac{3\pi}{4}} l_{+, \sigma}^{\dagger}(\mathbf{k}_R) l_{+, \bar{\sigma}}^{\dagger}(-\mathbf{k}_R) + e^{\pm i\frac{3\pi}{4}} l_{-, \sigma}^{\dagger}(\mathbf{k}_R) l_{-, \bar{\sigma}}^{\dagger}(-\mathbf{k}_R) \right\}. \tag{6.2.28}$$

これら生成消滅演算子は，以下の交換関係を満たす．

$$\left[B_{\pm}^{ij}(\mathbf{k}_R), B_{\pm}^{ij\dagger}(\mathbf{k}_R') \right] = \left\{ 1 - \frac{n_{+, \sigma}(\mathbf{k}_R) + n_{+, \bar{\sigma}}(-\mathbf{k}_R) + n_{-, \sigma}(\mathbf{k}_R) + n_{-, \bar{\sigma}}(-\mathbf{k}_R)}{2} \right\} \delta_{\mathbf{k}_R, \mathbf{k}_R'} \quad (6.2.29)$$

(6.2.29)の結果を導く際に，フェルミ粒子についての反交換関係 $l_{m, \sigma}^{\dagger}(\mathbf{k})l_{m', \sigma'}(\mathbf{k}') + l_{m', \sigma'}(\mathbf{k}')l_{m, \sigma}^{\dagger}(\mathbf{k}) = \delta_{m, m'}\delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}\delta_{\sigma\sigma'}$ を用いた．ここで， $n_{m, \sigma}(\mathbf{k}) = l_{m, \sigma}^{\dagger}(\mathbf{k})l_{m, \sigma}(\mathbf{k})$ は，状態 $m = \pm$ ，スピン $\sigma = \uparrow, \downarrow$ ，波数 \mathbf{k} のフェルミ粒子の数密度演算子である．今の場合，サイト i とサイト j それぞれについて 2 種類の軌道を設定し，かつ 2 つの電子を考えていることから， $n_{+, \sigma}(\mathbf{k}_R) + n_{+, -\sigma}(-\mathbf{k}_R) + n_{-, \sigma}(\mathbf{k}_R) + n_{-, -\sigma}(-\mathbf{k}_R)$ の最大値は 2 となる．このとき，(6.2.29)式はゼロとなる．

波数表示の生成消滅演算子 $B_m^{ij\dagger}$ と B_m^{ij} を導いた際に，電子対の重心波数 $\mathbf{k}_G = 0$ を選んだ．2 つの電子の全スピンは $S = 0$ であるから， $B_{\pm}^{ij\dagger}(\mathbf{k}_R)$ と $B_{\pm}^{ij}(\mathbf{k}_R)$ で記述される電子対は，s 波のクーパー対の条件を満たしている．よって，回転効果に対角化する電子対がクーパー対となった場合，フェルミ粒子の数密度は $n_{m, \sigma}(\mathbf{k}_R) = 0$ となるから(6.2.29)式の右辺は 1 となり，ボース粒子の交換関係が得られる．以上から， $B_{\pm}^{ij\dagger}(\mathbf{k}_R)$ と $B_{\pm}^{ij}(\mathbf{k}_R)$ によって記述される電子状態は，ボース粒子としての性質を備えていることがわかった． $B_{\pm}^{ij\dagger}(\mathbf{k}_R)$ と $B_{\pm}^{ij}(\mathbf{k}_R)$ は，(6.2.27)式に加えて以下の交換関係も満たす．

$$\left[B_{\pm}^{ij}(\mathbf{k}_R), B_{\pm}^{ij\dagger}(\mathbf{k}_R') \right] = \mp i \frac{n_{+, \sigma}(\mathbf{k}_R) + n_{+, \bar{\sigma}}(-\mathbf{k}_R) - n_{-, \sigma}(\mathbf{k}_R) - n_{-, \bar{\sigma}}(-\mathbf{k}_R)}{2} \delta_{\mathbf{k}_R, \mathbf{k}_R'} \quad (6.2.30)$$

2 電子状態が縮退している場合， $n_{+, \sigma}(\mathbf{k}_R)$ ， $n_{+, -\sigma}(-\mathbf{k}_R)$ ， $n_{-, \sigma}(\mathbf{k}_R)$ ， $n_{-, -\sigma}(-\mathbf{k}_R)$ はすべて等しくなるから(6.2.30)式の右辺はゼロとなる．もし十六極子秩序によって+と-の状態の占有に片寄りが生じる場合には，(6.2.30)式の右辺は有限の値を持つ．さらに，電子が束縛状態となりクーパー対となる場合にも，右辺がゼロとなる．これらの電子対は，(6.1.10)式 of 四極子間相互作用によって形成される．そのため， $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ の超伝導は異方的な四極子間相互作用が重要である．

以上の結果を用いて，(6.2.15)式を波数表示する．波数 \mathbf{q} で振動方向 s の横波フォノンの生成消滅演算子 $a_s(\mathbf{q})$ と $a_s^{\dagger}(\mathbf{q})$ ($s = x, y$)，およびその時の周波数を $\omega_s(\mathbf{q})$ とすると，フォノンによる回転場 ω_{xy} は以下のように記述できる(Appendix A.6)．

$$\begin{aligned} \omega_{xy}(\mathbf{r}, t) = & \frac{i}{2} \sum_{\mathbf{q}} \sqrt{\frac{\hbar}{2V\rho_M\omega_y(\mathbf{q})}} q_x \left\{ a_y(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} e^{-i\omega_y(\mathbf{q})t} - a_y^{\dagger}(\mathbf{q}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} e^{i\omega_y(\mathbf{q})t} \right\} \\ & - \frac{i}{2} \sum_{\mathbf{q}} \sqrt{\frac{\hbar}{2V\rho_M\omega_x(\mathbf{q})}} q_y \left\{ a_x(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} e^{-i\omega_x(\mathbf{q})t} - a_x^{\dagger}(\mathbf{q}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} e^{i\omega_x(\mathbf{q})t} \right\} \end{aligned} \quad (6.2.31)$$

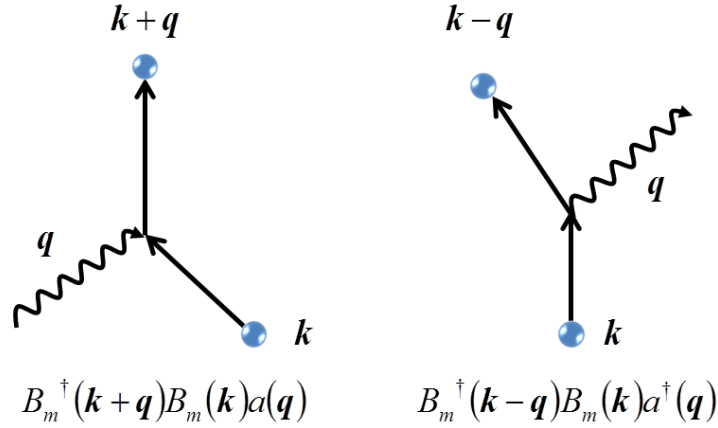


図 6.2-2. H_{rot} による電子対と回転場の散乱のダイアグラム．左図は電子対がフォノンから波数 q を奪う過程，右図は電子対がフォノンに波数 q を奪われる過程を表す[65]．

(6.2.15)式と(6.2.29)式から，波数表示の H_{rot}^{ij} は以下のように記述できる．

$$H_{\text{rot}}^{ij} = -2(1-\gamma) \sum_{\mathbf{k}_R, \mathbf{q}} J(\mathbf{k}_R, \mathbf{q}) H_z^\alpha(\mathbf{k}_R, \mathbf{q}) \omega_{xy}(\mathbf{q}) \quad (6.2.32)$$

ここで，波数表示の十六極子演算子 $H_z^\alpha(\mathbf{k}_R, \mathbf{q})$ は以下のように記述できる．

$$H_z^\alpha(\mathbf{k}_R, \mathbf{q}) = -2 \left\{ B_+^{ij\dagger}(\mathbf{k}_R + \mathbf{q}) B_+^{ij}(\mathbf{k}_R) - B_-^{ij\dagger}(\mathbf{k}_R + \mathbf{q}) B_-^{ij}(\mathbf{k}_R) \right\} \quad (6.2.33)$$

また，回転場 $\omega_{xy}(\mathbf{q})$ は以下のように記述できる．

$$\begin{aligned} \omega_{xy}(\mathbf{q}) = & \frac{i}{2} \sqrt{\frac{\hbar}{2V\rho_M\omega_y(\mathbf{q})}} q_x \left[a_y(\mathbf{q}) e^{-i\omega_y(\mathbf{q})t} - a_y^\dagger(-\mathbf{q}) e^{i\omega_y(\mathbf{q})t} \right] \\ & - \frac{i}{2} \sqrt{\frac{\hbar}{2V\rho_M\omega_x(\mathbf{q})}} q_y \left[a_x(\mathbf{q}) e^{-i\omega_x(\mathbf{q})t} - a_x^\dagger(-\mathbf{q}) e^{i\omega_x(\mathbf{q})t} \right] \end{aligned} \quad (6.2.34)$$

(6.2.32)式を導く際，回転場と電子対の散乱の前後で運動量が保存するとした．また，フォノンは電子対の重心運動量は変化させず[50]，相対運動量のみを変化させることを用いた(Appendix. A.13)．ここで， ρ_M は弾性体の質量密度， V は弾性体の体積である．この散乱のダイアグラムを，図 6.2-2 に示す．ここで，相対波数 \mathbf{k}_R を \mathbf{k} とおいた．以上から，十六極子 $H_z^\alpha(\mathbf{k}, \mathbf{q})$ をもつ電子の対が，超音波の回転 ω_{xy} により観測できることが分かった．特に，回転効果を対角化する2電子状態が束縛状態を形成した場合，クーパ対の条件を満たすような準粒子として振る舞うようになれば，超音波による回転は十六極子を通して準粒子を観測できる外場となる．

6.3 十六極子-回転結合を媒介とした電子対の間の相互作用

(6.2.15)式の十六極子-回転相互作用 H_{rot}^{ij} の記述によって、超音波の回転により電子対がもつ電気十六極子の感受率を観測できることが分かった。しかし、 H_{rot}^{ij} は 1 体のハミルトニアンであるため、感受率は有限温度ではなく絶対零度に向かって発散する。そのため、 $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_2\text{As}_2$ の超伝導転移点に向かっての臨界減速を記述するためには、電子対の間に働く十六極子間相互作用が必要である。ここでは、十六極子-回転相互作用を介して電子対の間に相互作用が働く過程を考えることで、十六極子間相互作用を導く。

電子対の運動エネルギー項 H_K' と、(5.3.2)式で示したフォノンのエネルギー項 H_{ph} の和を H_0' とし、 H_0' に対する摂動として H_{rot}^{ij} を取り扱う。 H_K' は、以下のように記述できる。

$$H_K' = \sum_m \sum_k \{ \varepsilon_m(\mathbf{k}) - \mu \} B_m^\dagger(\mathbf{k}) B_m(\mathbf{k}) \quad (6.3.1)$$

ここで、 $m = \pm$ とした。また、生成消滅演算子の添え字 i と j を省略した。 $\varepsilon_m(\mathbf{k})$ は、化学ポテンシャル μ を基準としたときの、状態 m の電子対の運動エネルギーである。このとき、フォノンを媒介とした電子の対の間に働く相互作用のハミルトニアン H_{ind} のエネルギーは、以下のように記述できる (Appendix. A.8)。

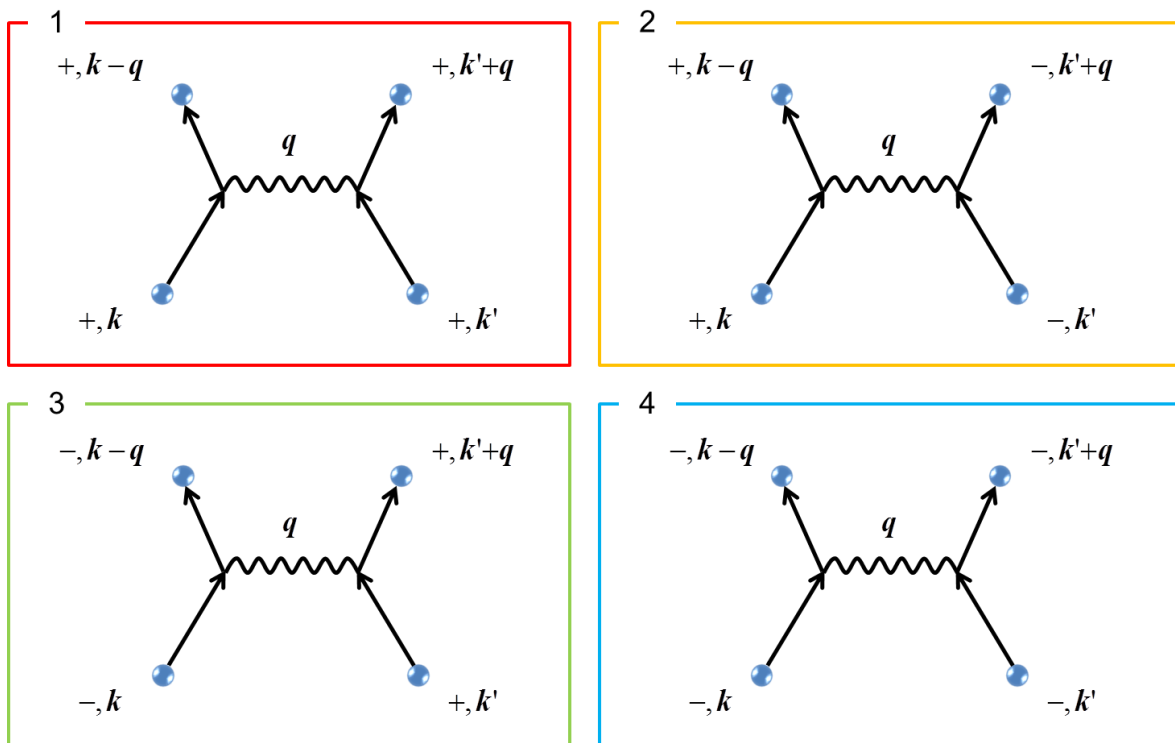


図 6.3-1 電子対間相互作用による散乱を示すダイアグラム

$$\langle f_i | H_{\text{ind}} | i_i \rangle = \frac{\lambda^2}{2} \sum_i \sum_{p_i} \left\{ \langle f_i | H_{\text{rot}} | p_i \rangle \frac{\langle p_i | H_{\text{rot}} | i_i \rangle}{\varepsilon_i - \varepsilon_{p_i}} - \frac{\langle f_i | H_{\text{rot}} | p_i \rangle}{\varepsilon_{p_i} - \varepsilon_{f_i}} \langle p_i | H_{\text{rot}} | i_i \rangle \right\} \quad (6.3.2)$$

ここで、回転効果のハミルトニアンへの添え字 i と j を省略した。 λ は摂動展開の係数であり、以下の議論では $\lambda = 1$ とする。また、散乱の始状態を i_i 、中間状態を p_i 、終状態を f_i と置いた。 i は、散乱過程で考慮する2つの準粒子の組み合わせの数であり、それぞれの準粒子が2つの状態を取りうるため $i = 1, 2, 3, 4$ である。図 6.3-1 に、散乱のダイアグラムを示す。この過程では、一方の電子がフォノンを奪いもう一方の電子がフォノンを返す場合と、一方の電子がフォノンを放出しもう一方の電子がフォノンを回収する場合が考えられる。 $i = 1$ が Ψ_+ 同士の散乱、 $i = 2$ と $i = 3$ が Ψ_+ と Ψ_- の散乱、 $i = 4$ が Ψ_- 同士の散乱である。詳細な計算は Appendix A.14 に記載し、ここでは最終的に得られる電子対間の相互作用 H_{ind} のみを示す。 H_{ind} は、以下のように記述できる。

$$\begin{aligned} H_{\text{ind}} &= H_{\text{ind}}^1 + H_{\text{ind}}^2 + H_{\text{ind}}^3 + H_{\text{ind}}^4 \\ &= \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}} D_+^{\text{HH}}(\mathbf{k}, \mathbf{q}) B_+^\dagger(\mathbf{k} - \mathbf{q}) B_+(\mathbf{k}) B_+^\dagger(\mathbf{k}' + \mathbf{q}) B_+(\mathbf{k}') \\ &\quad - \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}} D_+^{\text{HH}}(\mathbf{k}, \mathbf{q}) B_+^\dagger(\mathbf{k} - \mathbf{q}) B_+(\mathbf{k}) B_-^\dagger(\mathbf{k}' + \mathbf{q}) B_-(\mathbf{k}') \\ &\quad - \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}} D_-^{\text{HH}}(\mathbf{k}, \mathbf{q}) B_-^\dagger(\mathbf{k} - \mathbf{q}) B_-(\mathbf{k}) B_+^\dagger(\mathbf{k}' + \mathbf{q}) B_+(\mathbf{k}') \\ &\quad + \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}} D_-^{\text{HH}}(\mathbf{k}, \mathbf{q}) B_-^\dagger(\mathbf{k} - \mathbf{q}) B_-(\mathbf{k}) B_-^\dagger(\mathbf{k}' + \mathbf{q}) B_-(\mathbf{k}') \end{aligned} \quad (6.3.3)$$

相互作用の係数 $D_m^{\text{HH}}(\mathbf{k}, \mathbf{q})$ は、以下のように記述できる。

$$\begin{aligned} D_m^{\text{HH}}(\mathbf{k}, \mathbf{q}) &= 2(1 - \gamma)^2 J(\mathbf{k}, \mathbf{q})^2 \left\{ \frac{\hbar}{2V\rho_M \omega_y(\mathbf{q})} q_x^2 e_y^2 \frac{4\hbar\omega_y(\mathbf{q})}{\{\varepsilon_m(\mathbf{k}) - \varepsilon_m(\mathbf{k} - \mathbf{q})\}^2 - \hbar^2\omega_y(\mathbf{q})^2} \right. \\ &\quad \left. + \frac{\hbar}{2V\rho_M \omega_x(\mathbf{q})} q_y^2 e_x^2 \frac{4\hbar\omega_x(\mathbf{q})}{\{\varepsilon_m(\mathbf{k}) - \varepsilon_m(\mathbf{k} - \mathbf{q})\}^2 - \hbar^2\omega_x(\mathbf{q})^2} \right\} \end{aligned} \quad (6.3.4)$$

2電子状態が縮退している場合は、電子対の運動エネルギーが $\varepsilon_+(\mathbf{k}) = \varepsilon_-(\mathbf{k})$ とできる。このとき、 $D_+^{\text{HH}} = D_-^{\text{HH}} = D^{\text{HH}}$ が成り立つから、(6.3.3)式は改めて以下のように記述できる。

$$\begin{aligned} H_{\text{ind}} &= \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}} D^{\text{HH}}(\mathbf{k}, \mathbf{q}) \{ B_+^\dagger(\mathbf{k} - \mathbf{q}) B_+(\mathbf{k}) - B_-^\dagger(\mathbf{k} - \mathbf{q}) B_-(\mathbf{k}) \} \{ B_+^\dagger(\mathbf{k}' + \mathbf{q}) B_+(\mathbf{k}') - B_-^\dagger(\mathbf{k}' + \mathbf{q}) B_-(\mathbf{k}') \} \\ &= \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}} D^{\text{HH}}(\mathbf{k}, \mathbf{q}) H_z^\alpha(\mathbf{k}, -\mathbf{q}) H_z^\alpha(\mathbf{k}', \mathbf{q}) \end{aligned} \quad (6.3.5)$$

ここで、 $D^{\text{HH}}(\mathbf{k}, \mathbf{q})' = D^{\text{HH}}(\mathbf{k}, \mathbf{q})/4$ と置いた．この結果は，フォノンによる回転場を介した電子対の間の相互作用が，十六極子間相互作用として理解できることを示している．

第五章の歪み場を介した四極子間相互作用 $H_{\text{ind}}^{\text{QQ}}$ の導出過程で議論したように，強的と反強的のどちらの十六極子間相互作用が系のエネルギー利得を生じるかは， $D_m^{\text{HH}}(\mathbf{k}, \mathbf{q})'$ の符号を調べればよい．符号評価のため，対のエネルギーと横波フォノンの振動数が以下の式で記述できるとする．

$$\varepsilon_+(\mathbf{k}) = \varepsilon_-(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \quad (6.3.6)$$

$$\omega_x(\mathbf{q}) = \omega_y(\mathbf{q}) = v_{66} q \quad (6.3.7)$$

ここで、 m^* は電子対の質量， v_{66} は弾性定数 C_{66} モードの横波超音波の音速である．(6.3.6)式と(6.3.7)式から，(6.3.4)式について以下の結果が得られる．

$$\begin{aligned} D_m^{\text{HH}}(\mathbf{k}, \mathbf{q})' &= (1-\gamma)^2 J(\mathbf{k}, \mathbf{q})^2 \frac{\hbar}{2V\rho_M \omega(\mathbf{q})} q^2 \frac{4\hbar\omega(\mathbf{q})}{\{\varepsilon_m(\mathbf{k}) - \varepsilon_m(\mathbf{k}-\mathbf{q})\}^2 - \hbar^2 \omega(\mathbf{q})^2} \\ &= (1-\gamma)^2 J(\mathbf{k}, \mathbf{q})^2 \frac{\hbar^2}{V} \frac{1}{\rho_M} \frac{q^2}{\left\{ \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} - \frac{\hbar^2 (k-q)^2}{2m^*} \right\}^2 - \hbar^2 v_{66}^2 q^2} \\ &\xrightarrow{q \rightarrow 0} \frac{1}{4} (1-\gamma)^2 J(\mathbf{k}, 0)^2 \frac{\hbar^2}{V} \frac{1}{\rho_M} \frac{1}{\left(\frac{\hbar^2}{2m^*} \right)^2 \left(k^2 - \frac{m^{*2} v_{66}^2}{\hbar^2} \right)} \end{aligned} \quad (6.3.8)$$

ここで，低エネルギー領域のフォノンを議論するために $\mathbf{q} \rightarrow 0$ の極限を取った．よって， $D_m(\mathbf{k}, \mathbf{q})'$ の符号が反転する電子対の波数 k_b' は，以下のように記述できる．

$$k_b' = \frac{m^* v_{66}}{\hbar} \quad (6.3.9)$$

この結果は，強的な十六極子間相互作用に，音速 v_{66} 以下に低下した速度をもつ電子対が寄与することを示している．

表 6.3-1 に，(6.3.9)式から計算した k_b' と，その時の対のエネルギー $\varepsilon_b' = \varepsilon(k_b')$ を示す．ここで， $m^* = 2m_e$ とした． $x = 0.1$ において， $T = 80 \text{ K}$ のときの境界波数 $k_b' = 3.403 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ と境界エネルギー $\varepsilon_b' = 5.334 \text{ GHz}$ ，および $T_{\text{SC}} = 23 \text{ K}$ での $k_b' = 3.016 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ と $\varepsilon_b' = 4.191 \text{ GHz}$ を得た． $T_{\text{SC}} = 23 \text{ K}$ での約 5 GHz のエネルギー

表 6.3-1. Ba(Fe_{0.9}Co_{0.1})₂As₂ の C₆₆ から決定した k'_b と ε_b' = ε(k'_b)

	x = 0.1 (T = 80 K)	x = 0.1 (T = 23 K)
C ₆₆ (J/m ³)	2.524 × 10 ¹⁰	1.983 × 10 ¹⁰
v ₆₆ (m/s)	1780	1746
k' _b (m ⁻¹)	3.403 × 10 ⁷	3.016 × 10 ⁷
ε _b ' (K)	0.2560	0.2011
ε _b ' (GHz)	5.334	4.191

ギースケールは，Ba(Fe_{0.9}Co_{0.1})₂As₂ の超伝導転移点近傍の緩和時間の時間スケールと同程度となっている．以上の結果は，十六極子間相互作用が超伝導転移点近傍で強的となり，緩和時間の増大に寄与することを示している．以上から，強十六極子秩序秩序を記述するハミルトニアンは，以下のように記述できる．

$$H_{\text{ind}} = \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} D^{\text{HH}}(\mathbf{k}, 0) H_z^\alpha(\mathbf{k}, 0) H_z^\alpha(\mathbf{k}', 0) \quad (6.3.10)$$

次に，強十六極子秩序による超音波吸収係数 α₆₆ や緩和時間 τ の発散的増大を議論する．第二章や第五章で述べた四極子感受率の議論を十六極子-回転相互作用に適用することで，十六極子感受率を記述できる．波数 $\mathbf{k} // [100]$ ，変位 $\mathbf{u} // [010]$ の横波超音波は歪み ε_{xy} と回転 ω_{xy} を同時に誘起するから，超音波実験により測定した弾性定数 C₆₆ や緩和時間 τ には，歪みの項に加えて回転の項が含まれている．十六極子と回転の結合による弾性定数への寄与を C' とすると，C' は以下のように記述できる．

$$C' = C^0 \left(1 - \frac{\Delta_{\text{H}}}{T - \Theta_{\text{H}}} \right) = C^0 \left(\frac{T - T_c'}{T - \Theta_{\text{H}}} \right) \quad (6.3.11)$$

ここで，C⁰ は弾性定数のバックグラウンド，Δ_H = D'(2J_{ij})²(1-γ)²/C⁰ は(6.2.15)式の十六極子-回転相互作用による弾性ソフト化の大きさ，D' は電子対の状態密度，J_{ij} は四極子間相互作用である．Θ_H は十六極子に対する Weiss 温度であり，(6.3.10)式の十六極子間相互作用の係数 D^{HH}(\mathbf{k}, \mathbf{q}) に比例する[69]．T_c' = Δ_H + Θ_H は(6.3.11)式の弾性定数がゼロとなる温度であり，十六極子と回転の結合によって生じる構造相転移の温度となる．

第四章の弾性定数 C₆₆ の解析では，四極子感受率 C₆₆ = C₆₆⁰[1-Δ(T-Θ)] より四極子間相互作用 J_{ij} = Θ = -47 K，Jahn-Teller エネルギー Δ = Dg²/C₆₆⁰ = 20.5 K および四極子-歪み結合定数 g = 1050 K を決定した．歪み ε_{xy} と回転 ω_{xy} はともに

(2.1.19)式の変位で記述できるから，共通の音速 v_{66} で伝搬する．よって， ε_{xy} による弾性定数のバックグラウンド C_{66}^0 と ω_{xy} によるバックグラウンド C^0 は等しいと考えられる．このとき， Δ_H は以下のように記述できる．

$$\Delta_H = \frac{D'(-2J_{ij})^2(1-\gamma)^2}{Dg^2} \Delta \quad (6.3.12)$$

十六極子は2つの電子によって形成されるので，もっとも単純には $D' = D/2$ と記述できる．よって， $\Delta_H = 0.5 \times (-2 \times 47)^2 \times (1-\gamma)^2 / 1050^2 \times 20.5 = 0.08(1-\gamma)^2$ [K] と計算でき， $\gamma = 0$ のとき最大の値 0.08 K となる．これは，高々 $\Delta = 20.5$ K の 250 分の 1 の大きさである．また，四極子間相互作用 H_{QQ}^{ij} がほぼ等方的となる $\gamma = 0.9$ のときは $\Delta_H = 8 \times 10^{-4}$ K となり，(6.3.11)式の右辺第二項はほぼゼロとみなせる．よって，十六極子と回転の結合による弾性ソフト化は四極子と歪みの結合による弾性ソフト化に比べて十分小さく， C_{66} の実験結果が通常四極子感受率で記述できることと整合する．

以上の議論から，十六極子と回転の結合による弾性ソフト化や構造相転移が生じないことがわかった．他方，構造相転移を伴わない十六極子秩序は可能であり，相転移点は Θ_H となる．5.4 で議論したランダウ理論を十六極子に適用することで，十六極子揺らぎの緩和時間 τ' は以下のように記述できる．

$$\tau' = \tau_0 \left(\frac{T - \Theta_H}{\Theta_H} \right)^{-1} \quad (6.3.13)$$

Θ_H は $(2J_{ij})^2(1-\gamma)^2$ に比例し， $k < k_b$ の強的な十六極子間相互作用を生じる電子対を考えれば $\Theta_H > 0$ となる．よって，緩和時間 τ' は有限温度 Θ_H に向かって臨界指数 $z\nu = 1$ で発散し，強十六極子秩序に伴う臨界減速が記述できる．

図 6.3-2 に，超音波実験によって測定した C_{66} (赤の実線)， C_{66} の四極子感受率 $C_{66} = C_{66}^0 [1 - \Delta(T - \Theta)]$ による解析結果(青の破線)， α_{66} の測定から決定した緩和時間 $\tau = \tau_0 [(T - T_{\text{critical}})/T_{\text{critical}}]^{-1}$ の解析結果(緑の実線)，および四極子感受率による解析から予想される緩和時間(茶色の実線)の温度依存性のシミュレーションを示す．四極子感受率によって C_{66} のソフト化は説明できるが，緩和時間は $T_c = \Theta + \Delta = -26.5$ K で発散するため， $T_{\text{critical}} = T_{\text{SC}} = 23$ K で発散を示す緩和時間の実験結果を説明できない．他方，十六極子効果を考慮することで， T_{SC} での緩和時間の発散が $T_{\text{critical}} = \Theta_H$ で生じる強十六極子秩序による臨界減速として理解できる．

以上から， $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_2\text{As}_2$ は強十六極子秩序を示すと考えられる．この結果は，縮退した $y'z, zx'$ 軌道が Γ_2 対称性の軌道角運動量 l_z の自由度をもち，横波超音波の回転 ω_{xy} によって2電子状態の波動関数の位相を変調できること，および等方的からわずかに異方的となった四極子間相互作用を起源とする十六極子-回転相互作用が，縮退した2電子状態を分裂させることによる帰結である．また，変位の2次の項までのテーラー展開を考慮すると，縦波超音波による回転も議論できる．よって， $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.93}\text{Co}_{0.07})_2\text{As}_2$ における $\alpha_{L[110]}$ の超伝導転移点以下

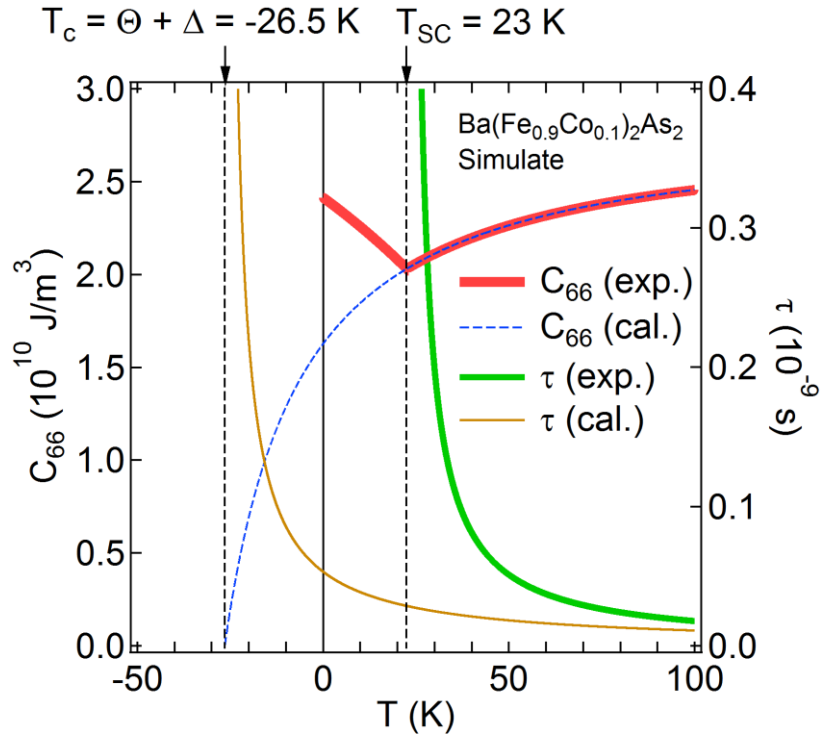


図 6.3-2 四極子感受率と十六極子感受率のシミュレート.

での増大は，十六極子揺らぎを回転によって捉えたと考えられる．

6.4 凝縮状態の議論

前節までの議論によって，超伝導転移点近傍での超音波吸収の増大が，電子対がもつ電気十六極子間の相関の発達として理解できることを述べた．ここでは，巨視的な電子対がボース凝縮し，粒子間相互作用 H_{ind} によって少数の粒子が基底状態から励起される場合を議論する．この励起準粒子による超音波の散乱を考慮することで，緩和時間 τ の低温側の臨界指数 $z\nu = 1/3$ について考察する．

(6.3.3)式で示したフォノンによる回転場を介した電子対間相互作用のハミルトニアンの中で，下記の項について考える．

$$H_{\text{ind}}^{mm'} = (-1)^{\delta_{mm'}+1} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}} D_m^{\text{HH}}(\mathbf{k}, \mathbf{q}) B_m^\dagger(\mathbf{k}-\mathbf{q}) B_m(\mathbf{k}) B_{m'}^\dagger(\mathbf{k}'+\mathbf{q}) B_{m'}(\mathbf{k}') \quad (6.4.1)$$

ここで $m, m' = \pm$ とし，(6.3.3)式の中で共通の生成消滅演算子で記述できる項を $H_{\text{ind}}^{mm'}$ とおいた．凝縮したボース粒子は運動量 $\mathbf{k} = 0$ の状態となるが，回転場を介した粒子間の相互作用により有限波数 \mathbf{q} をもつ粒子が励起される．外部からの摂動がない場合は系の全運動量が変化しないから， $H_{\text{ind}}^{mm'}$ の 4 つの生成消滅演算子のうち奇数個の演算子の波数がゼロとなる過程は存在しない．よって，最低次の近似は 2 つのボース粒子の演算子がゼロとなる場合であり，以下に示

す 6 通りが考えられる.

$$(i). \quad \mathbf{k} = \mathbf{k}' = 0 \quad : \quad \sqrt{N_0^m N_0^{m'}} \sum_{\mathbf{q}} D_m^{\text{HH}}(0, \mathbf{q}) B_m^\dagger(-\mathbf{q}) B_{m'}^\dagger(\mathbf{q}) \quad (6.4.2)$$

$$(ii). \quad \mathbf{k} = \mathbf{q} = -\mathbf{k}' \quad : \quad \sqrt{N_0^m N_0^{m'}} \sum_{\mathbf{q}} D_m^{\text{HH}}(\mathbf{q}, \mathbf{q}) B_m(\mathbf{q}) B_{m'}(-\mathbf{q}) \quad (6.4.3)$$

$$(iii). \quad \mathbf{q} = 0 = \mathbf{k} \quad : \quad N_0^m \sum_{\mathbf{k}'} D_m^{\text{HH}}(0, 0) B_{m'}^\dagger(\mathbf{k}') B_{m'}(\mathbf{k}') \quad (6.4.4)$$

$$(iv). \quad \mathbf{q} = 0 = \mathbf{k}' \quad : \quad N_0^m \sum_{\mathbf{k}} D_m^{\text{HH}}(\mathbf{k}, 0) B_m^\dagger(\mathbf{k}) B_m(\mathbf{k}) \quad (6.4.5)$$

$$(v). \quad \mathbf{k} = 0, \mathbf{k}' = -\mathbf{q}' \quad : \quad \sqrt{N_0^m N_0^{m'}} \sum_{\mathbf{q}} D_m^{\text{HH}}(0, \mathbf{q}) B_m^\dagger(-\mathbf{q}) B_{m'}(-\mathbf{q}) \quad (6.4.6)$$

$$(vi). \quad \mathbf{k}' = 0, \mathbf{k} = \mathbf{q} \quad : \quad \sqrt{N_0^m N_0^{m'}} \sum_{\mathbf{q}} D_m^{\text{HH}}(\mathbf{q}, \mathbf{q}) B_m(\mathbf{q}) B_{m'}^\dagger(\mathbf{q}) \quad (6.4.7)$$

ここで、凝縮して基底状態にあるボース粒子の数が 10^{23} 個と巨視的な場合を仮定し、 $B_m^\dagger(0) = B_m(0) = (N_0^m)^{0.5}$ とおいた。 N_0^m は、単位体積当たり存在し、基底状態にいる状態 m のボース粒子数である。図 6.4-1 に、(i)から(vi)の近似のダイアグラムを示す。近似(i)は、凝縮した基底状態から、状態 m と m' の 2 つの準粒子が H_{ind} によって励起された状態である。近似(ii)は(i)とは逆であり、励起されている準粒子が基底状態に落ちる過程を表す。近似(iii)と(iv)は、 H_{ind} によらない励起を、(v)と(vi)は H_{ind} による粒子間の散乱を記述する項である。

フォノンの周波数を $\omega_x(\mathbf{q}) = \omega_x(\mathbf{q}) = \omega(\mathbf{q})$, 励起準粒子の運動エネルギーを $\varepsilon_+(\mathbf{k}) = \varepsilon_-(\mathbf{k})$, 基底状態のボース粒子数を $N_0^+ = N_0^-$ と置くことで、以下の還元ハミルトニアン H_{red} が得られる。

$$\begin{aligned} H_{\text{red}} = & \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_+(\mathbf{k}) B_+^\dagger(\mathbf{k}) B_+(\mathbf{k}) + \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_-(\mathbf{k}) B_-^\dagger(\mathbf{k}) B_-(\mathbf{k}) \\ & + N_0^+ \sum_{\mathbf{k}} D_+^{\text{E}}(\mathbf{k}) \{ B_+^\dagger(-\mathbf{k}) B_+^\dagger(\mathbf{k}) + B_+(\mathbf{k}) B_+(-\mathbf{k}) + B_+^\dagger(-\mathbf{k}) B_+(-\mathbf{k}) + B_+(\mathbf{k}) B_+^\dagger(\mathbf{k}) \} \\ & - \sqrt{N_0^+ N_0^-} \sum_{\mathbf{k}} D_+^{\text{E}}(\mathbf{k}) \{ B_+^\dagger(-\mathbf{k}) B_-^\dagger(\mathbf{k}) + B_+(\mathbf{k}) B_-(-\mathbf{k}) + B_+^\dagger(-\mathbf{k}) B_-(-\mathbf{k}) + B_+(\mathbf{k}) B_-^\dagger(\mathbf{k}) \} \\ & - \sqrt{N_0^+ N_0^-} \sum_{\mathbf{k}} D_-^{\text{E}}(\mathbf{k}) \{ B_-^\dagger(-\mathbf{k}) B_+^\dagger(\mathbf{k}) + B_-(\mathbf{k}) B_+(-\mathbf{k}) + B_-^\dagger(-\mathbf{k}) B_+(-\mathbf{k}) + B_-(\mathbf{k}) B_+^\dagger(\mathbf{k}) \} \\ & + N_0^- \sum_{\mathbf{k}} D_-^{\text{E}}(\mathbf{k}) \{ B_-^\dagger(-\mathbf{k}) B_-^\dagger(\mathbf{k}) + B_-(\mathbf{k}) B_-(-\mathbf{k}) + B_-^\dagger(-\mathbf{k}) B_-(-\mathbf{k}) + B_-(\mathbf{k}) B_-^\dagger(\mathbf{k}) \} \end{aligned} \quad (6.4.8)$$

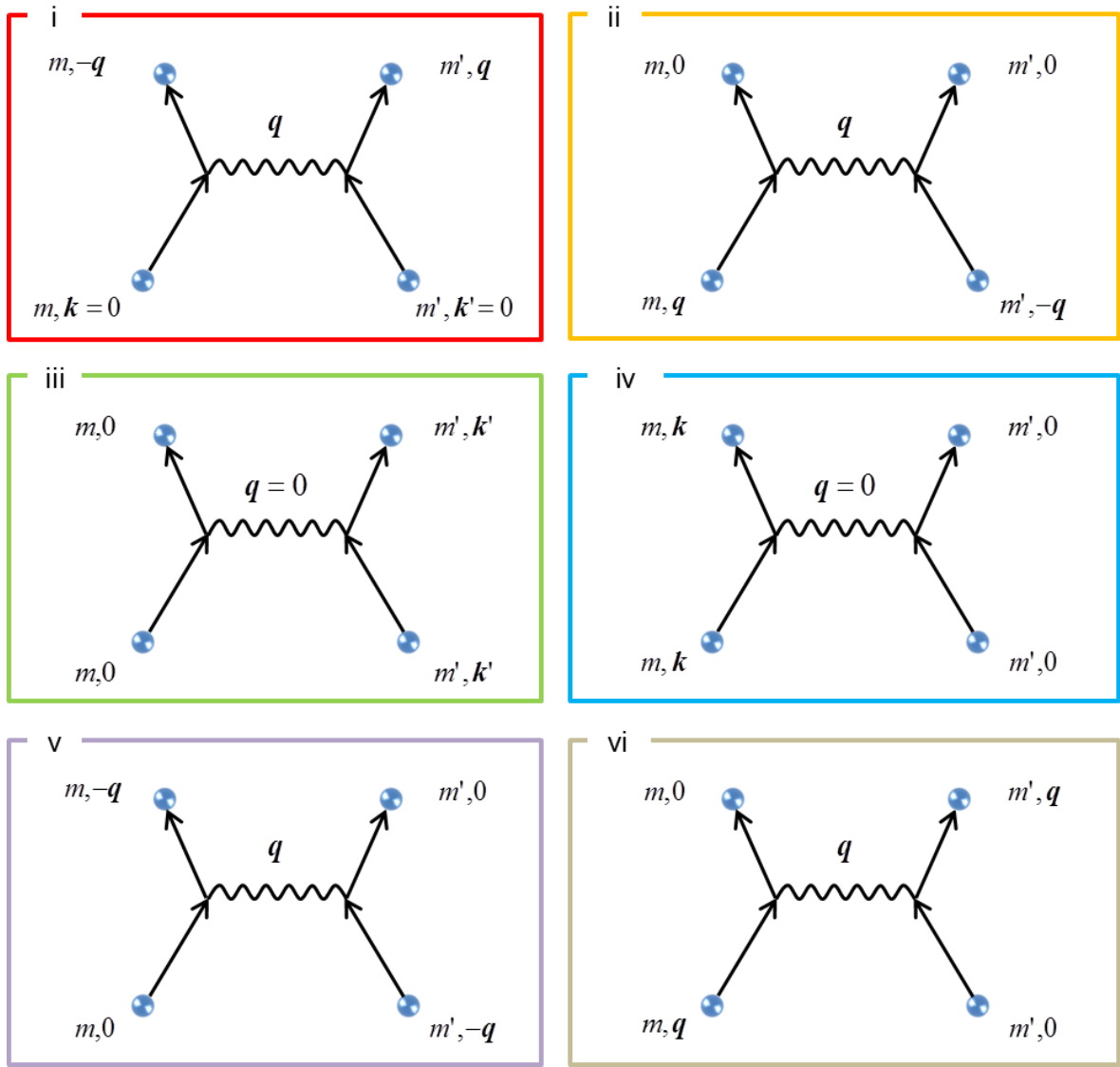


図 6.4-1. (6.4.1)式の相互作用ハミルトニアン $H_{\text{ind}}^{mm'}$ に対し, (i)から(vi)の近似を実行した場合の散乱のダイアグラム.

第一項と第二項は, 励起準粒子の運動エネルギーである. 以下に記述するように, (6.3.4)式を用いると近似(i)と(v)の $D_m^{\text{HH}}(0, \mathbf{q})$, および近似(ii)と(vi)の $D_m^{\text{HH}}(\mathbf{q}, \mathbf{q})$ が $D_m^{\text{HH}}(0, \mathbf{q}) = D_m^{\text{HH}}(\mathbf{q}, \mathbf{q}) \equiv D_m^{\text{E}}(\mathbf{q})$ となることを用いた.

$$\begin{aligned}
 D_m^{\text{HH}}(\mathbf{k} = 0, \mathbf{q}) &= D_m^{\text{HH}}(\mathbf{k} = \mathbf{q}, \mathbf{q}) \\
 &= 4(1-\gamma)^2 J(\mathbf{q}, \mathbf{q})^2 \frac{\hbar}{2V\rho_M \omega(\mathbf{q})} q^2 \frac{4\hbar\omega(\mathbf{q})}{\varepsilon_m(\mathbf{q})^2 - \hbar^2\omega(\mathbf{q})^2} \\
 &= 8(1-\gamma)^2 J(\mathbf{q}, \mathbf{q})^2 \frac{\hbar^2}{V\rho_M \left(\frac{\hbar^2 q^2}{2m^*}\right)^2} \frac{q^2}{-(\hbar v_{66} q)^2}
 \end{aligned} \tag{6.4.9}$$

近似(iii)と(iv)の係数 $D_m^{\text{HH}}(\mathbf{k}, \mathbf{q})$ と $D_m^{\text{HH}}(0, 0)$ は, 以下のように記述できる.

$$D_m^{\text{HH}}(\mathbf{k}, \mathbf{q}=0) = 4(1-\gamma)^2 J(\mathbf{k}, \mathbf{q})^2 \frac{\hbar}{2V\rho_M \omega_y(\mathbf{q})} q^2 \frac{4\hbar\omega(\mathbf{q})}{\left\{ \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} - \frac{\hbar^2(k-q)^2}{2m^*} \right\}^2 - \hbar^2 \omega(\mathbf{q})^2} \quad (6.4.10)$$

$$\xrightarrow{q \rightarrow 0} 2(1-\gamma)^2 J(\mathbf{k}, 0)^2 \frac{\hbar^2}{V\rho_M} \frac{k^2}{\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \right)^2 - \left(\frac{\hbar v_{66} k}{2} \right)^2}$$

$$D_m^{\text{HH}}(0, 0) = 2(1-\gamma)^2 J(\mathbf{k}, 0)^2 \frac{\hbar^2}{V\rho_M} \frac{k^2}{\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \right)^2 - \left(\frac{\hbar v_{66} k}{2} \right)^2} \quad (6.4.11)$$

$$\xrightarrow{k \rightarrow 0} \frac{8(1-\gamma)^2 J(0, 0)^2}{V\rho_M v_{66}^2}$$

上記の結果を用いると, 近似(iii)と(iv)の項は打ち消しあいゼロとなる. よって, 波数 \mathbf{q} をすべて \mathbf{k} に書き換えることで(6.4.8)式が得られる.

(6.4.8)式を簡略化するため, 以下に示す $\mathbf{B}(\mathbf{k})$ ベクトル, $\mathbf{P}(\mathbf{k})$ ベクトル, $\mathbf{Q}(\mathbf{k})$ ベクトル, および $\boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{k})$ 行列を導入する.

$$\mathbf{B}(\mathbf{k}) = \begin{bmatrix} B_+(\mathbf{k}) \\ B_-(\mathbf{k}) \end{bmatrix}, \quad \mathbf{B}^\dagger(\mathbf{k}) = \begin{bmatrix} B_+^\dagger(\mathbf{k}) \\ B_-^\dagger(\mathbf{k}) \end{bmatrix} \quad (6.4.12)$$

$$\mathbf{B}(\mathbf{k})^T = [B_+(\mathbf{k}), B_-(\mathbf{k})], \quad \mathbf{B}^\dagger(\mathbf{k})^T = [B_+^\dagger(\mathbf{k}), B_-^\dagger(\mathbf{k})] \quad (6.4.13)$$

$$\mathbf{Q}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{k})^{-\frac{1}{2}} \mathbf{B}^\dagger(\mathbf{q}) + \frac{1}{\sqrt{2}} \boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{k})^{-\frac{1}{2}} \mathbf{B}(-\mathbf{q}) \quad (6.4.14)$$

$$\mathbf{P}(\mathbf{k}) = \frac{i}{\sqrt{2}} \boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{k})^{\frac{1}{2}} \mathbf{B}^\dagger(-\mathbf{k}) - \frac{i}{\sqrt{2}} \boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{k})^{\frac{1}{2}} \mathbf{B}(\mathbf{k}) \quad (6.4.15)$$

$$\boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{k}) = \begin{bmatrix} \varepsilon_+(\mathbf{k}) & 0 \\ 0 & \varepsilon_-(\mathbf{k}) \end{bmatrix}, \quad \boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{k})^{\pm\frac{1}{2}} = \begin{bmatrix} \varepsilon_+(\mathbf{k})^{\pm\frac{1}{2}} & 0 \\ 0 & \varepsilon_-(\mathbf{k})^{\pm\frac{1}{2}} \end{bmatrix} \quad (6.4.16)$$

これらの表記法を用いることで，還元ハミルトニアン H_{red} は調和振動子のハミルトニアンと同じ形式で記述できる

$$H_{\text{red}} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \left\{ \mathbf{P}^\dagger(\mathbf{k})^T \mathbf{P}(\mathbf{k}) + \mathbf{Q}^\dagger(\mathbf{k})^T \boldsymbol{\Omega}(\mathbf{k})^2 \mathbf{Q}(\mathbf{k}) \right\} + \sum_{\mathbf{k}} \{ \varepsilon_+(\mathbf{k}) + \varepsilon_-(\mathbf{k}) \} \quad (6.4.17)$$

(6.4.17)式を導く際，ボース粒子の生成消滅演算子の交換関係(6.2.27)式と(6.2.28)式を用いた．また，(6.4.17)式の右辺第二項はボース粒子の生成消滅演算子を含まず定数とみなせるため，以後の議論では無視する． $\boldsymbol{\Omega}(\mathbf{k})$ は周波数行列であり，以下のように記述できる．

$$\boldsymbol{\Omega}(\mathbf{k})^2 = \begin{bmatrix} \varepsilon_+(\mathbf{k})^2 + 4N_0^+ \varepsilon_+(\mathbf{k}) D_+^E(\mathbf{k}) & -4\sqrt{N_0^+ N_0^-} \sqrt{\varepsilon_+(\mathbf{k}) \varepsilon_-(\mathbf{k})} D_+^E(\mathbf{k}) \\ -4\sqrt{N_0^+ N_0^-} \sqrt{\varepsilon_-(\mathbf{k}) \varepsilon_+(\mathbf{k})} D_-^E(\mathbf{k}) & \varepsilon_-(\mathbf{k})^2 + 4N_0^- \varepsilon_-(\mathbf{k}) D_-^E(\mathbf{k}) \end{bmatrix} \quad (6.4.18)$$

(6.4.18)式から $\boldsymbol{\Omega}(\mathbf{k})$ を求め，さらに対角化した行列 $\boldsymbol{\Omega}'(\mathbf{k})$ は， H_{red} を多角化する準粒子のエネルギーを記述する行列となる(Appendix A.15)． $\varepsilon_+ = \varepsilon_- = \varepsilon_E$ ， $N_0^+ = N_0^- = N_0/2$ と置くと， $\boldsymbol{\Omega}'(\mathbf{k})$ は，以下のように記述できる．

$$\boldsymbol{\Omega}'(\mathbf{k}) = U_1^T \boldsymbol{\Omega}(\mathbf{k}) U_1 = \begin{bmatrix} \varepsilon_E(\mathbf{k}) & 0 \\ 0 & \sqrt{\varepsilon_E(\mathbf{k})^2 + 4N_0 \varepsilon_E(\mathbf{k}) D^E(\mathbf{k})} \end{bmatrix} \quad (6.4.19)$$

よって，励起準粒子のエネルギーは，通常の粒子の運動エネルギー $\varepsilon_E(\mathbf{k})$ と， $E^2 \equiv \varepsilon_E(\mathbf{k})^2 + 4N_0 \varepsilon_E(\mathbf{k}) D^E(\mathbf{k})$ で記述されることが分かった． $\varepsilon_E(\mathbf{k})$ と E の大小は， $D^E(\mathbf{k})$ の符号に依存する．(6.3.4)式を用いて $D^E(\mathbf{q}) = D^E(\mathbf{k} = 0, \mathbf{q})$ を計算し， $\omega_y(\mathbf{q}) = \omega_y(\mathbf{q}) = \omega(\mathbf{q})$ すると，以下の結果が得られる．

$$D^E(\mathbf{k} = 0, \mathbf{q}) = 4(1-\gamma)^2 J(0, \mathbf{q})^2 \frac{\hbar}{2V\rho_M \omega(\mathbf{q})} q^2 \frac{4\hbar \omega(\mathbf{q})}{\varepsilon_E(\mathbf{q})^2 - \hbar^2 \omega(\mathbf{q})^2} \quad (6.4.20)$$

よって，励起準粒子の運動エネルギーが回転場を記述するフォノンのエネルギーより小さい領域では $D^E < 0$ となり，逆の場合は $D^E > 0$ となる．超音波の回転によって観測できるのは，十六極子を持つ低エネルギーのボース粒子であるから， $D^E < 0$ で $\varepsilon_E(\mathbf{k}) > E$ となる場合について考察する．

$\varepsilon_E(\mathbf{k}) = \hbar \omega(\mathbf{k})$ となる境界の波数 k_{bc} は，以下のように得られる．

$$k_{\text{bc}} = \frac{2m^* v_{66}}{\hbar} \quad (6.4.21)$$

この結果は、音速 v_{66} の 2 倍までの速度をもつボース粒子が、(6.4.19)式の特異なエネルギーで記述される励起準粒子に寄与することを示している。(6.3.9)式で示した十六極子間相互作用の境界波数 k_b' とは、 $k_{be} = 2k_b'$ の関係を満たす。 $T = 1.6 \text{ K}$ での音速 $v_{66} = 1840 \text{ m/s}$ を用いると、 $k_{be} = 6.36 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ とそのときのボース粒子のエネルギー $\varepsilon_E(k_{be}) = 0.895 \text{ K} = 18.7 \text{ GHz}$ が得られる。また、 $T = T_{SC} = 23 \text{ K}$ での音速 $v_{66} = 1750 \text{ m/s}$ を用いると、 $k_{be} = 6.03 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ とそのときのボース粒子のエネルギー $\varepsilon_E(k_{be}) = 0.805 \text{ K} = 16.7 \text{ GHz}$ が得られる。よって、 $\varepsilon_E(k_{be})$ を第四章で示した超音波測定から得た緩和時間と比較すれば、超伝導転移点近傍では $\varepsilon_E(\mathbf{k}) < \hbar \omega(\mathbf{k})$ を満たす低エネルギーのボース粒子が存在していると考えられる。

$0 < k < k_{be}$ のとき $\varepsilon_E(k)^2 > E^2$ であるから、 $\Omega_1'(\mathbf{k})$ は励起準粒子が有限のエネルギーギャップをもつことを示している。 E^2 をあらわに記述すると、以下の結果が得られる。

$$E^2 = \left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \right)^2 + \frac{32(1-\gamma)^2 J(0, \mathbf{q})^2 N_0 m^*}{V \rho_M} \frac{k^2}{k^2 - k_{be}^2} \quad (6.4.22)$$

図 6.4-2 に、低波数領域での E^2 の波数依存性を示す。ここで、 $m^* = 2m_e$ 、 $V = 2.04 \times 10^{-25} \text{ m}^3$ 、 $\rho_M = 6.51 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ 、 $N_0 = 4$ とした。また J として四極子感受率から得た Weiss 温度 $\Theta = -47 \text{ K}$ を採用した。さらに、四極子間相互作用の異方性による E^2 の振る舞いを議論するため、 $\gamma = 0.75, 0.85, 0.95$ の場合について計算した。 $k < k_{be}$ の波数領域において、ある波数 k'' で E^2 はゼロとなる。さらに波数が小さい $0 \leq k < k''$ の領域では $E^2 < 0$ となり、励起準粒子のエネルギーが純虚数になる。波数 $k = k^*$ で E^2 は最少となり、 k^* よりも小さい波数領域では $E^2 = 0$ に向かって増大を示す。表 6.4-1 に、 $\gamma = 0.75, 0.85, 0.95$ のときの k'' と k^* 、および $k = k^*$ のときの励起準粒子のエネルギーの絶対値 $|E(k^*)|$ をまとめた。

純虚数のエネルギーは、励起準粒子が純虚数の速度をもって運動することを意味する。(6.4.22)式から、 E は以下の形で記述できる。

$$E = k \left(\alpha^2 k^2 + \frac{\beta}{k^2 - k_{be}^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (6.4.23)$$

ここで、 α と β は以下のように定義した。

$$\alpha = \frac{\hbar^2}{2m^*}, \quad \beta = \frac{8(1-\gamma)^2 K^2 N_0 m^*}{V \rho_M} \quad (6.4.24)$$

$E(k=0) = 0$ かつ $\partial E / \partial k|_{k=0} = (-\beta/k_{be}^2)^{0.5}$ であるから、 $k=0$ 近傍で E は以下のようにテーラー展開できる。

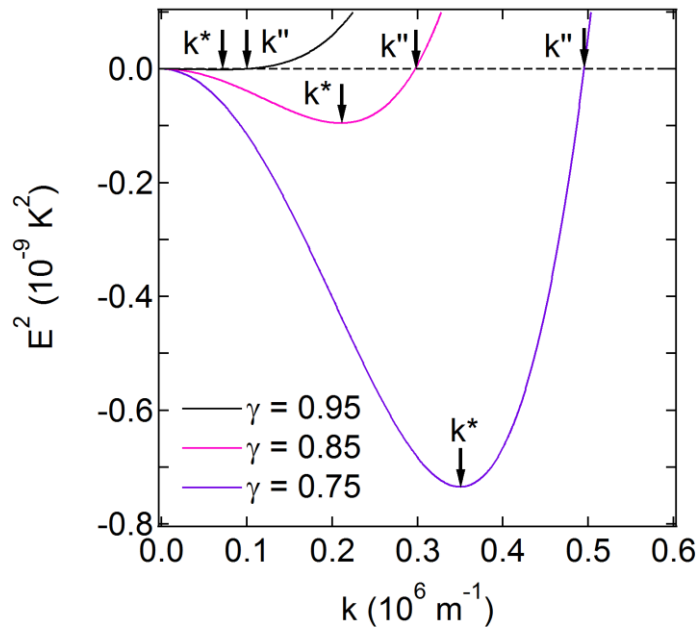


図 6.4-2. 励起準粒子のエネルギー E^2 の波数依存性.

表 6.4-1. $\gamma = 0.75, 0.85, 0.95$ のときの k'' と k^* , および $|E(k^*)|$

γ	k''	k^*	$ E(k^*) $
0.75	$0.496 \times 10^6 \text{ m}^{-1}$	$0.351 \times 10^6 \text{ m}^{-1}$	56.5 MHz
0.85	$0.298 \times 10^6 \text{ m}^{-1}$	$0.211 \times 10^6 \text{ m}^{-1}$	0.203 MHz
0.95	$0.100 \times 10^6 \text{ m}^{-1}$	$0.0710 \times 10^6 \text{ m}^{-1}$	0.0226 MHz

$$E = i \frac{\sqrt{\beta}}{k_{bc}} k \quad (6.4.25)$$

この結果は、 $k=0$ 近傍で励起準粒子がフォノンと同様の分散を示し、質量のないボース粒子として振る舞うことを意味する。このようなフォノン様の分散が出現するのは低波数領域特有の特徴であり、低波数の励起準粒子が南部-ゴールドストーン粒子とみなせることを示唆している。ただし、通常フォノン分散と異なるのは、音速が純虚数で記述される点にある。 E の低波数側がフォノン様の分散を示す一方で、励起準粒子のもう一方のエネルギー $\varepsilon(\mathbf{k})$ は質量をもつ通常の粒子の運動エネルギーと等しい。

一般の波数での励起準粒子の速度を議論するためには、以下のように群速度 V_g と位相速度 V_p を記述すればよい。

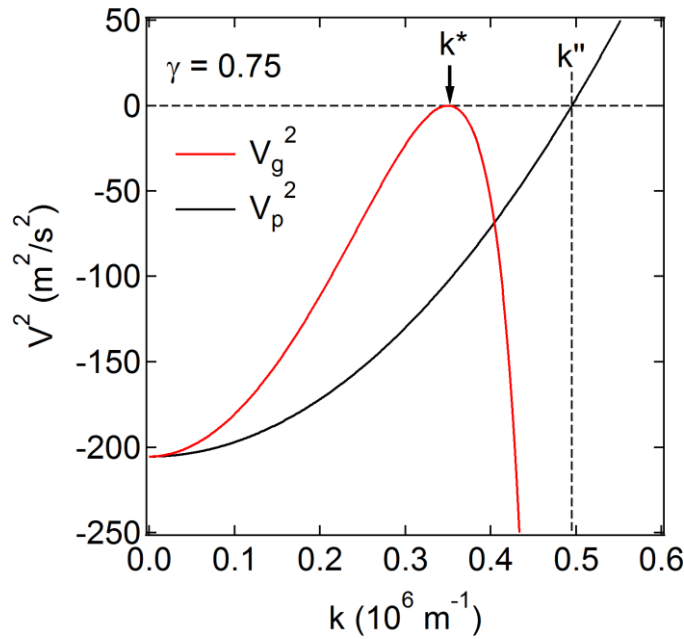


図 6.4-3. $\gamma = 0.75$ のときの、低波数領域における励起準粒子の群速度の 2 乗 V_g^2 と位相速度の 2 乗 V_p^2 の波数依存性.

$$V_g = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial k} = \frac{1}{\hbar} \left(\alpha^2 k^2 + \frac{\beta}{k^2 - k_{be}^2} \right)^{-\frac{1}{2}} \left\{ 2\alpha^2 k^2 - \frac{\beta k_{be}^2}{(k^2 - k_{be}^2)^2} \right\} \quad (6.4.26)$$

$$V_p = \frac{1}{\hbar} \frac{E}{k} = \frac{1}{\hbar} \left(\alpha^2 k^2 + \frac{\beta}{k^2 - k_{be}^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (6.4.27)$$

図 6.4-3 に、 V_g^2 と V_p^2 の波数依存性を示す. ここで、異方性パラメーターは $\gamma = 0.75$ 選んだ. $0 \leq k < k''$ の波数領域では $\alpha^2 k^2 < \beta(k^2 - k_{be}^2)^{-1}$ であるから、 V_g と V_p はともに純虚数となる. $k = 0$ では $V_g = V_p = i\sqrt{\beta}/(\hbar k_{be})$ であり、 k の増加に伴い V_p は単調な振る舞いを示す. 一方で、 V_g は $k = k^*$ で極大値 $V_g = 0$ を取り、 $k = k''$ で負の発散を示す. この結果は、エネルギーの極小をとる $k = k^*$ で励起準粒子は見かけ上静止することを示している. このときの位相速度 V_p^* は、 $V_p^2(k = k^*) = -102.18 \text{ m}^2/\text{s}^2$ を用いることで $V_p^* = \pm 10.1i \text{ m/s}$ と求められる. これは、励起準粒子が伝える有効的な波が減衰波で記述されることを意味しており、 $V_g = 0$ となることと合わせて、超音波の回転が伝搬しなくなることを示唆している. 以上から、低波数領域の励起準粒子がエネルギー減衰に寄与することが議論できた.

$k_{be} \ll k$ の高波数領域では、励起準粒子のエネルギー E は以下の波数依存性を示す.

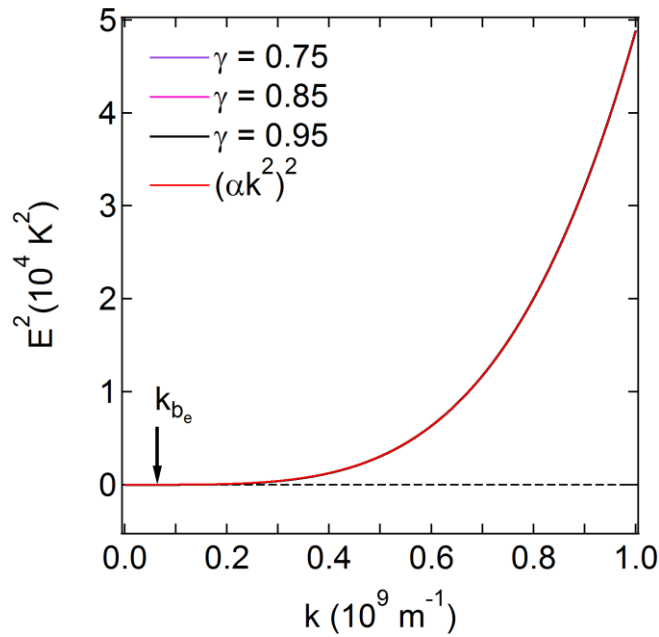


図 6.4-4. 励起準粒子のエネルギー E^2 の波数依存性.

$$E = \alpha k^2 \left(1 + \frac{\beta}{2\alpha} \frac{1}{k^2} \frac{1}{k^2 - k_{be}^2} \right) \approx \alpha k^2 \quad (6.4.28)$$

よって、 E は通常の粒子と同様の k^2 に比例する分散となり $\varepsilon(\mathbf{k})$ と等しくなる．そのため、 $V_g = 2\alpha k$ と $V_p = \alpha k$ はともに実数となり、異常な振る舞いは見られない．図 6.4-4 に、 $0 < k < 1 \times 10^9 \text{ m}^{-1}$ のスケールでの、 $\gamma = 0.75, 0.85, 0.95$ のときの E^2 の波数依存性を示す．この波数スケールでは E^2 の γ 依存性が見られず、すべての場合で $E^2 \propto (\alpha k^2)^2$ となることが確かめられる．

以上の議論から、ボース凝縮した電子対の間に回転場を介した相互作用が働く場合、低波数領域での引力的相互作用に起因し励起準粒子の群速度や位相速度が異常を示すことが分かった．この結果と、 α_{66} から決定した超伝導相内での緩和時間の臨界指数について考察する． $T_{SC} < T$ では平均場近似の範囲内で強十六極子秩序が記述できるから臨界指数は $z\nu = 1$ となり、実験と一致する．他方、実験で決定した $T < T_{SC}$ の臨界指数は、理論的に予想される平均場の値 $z\nu = 1$ ではなく、 $1/3$ であった．

BCS 理論によれば、超伝導転移点以下での超音波の散乱の要因となるのは電子であり、結合エネルギーを超えるようなエネルギーの超音波が系に入射されない限りクーパー対は吸収に寄与しない[70]．そのため、超伝導転移点直下では散乱要因の電子数が減少し超音波吸収係数が減少する．

他方、 $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_2\text{As}_2$ の強十六極子秩序では超伝導クーパー対と通常の電子対は十六極子をもつから、秩序相内での緩和時間は $z\nu = 1$ に従う．これに加えて、BCS 理論による超音波吸収だけではなく、 $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_2\text{As}_2$ ではクーパー対が励起準粒子として振る舞う場合の群速度や位相速度の異常が存在し、超

音波のエネルギー減衰が生じる。この効果は励起準粒子の数によることから、超伝導転移点に近い温度領域ほど顕著になる。よって、超音波実験で観測した秩序相内の緩和時間は、強十六極子による成分と励起準粒子の異常の成分が重なり、 $z\nu = 1/3$ の振る舞いを示したと考えられる。

以上の議論では、主に励起状態のボース粒子を取り扱った。他方、 $\mathbf{k} = 0$ の基底状態にいるボース粒子は、超伝導性を示すことが確認できる(Appendix A.16)。

第七章 結論と課題

7.1 結論

本研究では、超音波を用いて $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ の弾性定数と超音波吸収係数を測定し、 Fe^{2+} の縮退した $y'z, zx'$ 軌道のバンド電子がもつ電気四極子 O_v と歪み ε_{xy} の結合による構造相転移、および軌道角運動量 l_z の時間微分 $\partial l_z / \partial t$ で記述される電気十六極子 H_z^α と回転 ω_{xy} の結合による超伝導転移での臨界減速を調べた。

空間群 $I4/mmm (D_{4h}^{17})$ から $Fmmm (D_{2h}^{23})$ への構造相転移を示す $x = 0, 0.03, 0.07$ の超音波実験の結果、室温から構造相転移点に向かっての弾性定数 C_{66} の巨大なソフト化を観測した。また、 $x = 0.07$ において、低温に向かっての弾性定数 $C_{11}, C_{44}, (C_{11}-C_{12})/2$ のハード化を観測した。 C_{66} のソフト化を四極子感受率 $C_{66} = C_{66}^0 [1 - \Delta / (T - \Theta)]$ でフィットした結果、四極子-歪み結合定数 $g \sim 1000$ K や、強的な四極子間相互作用を示す正の Weiss 温度 Θ を得た。これにより、弾性定数がゼロとなる理論上の構造相転移温度 $T_c = \Theta + \Delta$ が T_s と一致することを明らかにした。

また、電気四極子 O_v の動的性質を解明するため、 $x = 0.07$ の超音波吸収係数 $\alpha_{L[110]}$ を測定し、デバイの分散式 $\alpha = [(C_\infty - C_0) / 2\rho v_\omega^3] [\omega^2 \tau / (1 + \omega^2 \tau^2)]$ を用いて緩和時間 τ を計算した。その結果、 τ が T_s に向かって発散的な増大を示す臨界減速を観測した。以上から、構造相転移は縮退した $y'z, zx'$ 軌道に由来する電気四極子 O_v の強四極子秩序として理解でき、電気四極子 O_v と歪み ε_{xy} の結合により C_{66} の巨大ソフト化が生じることを解明した。

第五章では、構造相転移に伴う弾性ソフト化と超音波吸収係数の増大を説明するため、ランダウの2次相転移の現象論によって $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ の構造相転移を議論した。その結果、歪み ε_{xy} は空間群 D_{4h}^{17} の Γ_3 対称性の基底関数であり、 D_{2h}^{23} への構造変化が可能であることを示した。また、この構造相転移の秩序変数が電気四極子 O_v で記述できることを確かめた。さらに、ランダウの自由エネルギーを記述することで、構造相転移点 T_s で弾性定数 C_{66} がゼロとなるソフト化を示し、かつ緩和時間が発散する臨界減速が説明できた。

次に、 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ の縮退軌道に着目し構造相転移を理解するために、 $3d$ 電子の生成消滅演算子 $d_{l,\sigma}^\dagger, d_{l,\sigma}$ を用いて四極子-歪み相互作用 H_{QS} を第二量子化した。その結果、電気四極子 O_v が $O_{v,\sigma} = -d_{y'z,\sigma}^\dagger d_{y'z,\sigma} + d_{zx',\sigma}^\dagger d_{zx',\sigma}$ と記述でき、歪み ε_{xy} によりバンドが分裂することを示した。また、強四極子秩序に伴う臨界減速を記述するために、カノニカル変換を用いてフォノンによる歪み場を介した四極子間相互作用 $H_{\text{ind}}^{\text{QQ}}$ を導出した。 $H_{\text{ind}}^{\text{QQ}}$ の係数 D^{QQ} と $\alpha_{L[110]}$ から決定した緩和時間を比較した結果、アンダードープ領域の $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ では D^{QQ} が負となり、フォノンのエネルギーよりも低い運動エネルギーのバンド電子がもつ O_v 間に強的な相互作用が働くことを示した。以上から、 $H_{\text{ind}}^{\text{QQ}}$ が四極子感受率によるソフト化の解析で得た正の Weiss 温度 Θ の起源であると結論付けた。

構造相転移が消失する量子臨界点を越え、 $T_{\text{SC}} = 23$ K の超伝導転移のみを示すオーバードープの $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_2\text{As}_2$ では、室温から超伝導転移点に向かっての弾性定数 C_{66} の21%のソフト化を観測した。弾性定数 $C_{11}, C_{44}, (C_{11}-C_{12})/2, C_{33}$

は低温に向かってハード化を示した．四極子感受率による C_{66} のソフト化の解析から，アンダードープ領域と同程度の四極子-歪み結合定数 $g = 1050 \text{ K}$ を決定した．これより， $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_2\text{As}_2$ においても縮退軌道 $y'z, zx'$ がもつ電気四極子 O_v と歪み ε_{xy} の結合により C_{66} がソフト化を示すことを明らかにした．他方，Weiss 温度と理論上の構造相転移温度は，それぞれ $\Theta = -47 \text{ K}$ と $T_c = \Theta + \Delta = -26.5 \text{ K}$ であり，大きく異なることがわかった．この結果は，電子間に働く強的な四極子間相互作用 $H_{\text{ind}}^{\text{QQ}}$ が抑制され構造相転移が消失することを示している．

O_v を秩序変数とする強四極子秩序では， C_{66} と α_{66} が共に臨界点 $T_c = \Theta + \Delta$ に向かって発散的振る舞いを示す．ところが， $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_2\text{As}_2$ の C_{66} は顕著なソフト化を示さなかったにもかかわらず，超音波吸収係数 α_{66} が超伝導転移点に向かって発散的な増大を示した． α_{66} から緩和時間 τ を計算し， $\tau = \tau_0(|T - T_{\text{critical}}|/T_{\text{critical}})^{-z\nu}$ による解析をした結果，緩和時間が発散する臨界点 $T_{\text{critical}} = 23 \text{ K}$ を決定し， $T_{\text{SC}} = 23 \text{ K}$ と一致することを見出した．また， $T_{\text{SC}} < T$ の臨界指数 $z\nu = 1$ と $T < T_{\text{SC}}$ の臨界指数 $z\nu = 1/3$ とが異なる値をもつことが分かった． T_{critical} は，四極子感受率が発散する温度 $T_c = -26.5 \text{ K}$ とは異なる．この事実は， $T_{\text{SC}} = 23 \text{ K}$ に向かっての発散する緩和時間 τ が，電気四極子 O_v と歪み ε_{xy} の結合では説明できないことを意味している．

$\text{Ba}(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_2\text{As}_2$ の超伝導転移点での臨界減速を理解するために，第六章では，波数 $k//[100]$ ，変位 $u//[010]$ の横波超音波が歪み ε_{xy} と同時に回転 ω_{xy} を誘起し，縮退軌道 $y'z, zx'$ がもつ軌道角運動量 l_z を通して波動関数 Ψ の位相を $\exp[-il_z\omega_{xy}]\Psi$ と変調することに着目し，回転効果を調べた．第二章で示したように，結晶場は角運動量を保存するため，回転による電子状態の変化は生じない．そのため，サイト i と j に位置する 2 つのバンド電子の間に働く，歪み場を介した四極子間相互作用 $H_{\text{ind}}^{\text{QQ}}$ と，波動関数の空間的な広がり起因した異方的な四極子間相互作用の和 H_{QQ}^{ij} に着目した．その結果， H_{QQ}^{ij} を起源とする電気十六極子 $H_z^\alpha(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = 2[O_{x'y'}(\mathbf{r}_i)O_v(\mathbf{r}_j) + O_v(\mathbf{r}_i)O_{x'y'}(\mathbf{r}_j)]$ と回転の結合 $H_{\text{rot}}^{ij} = i[l_z, H_{\text{QQ}}^{ij}]\omega_{xy} = -\hbar(\partial l_z/\partial t)\omega_{xy} = -2J_{ij}(1-\gamma)H_z^\alpha(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)\omega_{xy}$ によって，縮退した 2 電子状態 ψ_+ と ψ_- が分裂することを導いた．これより，横波超音波の回転によって十六極子感受率が観測できることを示した．

超伝導転移点に向かっての臨界減速を，電子対がもつ電気十六極子 H_z^α の強十六極子秩序として記述するため，カノニカル変換を用いてフォノンによる回転場を介した十六極子間相互作用 H_{ind} を導出した．これにより導いた H_{ind} の係数 D^{HH} と α_{66} から決定した緩和時間を比較した結果， $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_2\text{As}_2$ は十六極子間相互作用が強的に働く領域に存在することが分かった．

次に，弾性定数 C_{66} と緩和時間 τ への十六極子の寄与を調べるため，平均場近似の範囲内で十六極子感受率を記述した．十六極子-回転結合定数と四極子-歪み結合定数の評価をした結果，電気十六極子 H_z^α と回転 ω_{xy} の結合による弾性定数のソフト化は，最も大きい場合で電気四極子 O_v と歪み ε_{xy} の結合によるソフト化の 250 分の 1 であることが分かった．これにより，超音波実験で観測した C_{66} のソフト化が通常の四極子感受率でフィットでき，十六極子感受率による C_{66} のソフト化がほぼないことを説明できた．一方で，強十六極子秩序が生じる温度は $D^{\text{HH}} \propto (1-\gamma)^2 J_{ij}^2$ に比例するため，緩和時間は有限温度に向かって臨界指数 $z\nu = 1$ で発散する．以上から，超音波によって観測した $T_{\text{SC}} = 23 \text{ K}$ に向かっての緩和時間の発散が，強十六極子秩

序による臨界減速として理解できることを明らかにした。

さらに、十六極子秩序と超伝導の発現を調べるため、第二量子化の方法を用いて回転効果に対角化する電子対の場 Ψ_+ と Ψ_- を記述し、電子対がボース粒子化できることを示した。この結果は、四極子間相互作用 $H_{\text{ind}}^{\text{QQ}}$ を起源として、電気十六極子 H_z^{α} をもつクーパー対が形成されることを示している。そのため、超伝導とともに十六極子秩序が生じる。また、これらの結果は超音波の回転 ω_{xy} によってクーパー対を観測できることを示しており、超音波物理の新しい可能性を提示した結果であると考えられる。

次に、電気十六極子を持つクーパー対の超音波吸収への寄与を調べるため、超伝導相での励起準粒子の運動を議論した。その結果、励起準粒子間に働く十六極子間相互作用が引力的に働き、 $k=0$ 近傍の低波数領域で虚数の速度をもつ南部・ゴールドストーン粒子として振る舞うことを解明した。また、励起準粒子のエネルギーの2乗が極小となる波数 $k = k^* = 0.351 \times 106 \text{ m}^{-1}$ で、準粒子の位相速度 V_p は有限であるが群速度 V_g がゼロとなることを明らかにした。このことは、低エネルギーの励起準粒子が見かけ上静止し、エネルギーを伝搬しなくなることを示唆する。この結果は、この結果は、 $T < T_{\text{SC}}$ の臨界指数が平均場の値 $z\nu = 1$ からずれ $1/3$ となった理由であると考えられる。

以上より、 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ の構造相転移は、縮退した $y'z$, zx' 軌道を占有するバンド電子間に働く Ising 型の四極子間相互作用 $H_{\text{ind}}^{\text{QQ}}$ で記述できる。また、 $H_{\text{ind}}^{\text{QQ}}$ を抑制すると構造相転移が消失し、等方的に近づいた四極子間相互作用 H_{QQ}^{ij} によって電気十六極子を持つ超伝導クーパー対を形成すると結論できる。

7.2 課題

本研究によって、従来局在 $4f$ 電子系で議論されてきた電気四極子効果を $3d$ 遍歴電子系に適用することができ、かつ構造相転移と隣接する観点から電気四極子、十六極子が寄与する超伝導を議論できた。ただし、超音波測定でスピン揺らぎを捉えることは難しく、超伝導へ寄与する可能性が検証できていない。そのため、軌道由来の自由度による超伝導発現機構追究のためには、構造相転移と超伝導を示すが、磁気秩序を持たない物質での四極子・十六極子効果を検証する必要がある。

上記に当てはまる物質として、A15 型超伝導体 V_3Si や励起子絶縁体 Ta_2NiSe_5 が注目を集めている。 V_3Si は立方晶から正方晶への構造相転移 $T_s = 21 \text{ K}$ を示し、直下の $T_{\text{SC}} = 17 \text{ K}$ で超伝導に転移すが、その発現機構はいまだ未解明である。しかし、弾性定数 $(C_{11} - C_{12})/2$ の巨大ソフト化が観測されており [71, 72]、電気四極子の寄与が考えられる。 Ta_2NiSe_5 では、 $T_s = 328 \text{ K}$ で斜方晶から単斜晶への構造相転移と絶縁体転移を示し、静水圧力の印加により T_s が減少し、 7 GPa で超伝導が発現する量子臨界性が見られる [73]。よって、これらの物質で超伝導転移点での超音波吸収の増大を観測し、十六極子効果を調べることで、本研究で追及した $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ の理解が深化する。

ここで挙げた超伝導体はいずれもマルチバンドであり、縮退軌道した d 電子軌道が存在するという共通点をもつ。

参考文献

第一章

1.1

- [1]. Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, and H. Hosono, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 3296 (2008).
- [2]. Z. A. Ren, W. Lu, J. Yang, W. Yi, X. L. Shen, Z. C. Li, G. C. Che, X. L. Dong, L. L. Sun, F. Zhou, and Z. X. Zhao, *Chin. Phys. Lett.* **25** (2008) 2215.
- [3]. M. Rotter, M. Tegal, and D. Johrendt, *Phys. Rev. Lett.* **101** 107006 (2008).
- [4]. J. H. Tapp, Z. Tang, B. Lv, K. sasmal, B. Lorenz, P. C. W. Chu, and A. M. Guloy, *Phys. Rev. B* **78** 060505 (2008).
- [5]. F.-C. Hsu, J.-Y. L, K.-W. Yeh, T.-K. Chen, T.-W. Huang, P. M. Wu, Y.-C. Lee, Y.-L. Huang, Y.-Y. Chu, D.-C. Yan, and M.-K. Wu, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, Vol. **105**, p. 14262, 2008.
- [6]. C. H. Lee, A. Iyo, H. Eisaki, H. Kito, M. Teresa, F. Diaz, T. Ito, T. Kihou, H. Mathuhata, M. Braden, and K. Yamada, *J. Phys. Soc. Jpn.* **77** (2008) 0833704
- [7]. X. F. Wang, T. Wu, G. Wu, H. Chen, Y. L. Xie, J. J. Ying, Y. J. Yan, R. H. Liu, and X. H. Chen, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 117005 (2009).
- [8]. N. Ni, M. E. Tillman, J.-Q. Yan, A. Kracher, S. T. Hannahs, S. L. Bud'ko, and P. C. Canfield, *Phys. Rev. B* **78**, 214515 (2008).
- [9]. M. Kano, Y. Kohama, D. Graf, F. Balakirev, A. S. Sefat, M. A. Macguire, B. C. Sales, D. Maandrus, and S. W. Tozer, *J. Phys. Soc. Jpn.* **78** (2009) 084719.
- [10]. V. A. Gasparov, L. Drigo, A. Audouard, D. L. Sun, C. T. Lin, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield, F. Wolf-Fabris, and J. Wosnitza, *JETP Lett.* **93** 667 (2011)
- [11]. L. J. li, Y. K. Luo, Q. B. Wang, H. Chen, Z. Ren, Q. Tao, Y. K. Li, X. Lin, M. He, Z. W. Zhu, G. H. Cao, and Z. A. Xu, *New Journal Physics* **11** (2009) 025008 (8pp).

- [12]. N. Katayama, S. Ji, D. Louca, S. Lee, M. Fujita, T. J. Sato, J. Wen, Z. Xu, G. Gu, G. Xu, Z. Lin, M. Enoki, S. Chang, K. Yamada, and J. M. Tranquada, *J. Phys. Soc. Jpn.* **79** (2010) 113702.
- [13]. S. Drotziger, P. Schweiss, K. Grube, T. Wolf, P. Adelman, C. Meingast, and H. v. Lohneysen, *J. Phys. Soc. Jpn.* **79** (2010) 124705
- [14]. H. Fukazawa, N. Takeshita, T. Yamazaki, K. Kondo, K. Hirayama, Y. Kohori, K. Miyazawa, H. Kito, H. Eisaki, and A. Iyo, *J. Phys. Soc. Jpn.* **77** (2008) 105004.
- [15]. J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer, *Phys. Rev.* **108**, 5 (1957)
- [16]. P. Fulde, and R. Ferrell, *Phys. Rev. Vol.* **135**, No. 3A (1964).
- [17]. K. Izawa, H. Yamaguchi, Y. Matsuda, H. Shishido, R. Settai, and Y. Onuki, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 057002 (2001).
- [18]. A. Bianchi, R. Movshovich, N. Oeschler, P. Gegenwart, F. Steglich, J. D. Thompson, P. G. Pagliuso, and J. L. Sarrao, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 137002 (2002).
- [19]. A. Bianchi, R. Movshovich, C. Capan, P. G. Pagliuso, and J. L. Sarrao, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 187004 (2003).
- [20]. M. Sato, *Physica C* **263** (1996) 271.
- [21]. K. Kuroki, S. Onari, R. Arita, H. Usai, Y. Tanaka, H. Kontani, and H. Aoki, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 087004 (2008).
- [22]. Y. Nakai, K. Ishida, Y. Kamihara, M. Hirano, and H. Hosono, *J. Phys. Soc. Jpn.* **77** (2008) 073701
- [23]. Y. Nagai, N. Hayashi, N. Nakai, H. Nakamura, M. Okumura, and M. Machida, *New J. Phys.* **10** (2008) 103026.
- [24]. T. A. Maier, and D. J. Scalapino, *Phys. Rev. B* **78**, (2008) 020514.
- [25]. M. M. Korshunov, and I. Eremin, *Phys. Rev. B* **78**, 140509 (2008).
- [26]. Y. Qiu, W. Bao, Y. Zhao, C. Broholm, V. Stanev, Z. Resanovic, Y. C. Gasparovic, S. Chang, J. Hu, B. Qian, M. Fang, and Z. Mao, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 067008 (2009) .
- [27]. J. Zhao, L. P. Regnault, C. Zhang, M. Wang, Z. Li, F. Zhou, Z. Zhao, C. Fang, J.

Hu, and P. Dai, Phys. Rev. B **81**, 180505 (2010).

[28]. H. Ding, P. Richard, K. Nakayama, K. Sugawara, T. Arakane, Y. Sekiba, A. Takayama, S. Souma, T. Sato, T. Takahashi, Z. Wang, X. Dai, Z. Fang, G. F. Chen, J. L. Luo, and N. L. Wang, EPL, **83** (2008) 47001.

[29]. Y. Yanagi, Y. Yamakawa, N. Adachi, and Y. Ōno, J. Phys. Soc. Jpn. **79** (2010) 123707.

[30]. H. Kontani, T. Saito, and S. Onari, Phys. Rev. B **84**, 024528 (2011).

[31]. S. C. Lee, E. Satomi, Y. Kobayashi, and S. Sato, J. Phys. Soc. Jpn. **79** (2010) 023702.

[32]. M. Sato, Y. Kobayashi, S. C. Lee, H. Takahashi, E. Satomi, and Y. Miura, J. Phys. Soc. Jpn. **79** (2010) 014710

[33]. S. Onari, and H. Kontani, Phys. Rev. Lett. **109**, 137001 (2012).

[34]. T. Yamada, J. Ishizuka, and Y. Ono, J. Phys. Soc. Jpn. **83**, (2014) 043704.

1.2

[35]. A. S. Sefat, R. Jin, M. A. McGuire, B. C. Sales, D. J. Singh, and D. Mandrus, Phys. Rev. Lett. **101**, 117004 (2008).

[36]. Q. Huang, Y. Qiu, W. Bao, M. A. Green, J. W. Lynn, Y. C. Gasparovic, T. Wu, G. Wu, and X. H. Chen, Phys. Rev. Lett. **101**, 257003 (2008).

[37]. C. Lester, J. H. Chu, J. G. Analytis, S. C. Capelli, A. S. Erickson, C. L. Condron, M. F. Toney, I. R. Fisher, and S. M. Hayden, Phys. Rev. B **79**, 144523 (2009).

[38]. J-H. Chu, J. G. Analytis, C. Kucharczyk, and I. R. Fisher, Phys. Rev. B **79**, 014506 (2009).

[39]. S. Nandi, M. G. Kim, A. Kreyssig, R. M. Fernandes, D. K. Pratt, A. Thaler, N. Ni, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield, J. Schmalian, R. J. McQueeney, and A. I. Goldman, Phys. Rev. Lett. **104**, 057006 (2010).

[40] 柳有起：新潟大学博士論文 (2010)

- [41]. Y. Yanagi, Private communications
- [42]. I. A. Necrasov, Z. V. Pchelkin, and M. V. Sadovskii, JETP Lett. **88** (2008) 144-149.
- [43]. R. M. Fernandes, L. H. VanBebber, S. Bhattacharya, P. Chandra, V. Keppens, D. Mandrus, M. A. McGuire, B. C. Sales, A. S. Sefat, and J. Scmalian, Phys. Rev. Lett. **105** (2010) 157003.
- [44]. M. Yoshizawa, D. Kumura, T. Chiba, S. Simayi, Y. Nakanishi, K. Kihou, C. H. Lee, A. Iyo, H. Eisaki, M. Nakajima, and S. Uchida, J. Phys. Soc. Jpn. **81** (2012) 024604
- [45]. A. E. Böhmer, P. Burger, F. Hardy, T. Wolf, P. Schweiss, R. Fromkbecht, M. Reinecker, W. Schranz, and C. Meingast, Phys. Rev. Lett. **112**, 047001 (2014).
- [46]. H. Kontani, and Y. Yamakawa, Phys. Rev. Lett. **113**, 047001 (2014).
- [47]. Y. Gallais, R. M. Fernandes, I. Paul, L. Chauvière, Y.-Z. Yang, M.-A. Méasson, M. Cazayous, A. Sacuto, D. Colson, and A. Forget, Phys. Rev. Lett. **111**, 267001 (2013).
- [48]. T. Shimojima, K. Ishizaka, Y. Ishida, N. Katayama, K. Ohguchi, T. Kiss, M. Okawa, T. Togahi, X.-Y. Wand, C.-T. Chen, S. Watanabe, R. Kadota, T. Oguchi, A. Chainai, and S. Shin, Phys. Rev. Lett. **104**, 057002 (2010).
- [49]. T. Shimojima, T. Sonobe, W. Malaeb, K. Shinada, A. Chainani, S. Shin, T. Yoshida, S. Ideta, A. Fujimori, H. Kumigashira, K. Ono, Y. Nakashima, H. Anzai, M. Arita, A. Ino, H. Namatame, M. Taniguchi, M. Nakajima, S. Uchida, Y. Tomioka, T. Ito, K. Kihou, C. H. Lee, A. Iyo, H. Eisaki, K. Ohgushi, S. Kasahara, T. Terashima, H. Ikeda, T. Shibauchi, Y. Matsuda, and K. Ishizaka, Phys. Rev. B **89**, 045101 (2014).

第二章

- [50]. キッテル「固体物理学入門（上）第8版」（丸善 2005）
- [51]. 上村洸，菅野暁，田辺行人「配位子場理論とその応用」（裳華房 1969）
- [52]. “CODATA Internationally recommended 2014 values of the Fundamental Physical Constants”
(<http://physics.nist.gov/cuu/Constants/index.html>)

- [53]. Y. Kuramoto, H. Kusunose, and . Kiss, J. Phys. Soc. Jpn. **78** (2009) 072001.
- [54]. T. Goto, A. Tamaki, T. Fujimura, and H. Unoki, J. Phys. Soc. Jpn. **55** (1986) 1613-1623.
- [55]. B. lüthi “Physical Acoustics in the Solid State” (Springer 2005)
- [56]. 犬井鉄郎, 田辺行人, 小野寺嘉孝「応用群論, 増補版」 (裳華房 1980)

第三章

- [57]. 後藤輝孝, 鈴木孝至, 田卷明, 大江洋一, 中村慎太郎, 藤村忠雄「高分解能超音波計測法の開発」東北大学科学計測研究所報告 第38巻 (1989) 56-77
- [58]. 超音波便覧編集委員会 編「超音波便覧」 (丸善 1999)

第四章

- [59]. H. Nishimori, and G. Ortiz “Elements of Phase Transitions and Critical Phenomena” (Oxford University Press 2011)
- [60]. W. ゲプハルト, U. クライ, 好村滋洋「相転移と臨界現象」 (吉岡書店)
- [61]. H. Eugene Stanley “Introduction to Phase Transition and Critical Phenomena” (Oxford University Press 1987)

第五章

- [62]. L. D. Landau, E. M. Lifshitz “Statistical Physics, 3rd Edition Part 1” (Pergamon Press)
- [63]. T. Hahn “INTERNATIONAL TABLES FOR CRYSTALLOGRAPHY, Volume A, SPACE-GROUP SYMMETRY, Second, revised edition” (KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS)
- [64]. 芳田圭「磁性」 (岩波書店)

[65]. C. Kittel “Quantum Theory of Solids” (WILEY)

[66]. 永井佑紀 「フォノンを媒介とした電子電子相互作用 BCS 有効ハミルトニアンの導出」,
http://park.itc.u-tokyo.ac.jp/kato-yusuke-lab/nagai/note_070519_ep.pdf, (2016/2/22).

[67]. S. Kasahara, H. J. Shi, K. Hashimoto, S. Tonagawa, Y. Mizukami, T. Shibauchi, K. Sugimoto, T. Fukuda, T. Terashima, A. H. Nevidomsky, and Y. Matsuda, *Nature* Vol. **486**, 382-385 (2012).

[68]. P. C. Hohenberg, B. I. Halperin, *Rev. Mod. Phys.* Vol. **49**, No. 3 (1977).

第六章

[69]. 小口武彦 「磁性体の統計理論」 (裳華房)

[70]. M. Tinkham “INTRODUCTION TO SUPERCONDUCTIVITY (SECOND EDITION)” (DOVER).

第七章

[71]. L. R. Testardi, and T. B. Bateman, *Phys. Rev.* Vol. **154**, No 2 (1967).

[72]. 野澤公義 : 新潟大学修士論文 (2015)

[73]. 松林和幸 : 日本物理学会第 70 回年次大会, 22pBD-4 (2015)

Appendix

[74]. T. Hotta, *Rep. Prog. Phys.* **69** (2006) 2061-2155.

[75]. 高橋康 「物性研究者のための場の量子理論 I」 (培風館)

[76]. 高橋康 「物性研究者のための場の量子理論 II」 (培風館)

付録

A. 1 球面調和関数

3d 電子の波動関数や結晶場ポテンシャル，また多極子展開といった球対称ポテンシャルを取り扱う際に，球面調和関数が用いられる．ここでは，本編に登場する球面調和関数を示す．球面調和関数の一般式は以下のようになる．[51]

$$Y_l^m(\theta, \varphi) = C_{l,m} P_l^m(\cos \theta) e^{im\varphi} \quad (\text{A.1.1})$$

$$C_{l,m} = (-1)^{(m+|m|)/2} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \left[\frac{2l+1}{2} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{A.1.2})$$

$$P_l^m(z) = \frac{(1-z^2)^{|m|/2}}{2^l l!} \frac{d^{|m|+l}}{dz^{|m|+l}} (z^2 - 1)^l \quad (\text{A.1.3})$$

$l = 0, 1$ の球面調和関数は，以下のようになる．

$$Y_0^0(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \quad (\text{A.1.4})$$

$$Y_1^0(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta \quad (\text{A.1.5})$$

$$Y_1^{\pm 1}(\theta, \varphi) = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\varphi} \quad (\text{A.1.6})$$

3d 電子軌道の波動関数で用いる $l = 2$ の球面調和関数は以下のようになる．

$$Y_2^0(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3\cos^2 \theta - 1) \quad (\text{A.1.7})$$

$$Y_2^{\pm 1}(\theta, \varphi) = \mp \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\varphi} \quad (\text{A.1.8})$$

$$Y_2^{\pm 2}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\varphi} \quad (\text{A.1.9})$$

結晶場ポテンシャルや四極子-歪み相互作用，回転効果で用いる $l = 4, m = 0, \pm 2, \pm 4$ の球面調和関数は以下のようなになる．

$$Y_4^0(\theta, \varphi) = \frac{3}{16} \sqrt{\frac{1}{\pi}} (35 \cos^4 \theta - 3 \cos^2 \theta + 3) \quad (\text{A.1.10})$$

$$Y_4^{\pm 2}(\theta, \varphi) = \frac{3}{8} \sqrt{\frac{5}{2\pi}} \sin^2 \theta (7 \cos^2 \theta - 1) e^{\pm 2i\varphi} \quad (\text{A.1.11})$$

$$Y_4^{\pm 4}(\theta, \varphi) = \frac{3}{16} \sqrt{\frac{35}{8\pi}} \sin^4 \theta e^{\pm 4i\varphi} \quad (\text{A.1.12})$$

A. 2 結晶場ポテンシャルの計算の補足

ここでは，(2.2.15)式から(2.2.18)式に至るまでの結晶場ポテンシャルの導出過程を補足する．(2.xx13)式に As の座標 $\mathbf{r}_1 \sim \mathbf{r}_4$ を代入すると，以下の式が得られる．

$$\begin{aligned} q_k^m(\mathbf{r}_i) &= \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} \frac{Z_{\text{As}} e^2}{a^{k+1}} \sum_{i=1}^4 Y_k^{*m}(\theta_i, \varphi_i) \\ &= \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} \frac{Z_{\text{As}} e^2}{a^{k+1}} C_{l,m} \left\{ P_k^m(\cos \theta_0) e^{\frac{i\pi}{4}m} + P_k^m(-\cos \theta_0) e^{-\frac{3i\pi}{4}m} \right\} (1 + e^{-i\pi m}) \end{aligned} \quad (\text{A.2.1})$$

(A.2.1)式において， m が奇数の時 $1 + e^{-i\pi m} = 0$ であるから， $k = 0, 2, 4, m = -k \sim k$ を選ばばよい．以上から，(2.2.18)式で示した $3d$ 電子系における D_{2d} 対称性の結晶場ポテンシャルを記述する $q_k^m(\mathbf{r}_i)$ と $V_k^m(\theta, \varphi)$ が，以下のように決定できる．

$$q_0^0(\mathbf{r}_i) = \frac{4Z_{\text{As}} e^2}{a} \quad (\text{A.2.2})$$

$$q_2^0(\mathbf{r}_i) = \frac{2Z_{As}e^2}{a^3}(3\cos^2\theta_0 - 1) \quad (\text{A.2.3})$$

$$q_4^0(\mathbf{r}_i) = \frac{Z_{As}e^2}{2a^5}(35\cos^4\theta_0 - 30\cos^2\theta_0 + 3) \quad (\text{A.2.4})$$

$$q_4^4(\mathbf{r}_i) = -\frac{\sqrt{70}}{4} \frac{Z_{As}e^2}{a^5} \sin^4\theta_0 \quad (\text{A.2.5})$$

$$V_0^0(\theta, \varphi) = 1 \quad (\text{A.2.6})$$

$$V_2^0(\theta, \varphi) = \frac{1}{2}(3\cos^2\theta - 1) \quad (\text{A.2.7})$$

$$V_4^0(\theta, \varphi) = \frac{1}{8}(35\cos^4\theta - 30\cos^2\theta + 3) \quad (\text{A.2.8})$$

$$V_4^{\pm 4}(\theta, \varphi) = \frac{\sqrt{70}}{16} \sin^4\theta e^{\pm i4\varphi} \quad (\text{A.2.9})$$

次に、(2.2.18)式の結晶場ポテンシャルを用いて、正方晶度 θ_0 をパラメーターとした場合の3d電子のエネルギー順位を計算した結果を示す。 V_0^0 の項は系全体のエネルギーの基準点を変化させるだけなので省略し、3d電子の波動関数 $\psi_{3z^2-r^2}$ 、 $\psi_{x^2-y^2}$ 、 ψ_{y^2z} 、 ψ_{zx^2} 、 ψ_{x^2y} によって V_{CEF} を行列表示した結果を以下に示す。

$$\begin{aligned}
\int dr \psi_l V_{\text{CEF}} \psi_{l'} = & \frac{1}{7} \frac{\langle r^2 \rangle Z_{\text{As}} e^2}{a^2 a} \begin{bmatrix} 4 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -4 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -4 \end{bmatrix} (3 \cos^2 \theta_0 - 1) \\
& + \frac{1}{21 \cdot 2} \frac{\langle r^4 \rangle Z_{\text{As}} e^2}{a^4 a} \begin{bmatrix} 6 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -4 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -4 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} (35 \cos^4 \theta_0 - 30 \cos^2 \theta_0 + 3) \\
& - \frac{5}{2 \cdot 3} \frac{\langle r^4 \rangle Z_{\text{As}} e^2}{a^4 a} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \sin^4 \theta_0
\end{aligned} \tag{A.2.10}$$

ただし,

$$\langle r^2 \rangle = \int dr r^4 f_d^2 = \frac{126 a_0^2}{Z_{\text{Fe}}^2} \tag{A.2.11}$$

$$\langle r^4 \rangle = \int dr r^6 f_d^2 = \frac{2555 a_0^4}{Z_{\text{Fe}}^4} = \frac{45}{28} \langle r^2 \rangle^2 \tag{A.2.12}$$

ここで, $l, l' = 3z^2 - r^2, x'^2 - y'^2, y'z, zx', x'y'$ とした. (A.2.10)式へボーア半径 a_0 , 原子番号 Z_{Fe} と Z_{As} , $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ の Fe-As の原子間距離 $a = 2.399 \times 10^{-10}$ m を代入すれば[35], $3d$ 電子軌道のエネルギー準位が理解できる. 図 A.2.1 に, $3d$ 電子軌道のエネルギー準位の θ_0 依存性を示す. $\theta_0 = \theta_{\text{Cubic}} = 54.74^\circ$ のとき As は正四面体配位となり, T_d 対称の結晶場中でのエネルギー準位を再現する. θ_0 が θ_{Cubic} より大きくなると, 2.2 で説明した $3d$ 電子の準位を再現できる.

以上から, z 軸方向につぶれた形の四面体による結晶場中での $3d$ 電子準位を, 定性的に理解できた. 一方で, 分裂の幅といった定量的な理解を行うためには, As の p 電子との相互作用を考慮する必要がある[74].

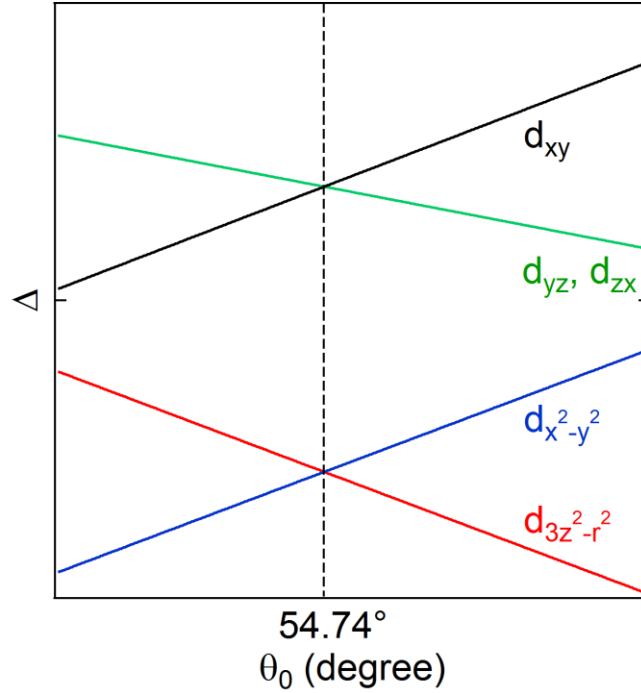


図 A.2.1. 結晶場中に置かれた $3d$ 電子のエネルギー準位の依存性 θ_0 . $\theta_0 = 54.74^\circ$ のとき立方対称(T_d)であり, $\theta_0 \neq 54.74^\circ$ のとき正方(D_{2d})対称となる.

A. 3 四極子-歪み相互作用と多極子-回転相互作用の補足

(2.4.1)式と(2.4.4)式の導出過程を補足する. (2.2.15)式に $\mathbf{r}_1 = (a, \theta_0, \pi/4 + \varepsilon)$, $\mathbf{r}_2 = (a, \theta_0, 3\pi/4 + \alpha\varepsilon)$, $\mathbf{r}_3 = (a, \theta_0, 5\pi/4 + \varepsilon)$, $\mathbf{r}_4 = (a, \theta_0, 7\pi/4 + \alpha\varepsilon)$, $\alpha = -1$ を代入すると, 以下の式が得られる.

$$\begin{aligned}
 q_k^m(\mathbf{r}_i, \varepsilon) &= \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} \frac{Z_{As} e^2}{a^{k+1}} \sum_{i=1}^4 Y_k^{*m}(\theta_i, \varphi_i, \varepsilon) \\
 &= \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} \frac{Z_{As} e^2}{a^{k+1}} C_{l,m} \left\{ P_k^m(\cos \theta_0) e^{\frac{i\pi}{4}m} e^{-iam} + P_k^m(-\cos \theta_0) e^{\frac{3i\pi}{4}m} e^{iam} \right\} (1 + e^{-im})
 \end{aligned}
 \tag{A.3.1}$$

m が奇数の時 $1 + e^{-im} = 0$ であるから, $k = 0, 2, 4$, $m = -k \sim k$ が可能となる. ただし, (A.2.1)式と比較すると $e^{\pm im}$ の項があるため, 歪みがない場合結晶場ポテンシャルに加えて新たな項が出現する. 歪みによる新たなポテンシャル項は, 以下のようなになる.

$$q_2^{\pm 2}(\mathbf{r}_i) = -\frac{\sqrt{6}Z_{\text{As}}e^2}{a^3} \sin^2 \theta_0 \sin 2\varepsilon \quad (\text{A.3.2})$$

$$q_4^{\pm 2}(\mathbf{r}_i) = -\frac{\sqrt{10}}{2} \frac{Z_{\text{As}}e^2}{a^5} \sin^2 \theta_0 (7 \cos^2 \theta_0 - 1) \sin 2\varepsilon \quad (\text{A.3.3})$$

$$q_4^{\pm 4}(\mathbf{r}_i) = -\frac{\sqrt{70}}{2} \frac{Z_{\text{As}}e^2}{a^5} \sin^4 \theta_0 (\cos 4\varepsilon - 1) \quad (\text{A.3.4})$$

$$V_2^{\pm 2}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{8}} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\varphi} \quad (\text{A.3.5})$$

$$V_4^{\pm 2}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{5}{32}} \sin^2 \theta (7 \cos^2 \theta - 1) e^{\pm 2i\varphi} \quad (\text{A.3.6})$$

$$V_4^{\pm 4}(\theta, \varphi) = \frac{\sqrt{70}}{16} \sin^4 \theta e^{\pm 4i\varphi} \quad (\text{A.3.7})$$

他方，回転による結晶場ポテンシャルの増加項については以下のようなになる．

$$\begin{aligned} q_k^m(\mathbf{r}_i, \omega_{xy}) &= \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} \frac{Z_{\text{As}}e^2}{a^{k+1}} \sum_{i=1}^4 Y_k^{*m}(\theta_i, \varphi_i, \omega_{xy}) \\ &= \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} \frac{Z_{\text{As}}e^2}{a^{k+1}} C_{l,m} \left\{ P_k^m(\cos \theta_0) e^{-\frac{i\pi}{4}m} + P_k^m(-\cos \theta_0) e^{-\frac{3i\pi}{4}m} \right\} e^{-i\omega_{xy}m} (1 + e^{-im\pi}) \end{aligned} \quad (\text{A.3.8})$$

このとき，可能な k と m を調べることで以下のポテンシャル項が現れる．

$$q_4^{\pm 4}(\mathbf{r}_i) = -\frac{\sqrt{70}}{2} \frac{Z_{\text{As}}e^2}{a^5} \sin^4 \theta_0 (e^{\mp 4i\varepsilon} - 1) \quad (\text{A.3.9})$$

$$V_4^{\pm 4}(\theta, \varphi) = \frac{\sqrt{70}}{16} \sin^4 \theta e^{\pm 4i\varphi} \quad (\text{A.3.10})$$

A.4 D_{4h}^{17} の射影演算子と対称化した E_g の変位

空間群 D_{4h}^{17} の既約表現 B_{2g} に従う変位を求めるために、射影演算子を用いた。ここでは、 B_{2g} 以外の既約表現における射影演算子を述べる。(5.1.1)式で述べたように、射影演算子はある対称操作 \mathbf{R} の表現行列 $D_{lm}(\mathbf{R})$ が分かっているならば求めることができる。1次元表現の場合は指標をそのまま用いればよい。 D_{4h}^{17} の1次元表現の射影演算子は、以下のように記述できる。

$$P^{A_g} = \frac{1}{16} \left(E + C_4 + C_4^{-1} + C_4^2 + C_2^y + C_2^x + C_2^{\bar{x}} + C_2^{\bar{y}} + I + IC_4 + IC_4^{-1} + \sigma_h + \sigma_v^x + \sigma_v^y + \sigma_d^{\bar{y}} + \sigma_d^{\bar{x}} \right) \quad (\text{A.4.1})$$

$$P^{A_{2g}} = \frac{1}{16} \left(E + C_4 + C_4^{-1} + C_4^2 - C_2^y - C_2^x - C_2^{\bar{x}} - C_2^{\bar{y}} + I + IC_4 + IC_4^{-1} + \sigma_h - \sigma_v^x - \sigma_v^y - \sigma_d^{\bar{y}} - \sigma_d^{\bar{x}} \right) \quad (\text{A.4.2})$$

$$P^{B_g} = \frac{1}{16} \left(E - C_4 - C_4^{-1} + C_4^2 + C_2^y + C_2^x - C_2^{\bar{x}} - C_2^{\bar{y}} + I - IC_4 - IC_4^{-1} + \sigma_h + \sigma_v^x + \sigma_v^y - \sigma_d^{\bar{y}} - \sigma_d^{\bar{x}} \right) \quad (\text{A.4.3})$$

$$P^{B_{2g}} = \frac{1}{16} \left(E - C_4 - C_4^{-1} + C_4^2 - C_2^y - C_2^x + C_2^{\bar{x}} + C_2^{\bar{y}} + I - IC_4 - IC_4^{-1} + \sigma_h - \sigma_v^x - \sigma_v^y + \sigma_d^{\bar{y}} + \sigma_d^{\bar{x}} \right) \quad (\text{A.4.4})$$

$$P^{A_{1u}} = \frac{1}{16} \left(E + C_4 + C_4^{-1} + C_4^2 + C_2^y + C_2^x + C_2^{\bar{x}} + C_2^{\bar{y}} - I - IC_4 - IC_4^{-1} - \sigma_h - \sigma_v^x - \sigma_v^y - \sigma_d^{\bar{y}} - \sigma_d^{\bar{x}} \right) \quad (\text{A.4.5})$$

$$P^{A_{2u}} = \frac{1}{16} \left(E + C_4 + C_4^{-1} + C_4^2 - C_2^y - C_2^x - C_2^{\bar{x}} - C_2^{\bar{y}} - I - IC_4 - IC_4^{-1} - \sigma_h + \sigma_v^x + \sigma_v^y + \sigma_d^{\bar{y}} + \sigma_d^{\bar{x}} \right) \quad (\text{A.4.6})$$

$$P^{B_{1u}} = \frac{1}{16} \left(E - C_4 - C_4^{-1} + C_4^2 + C_2^y + C_2^x - C_2^{\bar{x}} - C_2^{\bar{y}} - I + IC_4 + IC_4^{-1} - \sigma_h - \sigma_v^x - \sigma_v^y + \sigma_d^{\bar{y}} + \sigma_d^{\bar{x}} \right) \quad (\text{A.4.7})$$

$$P^{B_{2u}} = \frac{1}{16} \left(E - C_4 - C_4^{-1} + C_4^2 - C_2^y - C_2^x + C_2^{\bar{x}} + C_2^{\bar{y}} - I + IC_4 + IC_4^{-1} - \sigma_h + \sigma_v^x + \sigma_v^y - \sigma_d^{\bar{y}} - \sigma_d^{\bar{x}} \right) \quad (\text{A.4.8})$$

2次元表現の場合、表現行列は2行2列行列で表されるので射影演算子も4種類存在する。よって射影演算子 $P_{1(1)}^{E_g}$ であれば、 E_g 表現の表現行列の1行1列目の成分に着目し、あとは1次元表現の場合と同様の手順を踏めばよい。 E_g 表現の射影演算子は以下のように記述できる。

$$P_{1(1)}^{E_g} = \frac{2}{16} \left(E - C_4^2 - C_2^y + C_2^x + I - \sigma_h + \sigma_v^x - \sigma_v^y \right) \quad (\text{A.4.9})$$

$$P_{1(2)}^{E_g} = \frac{2}{16} \left(C_4 - C_4^{-1} - C_2^{\bar{x}} + C_2^{\bar{y}} + IC_4 - IC_4^{-1} - \sigma_d^{\bar{y}} + \sigma_d^{\bar{x}} \right) \quad (\text{A.4.10})$$

$$P_{2(1)}^{E_g} = \frac{2}{16} \left(-C_4 + C_4^{-1} - C_2^{\bar{x}} + C_2^{\bar{y}} - IC_4 + IC_4^{-1} - \sigma_d^{\bar{y}} + \sigma_d^{\bar{x}} \right) \quad (\text{A.4.11})$$

$$P_{2(2)}^{E_g} = \frac{2}{16} \left(E - C_4^2 + C_2^y - C_2^x + I - \sigma_h - \sigma_v^x + \sigma_v^y \right) \quad (\text{A.4.12})$$

ここで、 $P_{1(1)}^{(Eg)}$ と $P_{2(2)}^{(Eg)}$ の和をとると指標を用いた場合、以下の結果が得られる。

$$P^{E_g} = P_{1(1)}^{E_g} + P_{2(2)}^{E_g} = \frac{2}{16} \left(2E - 2C_4^2 + 2I - 2\sigma_h \right) \quad (\text{A.4.13})$$

これは、 E_g 表現の指標から得られる射影演算子となっている。 E_u 表現の射影演算子は、以下のように記述できる。

$$P_{1(1)}^{E_u} = \frac{2}{16} \left(E - C_4^2 - C_2^y + C_2^x - I + \sigma_h - \sigma_v^x + \sigma_v^y \right) \quad (\text{A.4.14})$$

$$P_{1(2)}^{E_u} = \frac{2}{16} \left(-C_4 + C_4^{-1} + C_2^{\bar{x}} - C_2^{\bar{y}} + IC_4 - IC_4^{-1} - \sigma_d^{\bar{y}} + \sigma_d^{\bar{x}} \right) \quad (\text{A.4.15})$$

$$P_{2(1)}^{E_u} = \frac{2}{16} \left(C_4 - C_4^{-1} + C_2^{\bar{x}} - C_2^{\bar{y}} - IC_4 + IC_4^{-1} - \sigma_d^{\bar{y}} + \sigma_d^{\bar{x}} \right) \quad (\text{A.4.16})$$

$$P_{2(2)}^{E_u} = \frac{2}{16} \left(E - C_4^2 + C_2^y - C_2^x - I + \sigma_h + \sigma_v^x - \sigma_v^y \right) \quad (\text{A.4.17})$$

$$P^{E_u} = P_{1(1)}^{E_u} + P_{1(2)}^{E_u} = \frac{2}{16} \left(2E - 2C_4^2 - 2I + 2\sigma_h \right) \quad (\text{A.4.18})$$

以上のように求めた射影演算子によって、各既約表現の基底となるような24個の変位を導くことができる。以下に、1次元表現の場合の基底を記述する。

$$\phi_1^{A_{1g}} = P^{A_{1g}} u_1^y = \left(u_1^y - u_2^x - u_3^y + u_4^x + u_5^y - u_6^x - u_7^y + u_8^x \right) / 8 \quad (\text{A.4.19})$$

$$\phi_2^{A_{1g}} = P^{A_{1g}} u_1^z = \left(u_1^z + u_2^z + u_3^z + u_4^z - u_5^z - u_6^z - u_7^z - u_8^z \right) / 8 \quad (\text{A.4.20})$$

$$\phi^{A_{2g}} = P^{A_{2g}} u_1^x = \left(u_1^x + u_2^y - u_3^x - u_4^y + u_5^x + u_6^y - u_7^x - u_8^y \right) / 8 \quad (\text{A.4.21})$$

$$\phi_1^{B_{1g}} = P^{B_{1g}} u_1^y = \left(u_1^y + u_2^x - u_3^y - u_4^x + u_5^y + u_6^x - u_7^y - u_8^x \right) / 8 \quad (\text{A.4.22})$$

$$\phi_2^{B_{1g}} = P^{B_{1g}} u_1^z = (u_1^z - u_2^z + u_3^z - u_4^z - u_5^z + u_6^z - u_7^z + u_8^z)/8 \quad (\text{A.4.23})$$

$$\phi^{B_{2g}} = P^{B_{2g}} u_1^x = (u_1^x - u_2^y - u_3^x + u_4^y + u_5^x - u_6^y - u_7^x + u_8^y)/8 \quad (\text{A.4.24})$$

$$\phi^{A_{1u}} = P^{A_{1u}} u_1^x = (u_1^x + u_2^y - u_3^x - u_4^y - u_5^x - u_6^y + u_7^x + u_8^y)/8 \quad (\text{A.4.25})$$

$$\phi_1^{A_{2u}} = P^{A_{2u}} u_1^y = (u_1^y - u_2^x - u_3^y + u_4^x - u_5^y + u_6^x + u_7^y - u_8^x)/8 \quad (\text{A.4.26})$$

$$\phi_2^{A_{2u}} = P^{A_{2u}} u_1^z = (u_1^z + u_2^z + u_3^z + u_4^z + u_5^z + u_6^z + u_7^z + u_8^z)/8 \quad (\text{A.4.27})$$

$$\phi^{B_{1u}} = P^{B_{1u}} u_1^x = (u_1^x - u_2^y - u_3^x + u_4^y - u_5^x + u_6^y + u_7^x - u_8^y)/8 \quad (\text{A.4.28})$$

$$\phi_1^{B_{2u}} = P^{B_{2u}} u_1^y = (u_1^y + u_2^x - u_3^y - u_4^x - u_5^y - u_6^x + u_7^y + u_8^x)/8 \quad (\text{A.4.29})$$

$$\phi_2^{B_{2u}} = P^{B_{2u}} u_1^z = (u_1^z - u_2^z + u_3^z - u_4^z + u_5^z - u_6^z + u_7^z - u_8^z)/8 \quad (\text{A.4.30})$$

2次元表現の E_g の場合，射影演算子を適当な変位に作用させた結果は，以下のようになる．

$$P_{1(1)}^{E_g} u_1^y = P_{1(2)}^{E_g} u_2^x = (u_1^y + u_3^y - u_5^y - u_7^y)/4 \quad (\text{A.4.31})$$

$$P_{1(1)}^{E_g} u_2^y = P_{1(2)}^{E_g} u_1^x = (u_2^y + u_4^y - u_6^y - u_8^y)/4 \quad (\text{A.4.32})$$

$$P_{2(1)}^{E_g} u_1^y = P_{2(2)}^{E_g} u_2^x = (u_2^x + u_4^x - u_6^x - u_8^x)/4 \quad (\text{A.4.33})$$

$$P_{2(1)}^{E_g} u_2^y = P_{2(2)}^{E_g} u_1^x = (u_1^x + u_3^x - u_5^x - u_7^x)/4 \quad (\text{A.4.34})$$

$$\phi_{3zx}^{E_g} = P_{1(1)}^{E_g} u_1^z = P_{1(2)}^{E_g} u_4^z = (u_1^z - u_3^z + u_5^z - u_7^z)/4 \quad (\text{A.4.35})$$

$$\phi_{3yz}^{E_g} = P_{2(1)}^{E_g} u_3^z = P_{2(2)}^{E_g} u_2^z = (u_2^z - u_4^z + u_6^z - u_8^z)/4 \quad (\text{A.4.36})$$

このうち，同じ射影演算子から得られる(A.4.31)式と(A.4.32)式，および(A.4.33)式と(A.4.34)式について，それぞれ和と差をとり作る新たな基底は，依然として E_g 表現の基底となる．以下に，計算結果を示す．

$$\phi_{1_{yz}}^{E_g} = P_{1(1)}^{E_g}(u_1^y + u_2^y) = (u_1^y + u_2^y + u_3^y + u_4^y - u_5^y - u_6^y - u_7^y - u_8^y)/8 \quad (\text{A.4.37})$$

$$\phi_{1_{zx}}^{E_g} = P_{2(2)}^{E_g}(u_1^x + u_2^x) = P(u_1^x + u_2^x + u_3^x + u_4^x - u_5^x - u_6^x - u_7^x - u_8^x)/8 \quad (\text{A.4.38})$$

$$\phi_{2_{yz}}^{E_g} = P_{1(1)}^{E_g}(u_1^y - u_2^y) = (u_1^y - u_2^y + u_3^y - u_4^y - u_5^y + u_6^y - u_7^y + u_8^y)/8 \quad (\text{A.4.39})$$

$$\phi_{2_{zx}}^{E_g} = P_{2(2)}^{E_g}(u_1^x - u_2^x) = P(-u_1^x + u_2^x - u_3^x + u_4^x + u_5^x - u_6^x + u_7^x - u_8^x)/8 \quad (\text{A.4.40})$$

2次元表現の E_u の場合，射影演算子を適当な変位に作用させた結果は，以下のようになる．

$$P_{1(1)}^{E_u} u_1^x = P_{1(2)}^{E_u} u_2^y = (u_1^x + u_3^x + u_5^x + u_7^x)/4 \quad (\text{A.4.41})$$

$$P_{1(1)}^{E_u} u_2^x = P_{1(2)}^{E_u} u_1^y = (u_2^x + u_4^x + u_6^x + u_8^x)/4 \quad (\text{A.4.42})$$

$$P_{2(1)}^{E_u} u_1^x = P_{2(2)}^{E_u} u_2^y = (u_2^y + u_4^y + u_6^y + u_8^y)/4 \quad (\text{A.4.43})$$

$$P_{2(1)}^{E_u} u_2^x = P_{2(2)}^{E_u} u_1^y = (u_1^y + u_3^y + u_5^y + u_7^y)/4 \quad (\text{A.4.44})$$

$$\phi_{3_{yz}}^{E_u} = P_{1(1)}^{E_u} u_2^z = P_{1(2)}^{E_u} u_3^z = (u_2^z - u_4^z - u_6^z + u_8^z)/4 \quad (\text{A.4.45})$$

$$\phi_{3_{zx}}^{E_u} = P_{2(1)}^{E_u} u_4^z = P_{2(2)}^{E_u} u_1^z = (u_1^z - u_3^z - u_5^z + u_7^z)/4 \quad (\text{A.4.46})$$

このうち，同じ射影演算子から得られる(A.4.41)式と(A.4.42)式，および(A.4.43)式と(A.4.44)式について，それぞれ和と差をとり作る新たな基底は，依然として E_u 表現の基底となる．以下に，計算結果を示す．

$$\phi_{1_{zx}}^{E_u} = P_{1(1)}^{E_u}(u_1^x + u_2^x) = (u_1^x + u_2^x + u_3^x + u_4^x + u_5^x + u_6^x + u_7^x + u_8^x)/8 \quad (\text{A.4.47})$$

$$\phi_{1yz}^{Eu} = P_{2(2)}^{E_g}(u_1^y + u_2^y) = (u_1^y + u_2^y + u_3^y + u_4^y + u_5^y + u_6^y + u_7^y + u_8^y)/8 \quad (\text{A.4.48})$$

$$\phi_{2zx}^{Eu} = P_{1(1)}^{E_g}(u_1^y - u_2^y) = (u_1^x - u_2^x + u_3^x - u_4^x + u_5^x - u_6^x + u_7^x - u_8^x)/8 \quad (\text{A.4.49})$$

$$\phi_{2yz}^{Eu} = P_{2(2)}^{E_g}(u_1^y - u_2^y) = (-u_1^y + u_2^y - u_3^y + u_4^y - u_5^y + u_6^y - u_7^y + u_8^y)/8 \quad (\text{A.4.50})$$

以上で、空間群 D_{4h}^{17} の既約表現の基底となる、24 個の変位を求めることができた。このうち、 ϕ_2^{A2u} , ϕ_{1yz}^{Eu} , ϕ_{1zx}^{Eu} が並進を、 ϕ^{A2g} , ϕ_{3yz}^{Eg} , ϕ_{3zx}^{Eg} が回転を記述する変位となり、残りの 18 個が結晶の対称性を低下させる変位である。その中で、超音波による歪み ε_v , ε_{xy} , ε_{yz} , ε_{zx} は、それぞれ ϕ_1^{B1g} , ϕ^{B2g} , ϕ_{1yz}^{Eg} , ϕ_{1zx}^{Eg} に対応する。

A.5 ランダウ理論の補足

密度関数 $\Delta\rho$ について、 B_{2g} の基底となる変位 ϕ^{B2g} の代わりに、展開係数 Φ^{B2g} が B_{2g} 表現に従い、秩序変数として相転移が説明できると述べた。この点を詳細に述べる。空間群 D_{4h}^{17} の対称操作 \mathbf{R} について、 B_{2g} 表現の表現行列を $D^{B2g}(\mathbf{R})$ とする。このとき、基底関数の \mathbf{R} による変換は以下のように記述できる。

$$\mathbf{R}\phi^{B2g} = \phi^{B2g} D^{B2g}(\mathbf{R}) \quad (\text{A.5.1})$$

このとき、密度関数 $\Delta\rho = \Phi^{B2g} \phi^{B2g}$ について \mathbf{R} による変換を行うと、以下の結果が得られる。

$$\mathbf{R}\Delta\rho = \Phi^{B2g} \mathbf{R}\phi^{B2g} = \Phi^{B2g} \left\{ \phi^{B2g} D^{B2g}(\mathbf{R}) \right\} = \left\{ \Phi^{B2g} D^{B2g}(\mathbf{R}) \right\} \phi^{B2g} = \mathbf{R}\Phi^{B2g} \phi^{B2g} \quad (\text{A.5.2})$$

この結果から、 Φ^{B2g} が B_{2g} 表現に従うとして取り扱えることを示している。

次に、(x.1.5) 式の歪みを繰り込んだランダウの自由エネルギーを用いて、 $T = T_c$ で自発秩序が生じることを示す。秩序変数 O_v の値は、 F を極小にすることで決定される。よって、 F を O_v で微分し極小値を求めると、秩序変数 O_v の温度依存性が以下のように記述できる。

$$\begin{aligned} O_v &= 0 & (T \geq T_c) \\ &= \sqrt{\frac{\alpha_0}{\beta}(T_c - T)} & (T < T_c) \end{aligned} \quad (\text{A.5.3})$$

よって、電気四極子 O_v は高対称相 ($T \geq T_c$) でゼロであり、構造相転移点 $T = T_c$ 以下の低対称相で有限の値をもつ。このとき、ルジャンドル変換の条件 $\varepsilon_{xy} = gO_v / C_{66}^0$ から四極子秩序に伴う自発歪みの発生が以下のように記述できる。

$$\begin{aligned} \varepsilon_{xy} &= 0 & (T \geq T_c) \\ &= \frac{g}{C_{66}^0} \sqrt{\frac{\alpha_0}{\beta} (T_c - T)} & (T < T_c) \end{aligned} \quad (\text{A.5.4})$$

A.6 フォノンの生成消滅演算子による歪み場と回転場の記述

超音波による歪みや回転を、フォノン場を用いて記述する。これにより、四極子-歪み相互作用や回転効果の波数依存性を議論でき、構造相転移におけるバンドの分裂や、フォノンを介した準粒子間相互作用による超伝導を議論できる。[75, 76]

無限に大きい弾性体中を伝わる超音波の伝搬ベクトルを \mathbf{k} とし、 \mathbf{k} 方向の単位ベクトルを $\mathbf{e}^{(L)}(\mathbf{k}) = \mathbf{k}/|\mathbf{k}|$ 、 \mathbf{k} に互いに直交する単位ベクトルをそれぞれ $\mathbf{e}^{(T1)}(\mathbf{k})$ 、 $\mathbf{e}^{(T2)}(\mathbf{k})$ と置く。このとき、超音波の振動は $\mathbf{e}^{(s)}(\mathbf{k})$ によって分解することができる。ここで、 $s = L, T1, T2$ とした。 s モードの振動の振幅 $\mathbf{u}(\mathbf{k}, s)$ は、弾性体の質量密度 ρ_M と s モードの角振動数 $\omega_s(\mathbf{q})$ を用いて以下のように記述できる。

$$\mathbf{u}(\mathbf{k}, s) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \frac{1}{\sqrt{2\rho_M \omega_s(\mathbf{k})}} \mathbf{e}^{(s)}(\mathbf{k}) \quad (\text{A.6.1})$$

これを用いると、弾性体の位置 \mathbf{r} における変位 $\xi(\mathbf{r}, t)$ をフォノンの振動によって展開した結果が以下ようになる。

$$\xi(\mathbf{r}, t) = \int d\mathbf{k} \sum_s \left\{ a_s(\mathbf{k}) \mathbf{u}(\mathbf{k}, s) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} e^{-i\omega_s(\mathbf{k})t} + a_s^\dagger(\mathbf{k}) \mathbf{u}(\mathbf{k}, s) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} e^{i\omega_s(\mathbf{k})t} \right\} \quad (\text{A.6.2})$$

ここで、 $a_s(\mathbf{k})$ 、 $a_s^\dagger(\mathbf{k})$ は s モードのフォノンの生成消滅演算子である。これら演算子は、boson の交換関係 $[a_s(\mathbf{k}), a_{s'}^\dagger(\mathbf{k}')] = \delta_{s,s'} \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}')$ 、 $[a_s(\mathbf{k}), a_{s'}(\mathbf{k}')] = [a_s^\dagger(\mathbf{k}), a_{s'}^\dagger(\mathbf{k}')] = 0$ を満たす。

この変位 ξ を用いてフォノンによる歪みと回転を記述できる。そのためには、弾性理論の(2.1.1)式と(2.1.2)式で述べた歪み、および回転の定義を用いればよい。まず、全対称モードの歪み ε_B を以下に記述する。

$$\begin{aligned}
\varepsilon_B &= \frac{\partial \xi_x}{\partial x} + \frac{\partial \xi_y}{\partial y} + \frac{\partial \xi_z}{\partial z} \\
&= \int dk \sum_s i \{ k_x u_x(\mathbf{k}, s) + k_y u_y(\mathbf{k}, s) + k_z u_z(\mathbf{k}, s) \} \{ a_s(\mathbf{k}) e^{ik \cdot r} e^{-i\omega_s(\mathbf{k})t} - a_s^\dagger(\mathbf{k}) e^{-ik \cdot r} e^{i\omega_s(\mathbf{k})t} \} \\
&= \int dk i k \left\{ a_L(\mathbf{k}) e^{ik \cdot r} e^{-i\omega_L(\mathbf{k})t} - a_L^\dagger(\mathbf{k}) e^{-ik \cdot r} e^{i\omega_L(\mathbf{k})t} \right\} \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \frac{1}{\sqrt{2\rho_M \omega_L(\mathbf{q})}}
\end{aligned} \tag{A.6.3}$$

ここで、(A.6.1)式と $e^{(L)}(\mathbf{k}) = \mathbf{k}/k$ ($k = |\mathbf{k}|$)、および $e^{(s)}(\mathbf{k})$ の直交条件を用いた。このように、 ε_B は縦波フォノンモードで記述され、波数方向によらない。(A.6.3)式は、BCS型の超伝導で用いられる電子-格子相互作用のフォノン部分となっている[65].

次に、歪み ε_{xy} をフォノン場によって記述する。結果は、以下の通りである。

$$\begin{aligned}
\varepsilon_{xy} &= \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \xi_y}{\partial x} + \frac{\partial \xi_x}{\partial y} \right) \\
&= \frac{1}{2} \int dk \sum_s i \{ k_x u_y(\mathbf{k}, s) + k_y u_x(\mathbf{k}, s) \} \{ a_s(\mathbf{k}) e^{ik \cdot r} e^{-i\omega_s(\mathbf{k})t} - a_s^\dagger(\mathbf{k}) e^{-ik \cdot r} e^{i\omega_s(\mathbf{k})t} \} \\
&= \frac{i}{2} \int dk \frac{2k_x k_y}{k} \left\{ a_L(\mathbf{k}) e^{ik \cdot r} e^{-i\omega_L(\mathbf{k})t} - a_L^\dagger(\mathbf{k}) e^{-ik \cdot r} e^{i\omega_L(\mathbf{k})t} \right\} \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \frac{1}{\sqrt{2\rho_M \omega_L(\mathbf{q})}} \\
&+ \frac{i}{2} \int dk \{ k_x e_y^{(T1)} + k_y e_x^{(T1)} \} \left\{ a_{T1}(\mathbf{k}) e^{ik \cdot r} e^{-i\omega_{T1}(\mathbf{k})t} - a_{T1}^\dagger(\mathbf{k}) e^{-ik \cdot r} e^{i\omega_{T1}(\mathbf{k})t} \right\} \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \frac{1}{\sqrt{2\rho_M \omega_{T1}(\mathbf{q})}} \\
&+ \frac{i}{2} \int dk \{ k_x e_y^{(T2)} + k_y e_x^{(T2)} \} \left\{ a_{T2}(\mathbf{k}) e^{ik \cdot r} e^{-i\omega_{T2}(\mathbf{k})t} - a_{T2}^\dagger(\mathbf{k}) e^{-ik \cdot r} e^{i\omega_{T2}(\mathbf{k})t} \right\} \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \frac{1}{\sqrt{2\rho_M \omega_{T2}(\mathbf{q})}}
\end{aligned} \tag{A.6.4}$$

ここで、 $\mathbf{k} = [k, 0, 0]$ とすれば縦波成分が消え、かつ T1 モードの振動を xy 平面に設定することで、 ε_{xy} の T1 モードのフォノンによる記述が得られる。結晶に超音波を入射する場合は $\mathbf{k} = [k, 0, 0]$ のみを考えればよいが、熱励起されたフォノンに起因する ε_{xy} を考える場合は、 $\mathbf{k} = [0, k, 0]$ の歪みも考慮する必要がある。よって、本論文では歪み ε_{xy} を以下のように定義した。

$$\begin{aligned}
\varepsilon_{xy} &= \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \xi_y}{\partial x} + \frac{\partial \xi_x}{\partial y} \right) \\
&= \frac{i}{2} \int dk \{ k_x e_y^{(T1)} + k_y e_x^{(T1)} \} \left\{ a_{T1}(\mathbf{k}) e^{ik \cdot r} e^{-i\omega_{T1}(\mathbf{k})t} - a_{T1}^\dagger(\mathbf{k}) e^{-ik \cdot r} e^{i\omega_{T1}(\mathbf{k})t} \right\} \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \frac{1}{\sqrt{2\rho_M \omega_{T1}(\mathbf{q})}}
\end{aligned} \tag{A.6.5}$$

次に、回転 ω_{xy} をフォノン場によって記述する。ここでは、T1 モードの振動を xy 平面に設定した結果を示す。

$$\begin{aligned}
\omega_{xy} &= \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \xi_y}{\partial x} - \frac{\partial \xi_x}{\partial y} \right) \\
&= \frac{1}{2} \int d\mathbf{k} \sum_s i \{ k_x u_y(\mathbf{k}, s) - k_y u_x(\mathbf{k}, s) \} \{ a_s(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} e^{-i\omega_s(\mathbf{k})t} - a_s^\dagger(\mathbf{k}) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} e^{i\omega_s(\mathbf{k})t} \} \\
&= \frac{i}{2} \int d\mathbf{k} \{ k_x e_y^{(\text{T1})} - k_y e_x^{(\text{T1})} \} \{ a_{\text{T1}}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} e^{-i\omega_{\text{T1}}(\mathbf{k})t} - a_{\text{T1}}^\dagger(\mathbf{k}) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} e^{i\omega_{\text{T1}}(\mathbf{k})t} \} \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \frac{1}{\sqrt{2\rho_M \omega_{\text{T1}}(\mathbf{q})}}
\end{aligned} \tag{A.6.6}$$

有限の体積 V の弾性体を考える場合は、 \mathbf{k} に関する積分を和に置き換えることで、以下のように記述できる。

$$\begin{aligned}
\varepsilon_{xy} &= \frac{i}{2} \sum_{\mathbf{k}} \sqrt{\frac{\hbar}{2V\rho_M \omega_y(\mathbf{q})}} k_x \{ a_y(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} e^{-i\omega_y(\mathbf{k})t} - a_y^\dagger(\mathbf{k}) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} e^{i\omega_y(\mathbf{k})t} \} \\
&\quad + \frac{i}{2} \sum_{\mathbf{k}} \sqrt{\frac{\hbar}{2V\rho_M \omega_x(\mathbf{q})}} k_y \{ a_x(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} e^{-i\omega_x(\mathbf{k})t} - a_x^\dagger(\mathbf{k}) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} e^{i\omega_x(\mathbf{k})t} \}
\end{aligned} \tag{A.6.7}$$

$$\begin{aligned}
\omega_{xy} &= \frac{i}{2} \sum_{\mathbf{k}} \sqrt{\frac{\hbar}{2V\rho_M \omega_y(\mathbf{q})}} k_x \{ a_y(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} e^{-i\omega_y(\mathbf{k})t} - a_y^\dagger(\mathbf{k}) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} e^{i\omega_y(\mathbf{k})t} \} \\
&\quad - \frac{i}{2} \sum_{\mathbf{k}} \sqrt{\frac{\hbar}{2V\rho_M \omega_x(\mathbf{q})}} k_y \{ a_x(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} e^{-i\omega_x(\mathbf{k})t} - a_x^\dagger(\mathbf{k}) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} e^{i\omega_x(\mathbf{k})t} \}
\end{aligned} \tag{A.6.8}$$

ここで、 $e_i^{(\text{T1})}(\mathbf{k}) a_{\text{T1}}(\mathbf{k}) \equiv a_i(\mathbf{k})$ ($i = x, y$) と定義した。 $a_i(\mathbf{k})$ と $a_i^\dagger(\mathbf{k})$ は、 xy 平面内で i 方向に振動する横波フォノンの生成消滅演算子である。また、その時の周波数を $\omega_i(\mathbf{k})$ と置いた。

A.7 波数表示の四極子-歪み相互作用の導出

波数表示した四極子-歪み相互作用(5.2.9)の導出について、詳細な計算を記述する。

$$\begin{aligned}
H_{\text{QS}} &= \int d\mathbf{r} \Psi^* \{ -g O_v(\mathbf{r}) \varepsilon_{xy}(\mathbf{r}, t) \} \Psi \\
&= \sum_{l, l'} \sum_{\sigma} \int d\mathbf{r} \Psi_{l, \sigma}^* \{ -g O_v(\mathbf{r}) \varepsilon_{xy}(\mathbf{r}, t) \} \Psi_{l', \sigma} \\
&= -g \frac{i}{2} \sum_l \sum_{\sigma} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}} \sum_{\alpha \neq \beta} \int d\mathbf{r} \psi_{l, \sigma}^* O_v \psi_{l, \sigma} d_{l, \sigma}^\dagger(\mathbf{k}') d_{l, \sigma}(\mathbf{k}) e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \\
&\quad \times \sqrt{\frac{\hbar}{2V\rho_M \omega_\alpha(\mathbf{q})}} q_\beta \{ a_\alpha(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} e^{-i\omega_\alpha(\mathbf{q})t} - a_\alpha^\dagger(\mathbf{q}) e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} e^{i\omega_\alpha(\mathbf{q})t} \} \\
&= -g \frac{i}{2} \sum_l \sum_{\sigma} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}} \sum_{\alpha \neq \beta} \int d\mathbf{r} \psi_{l, \sigma}^* O_v \psi_{l, \sigma} d_{l, \sigma}^\dagger(\mathbf{k}') d_{l, \sigma}(\mathbf{k}) \sqrt{\frac{\hbar}{2V\rho_M \omega_\alpha(\mathbf{q})}} q_\beta a_\alpha(\mathbf{q}) e^{-i(\mathbf{k}' - \mathbf{k} - \mathbf{q}) \cdot \mathbf{r}} e^{-i\omega_\alpha(\mathbf{q})t} \\
&\quad - g \frac{i}{2} \sum_l \sum_{\sigma} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}} \sum_{\alpha \neq \beta} \int d\mathbf{r} \psi_{l, \sigma}^* O_v \psi_{l, \sigma} d_{l, \sigma}^\dagger(\mathbf{k}') d_{l, \sigma}(\mathbf{k}) \sqrt{\frac{\hbar}{2V\rho_M \omega_\alpha(\mathbf{q})}} q_\beta \{ -a_\alpha^\dagger(\mathbf{q}) e^{-i(\mathbf{k}' - \mathbf{k} + \mathbf{q}) \cdot \mathbf{r}} e^{i\omega_\alpha(\mathbf{q})t} \} \\
&= -g \frac{i}{2} \sum_l \sum_{\sigma} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}} \sum_{\alpha \neq \beta} \int d\mathbf{r} \psi_{l, \sigma}^* O_v \psi_{l, \sigma} d_{l, \sigma}^\dagger(\mathbf{k} + \mathbf{q}) d_{l, \sigma}(\mathbf{k}) \sqrt{\frac{\hbar}{2V\rho_M \omega_\alpha(\mathbf{q})}} q_\beta a_\alpha(\mathbf{q}) e^{-i\omega_\alpha(\mathbf{q})t} \\
&\quad - g \frac{i}{2} \sum_l \sum_{\sigma} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}} \sum_{\alpha \neq \beta} \int d\mathbf{r} \psi_{l, \sigma}^* O_v \psi_{l, \sigma} d_{l, \sigma}^\dagger(\mathbf{k} - \mathbf{q}) d_{l, \sigma}(\mathbf{k}) \sqrt{\frac{\hbar}{2V\rho_M \omega_\alpha(\mathbf{q})}} q_\beta \{ -a_\alpha^\dagger(\mathbf{q}) e^{i\omega_\alpha(\mathbf{q})t} \} \\
&= -g \frac{i}{2} \sum_l \sum_{\sigma} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} \sum_{\alpha \neq \beta} \int d\mathbf{r} \psi_{l, \sigma}^* O_v \psi_{l, \sigma} d_{l, \sigma}^\dagger(\mathbf{k} + \mathbf{q}) d_{l, \sigma}(\mathbf{k}) \sqrt{\frac{\hbar}{2V\rho_M \omega_\alpha(\mathbf{q})}} q_\beta \{ a_\alpha(\mathbf{q}) e^{-i\omega_\alpha(\mathbf{q})t} - a_\alpha^\dagger(-\mathbf{q}) e^{i\omega_\alpha(\mathbf{q})t} \} \\
&= \frac{\sqrt{3}}{7} \langle r^2 \rangle g \sum_{\sigma} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} (d_{y'z, \sigma}^\dagger(\mathbf{k} + \mathbf{q}) d_{y'z, \sigma}(\mathbf{k}) - d_{zx', \sigma}^\dagger(\mathbf{k} + \mathbf{q}) d_{zx', \sigma}(\mathbf{k})) \varepsilon_{xy}(\mathbf{q})
\end{aligned} \tag{A.7.1}$$

ここで、 $\alpha, \beta = x, y$ とした。また、 $\mathbf{k}' = \mathbf{k} \pm \mathbf{q}$ とし、電子とフォノンの散乱の前後で運動量が保存するとした。

A.8 カノニカル変換

ここでは、回転効果 H_{rot} を媒介とした準粒子間相互作用 H_{ind} を記述するために必要な、カノニカル変換について述べる[65]。BCS理論における電子-格子相互作用を媒介とした電子間相互作用の導出は、この変換による。回転効果のハミルトニアン

$$H_{\text{rot}}^{ij} = -2J_{ij}(1-\gamma) \sum_{\sigma \neq \bar{\sigma}} H_z^\alpha(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \omega_{xy} \tag{A.8.1}$$

を，ハミルトニアン H_0 に対する摂動として扱うとき，全ハミルトニアン H は $H = H_0 + \lambda H_{\text{rot}}$ となる．ここで， λ は摂動の係数である．ここで， s をユニタリ演算子とすると， H のユニタリ変換が以下のように記述できる．

$$H' = e^{-s} H e^s = H + [H, s] + \frac{1}{2} [[H, s], s] + \dots \quad (\text{A.8.2})$$

このユニタリ変換したハミルトニアン H' が λH_{rot} の 1 次の項を含まなければ，準粒子間相互作用が最低次の相互作用となる．(A.8.2)式に $H = H_0 + \lambda H_{\text{rot}}$ を代入すると，以下の結果が得られる．

$$\begin{aligned} H' &= H_0 + \lambda H_{\text{rot}} + [H_0 + \lambda H_{\text{rot}}, s] + \frac{1}{2} [[H_0 + \lambda H_{\text{rot}}, s], s] + \dots \\ &= H_0 + \lambda H_{\text{rot}} + [H_0, s] + [\lambda H_{\text{rot}}, s] + \frac{1}{2} [[H_0, s], s] + \dots \end{aligned} \quad (\text{A.8.3})$$

s の具体的な形や λ の何次式となっているかは未知である．しかし，少なくとも λH_{rot} が H' に含まれなければよいので，以下の関係が成り立つ s を選べばよい．

$$\lambda H_{\text{rot}} + [H_0, s] = 0 \quad (\text{A.8.4})$$

これを(A.8.3)式に代入することで，以下の結果が得られる．

$$\begin{aligned} H' &= H_0 + [\lambda H_{\text{rot}}, s] + \frac{1}{2} [-\lambda H_{\text{rot}}, s] + \dots \\ &= H_0 + \frac{1}{2} [\lambda H_{\text{rot}}, s] + \dots \end{aligned} \quad (\text{A.8.5})$$

右辺第三項以降は λ の 3 次以上になるので，回転効果 H_{rot} を媒介とした準粒子間相互作用 $H_{\text{ind}} = \lambda [H_{\text{rot}}, s] / 2$ が得られる．次に， s と H_{rot} についての運動方程式を求める． s 自身は時間依存性を示さない場合， s の時間発展 s_I ，および運動方程式が以下のように記述できる．

$$s_I(t) = e^{iH_0 t} s e^{-iH_0 t} \quad (\text{A.8.6})$$

$$i\hbar \frac{ds_I}{dt} = [s_I, H_0] \quad (\text{A.8.7})$$

また，(A.8.4)式について，両辺に左から $\exp[iH_0 t]$ を，右から $\exp[-iH_0 t]$ を乗じることで， H_{rot} の時間発展 $H_{\text{rot}I}(t)$ が以下の式が得られる．

$$\lambda H_{\text{rot}I}(t) = [s_I, H_0] \quad (\text{A.8.8})$$

ここで, $\exp[iH_0t]$ が H_0 の多項式であり, H_0 と交換することを用いた. よって, (A.8.6)式と(A.8.7)式から, s_I に対する新たな運動方程式が得られる.

$$i\hbar \frac{ds_I}{dt} = \lambda H_{\text{rot}I}(t) \quad (\text{A.8.9})$$

よって, s_I が以下のように求まる.

$$s_I(t) = -i\lambda \int_{-\infty}^t dt' H_{\text{rot}I}(t') \quad (\text{A.8.10})$$

$H_{\text{rot}} = H_{\text{rot}I}(t=0)$ なので, (A.8.10)式を(A.8.5)式に代入すれば, 以下の結果が得られる.

$$\begin{aligned} H' &= H_0 + \frac{1}{2} \left[\lambda H_{\text{rot}I}(0), -i\lambda \int_{-\infty}^t dt' H_{\text{rot}I}(t') \right] + \dots \\ &= H_0 + \frac{i}{2} \lambda^2 \int_{-\infty}^t dt' [H_{\text{rot}I}(t'), H_{\text{rot}I}(0)] + \dots \end{aligned} \quad (\text{A.8.11})$$

右辺第三項以降は λ の3次以上になるので, 回転効果 H_{rot} を媒介とした準粒子間相互作用 H_{ind} は, 以下のように記述できる.

$$\begin{aligned} H' &= H_0 + H_{\text{ind}} \\ H_{\text{ind}} &= \frac{i}{2} \lambda^2 \int_{-\infty}^t dt' [H_{\text{rot}I}(t'), H_{\text{rot}I}(0)] \end{aligned} \quad (\text{A.8.12})$$

次に, H_0 の固有状態 $|m\rangle, |n\rangle$ に対する $\langle n|s_I|m\rangle$ を求める. $H_0|m\rangle = E_m|m\rangle, H_0|n\rangle = E_n|n\rangle$ のとき, $\langle n|s_I|m\rangle$ は以下のように記述できる.

$$\langle n|s_I|m\rangle = \langle n|e^{iH_0t} s e^{-iH_0t} |m\rangle = \langle n|e^{iE_n t} s e^{-iE_m t} |m\rangle = \langle n|s|m\rangle e^{i(E_n - E_m)t} \quad (\text{A.8.13})$$

また, (A.8.10)式を用いると, $\langle n|s_I|m\rangle$ は以下のように記述できる.

$$\begin{aligned}
\langle n|s_I|m\rangle &= \langle n|-i\lambda\int_{-\infty}^t dt' H_{\text{rot}I}(t')|m\rangle \\
&= -i\lambda\langle n|\int_{-\infty}^t dt' e^{iH_0 t'} H_{\text{rot}} e^{-iH_0 t'}|m\rangle \\
&= -i\lambda\langle n|\int_{-\infty}^t dt' e^{iE_n t'} H_{\text{rot}} e^{-iE_m t'}|m\rangle \\
&= -i\lambda\langle n|\int_{-\infty}^t dt' H_{\text{rot}} e^{i(E_n-E_m)t'}|m\rangle \\
&= -i\lambda\frac{1}{E_n-E_m}\langle n|H_{\text{rot}}\left[-ie^{i(E_n-E_m)t'}\right]_{-\infty}^t|m\rangle \\
&= \lambda\frac{\langle n|H_{\text{rot}}|m\rangle}{E_m-E_n}e^{i(E_n-E_m)t}
\end{aligned} \tag{A.8.14}$$

(A.8.13)式と(A.8.13)式を比較することで、以下の結果が導かれる。

$$\langle n|s|m\rangle = \lambda\frac{\langle n|H_{\text{rot}}|m\rangle}{E_m-E_n} \tag{A.8.15}$$

以上の結果を用いると、固有状態 $|m\rangle$, $|n\rangle$ を用いた場合の $H_{\text{ind}} = \lambda[H_{\text{rot}}, s]/2$ による摂動エネルギーを求めることができる。

$$\begin{aligned}
\langle n|H_{\text{ind}}|m\rangle &= \frac{\lambda}{2}\langle n|H_{\text{rot}}s - sH_{\text{rot}}|m\rangle \\
&= \frac{\lambda}{2}\sum_{\alpha}\left\{\langle n|H_{\text{rot}}|\alpha\rangle\langle\alpha|s|m\rangle - \langle n|s|\alpha\rangle\langle\alpha|H_{\text{rot}}|m\rangle\right\} \\
&= \frac{\lambda^2}{2}\sum_{\alpha}\left\{\langle n|H_{\text{rot}}|\alpha\rangle\frac{\langle\alpha|H_{\text{rot}}|m\rangle}{E_m-E_{\alpha}} - \frac{\langle n|H_{\text{rot}}|\alpha\rangle}{E_{\alpha}-E_n}\langle\alpha|H_{\text{rot}}|m\rangle\right\}
\end{aligned} \tag{A.8.16}$$

ここで、 $H_0|\alpha\rangle = E_{\alpha}|\alpha\rangle$ であり、完全性 $\sum|\alpha\rangle\langle\alpha| = 1$ を満たすとした。2つの粒子間の始状態を $|m\rangle$ を、一方の粒子が H_{rot} により回転場と相互作用した中間状態を $|\alpha\rangle$ 、中間状態からさらにもう一方の粒子が回転場と相互作用した終状態を $|n\rangle$ すれば、 H_{ind} は2つの電子間で相互作用した形となる。

たとえば、全対称フォノンと電子の相互作用によるBCS理論では、波数 \mathbf{k} と \mathbf{k}' の電子が、 $\mathbf{k}-\mathbf{q}$ と \mathbf{k}' 、もしくは \mathbf{k} と $\mathbf{k}'+\mathbf{q}$ の中間状態を経由して、 $\mathbf{k}-\mathbf{q}$ と $\mathbf{k}'+\mathbf{q}$ の終状態になる過程を考えている。このとき、始状態と終状態で運動量が保存され、電子-格子相互作用が見た目上排除されている。

A.9 四極子-歪み相互作用を介した四極子間相互作用

ここでは、5.3 で述べた四極子間相互作用の導出について、補足する。

まず、本文中で説明を省略した $i = 1$ の中間状態 $|P_1^{(2)}\rangle$ 、および $i = 2, 3, 4$ の各状態、およびエネルギーを示す。

$$\begin{aligned}
 \text{始} : |i_1\rangle &= |\Psi_{y'z,\sigma}(\mathbf{k}), \Psi_{y'z,\sigma'}(\mathbf{k}'); 0\rangle \\
 \varepsilon_{i1} &= \varepsilon_{y'z,\sigma}(\mathbf{k}) + \varepsilon_{y'z,\sigma'}(\mathbf{k}') \\
 \text{中} : |p_1^{(2\alpha)}\rangle &= |\Psi_{y'z,\sigma}(\mathbf{k}), \Psi_{y'z,\sigma'}(\mathbf{k}'+\mathbf{q}); 1\rangle \\
 \varepsilon_{p_{i1}(2\alpha)} &= \varepsilon_{y'z,\sigma}(\mathbf{k}) + \varepsilon_{y'z,\sigma'}(\mathbf{k}'+\mathbf{q}) + \hbar \omega_\alpha(\mathbf{q}) \\
 \text{終} : |f_1\rangle &= |\Psi_{y'z,\sigma}(\mathbf{k}-\mathbf{q}), \Psi_{y'z,\sigma'}(\mathbf{k}'+\mathbf{q}); 0\rangle \\
 \varepsilon_{i1} &= \varepsilon_{y'z,\sigma}(\mathbf{k}-\mathbf{q}) + \varepsilon_{y'z,\sigma'}(\mathbf{k}'+\mathbf{q})
 \end{aligned}$$

$i = 2$ の場合、

$$\begin{aligned}
 \text{始} : |i_2\rangle &= |\Psi_{y'z,\sigma}(\mathbf{k}), \Psi_{zx',\sigma'}(\mathbf{k}'); 0\rangle \\
 \varepsilon_{i2} &= \varepsilon_{y'z,\sigma}(\mathbf{k}) + \varepsilon_{zx',\sigma'}(\mathbf{k}') \\
 \text{中} : |p_2^{(1\alpha)}\rangle &= |\Psi_{y'z,\sigma}(\mathbf{k}-\mathbf{q}), \Psi_{zx',\sigma'}(\mathbf{k}'); 1\rangle \\
 \varepsilon_{p_{i2}(1\alpha)} &= \varepsilon_{y'z,\sigma}(\mathbf{k}-\mathbf{q}) + \varepsilon_{zx',\sigma'}(\mathbf{k}') + \hbar \omega_\alpha(\mathbf{q}) \\
 \text{終} : |f_2\rangle &= |\Psi_{y'z,\sigma}(\mathbf{k}-\mathbf{q}), \Psi_{zx',\sigma'}(\mathbf{k}'+\mathbf{q}); 0\rangle \\
 \varepsilon_{i2} &= \varepsilon_{y'z,\sigma}(\mathbf{k}-\mathbf{q}) + \varepsilon_{zx',\sigma'}(\mathbf{k}'+\mathbf{q})
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{始} : |i_2\rangle &= |\Psi_{y'z,\sigma}(\mathbf{k}), \Psi_{zx',\sigma'}(\mathbf{k}'); 0\rangle \\
 \varepsilon_{i2} &= \varepsilon_{y'z,\sigma}(\mathbf{k}) + \varepsilon_{zx',\sigma'}(\mathbf{k}') \\
 \text{中} : |p_2^{(2\alpha)}\rangle &= |\Psi_{y'z,\sigma}(\mathbf{k}), \Psi_{zx',\sigma'}(\mathbf{k}'+\mathbf{q}); 1\rangle \\
 \varepsilon_{p_{i2}(2\alpha)} &= \varepsilon_{y'z,\sigma}(\mathbf{k}) + \varepsilon_{zx',\sigma'}(\mathbf{k}'+\mathbf{q}) + \hbar \omega_\alpha(\mathbf{q}) \\
 \text{終} : |f_2\rangle &= |\Psi_{y'z,\sigma}(\mathbf{k}-\mathbf{q}), \Psi_{zx',\sigma'}(\mathbf{k}'+\mathbf{q}); 0\rangle \\
 \varepsilon_{i2} &= \varepsilon_{y'z,\sigma}(\mathbf{k}-\mathbf{q}) + \varepsilon_{zx',\sigma'}(\mathbf{k}'+\mathbf{q}).
 \end{aligned}$$

$i = 3$ の場合、

$$\begin{aligned}
 \text{始} : |i_3\rangle &= |\Psi_{zx',\sigma}(\mathbf{k}), \Psi_{y'z,\sigma'}(\mathbf{k}'); 0\rangle \\
 \varepsilon_{i3} &= \varepsilon_{zx',\sigma}(\mathbf{k}) + \varepsilon_{y'z,\sigma'}(\mathbf{k}') \\
 \text{中} : |p_3^{(1\alpha)}\rangle &= |\Psi_{zx',\sigma}(\mathbf{k}-\mathbf{q}), \Psi_{y'z,\sigma'}(\mathbf{k}'); 1\rangle \\
 \varepsilon_{p_{i3}(1\alpha)} &= \varepsilon_{zx',\sigma}(\mathbf{k}-\mathbf{q}) + \varepsilon_{y'z,\sigma'}(\mathbf{k}') + \hbar \omega_\alpha(\mathbf{q}) \\
 \text{終} : |f_3\rangle &= |\Psi_{zx',\sigma}(\mathbf{k}-\mathbf{q}), \Psi_{y'z,\sigma'}(\mathbf{k}'+\mathbf{q}); 0\rangle \\
 \varepsilon_{i3} &= \varepsilon_{zx',\sigma}(\mathbf{k}-\mathbf{q}) + \varepsilon_{y'z,\sigma'}(\mathbf{k}'+\mathbf{q})
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{始} : |i_3\rangle &= |\Psi_{zx',\sigma}(\mathbf{k}), \Psi_{y'z,\sigma'}(\mathbf{k}'); 0\rangle \\
 \varepsilon_{i3} &= \varepsilon_{zx',\sigma}(\mathbf{k}) + \varepsilon_{y'z,\sigma'}(\mathbf{k}') \\
 \text{中} : |p_3^{(2\alpha)}\rangle &= |\Psi_{zx',\sigma}(\mathbf{k}), \Psi_{y'z,\sigma'}(\mathbf{k}'+\mathbf{q}); 1\rangle \\
 \varepsilon_{p_{i3}(2\alpha)} &= \varepsilon_{zx',\sigma}(\mathbf{k}) + \varepsilon_{y'z,\sigma'}(\mathbf{k}'+\mathbf{q}) + \hbar \omega_\alpha(\mathbf{q})
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\text{終} : |f_3\rangle &= |\Psi_{zx',\sigma}(\mathbf{k}-\mathbf{q}), \Psi_{y'z,\sigma'}(\mathbf{k}'+\mathbf{q}); 0\rangle \\
\varepsilon_{i3} &= \varepsilon_{zx',\sigma}(\mathbf{k}-\mathbf{q}) + \varepsilon_{y'z,\sigma'}(\mathbf{k}'+\mathbf{q}).
\end{aligned}$$

$i = 4$ の場合,

$$\begin{aligned}
\text{始} : |i_4\rangle &= |\Psi_{zx',\sigma}(\mathbf{k}), \Psi_{zx',\sigma'}(\mathbf{k}'); 0\rangle \\
\varepsilon_{i4} &= \varepsilon_{zx',\sigma}(\mathbf{k}) + \varepsilon_{zx',\sigma'}(\mathbf{k}') \\
\text{中} : |p_4^{(1\alpha)}\rangle &= |\Psi_{zx',\sigma}(\mathbf{k}-\mathbf{q}), \Psi_{zx',\sigma'}(\mathbf{k}'); 1\rangle \\
\varepsilon_{p_4^{(1\alpha)}} &= \varepsilon_{zx',\sigma}(\mathbf{k}-\mathbf{q}) + \varepsilon_{zx',\sigma'}(\mathbf{k}') + \hbar \omega_\alpha(\mathbf{q}) \\
\text{終} : |f_4\rangle &= |\Psi_{zx',\sigma}(\mathbf{k}-\mathbf{q}), \Psi_{zx',\sigma'}(\mathbf{k}'+\mathbf{q}); 0\rangle \\
\varepsilon_{i4} &= \varepsilon_{zx',\sigma}(\mathbf{k}-\mathbf{q}) + \varepsilon_{zx',\sigma'}(\mathbf{k}'+\mathbf{q})
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\text{始} : |i_4\rangle &= |\Psi_{zx',\sigma}(\mathbf{k}), \Psi_{zx',\sigma'}(\mathbf{k}'); 0\rangle \\
\varepsilon_{i4} &= \varepsilon_{zx',\sigma}(\mathbf{k}) + \varepsilon_{zx',\sigma'}(\mathbf{k}') \\
\text{中} : |p_4^{(2\alpha)}\rangle &= |\Psi_{zx',\sigma}(\mathbf{k}), \Psi_{zx',\sigma'}(\mathbf{k}'+\mathbf{q}); 1\rangle \\
\varepsilon_{p_4^{(2\alpha)}} &= \varepsilon_{zx',\sigma}(\mathbf{k}) + \varepsilon_{zx',\sigma'}(\mathbf{k}'+\mathbf{q}) + \hbar \omega_\alpha(\mathbf{q}) \\
\text{終} : |f_4\rangle &= |\Psi_{zx',\sigma}(\mathbf{k}-\mathbf{q}), \Psi_{zx',\sigma'}(\mathbf{k}'+\mathbf{q}); 0\rangle \\
\varepsilon_{i4} &= \varepsilon_{zx',\sigma}(\mathbf{k}-\mathbf{q}) + \varepsilon_{zx',\sigma'}(\mathbf{k}'+\mathbf{q}).
\end{aligned}$$

A.10 四極子-歪み相互作用を介した四極子間相互作用と臨界現象

ここでは、第五章で導出した電気四極子 $O_{v'}$ の時間依存性についての補足をす。秩序変数とする構造相転移に伴い、電気四極子揺らぎが増大する臨界減速が起こることを示す。

自由エネルギー

$$F = \int d\mathbf{r} \left\{ \frac{1}{2} \alpha_0 (T - T_c) O_{v'}(\mathbf{r}, t)^2 + \frac{1}{4} \beta O_{v'}(\mathbf{r}, t)^4 + b (\nabla O_{v'}(\mathbf{r}, t))^2 \right\} \quad (\text{A.10.1})$$

について、 $T > T_c$ の範囲での $O_{v'}$ の時間変化を考える場合、自由エネルギー F の中の $O_{v'}$ の 4 次の項は無視できるので、 F の部分積分は以下のように記述できる。

$$F = \int d\mathbf{r} \left\{ \frac{1}{2} \alpha_0 (T - T_c) O_{v'}(\mathbf{r}, t)^2 - b O_{v'}(\mathbf{r}, t) \nabla^2 O_{v'}(\mathbf{r}, t) \right\} \quad (\text{A.10.2})$$

ここで、 $T > T_c$ の温度領域では $O_{v'}$ の空間的な変化が小さいと仮定した。(A.10.2) 式の汎関数微分は、以下のように記述できる。

$$\frac{\delta F}{\delta O_{v'}(\mathbf{r}', t)} = \alpha_0(T - T_c)O_{v'}(\mathbf{r}', t) - b\nabla^2 O_{v'}(\mathbf{r}', t) \quad (\text{A.10.3})$$

これを時間に依存した GL 方程式

$$\frac{\partial}{\partial t} O_{v'}(\mathbf{r}, t) = -\int d\mathbf{r}' \Gamma(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \frac{\delta F}{\delta O_{v'}(\mathbf{r}', t)} + \zeta(\mathbf{r}, t) \quad (\text{A.10.4})$$

に代入し, $O_{v'}(\mathbf{r}, t)$, $\Gamma(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$, $\zeta(\mathbf{r}, t)$ の空間に関するフーリエ変換

$$O_{v'}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{(2\pi)^d} \int d\mathbf{q} O_{v'}(\mathbf{q}, t) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \quad (\text{A.10.5})$$

$$\Gamma(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \frac{1}{(2\pi)^d} \int d\mathbf{q} \Gamma(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r} - \mathbf{r}')} \quad (\text{A.10.6})$$

$$\zeta(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{(2\pi)^d} \int d\mathbf{q} \zeta(\mathbf{q}, t) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \quad (\text{A.10.7})$$

および, デルタ関数

$$\delta(\mathbf{q}) = \frac{1}{(2\pi)^d} \int d\mathbf{r} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \quad (\text{A.10.8})$$

を考えると, 電気四極子に関する以下の方程式が得られる.

$$\frac{\partial}{\partial t} O_{v'}(\mathbf{q}, t) = -\{\alpha_0(T - T_c) + bq^2\} \Gamma(\mathbf{q}) O_{v'}(\mathbf{q}, t) + \zeta(\mathbf{q}, t) \quad (\text{A.10.9})$$

平均を取ることでランダムな力 $\zeta(\mathbf{q}, t)$ はゼロとなるから, (A.10.9)式は線形化微分方程式となり, (5.4.14)式を導くことができる.

A.11 3d 電子間相互作用と 2 電子状態の波動関数について

クーロン相互作用を起源とする四極子間相互作用

$$H_{\text{QQ}}^{\ddot{i}} = e^2 r_{\text{quad}} \left\{ \mathcal{O}_{3z^2-r^2}(\mathbf{r}_i) \mathcal{O}_{3z^2-r^2}(\mathbf{r}_j) + \mathcal{O}_v(\mathbf{r}_i) \mathcal{O}_v(\mathbf{r}_j) + \mathcal{O}_{x'y'}(\mathbf{r}_i) \mathcal{O}_{x'y'}(\mathbf{r}_j) \right\} \quad (\text{A.11.1})$$

による 3d 電子間の相互作用を計算する. 3d 電子の生成消滅演算子 $d_{li,\sigma}^\dagger, d_{li,\sigma}$ ($l_i = y'z, zx', \sigma = \uparrow, \downarrow$) を用いると, H_{QQ}^{ij} は以下のように記述できる.

$$H_{\text{QQ}}^{\ddot{i}} = \sum_{\{l_i\}} \sum_{\sigma \neq \bar{\sigma}} I_{l_1 l_2 l_3 l_4} d_{i,l_1,\sigma}^\dagger d_{j,l_2,\bar{\sigma}}^\dagger d_{j,l_3,\bar{\sigma}} d_{i,l_4,\sigma} \quad (\text{A.11.2})$$

$$I_{l_1 l_2 l_3 l_4} = \int d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j \psi_{l_1}^*(\mathbf{r}_i) \psi_{l_2}^*(\mathbf{r}_j) \mathcal{V}_{\text{rot}}^{\ddot{i}} \psi_{l_3}(\mathbf{r}_j) \psi_{l_4}(\mathbf{r}_i) \quad (\text{A.11.3})$$

$$V_{\text{QQ}}^{\ddot{i}} = e^2 \left(\frac{1}{r_i^5} + \frac{1}{r_j^5} \right) \left\{ \mathcal{O}_u(\mathbf{r}_i) \mathcal{O}_u(\mathbf{r}_j) + \mathcal{O}_{x^2-y^2}(\mathbf{r}_i) \mathcal{O}_{x^2-y^2}(\mathbf{r}_j) + \mathcal{O}_{x'y'}(\mathbf{r}_i) \mathcal{O}_{x'y'}(\mathbf{r}_j) \right\} \quad (\text{A.11.4})$$

ただし, すべてのスピンの並行となる場合を除いた.

(A.x.3) の積分について, \mathcal{O}_u による積分項を I^1 , \mathcal{O}_v による積分項を I^2 , $\mathcal{O}_{x'y'}$ による積分項を I^3 とおく. (2.3.6) 式から (2.3.9) 式で示した SU(2) 演算子の行列表示を考慮すると, 表記の簡略化のために $y'z = 1, zx' = 2$ と表記すれば, I^1, I^2, I^3 で値がゼロでない l_i の選び方は $I_{1111}^1, I_{1221}^1, I_{2112}^1, I_{2222}^1, I_{1111}^2, I_{1221}^2, I_{2112}^2, I_{2222}^2, I_{1122}^3, I_{1212}^3, I_{2121}^3$ となる.

まず, I^1 を計算する. 電気四極子 \mathcal{O}_u は全対称表現でありパウリ行列 σ_0 で記述されるから, $I_{1111}^1 = I_{1221}^1 = I_{2112}^1 = I_{2222}^1$ が成り立つ. よって, I_{1111}^1 を計算すればよく, 以下の結果が得られる.

$$\begin{aligned} I_{1111}^1 &= \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j \psi_{y'z}^*(\mathbf{r}_i) \psi_{y'z}^*(\mathbf{r}_j) e^2 \frac{r_i^2}{r_j^3} \frac{1}{2} \left(\frac{3z_i^2 - r_i^2}{r_i^2} \right) \frac{1}{2} \left(\frac{3z_j^2 - r_j^2}{r_j^2} \right) \psi_{y'z}(\mathbf{r}_j) \psi_{y'z}(\mathbf{r}_i) \\ &\quad + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j \psi_{y'z}^*(\mathbf{r}_i) \psi_{y'z}^*(\mathbf{r}_j) e^2 \frac{r_j^2}{r_i^3} \frac{1}{2} \left(\frac{3z_i^2 - r_i^2}{r_i^2} \right) \frac{1}{2} \left(\frac{3z_j^2 - r_j^2}{r_j^2} \right) \psi_{y'z}(\mathbf{r}_j) \psi_{y'z}(\mathbf{r}_i) \\ &= \frac{1}{2} e^2 \times \frac{1}{7} \int_0^{r_i} dr_i r_i^2 (r_i f_d(r_i))^2 \times \frac{1}{7} \int_{r_j}^\infty dr_j (r_j f_d(r_j))^2 / r_j^3 \\ &\quad + \frac{1}{2} e^2 \times \frac{1}{7} \int_0^\infty dr_i r_i^2 (r_i f_d(r_i))^2 / r_i^3 \times \frac{1}{7} \int_0^{r_j} dr_j r_j^2 (r_j f_d(r_j))^2 \\ &= \frac{e^2}{49} R_{\text{quad}}^{\ddot{i}} \end{aligned} \quad (\text{A.11.5})$$

ここで R_{quad}^{ij} は、 $3d$ 電子の波動関数を用いて電気四極子間相互作用のエネルギーを計算した時の動径方向の積分であり、以下のように定義した.

$$R_{\text{quad}}^{ij} = \frac{1}{2} \int_0^{r_i} dr_i r_i^2 (r_i f_d(r_i))^2 \times \int_{r_j}^{\infty} dr_j (r_j f_d(r_j))^2 / r_j^3 \\ + \frac{1}{2} \int_0^{\infty} dr_i r_i^2 (r_i f_d(r_i))^2 / r_i^3 \times \int_0^{r_j} dr_j r_j^2 (r_j f_d(r_j))^2 \quad (\text{A.11.6})$$

以上から、 H_{QQ}^{ij} の O_u 部分が以下のように記述できる.

$$\frac{e^2}{49} R_{\text{quad}}^{ij} \sum_{\sigma \neq \bar{\sigma}} \left\{ d_{i,1,\sigma}^\dagger d_{j,1,\bar{\sigma}}^\dagger d_{j,1,\bar{\sigma}} d_{i,1,\sigma} + d_{i,1,\sigma}^\dagger d_{j,2,\bar{\sigma}}^\dagger d_{j,2,\bar{\sigma}} d_{i,1,\sigma} + d_{i,2,\sigma}^\dagger d_{j,1,\bar{\sigma}}^\dagger d_{j,1,\bar{\sigma}} d_{i,2,\sigma} + d_{i,2,\sigma}^\dagger d_{j,2,\bar{\sigma}}^\dagger d_{j,2,\bar{\sigma}} d_{i,2,\sigma} \right\} \\ = \frac{e^2}{49} R_{\text{quad}}^{ij} \sum_{\sigma \neq \bar{\sigma}} O_{u,\sigma}^i O_{u,\bar{\sigma}}^j \quad (\text{A.11.7})$$

ここで、 $O_{u,\sigma}^i$ は生成消滅演算子 $d_{li,\sigma}^\dagger$ と $d_{li,\sigma}$ を用いて記述した電気四極子 O_u であり、 $d_{li,\sigma}^\dagger$ と $d_{li,\sigma}$ を用いて以下のように記述できる.

$$O_{u,\sigma}^i = d_{i,1,\sigma}^\dagger d_{i,1,\sigma} + d_{i,2,\sigma}^\dagger d_{i,2,\sigma} \quad (\text{A.11.8})$$

I^2 について、電気四極子 O_v はパウリ行列 σ_z で記述されるから、 $I_{1111}^1 = I_{2222}^1$, $I_{1221}^1 = I_{2112}^1$, $I_{1111}^1 = -I_{1221}^1$ が成り立つ. I_{1111}^1 について、以下の結果が得られる.

$$I_{1111}^2 = \int d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j \psi_{y'z}^*(\mathbf{r}_i) \psi_{y'z}^*(\mathbf{r}_j) e^2 \frac{r_i^2}{r_j^3} \frac{\sqrt{3}}{2} \left(\frac{x_i'^2 - y_i'^2}{r_i^2} \right) \frac{\sqrt{3}}{2} \left(\frac{x_j'^2 - y_j'^2}{r_j^2} \right) \psi_{y'z}(\mathbf{r}_j) \psi_{y'z}(\mathbf{r}_i) \\ + \int d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j \psi_{y'z}^*(\mathbf{r}_i) \psi_{y'z}^*(\mathbf{r}_j) e^2 \frac{r_j^2}{r_i^3} \frac{\sqrt{3}}{2} \left(\frac{x_i'^2 - y_i'^2}{r_i^2} \right) \frac{\sqrt{3}}{2} \left(\frac{x_j'^2 - y_j'^2}{r_j^2} \right) \psi_{y'z}(\mathbf{r}_j) \psi_{y'z}(\mathbf{r}_i) \quad (\text{A.11.9}) \\ = \frac{3e^2}{49} R_{\text{quad}}^{ij}$$

以上から、 H_{QQ}^{ij} の O_v 部分が以下のように記述できる.

$$\frac{3e^2}{49} R_{\text{quad}}^{ij} \sum_{\sigma \neq \bar{\sigma}} \left\{ d_{i,1,\sigma}^\dagger d_{j,1,\bar{\sigma}}^\dagger d_{j,1,\bar{\sigma}} d_{i,1,\sigma} - d_{i,1,\sigma}^\dagger d_{j,2,\bar{\sigma}}^\dagger d_{j,2,\bar{\sigma}} d_{i,1,\sigma} - d_{i,2,\sigma}^\dagger d_{j,1,\bar{\sigma}}^\dagger d_{j,1,\bar{\sigma}} d_{i,2,\sigma} + d_{i,2,\sigma}^\dagger d_{j,2,\bar{\sigma}}^\dagger d_{j,2,\bar{\sigma}} d_{i,2,\sigma} \right\} \\ = \frac{3e^2}{49} R_{\text{quad}}^{ij} \sum_{\sigma \neq \bar{\sigma}} O_{v,\sigma}^i O_{v,\bar{\sigma}}^j \quad (\text{A.11.10})$$

ここで、 $O_{v',\sigma}^i$ は生成消滅演算子 $d_{li,\sigma}^\dagger$ と $d_{li,\sigma}$ を用いて記述した電気四極子 $O_{v'}$ であり、 $d_{li,\sigma}^\dagger$ と $d_{li,\sigma}$ を用いて以下のように記述できる。

$$O_{v',\sigma}^i = -d_{i,1,\sigma}^\dagger d_{i,1,\sigma} + d_{i,2,\sigma}^\dagger d_{i,2,\sigma} \quad (\text{A.11.11})$$

I^3 について、電気四極子 $O_{x'y'}$ はパウリ行列 σ_x で記述されるから、 $I_{1122}^1 = I_{1212}^1 = I_{2121}^1 = I_{2211}^1$ が成り立つ。 I_{1122}^1 について、以下の結果が得られる。

$$\begin{aligned} I_{1122}^3 &= \int d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j \psi_{y'z}^*(\mathbf{r}_i) \psi_{y'z}^*(\mathbf{r}_j) e^2 \frac{r_i^2}{r_j^3} \frac{\sqrt{3}x_i y_i}{r_i^2} \frac{\sqrt{3}x_j y_j}{r_j^2} \psi_{zx'}(\mathbf{r}_j) \psi_{zx'}(\mathbf{r}_i) \\ &\quad + \int d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j \psi_{y'z}^*(\mathbf{r}_i) \psi_{y'z}^*(\mathbf{r}_j) e^2 \frac{r_j^2}{r_i^3} \frac{\sqrt{3}x_i y_i}{r_i^2} \frac{\sqrt{3}x_j y_j}{r_j^2} \psi_{x'z}(\mathbf{r}_j) \psi_{zx'}(\mathbf{r}_i) \\ &= \frac{3e^2}{49} R_{\text{quad}}^{ij} \end{aligned} \quad (\text{A.11.12})$$

以上から、 H_{QQ}^{ij} の $O_{x'y'}$ 部分が以下のように記述できる。

$$\begin{aligned} &\frac{3e^2}{49} R_{\text{quad}}^{ij} \sum_{\sigma \neq \bar{\sigma}} \left\{ d_{i,1,\sigma}^\dagger d_{j,1,\bar{\sigma}}^\dagger d_{j,2,\bar{\sigma}} d_{i,2,\sigma} + d_{i,1,\sigma}^\dagger d_{j,2,\bar{\sigma}}^\dagger d_{j,1,\bar{\sigma}} d_{i,2,\sigma} + d_{i,2,\sigma}^\dagger d_{j,1,\bar{\sigma}}^\dagger d_{j,2,\bar{\sigma}} d_{i,1,\sigma} + d_{i,2,\sigma}^\dagger d_{j,2,\bar{\sigma}}^\dagger d_{j,1,\bar{\sigma}} d_{i,1,\sigma} \right\} \\ &= \frac{3e^2}{49} R_{\text{quad}}^{ij} \sum_{\sigma \neq \bar{\sigma}} O_{x'y',\sigma}^i O_{x'y',\bar{\sigma}}^j \end{aligned} \quad (\text{A.11.13})$$

ここで、 $O_{v',\sigma}^i$ は生成消滅演算子 $d_{li,\sigma}^\dagger$ と $d_{li,\sigma}$ を用いて記述した電気四極子 $O_{v'}$ であり、 $d_{li,\sigma}^\dagger$ と $d_{li,\sigma}$ を用いて以下のように記述できる。

$$O_{x'y',\sigma}^i = d_{i,1,\sigma}^\dagger d_{i,2,\sigma} + d_{i,2,\sigma}^\dagger d_{i,1,\sigma} \quad (\text{A.11.14})$$

以上から、 H_{QQ}^{ij} が以下のように記述できる。

$$H_{\text{QQ}}^{ij} = J_C^{ij} \sum_{\sigma \neq \bar{\sigma}} \left(\frac{1}{3} O_{u,\sigma}^i O_{u,\bar{\sigma}}^j + O_{v',\sigma}^i O_{v',\bar{\sigma}}^j + O_{x'y',\sigma}^i O_{x'y',\bar{\sigma}}^j \right) \quad (\text{A.11.15})$$

ここで、 $J_C^{ij} = 3e^2 R_{\text{quad}}^{ij}/49$ と置いた。

6.1 で述べ異方性を取り入れた四極子間相互作用は、以下のように記述できる。

$$H_{\text{QQ}}^{ij} = J_{ij} \sum_{\sigma \neq \bar{\sigma}} \left(\alpha O_{u,\sigma}^i O_{u,\bar{\sigma}}^j + O_{v,\sigma}^i O_{v,\bar{\sigma}}^j + \gamma O_{x'y',\sigma}^i O_{x'y',\bar{\sigma}}^j \right) \quad (\text{A.11.16})$$

このとき，(A.11.16)で示した H_{QQ}^{ij} は，以下のように対角化できる．

$$H_{\text{QQ}}^{ij} = J_{ij} \sum_{\sigma \neq \bar{\sigma}} \mathbf{D}_{\sigma,\bar{\sigma}}^{ij \dagger} \begin{pmatrix} \alpha + (1 + \gamma) & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \alpha + (1 - \gamma) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha - (1 - \gamma) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \alpha - (1 + \gamma) \end{pmatrix} \mathbf{D}_{\sigma,\bar{\sigma}}^{ij} \quad (\text{A.11.17})$$

H_{QQ}^{ij} を対角化するベクトル $\mathbf{D}_{\sigma,-\sigma}^{ij}$ は以下のように記述できる．

$$\mathbf{D}_{\sigma,\bar{\sigma}}^{ij} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} d_{j,1,\bar{\sigma}} d_{i,1,\sigma} \\ d_{j,2,\bar{\sigma}} d_{i,2,\sigma} \\ d_{j,2,\bar{\sigma}} d_{i,1,\sigma} \\ d_{j,1,\bar{\sigma}} d_{i,2,\sigma} \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} d_{j,1,\bar{\sigma}} d_{i,1,\sigma} + d_{j,2,\bar{\sigma}} d_{i,2,\sigma} \\ d_{j,1,\bar{\sigma}} d_{i,1,\sigma} - d_{j,2,\bar{\sigma}} d_{i,2,\sigma} \\ d_{j,2,\bar{\sigma}} d_{i,1,\sigma} + d_{j,1,\bar{\sigma}} d_{i,2,\sigma} \\ d_{j,2,\bar{\sigma}} d_{i,1,\sigma} - d_{j,1,\bar{\sigma}} d_{i,2,\sigma} \end{pmatrix} \quad (\text{A.11.18})$$

$\mathbf{D}_{\sigma,-\sigma}^{ij}$ の 1 列目，2 列目，3 列目は，それぞれ全スピン $S = 0$ でスレーター行列を形成した波動関数(6.1.1)式から(6.1.3)式を振幅とする 2 電子状態の場の消滅演算子となる．一方で，4 列目は $S = 1$ となる 2 電子状態の場の消滅演算子となる． $\gamma = 1$ の場合は(6.1.2)式の ψ_2 と(6.1.2)式の ψ_3 が偶然縮退し， $0 < \gamma < 1$ のときは縮退しない．

以上の結果は，電気四極子 $O_{v'}$ を対角化する波動関数 $\psi_{y'z}$ ， $\psi_{z'x}$ を用いた場合の表記である．軌道角運動量 l_z を対角化する波動関数 $\lambda_{\pm}(\mathbf{r})$ と生成消滅演算子 $l_{i,m,\sigma}^{\dagger}$ ， $l_{i,m,\sigma}$ ($m = \pm$ ， $\sigma = \uparrow, \downarrow$) を用いた場合も，(A.11.15)式 of 四極子間相互作用 H_{QQ}^{ij} を導出できる．(2.3.12)式から(2.3.15)式で示した自由度の行列表示を用いると，電気四極子と軌道角運動量は $l_{i,m,\sigma}^{\dagger}$ ， $l_{i,m,\sigma}$ を用いて以下のように記述できる．

$$O_{u,\sigma}^i = l_{i,+\sigma}^{\dagger} l_{i,+\sigma} + l_{i,-\sigma}^{\dagger} l_{i,-\sigma} \quad (\text{A.11.19})$$

$$O_{v',\sigma}^i = -\left(l_{i,+\sigma}^{\dagger} l_{i,-\sigma} + l_{i,-\sigma}^{\dagger} l_{i,+\sigma} \right) \quad (\text{A.11.20})$$

$$O_{x'y',\sigma}^i = i \left(l_{i,+\sigma}^{\dagger} l_{i,-\sigma} - l_{i,-\sigma}^{\dagger} l_{i,+\sigma} \right) \quad (\text{A.11.21})$$

$$l_{z,\sigma}^i = l_{i,+\sigma}^{\dagger} l_{i,+\sigma} - l_{i,-\sigma}^{\dagger} l_{i,-\sigma} \quad (\text{A.11.22})$$

フェルミ粒子の交換関係 $l_{i,m,\sigma} l_{i,m',\sigma'}^{\dagger} + l_{i,m',\sigma'}^{\dagger} l_{i,m,\sigma} = \delta_{m,m'} \delta_{\sigma,\sigma'}$ を用いると，これ

ら演算子は $SU(2)$ の交換関係を満たすことが確認できる。

$$[O_{x'y',\sigma}^i, l_{z,\sigma}^i] = 2iO_{v',\sigma}^i \quad (\text{A.11.23})$$

$$[l_{z,\sigma}^i, O_{v',\bar{\sigma}}^i] = 2iO_{x'y',\sigma}^i \quad (\text{A.11.24})$$

$$[O_{v',\sigma}^i, O_{x'y',\sigma}^i] = 2il_{z,\sigma}^i \quad (\text{A.11.25})$$

このとき、(A.11.16)で示した H_{QQ}^{ij} は以下のように対角化できる。

$$H_{\text{QQ}}^{ij} = J_{ij} \sum_{\sigma \neq \bar{\sigma}} \mathbf{L}_{\sigma,\bar{\sigma}}^{ij \dagger} \begin{pmatrix} \alpha + (1+\gamma) & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \alpha + (1-\gamma) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha - (1-\gamma) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \alpha - (1+\gamma) \end{pmatrix} \mathbf{L}_{\sigma,\bar{\sigma}}^{ij} \quad (\text{A.11.26})$$

H_{QQ}^{ij} を対角化するベクトル $\mathbf{L}_{\sigma,-\sigma}^{ij}$ は以下のように記述できる。

$$\mathbf{L}_{\sigma,\bar{\sigma}}^{ij} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_{j,-\bar{\sigma}} l_{i,+,\sigma} \\ l_{j,+\bar{\sigma}} l_{i,+,\sigma} \\ l_{j,-\bar{\sigma}} l_{i,-,\sigma} \\ l_{j,+\bar{\sigma}} l_{i,-,\sigma} \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} l_{j,-\bar{\sigma}} l_{i,+,\sigma} + l_{j,+\bar{\sigma}} l_{i,-,\sigma} \\ l_{j,+\bar{\sigma}} l_{i,+,\sigma} + l_{j,-\bar{\sigma}} l_{i,-,\sigma} \\ l_{j,+\bar{\sigma}} l_{i,+,\sigma} - l_{j,-\bar{\sigma}} l_{i,-,\sigma} \\ l_{j,-\bar{\sigma}} l_{i,+,\sigma} - l_{j,+\bar{\sigma}} l_{i,-,\sigma} \end{pmatrix} \quad (\text{A.11.27})$$

$\mathbf{L}_{\sigma,-\sigma}^{ij}$ の 1 列目, 2 列目, 3 列目は, それぞれ全スピン $S = 0$ でスレーター行列を形成した 2 電子状態に対応し, それぞれ以下のように波動関数が記述できる。

$$\begin{aligned} \psi_1(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ e^{-i\pi} \lambda_+(\mathbf{r}_i) \lambda_-(\mathbf{r}_j) + e^{i\pi} \lambda_-(\mathbf{r}_i) \lambda_+(\mathbf{r}_j) \} \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \alpha(\mathbf{r}_i) \beta(\mathbf{r}_j) - \beta(\mathbf{r}_i) \alpha(\mathbf{r}_j) \} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \lambda_+(r_i, \theta_i, \varphi_i - \pi) \lambda_-(r_j, \theta_j, \varphi_j) + \lambda_-(r_i, \theta_i, \varphi_i - \pi) \lambda_+(r_j, \theta_j, \varphi_j) \} \\ &\quad \times \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \alpha(\mathbf{r}_i) \beta(\mathbf{r}_j) - \beta(\mathbf{r}_i) \alpha(\mathbf{r}_j) \} \end{aligned} \quad (\text{A.11.28})$$

$$\begin{aligned}
\psi_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ e^{-i\pi} \lambda_+(\mathbf{r}_i) \lambda_+(\mathbf{r}_j) + e^{i\pi} \lambda_-(\mathbf{r}_i) \lambda_-(\mathbf{r}_j) \right\} \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \alpha(\mathbf{r}_i) \beta(\mathbf{r}_j) - \beta(\mathbf{r}_i) \alpha(\mathbf{r}_j) \right\} \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \lambda_+(r_i, \theta_i, \varphi_i - \pi) \lambda_+(r_j, \theta_j, \varphi_j) + \lambda_-(r_i, \theta_i, \varphi_i - \pi) \lambda_-(r_j, \theta_j, \varphi_j) \right\} \\
&\quad \times \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \alpha(\mathbf{r}_i) \beta(\mathbf{r}_j) - \beta(\mathbf{r}_i) \alpha(\mathbf{r}_j) \right\}
\end{aligned} \tag{A.11.29}$$

$$\begin{aligned}
\psi_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ e^{-i\frac{\pi}{2}} \lambda_+(\mathbf{r}_i) \lambda_+(\mathbf{r}_j) + e^{i\frac{\pi}{2}} \lambda_-(\mathbf{r}_i) \lambda_-(\mathbf{r}_j) \right\} \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \alpha(\mathbf{r}_i) \beta(\mathbf{r}_j) - \beta(\mathbf{r}_i) \alpha(\mathbf{r}_j) \right\} \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \lambda_+\left(r_i, \theta_i, \varphi_i - \frac{\pi}{2}\right) \lambda_+(r_j, \theta_j, \varphi_j) + \lambda_-\left(r_i, \theta_i, \varphi_i - \frac{\pi}{2}\right) \lambda_-(r_j, \theta_j, \varphi_j) \right\} \\
&\quad \times \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \alpha(\mathbf{r}_i) \beta(\mathbf{r}_j) - \beta(\mathbf{r}_i) \alpha(\mathbf{r}_j) \right\}
\end{aligned} \tag{A.11.30}$$

このように、すべての2電子状態の波動関数は、 φ_2 に対する φ_1 の位相のずれを生じているとして理解できる。ここで、位相のずれは $\pi/2$ の整数倍に限られおり、波動関数が主要軸上で実数となることを示している。

A.12 波動関数とハミルトニアンの回転操作

波動関数 $\psi(\mathbf{r})$ を、 z 軸周りに角度 ω だけ回転させる対称操作 $\mathbf{R}(\omega)$ によって変換することを考える。波動関数 $\psi(\mathbf{r})$ は、 $\mathbf{R}(\omega)$ によって $\psi'(\mathbf{r})$ へ変換される。この変換は、以下のように記述できる。

$$\psi'(\mathbf{r}) = \mathbf{R}(\omega)\psi(\mathbf{r}) \tag{A.12.1}$$

また、 $\mathbf{R}(\omega)$ による座標 \mathbf{r} の変換後の座標を \mathbf{r}' と置くと、この変換は以下のように記述できる。

$$\mathbf{r}' = \mathbf{R}(\omega)\mathbf{r} \tag{A.12.2}$$

$\mathbf{R}(\omega)$ による変換の前後で波動関数と位置に相対変化は生じないので、 $\psi'(\mathbf{r}') = \psi(\mathbf{r})$ が成り立つ。これを(A.12.1)式に代入することで、以下の式が成り立つ。

$$\psi'(\mathbf{r}') = \mathbf{R}(\omega)\psi(\mathbf{r}') = \psi(\mathbf{r}) \tag{A.12.3}$$

この(A.12.3)式に(A.12.2)式の逆変換 $\mathbf{r} = \mathbf{R}(\omega)^{-1}\mathbf{r}'$ を代入すると，以下の関係式が得られる．

$$\mathbf{R}(\omega)\psi(\mathbf{r}') = \psi(\mathbf{R}^{-1}\mathbf{r}') \quad (\text{A.12.4})$$

(A.12.4)式の \mathbf{r}' を改めて \mathbf{r} と書き直すと，(A.12.1)式と合わせて以下の結論が得られる．

$$\psi'(\mathbf{r}) = \mathbf{R}(\omega)\psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{R}^{-1}\mathbf{r}) \quad (\text{A.12.5})$$

この結果は，回転操作 $\mathbf{R}(\omega)$ による波動関数の変換は，その代わりに座標変換 \mathbf{R}^{-1} を行えばよいことを示している．

次に，対称操作 $\mathbf{R}(\omega)$ による波動関数の変換を記述する演算子を求める． z 軸周りの回転を求めるので，変換はすべて x - y 平面内で起こるとしてよい．対称操作 $\mathbf{R}(\omega)$ は，以下のように行列表示できる．

$$\mathbf{R}(\omega) = \begin{pmatrix} \cos \omega & -\sin \omega \\ \sin \omega & \cos \omega \end{pmatrix} \quad (\text{A.12.6})$$

よって，(A.12.5)式が以下のように記述できる．

$$\psi'(\mathbf{r}) = \mathbf{R}(\omega)\psi(\mathbf{r}) = \psi(x\cos \omega + y\sin \omega, y\cos \omega - x\sin \omega) \quad (\text{A.12.7})$$

ここで， $\omega \ll 1$ の無限小変換の場合 $\cos \omega \cong 1$ ， $\sin \omega \cong \omega$ であるから， ω の 1 次までの範囲でテーラー展開することで，(A.12.7)式を以下のように軌道角運動量演算子 $l_z = -i(x\partial/\partial y - y\partial/\partial x)$ を用いて記述できる．

$$\mathbf{R}(\omega)\psi(\mathbf{r}) = \psi(x + \omega y, y - \omega x) = \psi(x, y) + \left(\omega y \frac{\partial}{\partial x} - \omega x \frac{\partial}{\partial y} \right) \psi(x, y) = (1 - i\omega l_z)\psi(x, y) \quad (\text{A.12.8})$$

ω が有限の場合の変換は，波動関数を何度も無限小回転をさせると考え，以下のように記述できる．

$$\mathbf{R}(\omega)\psi(\mathbf{r}) = \lim_{n \rightarrow \infty} \left(1 - i \frac{\omega}{n} l_z \right)^n \psi(x, y) = e^{-i l_z \omega} \psi(x, y) \quad (\text{A.12.9})$$

よって，有限角度の回転操作を波動関数に作用せる場合は，波動関数の位相を

変換すればよいことが分かる。

以上の結論を用いて、1電子系における任意のハミルトニアン H の回転効果を考える。回転操作を施した波動関数 $\psi'(\mathbf{r}) = e^{-il_z\omega_{xy}}\psi(\mathbf{r})$ を用いてエネルギー $E(\omega_{xy})$ を計算すれば、以下の結果が得られる。

$$E(\omega_{xy}) = \int d\mathbf{r} \psi^* e^{il_z\omega_{xy}} H e^{-il_z\omega_{xy}} \psi \quad (\text{A.12.10})$$

よって、 $e^{il_z\omega_{xy}} H e^{-il_z\omega_{xy}}$ を計算することで、回転効果を記述するハミルトニアンを導くことができる。 ω_{xy} を微小とし、2次までの範囲で回転効果を計算すると、以下の結果が得られる。

$$\begin{aligned} e^{il_z\omega_{xy}} H e^{-il_z\omega_{xy}} &= \left(1 + il_z\omega_{xy} - \frac{1}{2}l_z^2\omega_{xy}^2\right) H \left(1 - il_z\omega_{xy} - \frac{1}{2}l_z^2\omega_{xy}^2\right) \\ &= H + i(l_z H - H l_z)\omega_{xy} - \frac{1}{2}(l_z^2 H - 2l_z H l_z + H l_z^2)\omega_{xy}^2 \\ &= H + i[l_z, H]\omega_{xy} - \frac{1}{2}[l_z, [l_z, H]]\omega_{xy}^2 \end{aligned} \quad (\text{A.12.11})$$

ここで、 $[A, B] = AB - BA$ である。よって、回転効果のハミルトニアン H_{rot} が、以下のように得られる。

$$H_{\text{rot}} = i[l_z, H]\omega_{xy} - \frac{1}{2}[l_z, [l_z, H]]\omega_{xy}^2 \quad (\text{A.12.12})$$

このように、回転 ω_{xy} によるハミルトニアン H_{rot} は、 l_z と H の交換関係を計算すればよいことが分かった。さらに、(A.12.12)式においてハイゼンベルグハミルトニアンを適用することで、 ω_{xy} の1次の項について以下の結果が得られる。

$$H_{\text{rot}} = i[l_z, H]\omega_{xy} = i\left(i\hbar\frac{\partial}{\partial t}l_z\right)\omega_{xy} = -\frac{\partial}{\partial t}(L_z)\omega_{xy} \quad (\text{A.12.13})$$

この結果は、超音波による回転が軌道角運動量 L_z の1階の時間微分と結合することを示している。古典力学と比較すると、 L_z の1階微分はトルクであり、回転に関わる力を理解するために重要な量である。 H として結晶場ハミルトニアン H_{CEF} を選んだ場合は多極子-回転相互作用 H_{HR} が導かれるが、3d電子の波動関数 $\psi_{y'z}$, $\psi_{y''z}$ を用いて H_{HR} のエネルギー E_{HR} を計算しても値はゼロとなることを述べた。これは角運動量保存則が成り立ち、3d電子に働く結晶場ポテンシャルによる力は中心力場となっており、 z 軸周りの等方性が保たれていることを示している。一方で、回転と同一平面内に磁場などの異方的相互作用が存在すれば、 z 軸周りの回転対称性が破れる。これにより、系にトルクが働き角運動量は保存

しなくなるので、 E_{HR} が有限の値をもつ[54].

A.13 フォノンの生成消滅演算子による回転効果の記述

回転効果のハミルトニアン

$$H_{\text{rot}}^{ij} = 4J_{ij}(1-\gamma)(B_+^\dagger B_+ - B_-^\dagger B_-)\omega_{xy} \quad (\text{A.13.1})$$

について、フーリエ変換を考える. フォノンによる回転場(A.6.8)式を用いると、以下の結果が得られる.

$$\begin{aligned} H_{\text{rot}} &= 4(1-\gamma)\sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} J(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2) (B_+^\dagger(\mathbf{k}_1)B_+(\mathbf{k}_2) - B_-^\dagger(\mathbf{k}_1)B_-(\mathbf{k}_2)) e^{-i(\mathbf{k}'-\mathbf{k})r} \\ &\times \frac{i}{2} \sum_{\mathbf{q}} \left\{ \sqrt{\frac{\hbar}{2V\rho_M\omega_y(\mathbf{q})}} q_x [a_y(\mathbf{q})e^{iqr} e^{-i\omega_y(\mathbf{q})t} - a_y^\dagger(\mathbf{q})e^{-iqr} e^{i\omega_y(\mathbf{q})t}] \right. \\ &\quad \left. - \sqrt{\frac{\hbar}{2V\rho_M\omega_x(\mathbf{q})}} q_y [a_x(\mathbf{q})e^{iqr} e^{-i\omega_x(\mathbf{q})t} - a_x^\dagger(\mathbf{q})e^{-iqr} e^{i\omega_x(\mathbf{q})t}] \right\} \\ &= 2(1-\gamma) \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{q}} J(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2) B_+^\dagger(\mathbf{k}_1)B_+(\mathbf{k}_2) i \sqrt{\frac{\hbar}{2V\rho_M\omega_y(\mathbf{q})}} q_x [a_y(\mathbf{q})e^{-i(\mathbf{k}_1-\mathbf{k}_2-\mathbf{q})r} e^{-i\omega_y(\mathbf{q})t} - a_y^\dagger(\mathbf{q})e^{-i(\mathbf{k}_1-\mathbf{k}_2+\mathbf{q})r} e^{i\omega_y(\mathbf{q})t}] \\ &\quad - 2(1-\gamma) \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{q}} J(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2) B_+^\dagger(\mathbf{k}_1)B_+(\mathbf{k}_2) j \sqrt{\frac{\hbar}{2V\rho_M\omega_x(\mathbf{q})}} q_y [a_x(\mathbf{q})e^{-i(\mathbf{k}_1-\mathbf{k}_2-\mathbf{q})r} e^{-i\omega_x(\mathbf{q})t} - a_x^\dagger(\mathbf{q})e^{-i(\mathbf{k}_1-\mathbf{k}_2+\mathbf{q})r} e^{i\omega_x(\mathbf{q})t}] \\ &\quad - 2(1-\gamma) \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{q}} J(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2) B_-^\dagger(\mathbf{k}_1)B_-(\mathbf{k}_2) i \sqrt{\frac{\hbar}{2V\rho_M\omega_y(\mathbf{q})}} q_x [a_y(\mathbf{q})e^{-i(\mathbf{k}_1-\mathbf{k}_2-\mathbf{q})r} e^{-i\omega_y(\mathbf{q})t} - a_y^\dagger(\mathbf{q})e^{-i(\mathbf{k}_1-\mathbf{k}_2+\mathbf{q})r} e^{i\omega_y(\mathbf{q})t}] \\ &\quad + 2(1-\gamma) \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{q}} J(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2) B_-^\dagger(\mathbf{k}_1)B_-(\mathbf{k}_2) j \sqrt{\frac{\hbar}{2V\rho_M\omega_x(\mathbf{q})}} q_y [a_x(\mathbf{q})e^{-i(\mathbf{k}_1-\mathbf{k}_2-\mathbf{q})r} e^{-i\omega_x(\mathbf{q})t} - a_x^\dagger(\mathbf{q})e^{-i(\mathbf{k}_1-\mathbf{k}_2+\mathbf{q})r} e^{i\omega_x(\mathbf{q})t}] \\ &= 2(1-\gamma) \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} J(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2) B_+^\dagger(\mathbf{k}+\mathbf{q})B_+(\mathbf{k}) i \sqrt{\frac{\hbar}{2V\rho_M\omega_y(\mathbf{q})}} q_x [a_y(\mathbf{q})e^{-i\omega_y(\mathbf{q})t} - a_y^\dagger(-\mathbf{q})e^{i\omega_y(\mathbf{q})t}] \\ &\quad - 2(1-\gamma) \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} J(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2) B_+^\dagger(\mathbf{k}+\mathbf{q})B_+(\mathbf{k}) j \sqrt{\frac{\hbar}{2V\rho_M\omega_x(\mathbf{q})}} q_y [a_x(\mathbf{q})e^{-i\omega_x(\mathbf{q})t} - a_x^\dagger(-\mathbf{q})e^{i\omega_x(\mathbf{q})t}] \\ &\quad - 2(1-\gamma) \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} J(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2) B_-^\dagger(\mathbf{k}+\mathbf{q})B_-(\mathbf{k}) i \sqrt{\frac{\hbar}{2V\rho_M\omega_y(\mathbf{q})}} q_x [a_y(\mathbf{q})e^{-i\omega_y(\mathbf{q})t} - a_y^\dagger(-\mathbf{q})e^{i\omega_y(\mathbf{q})t}] \\ &\quad + 2(1-\gamma) \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} J(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2) B_-^\dagger(\mathbf{k}+\mathbf{q})B_-(\mathbf{k}) j \sqrt{\frac{\hbar}{2V\rho_M\omega_x(\mathbf{q})}} q_y [a_x(\mathbf{q})e^{-i\omega_x(\mathbf{q})t} - a_x^\dagger(-\mathbf{q})e^{i\omega_x(\mathbf{q})t}] \end{aligned} \quad (\text{A.13.2})$$

よって、(6.2.32)式と(6.2.34)式が得られる. 四極子-歪み相互作用 H_{QS} のフーリ

エ変換で計算方法の詳細は述べているため，ここでは省略する．

A.14 電子対間の相互作用の導出について

6.3 で省略した，回転効果を介した電子対間の相互作用 H_{ind} の導出について，詳細を述べる．

まず，過程 $i = 1$ について，始，中，終状態を考える．1つ目は，波数 \mathbf{k} の対が横波フォノンと相互作用し，次に \mathbf{k}' の対と相互作用する過程が考えられる．回転場 $\omega_z(\mathbf{q})$ が $q_x a_y$ と $q_y a_x$ の線形結合で記述されるため，中間状態 $|P_1^{(1)}\rangle$ は $|P_1^{(1)}\rangle = |p_1^{(1y)}\rangle + |p_1^{(1x)}\rangle$ と記述できる．ここで， $q_x a_y$ による中間状態を $|p_1^{(1y)}\rangle$ ， $q_y a_x$ による中間状態を $|p_1^{(1x)}\rangle$ とおいた． $|p_1^{(1y)}\rangle$ と $|p_1^{(1x)}\rangle$ は混ざり合わないとするれば $|p_1^{(1y)}\rangle \langle p_1^{(1x)}| = |p_1^{(1x)}\rangle \langle p_1^{(1y)}| = 0$ が成り立つため，各中間状態を独立に取扱い，最後に足し合わせればよい．まず， $|p_1^{(1y)}\rangle$ の過程の場合の始，中，終状態とその時のエネルギーは以下のように記述できる．

$$\begin{aligned} \text{始: } |i_1\rangle &= |\Psi_+(\mathbf{k}), \Psi_+(\mathbf{k}'); 0\rangle, & \varepsilon_{i1} &= \varepsilon_+(\mathbf{k}) + \varepsilon_+(\mathbf{k}') \\ \text{中: } |p_1^{(1y)}\rangle &= |\Psi_+(\mathbf{k}-\mathbf{q}), \Psi_+(\mathbf{k}'); 1\rangle, & \varepsilon_{p_{i1}(1y)} &= \varepsilon_+(\mathbf{k}-\mathbf{q}) + \varepsilon_+(\mathbf{k}') + \hbar \omega_y(\mathbf{q}) \\ \text{終: } |f_1\rangle &= |\Psi_+(\mathbf{k}-\mathbf{q}), \Psi_+(\mathbf{k}'+\mathbf{q}); 0\rangle, & \varepsilon_{f1} &= \varepsilon_+(\mathbf{k}-\mathbf{q}) + \varepsilon_+(\mathbf{k}'+\mathbf{q}) \end{aligned}$$

ここでの計算に必要なとなる回転効果のハミルトニアンは，以下のようになる．

$$H_{\text{rot}} = 2J(1-\gamma) \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} B_+^\dagger(\mathbf{k}+\mathbf{q}) B_+(\mathbf{k}) i \sqrt{\frac{\hbar}{2V\rho_M \omega_y(\mathbf{q})}} q_x [a_y(\mathbf{q}) - a_y^\dagger(-\mathbf{q})] \quad (\text{A.14.1})$$

ここで，時間依存性は考えず，また $J_{ij} = J$ と表記した．このときの $\langle f_1 | H_{\text{ind}} | i_1 \rangle$ を求める．まず $\langle p_1^{(1y)} | H_{\text{rot}} | i_1 \rangle$ について，これはフォノンを作る過程であるから，以下の結果が得られる．

$$\begin{aligned} \langle p_1^{(1y)} | H_{\text{rot}} | i_1 \rangle &= \langle p_1^{(1y)} | 2J(1-\gamma) \sum_{\mathbf{k}'', \mathbf{q}'} B_+^\dagger(\mathbf{k}''+\mathbf{q}') B_+(\mathbf{k}') i \sqrt{\frac{\hbar}{2V\rho_M \omega_y(\mathbf{q}')}} q_x' [a_y(\mathbf{q}') - a_y^\dagger(-\mathbf{q}')] | i_1 \rangle \\ &= \langle p_1^{(1y)} | 2J(1-\gamma) \sum_{\mathbf{k}'', \mathbf{q}'} B_+^\dagger(\mathbf{k}''+\mathbf{q}') B_+(\mathbf{k}') i \sqrt{\frac{\hbar}{2V\rho_M \omega_y(\mathbf{q}')}} q_x' [-a_y^\dagger(-\mathbf{q}')] | i_1 \rangle \\ &= 2iJ(1-\gamma) \sqrt{\frac{\hbar}{2V\rho_M \omega_y(-\mathbf{q})}} \langle p_1^{(1y)} | B_+^\dagger(\mathbf{k}-\mathbf{q}) B_+(\mathbf{k}) (-q_x) a_y^\dagger(\mathbf{q}) | i_2 \rangle \end{aligned} \quad (\text{A.14.2})$$

ここで， $\mathbf{k}'' = \mathbf{k}$ ， $\mathbf{q}' = -\mathbf{q}$ とした．また， $\langle f_1 | H_{\text{rot}} | p_1^{(1y)} \rangle$ はフォノンを消す過程で

あるから，以下の結果が得られる．

$$\begin{aligned}
\langle f_1 | H_{\text{rot}} | p_1^{(1y)} \rangle &= \langle f_1 | 2J(1-\gamma) \sum_{\mathbf{k}'', \mathbf{q}'} B_+^\dagger(\mathbf{k}''+\mathbf{q}') B_+(\mathbf{k}'') i \sqrt{\frac{\hbar}{2V\rho_M\omega_y(\mathbf{q}')}} q_x' [a_y(\mathbf{q}') - a_y^\dagger(-\mathbf{q}')] | p_1^{(1y)} \rangle \\
&= \langle f_1 | 2J(1-\gamma) \sum_{\mathbf{k}'', \mathbf{q}'} B_+^\dagger(\mathbf{k}''+\mathbf{q}') B_+(\mathbf{k}'') i \sqrt{\frac{\hbar}{2V\rho_M\omega_y(\mathbf{q}')}} q_x' a_y(\mathbf{q}') | p_1^{(1y)} \rangle \\
&= 2iJ(1-\gamma) \sqrt{\frac{\hbar}{2V\rho_M\omega_y(\mathbf{q})}} \langle f_1 | B_+^\dagger(\mathbf{k}'+\mathbf{q}) B_+(\mathbf{k}') q_x a_y(\mathbf{q}) e^{-i\omega_y(\mathbf{q})t} | p_1^{(1y)} \rangle
\end{aligned} \tag{A.14.3}$$

ここで， $\mathbf{k}'' = \mathbf{k}'$ ， $\mathbf{q}' = \mathbf{q}$ とした．よって， $\langle f_1 | H_{\text{rot}} | p_1^{(1y)} \rangle \langle p_1^{(1y)} | H_{\text{rot}} | i_1 \rangle$ は以下のよう
に記述できる．

$$\begin{aligned}
&\langle f_1 | H_{\text{rot}} | p_1^{(1y)} \rangle \langle p_1^{(1y)} | H_{\text{rot}} | i_1 \rangle \\
&= 2iJ(1-\gamma) \sqrt{\frac{\hbar}{2V\rho_M\omega_y(\mathbf{q})}} \langle f_1 | B_+^\dagger(\mathbf{k}'+\mathbf{q}) B_+(\mathbf{k}') q_x a_y(\mathbf{q}) e^{-i\omega_y(\mathbf{q})t} | p_1^{(1y)} \rangle \\
&\quad \times 2iJ(1-\gamma) \sqrt{\frac{\hbar}{2V\rho_M\omega_y(-\mathbf{q})}} \langle p_1^{(1y)} | B_+^\dagger(\mathbf{k}-\mathbf{q}) B_+(\mathbf{k}) (-q_x) a_y^\dagger(\mathbf{q}) | i_2 \rangle \\
&= 4J^2(1-\gamma)^2 \sqrt{\frac{\hbar}{2V\rho_M\omega_y(\mathbf{q})}} \sqrt{\frac{\hbar}{2V\rho_M\omega_y(-\mathbf{q})}} q_x^2 e_y^2
\end{aligned} \tag{A.14.4}$$

ここで， $a_y^\dagger(\mathbf{k}) = a_T^\dagger(\mathbf{k}) e_y$ であることを用いた (Appendix A.6)．この過程に関する H_{ind} の係数部分が以下のように記述できる．

$$\begin{aligned}
&\frac{\lambda^2}{2} \langle f_1 | H_{\text{rot}} | p_1^{(1y)} \rangle \langle p_1^{(1y)} | H_{\text{rot}} | i_1 \rangle \left(\frac{1}{\varepsilon_{i_1} - \varepsilon_{p_1^{(1y)}}} + \frac{1}{\varepsilon_{f_1} - \varepsilon_{p_1^{(1y)}}} \right) \\
&= 2\lambda^2(1-\gamma)^2 J^2 \frac{\hbar}{2V\rho_M\omega_y(\mathbf{q})} q_x^2 e_y^2 \frac{1}{\varepsilon_+(\mathbf{k}) - \varepsilon_+(\mathbf{k}-\mathbf{q}) - \hbar\omega_y(\mathbf{q})} \\
&\quad - 2\lambda^2(1-\gamma)^2 J^2 \frac{\hbar}{2V\rho_M\omega_y(\mathbf{q})} q_x^2 e_y^2 \frac{1}{\varepsilon_+(\mathbf{k}') - \varepsilon_+(\mathbf{k}'+\mathbf{q}) + \hbar\omega_y(\mathbf{q})}
\end{aligned} \tag{A.14.5}$$

次に， $|p_1^{(1x)}\rangle$ の場合を考える．始，中，終状態とエネルギーは以下のように記述できる．

$$\begin{aligned}
\text{始} : |i_1\rangle &= |\Psi_+(\mathbf{k}), \Psi_+(\mathbf{k}'); 0\rangle, & \varepsilon_{i1} &= \varepsilon_+(\mathbf{k}) + \varepsilon_+(\mathbf{k}') \\
\text{中} : |p_1^{(1x)}\rangle &= |\Psi_+(\mathbf{k}-\mathbf{q}), \Psi_+(\mathbf{k}'); 1\rangle, & \varepsilon_{i1} &= \varepsilon_+(\mathbf{k}-\mathbf{q}) + \varepsilon_+(\mathbf{k}') + \hbar\omega_x(\mathbf{q})
\end{aligned}$$

$$\text{終} : |f_1\rangle = |\Psi_+(\mathbf{k}-\mathbf{q}), \Psi_+(\mathbf{k}'+\mathbf{q}); 0\rangle, \quad \varepsilon_{i1} = \varepsilon_+(\mathbf{k}-\mathbf{q}) + \varepsilon_+(\mathbf{k}'+\mathbf{q})$$

であり，この時に必要な回転効果は(A.14.1)式である． $|p_1^{(1x)}\rangle$ の場合と同様に考えることで，以下の結果が得られる．

$$\begin{aligned} & \frac{\lambda^2}{2} \langle f_1 | H_{\text{rot}} | p_1^{(1x)} \rangle \langle p_1^{(1x)} | H_{\text{rot}} | i_1 \rangle \left(\frac{1}{\varepsilon_{i_1} - \varepsilon_{p_1^{(1x)}}} + \frac{1}{\varepsilon_{f_1} - \varepsilon_{p_1^{(1x)}}} \right) \\ &= 2\lambda^2(1-\gamma)^2 J^2 \frac{\hbar}{2V\rho_M\omega_x(\mathbf{q})} q_y^2 e_x^2 \frac{1}{\varepsilon_+(\mathbf{k}) - \varepsilon_+(\mathbf{k}-\mathbf{q}) - \hbar\omega_x(\mathbf{q})} \\ & \quad - 2\lambda^2(1-\gamma)^2 J^2 \frac{\hbar}{2V\rho_M\omega_x(\mathbf{q})} q_y^2 e_x^2 \frac{1}{\varepsilon_+(\mathbf{k}') - \varepsilon_+(\mathbf{k}'+\mathbf{q}) + \hbar\omega_x(\mathbf{q})} \end{aligned} \quad (\text{A.14.6})$$

$i=1$ の 2 つ目の散乱過程は，波数 \mathbf{k}' の対が横波フォノンと相互作用し，次に \mathbf{k} の対が相互作用によって生じる．このときの始，中，終状態とエネルギーは以下のように記述できる．

$$\begin{aligned} \text{始} : |i_1\rangle &= |\Psi_+(\mathbf{k}), \Psi_+(\mathbf{k}'); 0\rangle, & \varepsilon_{i1} &= \varepsilon_+(\mathbf{k}) + \varepsilon_+(\mathbf{k}') \\ \text{中} : |p_1^{(2y)}\rangle &= |\Psi_+(\mathbf{k}), \Psi_+(\mathbf{k}'+\mathbf{q}); 1\rangle, & \varepsilon_{p_1^{(2y)}} &= \varepsilon_+(\mathbf{k}) + \varepsilon_+(\mathbf{k}'+\mathbf{q}) + \hbar\omega_y(\mathbf{q}) \\ \text{終} : |f_1\rangle &= |\Psi_+(\mathbf{k}-\mathbf{q}), \Psi_+(\mathbf{k}'+\mathbf{q}); 0\rangle, & \varepsilon_{i1} &= \varepsilon_+(\mathbf{k}-\mathbf{q}) + \varepsilon_+(\mathbf{k}'+\mathbf{q}) \end{aligned}$$

および，

$$\begin{aligned} \text{始} : |i_1\rangle &= |\Psi_+(\mathbf{k}), \Psi_+(\mathbf{k}'); 0\rangle, & \varepsilon_{i1} &= \varepsilon_+(\mathbf{k}) + \varepsilon_+(\mathbf{k}') \\ \text{中} : |p_1^{(2x)}\rangle &= |\Psi_+(\mathbf{k}), \Psi_+(\mathbf{k}'+\mathbf{q}); 1\rangle, & \varepsilon_{p_1^{(2x)}} &= \varepsilon_+(\mathbf{k}) + \varepsilon_+(\mathbf{k}'+\mathbf{q}) + \hbar\omega_x(\mathbf{q}) \\ \text{終} : |f_1\rangle &= |\Psi_+(\mathbf{k}-\mathbf{q}), \Psi_+(\mathbf{k}'+\mathbf{q}); 0\rangle, & \varepsilon_{i1} &= \varepsilon_+(\mathbf{k}-\mathbf{q}) + \varepsilon_+(\mathbf{k}'+\mathbf{q}) \end{aligned}$$

このときの間状態を $|p_1^{(2)}\rangle$ とし， $|P_1^{(2)}\rangle = |p_1^{(2y)}\rangle + |p_1^{(2x)}\rangle$ とした．このときに必要となる回転効果は(A.14.1)式である．エネルギーは $|P_1^{(1)}\rangle$ と同じ方法で計算できるので，ここでは結果を示す．

$$\begin{aligned} & \frac{\lambda^2}{2} \langle f_1 | H_{\text{rot}} | p_1^{(2y)} \rangle \langle p_1^{(2y)} | H_{\text{rot}} | i_1 \rangle \left(\frac{1}{\varepsilon_{i_1} - \varepsilon_{p_1^{(2y)}}} + \frac{1}{\varepsilon_{f_1} - \varepsilon_{p_1^{(2y)}}} \right) \\ &= 2\lambda^2(1-\gamma)^2 J^2 \frac{\hbar}{2V\rho_M\omega_y(\mathbf{q})} q_x^2 e_x^2 \frac{1}{\varepsilon_+(\mathbf{k}) - \varepsilon_+(\mathbf{k}-\mathbf{q}) - \hbar\omega_y(\mathbf{q})} \\ & \quad - 2\lambda^2(1-\gamma)^2 J^2 \frac{\hbar}{2V\rho_M\omega_y(\mathbf{q})} q_x^2 e_x^2 \frac{1}{\varepsilon_+(\mathbf{k}') - \varepsilon_+(\mathbf{k}'+\mathbf{q}) + \hbar\omega_y(\mathbf{q})} \end{aligned} \quad (\text{A.14.7})$$

$$\begin{aligned}
& \frac{\lambda^2}{2} \langle f_1 | H_{\text{rot}} | p_1^{(2,x)} \rangle \langle p_1^{(2,x)} | H_{\text{rot}} | i_1 \rangle \left(\frac{1}{\varepsilon_{i_1} - \varepsilon_{p_1^{(2,x)}}} + \frac{1}{\varepsilon_{f_1} - \varepsilon_{p_1^{(2,x)}}} \right) \\
&= 2\lambda^2 (1-\gamma)^2 J^2 \frac{\hbar}{2V\rho_M \omega_x(\mathbf{q})} q_y^2 e_x^2 \frac{1}{\varepsilon_+(\mathbf{k}) - \varepsilon_+(\mathbf{k}-\mathbf{q}) - \hbar\omega_x(\mathbf{q})} \\
&\quad - 2\lambda^2 (1-\gamma)^2 J^2 \frac{\hbar}{2V\rho_M \omega_x(\mathbf{q})} q_y^2 e_x^2 \frac{1}{\varepsilon_+(\mathbf{k}') - \varepsilon_+(\mathbf{k}'+\mathbf{q}) + \hbar\omega_x(\mathbf{q})}
\end{aligned} \tag{A.14.8}$$

よって、 $i = 1$ の場合の全エネルギーは以下のように記述できる。

$$\begin{aligned}
\langle f_1 | H_{\text{ind}} | i_1 \rangle &= \frac{\lambda^2}{2} \sum_{j=1}^2 \sum_{k=x,y} \langle f_1 | H_{\text{rot}} | p_1^{(jk)} \rangle \langle p_1^{(jk)} | H_{\text{rot}} | i_1 \rangle \left(\frac{1}{\varepsilon_{i_1} - \varepsilon_{p_1^{(jk)}}} + \frac{1}{\varepsilon_{f_1} - \varepsilon_{p_1^{(jk)}}} \right) \\
&= 2\lambda^2 (1-\gamma)^2 J^2 \frac{\hbar}{2V\rho_M \omega_y(\mathbf{q})} q_x^2 e_y^2 \frac{2\hbar\omega_y(\mathbf{q})}{(\varepsilon_+(\mathbf{k}) - \varepsilon_+(\mathbf{k}-\mathbf{q}))^2 - \hbar^2\omega_y(\mathbf{q})^2} \\
&\quad + 2\lambda^2 (1-\gamma)^2 J^2 \frac{\hbar}{2V\rho_M \omega_x(\mathbf{q})} q_y^2 e_x^2 \frac{2\hbar\omega_x(\mathbf{q})}{(\varepsilon_+(\mathbf{k}) - \varepsilon_+(\mathbf{k}-\mathbf{q}))^2 - \hbar^2\omega_x(\mathbf{q})^2} \\
&\quad + 2\lambda^2 (1-\gamma)^2 J^2 \frac{\hbar}{2V\rho_M \omega_y(\mathbf{q})} q_x^2 e_y^2 \frac{2\hbar\omega_y(\mathbf{q})}{(\varepsilon_+(\mathbf{k}') - \varepsilon_+(\mathbf{k}'+\mathbf{q}))^2 - \hbar^2\omega_y(\mathbf{q})^2} \\
&\quad + 2\lambda^2 (1-\gamma)^2 J^2 \frac{\hbar}{2V\rho_M \omega_x(\mathbf{q})} q_y^2 e_x^2 \frac{2\hbar\omega_x(\mathbf{q})}{(\varepsilon_+(\mathbf{k}') - \varepsilon_+(\mathbf{k}'+\mathbf{q}))^2 - \hbar^2\omega_x(\mathbf{q})^2}
\end{aligned} \tag{A.14.9}$$

最終的に、(A.14.9)式に生成消滅演算子 $B_+^\dagger(\mathbf{k}-\mathbf{q})B_+(\mathbf{k})B_+^\dagger(\mathbf{k}'+\mathbf{q})B_+(\mathbf{k}')$ を掛けて波数についての和を取ったものが $i = 1$ の過程のハミルトニアン H_{ind}^1 であり、以下のように導かれる。

$$\begin{aligned}
H_{\text{ind}}^1 &= 2\lambda^2 (1-\gamma)^2 J^2 \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}} \frac{\hbar}{2V\rho_M \omega_y(\mathbf{q})} q_x^2 e_y^2 B_+^\dagger(\mathbf{k}-\mathbf{q})B_+(\mathbf{k})B_+^\dagger(\mathbf{k}'+\mathbf{q})B_+(\mathbf{k}') \frac{2\hbar\omega_y(\mathbf{q})}{(\varepsilon_+(\mathbf{k}) - \varepsilon_+(\mathbf{k}-\mathbf{q}))^2 - \hbar^2\omega_y(\mathbf{q})^2} \\
&\quad + 2\lambda^2 (1-\gamma)^2 J^2 \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}} \frac{\hbar}{2V\rho_M \omega_x(\mathbf{q})} q_y^2 e_x^2 B_+^\dagger(\mathbf{k}-\mathbf{q})B_+(\mathbf{k})B_+^\dagger(\mathbf{k}'+\mathbf{q})B_+(\mathbf{k}') \frac{2\hbar\omega_x(\mathbf{q})}{(\varepsilon_+(\mathbf{k}) - \varepsilon_+(\mathbf{k}-\mathbf{q}))^2 - \hbar^2\omega_x(\mathbf{q})^2} \\
&\quad + 2\lambda^2 (1-\gamma)^2 J^2 \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}} \frac{\hbar}{2V\rho_M \omega_y(\mathbf{q})} q_x^2 e_y^2 B_+^\dagger(\mathbf{k}-\mathbf{q})B_+(\mathbf{k})B_+^\dagger(\mathbf{k}'+\mathbf{q})B_+(\mathbf{k}') \frac{2\hbar\omega_y(\mathbf{q})}{(\varepsilon_+(\mathbf{k}') - \varepsilon_+(\mathbf{k}'+\mathbf{q}))^2 - \hbar^2\omega_y(\mathbf{q})^2} \\
&\quad + 2\lambda^2 (1-\gamma)^2 J^2 \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}} \frac{\hbar}{2V\rho_M \omega_x(\mathbf{q})} q_y^2 e_x^2 B_+^\dagger(\mathbf{k}-\mathbf{q})B_+(\mathbf{k})B_+^\dagger(\mathbf{k}'+\mathbf{q})B_+(\mathbf{k}') \frac{2\hbar\omega_x(\mathbf{q})}{(\varepsilon_+(\mathbf{k}') - \varepsilon_+(\mathbf{k}'+\mathbf{q}))^2 - \hbar^2\omega_x(\mathbf{q})^2}
\end{aligned} \tag{A.14.10}$$

$i = 2$ の場合の始, 中, 終状態とその時のエネルギーを以下に示す.

$$\begin{aligned}
\text{始: } |i_2\rangle &= |\Psi_+(\mathbf{k}), \Psi_-(\mathbf{k}'); 0\rangle, & \varepsilon_{i2} &= \varepsilon_+(\mathbf{k}) + \varepsilon_-(\mathbf{k}') \\
\text{中: } |p_2^{(1y)}\rangle &= |\Psi_+(\mathbf{k}-\mathbf{q}), \Psi_-(\mathbf{k}'); 1\rangle, & \varepsilon_{p_2^{(1y)}} &= \varepsilon_+(\mathbf{k}-\mathbf{q}) + \varepsilon_-(\mathbf{k}') + \hbar\omega_y(\mathbf{q}) \\
\text{終: } |f_2\rangle &= |\Psi_+(\mathbf{k}-\mathbf{q}), \Psi_-(\mathbf{k}'+\mathbf{q}); 0\rangle, & \varepsilon_{i2} &= \varepsilon_+(\mathbf{k}-\mathbf{q}) + \varepsilon_-(\mathbf{k}'+\mathbf{q})
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\text{始: } |i_2\rangle &= |\Psi_+(\mathbf{k}), \Psi_-(\mathbf{k}'); 0\rangle, & \varepsilon_{i2} &= \varepsilon_+(\mathbf{k}) + \varepsilon_-(\mathbf{k}') \\
\text{中: } |p_2^{(1x)}\rangle &= |\Psi_+(\mathbf{k}-\mathbf{q}), \Psi_-(\mathbf{k}'); 1\rangle, & \varepsilon_{i2} &= \varepsilon_+(\mathbf{k}-\mathbf{q}) + \varepsilon_-(\mathbf{k}') + \hbar\omega_x(\mathbf{q}) \\
\text{終: } |f_2\rangle &= |\Psi_+(\mathbf{k}-\mathbf{q}), \Psi_-(\mathbf{k}'+\mathbf{q}); 0\rangle, & \varepsilon_{i2} &= \varepsilon_+(\mathbf{k}-\mathbf{q}) + \varepsilon_-(\mathbf{k}'+\mathbf{q})
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\text{始: } |i_2\rangle &= |\Psi_+(\mathbf{k}), \Psi_-(\mathbf{k}'); 0\rangle, & \varepsilon_{i2} &= \varepsilon_+(\mathbf{k}) + \varepsilon_-(\mathbf{k}') \\
\text{中: } |p_2^{(2y)}\rangle &= |\Psi_+(\mathbf{k}), \Psi_-(\mathbf{k}'+\mathbf{q}); 1\rangle, & \varepsilon_{p_2^{(2y)}} &= \varepsilon_+(\mathbf{k}) + \varepsilon_-(\mathbf{k}'+\mathbf{q}) + \hbar\omega_y(\mathbf{q}) \\
\text{終: } |f_2\rangle &= |\Psi_+(\mathbf{k}-\mathbf{q}), \Psi_-(\mathbf{k}'+\mathbf{q}); 0\rangle, & \varepsilon_{i2} &= \varepsilon_+(\mathbf{k}-\mathbf{q}) + \varepsilon_-(\mathbf{k}'+\mathbf{q})
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\text{始: } |i_2\rangle &= |\Psi_+(\mathbf{k}), \Psi_-(\mathbf{k}'); 0\rangle, & \varepsilon_{i2} &= \varepsilon_+(\mathbf{k}) + \varepsilon_-(\mathbf{k}') \\
\text{中: } |p_2^{(2x)}\rangle &= |\Psi_+(\mathbf{k}), \Psi_-(\mathbf{k}'+\mathbf{q}); 1\rangle, & \varepsilon_{p_2^{(2x)}} &= \varepsilon_+(\mathbf{k}) + \varepsilon_-(\mathbf{k}'+\mathbf{q}) + \hbar\omega_x(\mathbf{q}) \\
\text{終: } |f_2\rangle &= |\Psi_+(\mathbf{k}-\mathbf{q}), \Psi_-(\mathbf{k}'+\mathbf{q}); 0\rangle, & \varepsilon_{i2} &= \varepsilon_+(\mathbf{k}-\mathbf{q}) + \varepsilon_-(\mathbf{k}'+\mathbf{q})
\end{aligned}$$

この散乱過程で必要な回転効果のハミルトニアンは以下のようにになる.

$$\begin{aligned}
H_{\text{rot}} &= 2J(1-\gamma) \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} B_+^\dagger(\mathbf{k}+\mathbf{q}) B_+(\mathbf{k}) i \sqrt{\frac{\hbar}{2V\rho_M\omega_y(\mathbf{q})}} q_x [a_y(\mathbf{q}) - a_y^\dagger(-\mathbf{q})] \\
&\quad - 2J(1-\gamma) \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} B_+^\dagger(\mathbf{k}+\mathbf{q}) B_+(\mathbf{k}) i \sqrt{\frac{\hbar}{2V\rho_M\omega_x(\mathbf{q})}} q_y [a_x(\mathbf{q}) - a_x^\dagger(-\mathbf{q})] \\
&\quad - 2J(1-\gamma) \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} B_-^\dagger(\mathbf{k}+\mathbf{q}) B_-(\mathbf{k}) i \sqrt{\frac{\hbar}{2V\rho_M\omega_y(\mathbf{q})}} q_x [a_y(\mathbf{q}) - a_y^\dagger(-\mathbf{q})] \\
&\quad + 2J(1-\gamma) \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} B_-^\dagger(\mathbf{k}+\mathbf{q}) B_-(\mathbf{k}) i \sqrt{\frac{\hbar}{2V\rho_M\omega_x(\mathbf{q})}} q_y [a_x(\mathbf{q}) - a_x^\dagger(-\mathbf{q})]
\end{aligned} \tag{A.14.11}$$

このハミルトニアンを用いて $\langle f_2 | H_{\text{ind}} | i_2 \rangle$ を求める. まず $\langle p_2^{(1y)} | H_{\text{rot}} | i_2 \rangle$ について, これはフォノンを作る過程であるから, 以下の結果が得られる.

$$\begin{aligned}
\langle p_2^{(1y)} | H_{\text{rot}} | i_2 \rangle &= \langle p_2^{(1y)} | 2(1-\gamma) K \sum_{\mathbf{k}'', \mathbf{q}'} B_+^\dagger(\mathbf{k}''+\mathbf{q}') B_+(\mathbf{k}'') i \sqrt{\frac{\hbar}{2V\rho_M\omega_y(\mathbf{q}')}} q_x' [a_y(\mathbf{q}') - a_y^\dagger(-\mathbf{q}')] | i_2 \rangle \\
&= \langle p_2^{(1y)} | 2(1-\gamma) J \sum_{\mathbf{k}'', \mathbf{q}'} B_+^\dagger(\mathbf{k}''+\mathbf{q}') B_+(\mathbf{k}'') i \sqrt{\frac{\hbar}{2V\rho_M\omega_y(\mathbf{q}')}} q_x' [-a_y^\dagger(-\mathbf{q}')] | i_2 \rangle \\
&= 2i(1-\gamma) J \sqrt{\frac{\hbar}{2V\rho_M\omega_y(-\mathbf{q})}} \langle p_2^{(1y)} | B_+^\dagger(\mathbf{k}-\mathbf{q}) B_+(\mathbf{k}) (-q_x) a_y^\dagger(\mathbf{q}) | i_2 \rangle
\end{aligned}$$

(A.14.12)

ここで, $\mathbf{k}'' = \mathbf{k}$, $\mathbf{q}' = -\mathbf{q}$ とした. $\langle f_2 | H_{\text{rot}} | p_2^{(1y)} \rangle$ はフォノンを消す過程であるから, 以下の結果が得られる.

$$\begin{aligned}
\langle f_2 | H_{\text{rot}} | p_2^{(1y)} \rangle &= \langle f_2 | -(1-\gamma)K \sum_{\mathbf{k}'', \mathbf{q}'} B_-^\dagger(\mathbf{k}''+\mathbf{q}') B_-(\mathbf{k}'') i \sqrt{\frac{\hbar}{2V\rho_M\omega_y(\mathbf{q}')}} q_x' [a_y(\mathbf{q}') - a_y^\dagger(-\mathbf{q}')] | p_2^{(1y)} \rangle \\
&= \langle f_2 | -(1-\gamma)K \sum_{\mathbf{k}'', \mathbf{q}'} B_-^\dagger(\mathbf{k}''+\mathbf{q}') B_-(\mathbf{k}'') i \sqrt{\frac{\hbar}{2V\rho_M\omega_y(\mathbf{q}')}} q_x' a_y(\mathbf{q}') | p_2^{(1y)} \rangle \\
&= -2i(1-\gamma)J \sqrt{\frac{\hbar}{2V\rho_M\omega_y(\mathbf{q})}} \langle f_2 | B_-^\dagger(\mathbf{k}'+\mathbf{q}) B_-(\mathbf{k}') q_x a_y(\mathbf{q}) | p_2^{(1y)} \rangle
\end{aligned} \tag{A.14.13}$$

ここで, $\mathbf{k}'' = \mathbf{k}'$, $\mathbf{q}' = \mathbf{q}$ とした. よって, $\langle f_2 | H_{\text{rot}} | p_2^{(1y)} \rangle \langle p_2^{(1y)} | H_{\text{rot}} | i_2 \rangle$ が以下のよう
に得られる.

$$\langle f_2 | H_{\text{rot}} | p_2^{(1y)} \rangle \langle p_2^{(1y)} | H_{\text{rot}} | i_2 \rangle = -4(1-\gamma)^2 J^2 \sqrt{\frac{\hbar}{2V\rho_M\omega_y(\mathbf{q})}} \sqrt{\frac{\hbar}{2V\rho_M\omega_y(-\mathbf{q})}} q_x^2 e_y^2 \tag{A.14.14}$$

$\langle f_2 | H_{\text{rot}} | p_2^{(1x)} \rangle \langle p_2^{(1x)} | H_{\text{rot}} | i_2 \rangle$ も同様に計算でき, 以下の結果が得られる. ように記述できる.

$$\langle f_2 | H_{\text{rot}} | p_2^{(1x)} \rangle \langle p_2^{(1x)} | H_{\text{rot}} | i_2 \rangle = -4(1-\gamma)^2 J^2 \sqrt{\frac{\hbar}{2V\rho_M\omega_x(\mathbf{q})}} \sqrt{\frac{\hbar}{2V\rho_M\omega_x(-\mathbf{q})}} q_y^2 e_x^2 \tag{A.14.15}$$

$\langle p_2^{(2y)} | H_{\text{rot}} | i_2 \rangle$ と $\langle f_2 | H_{\text{rot}} | p_2^{(2y)} \rangle$, および $\langle p_2^{(2x)} | H_{\text{rot}} | i_2 \rangle$ と $\langle f_2 | H_{\text{rot}} | p_2^{(2x)} \rangle$ については, それぞれ以下の結果が得られる.

$$\langle p_2^{(2y)} | H_{\text{rot}} | i_2 \rangle = -2i(1-\gamma)J \sqrt{\frac{\hbar}{2V\rho_M\omega_y(\mathbf{q})}} \langle p_2^{(2y)} | B_-^\dagger(\mathbf{k}'+\mathbf{q}) B_-(\mathbf{k}') q_x [-a_y^\dagger(-\mathbf{q})] | i_2 \rangle \tag{A.14.16}$$

$$\langle f_2 | H_{\text{rot}} | p_2^{(2y)} \rangle = 2i(1-\gamma)J \sqrt{\frac{\hbar}{2V\rho_M\omega_y(-\mathbf{q})}} \langle f_2 | B_+^\dagger(\mathbf{k}-\mathbf{q}) B_+(\mathbf{k})(-q_x) [-a_y(-\mathbf{q})] | p_2^{(2y)} \rangle \tag{A.14.17}$$

$$\langle p_2^{(2x)} | H_{\text{rot}} | i_2 \rangle = 2i(1-\gamma)J \sqrt{\frac{\hbar}{2V\rho_M\omega_x(\mathbf{q})}} \langle p_2^{(2x)} | B_-^\dagger(\mathbf{k}'+\mathbf{q}) B_-(\mathbf{k}') q_y [-a_x^\dagger(-\mathbf{q})] | i_2 \rangle \tag{A.14.18}$$

$$\langle f_2 | H_{\text{rot}} | p_2^{(2x)} \rangle = -2i(1-\gamma)J \sqrt{\frac{\hbar}{2V\rho_M\omega_x(-\mathbf{q})}} \langle f_2 | B_+^\dagger(\mathbf{k}-\mathbf{q})B_+(\mathbf{k})(-q_y)[-a_x(-\mathbf{q})] | p_2^{(2x)} \rangle \quad (\text{A.14.19})$$

よって, $\langle f_2 | H_{\text{rot}} | p_2^{(2y)} \rangle \langle p_2^{(2y)} | H_{\text{rot}} | i_2 \rangle$, $\langle f_2 | H_{\text{rot}} | p_2^{(2x)} \rangle \langle p_2^{(2x)} | H_{\text{rot}} | i_2 \rangle$ およびは以下のように記述できる.

$$\langle f_2 | H_{\text{rot}} | p_2^{(2y)} \rangle \langle p_2^{(2y)} | H_{\text{rot}} | i_2 \rangle = -4(1-\gamma)^2 J^2 \sqrt{\frac{\hbar}{2V\rho_M\omega_y(-\mathbf{q})}} \sqrt{\frac{\hbar}{2V\rho_M\omega_y(\mathbf{q})}} q_x^2 e_y^2 \quad (\text{A.14.20})$$

$$\langle f_2 | H_{\text{rot}} | p_2^{(2x)} \rangle \langle p_2^{(2x)} | H_{\text{rot}} | i_2 \rangle = -4(1-\gamma)^2 J^2 \sqrt{\frac{\hbar}{2V\rho_M\omega_x(-\mathbf{q})}} \sqrt{\frac{\hbar}{2V\rho_M\omega_x(\mathbf{q})}} q_y^2 e_x^2 \quad (\text{A.14.21})$$

以上の結果を用いると, $i = 2$ の時の全エネルギーが以下のように記述できる.

$$\begin{aligned} \langle f_2 | H_{\text{ind}} | i_2 \rangle &= \frac{\lambda^2}{2} \sum_{j=1}^2 \sum_{k=x,y} \langle f_2 | H_{\text{rot}} | p_2^{(jk)} \rangle \langle p_2^{(jk)} | H_{\text{rot}} | i_2 \rangle \left(\frac{1}{\varepsilon_{i_2} - \varepsilon_{p_2^{(j)}}} + \frac{1}{\varepsilon_{f_2} - \varepsilon_{p_2^{(j)}}} \right) \\ &= -2\lambda^2(1-\gamma)^2 J^2 \frac{\hbar}{2V\rho_M\omega_y(\mathbf{q})} q_x^2 e_y^2 \frac{2\hbar\omega_y(\mathbf{q})}{(\varepsilon_+(\mathbf{k}) - \varepsilon_+(\mathbf{k}-\mathbf{q}))^2 - \hbar^2\omega_y(\mathbf{q})^2} \\ &\quad - 2\lambda^2(1-\gamma)^2 J^2 \frac{\hbar}{2V\rho_M\omega_x(\mathbf{q})} q_y^2 e_x^2 \frac{2\hbar\omega_x(\mathbf{q})}{(\varepsilon_+(\mathbf{k}) - \varepsilon_+(\mathbf{k}-\mathbf{q}))^2 - \hbar^2\omega_x(\mathbf{q})^2} \\ &\quad - 2\lambda^2(1-\gamma)^2 J^2 \frac{\hbar}{2V\rho_M\omega_y(\mathbf{q})} q_x^2 e_y^2 \frac{2\hbar\omega_y(\mathbf{q})}{(\varepsilon_-(\mathbf{k}') - \varepsilon_-(\mathbf{k}'+\mathbf{q}))^2 - \hbar^2\omega_y(\mathbf{q})^2} \\ &\quad - 2\lambda^2(1-\gamma)^2 J^2 \frac{\hbar}{2V\rho_M\omega_x(\mathbf{q})} q_y^2 e_x^2 \frac{2\hbar\omega_x(\mathbf{q})}{(\varepsilon_-(\mathbf{k}') - \varepsilon_-(\mathbf{k}'+\mathbf{q}))^2 - \hbar^2\omega_x(\mathbf{q})^2} \end{aligned} \quad (\text{A.14.22})$$

(A.14.22)式に生成消滅演算子 $B_+^\dagger(\mathbf{k}-\mathbf{q})B_+(\mathbf{k})B_-^\dagger(\mathbf{k}'+\mathbf{q})B_-(\mathbf{k}')$ を掛けて波数についての和を取ったものが $i = 2$ の過程のハミルトニアン H_{ind}^2 であり, 以下のように導かれる.

$$\begin{aligned}
H_{\text{ind}}^2 &= -2\lambda^2(1-\gamma)^2 J^2 \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}} \frac{\hbar}{2V\rho_M\omega_y(\mathbf{q})} q_x^2 e_y^2 B_+^\dagger(\mathbf{k}-\mathbf{q})B_+(\mathbf{k})B_-^\dagger(\mathbf{k}'+\mathbf{q})B_-(\mathbf{k}') \frac{2\hbar\omega_y(\mathbf{q})}{(\varepsilon_+(\mathbf{k})-\varepsilon_+(\mathbf{k}-\mathbf{q}))^2 - \hbar^2\omega_y(\mathbf{q})^2} \\
&- 2\lambda^2(1-\gamma)^2 J^2 \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}} \frac{\hbar}{2V\rho_M\omega_x(\mathbf{q})} q_y^2 e_x^2 B_+^\dagger(\mathbf{k}-\mathbf{q})B_+(\mathbf{k})B_-^\dagger(\mathbf{k}'+\mathbf{q})B_-(\mathbf{k}') \frac{2\hbar\omega_x(\mathbf{q})}{(\varepsilon_+(\mathbf{k})-\varepsilon_+(\mathbf{k}-\mathbf{q}))^2 - \hbar^2\omega_x(\mathbf{q})^2} \\
&- 2\lambda^2(1-\gamma)^2 J^2 \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}} \frac{\hbar}{2V\rho_M\omega_y(\mathbf{q})} q_x^2 e_y^2 B_+^\dagger(\mathbf{k}-\mathbf{q})B_+(\mathbf{k})B_-^\dagger(\mathbf{k}'+\mathbf{q})B_-(\mathbf{k}') \frac{2\hbar\omega_y(\mathbf{q})}{(\varepsilon_-(\mathbf{k}')-\varepsilon_-(\mathbf{k}'+\mathbf{q}))^2 - \hbar^2\omega_y(\mathbf{q})^2} \\
&- 2\lambda^2(1-\gamma)^2 J^2 \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}} \frac{\hbar}{2V\rho_M\omega_x(\mathbf{q})} q_y^2 e_x^2 B_+^\dagger(\mathbf{k}-\mathbf{q})B_+(\mathbf{k})B_-^\dagger(\mathbf{k}'+\mathbf{q})B_-(\mathbf{k}') \frac{2\hbar\omega_x(\mathbf{q})}{(\varepsilon_-(\mathbf{k}')-\varepsilon_-(\mathbf{k}'+\mathbf{q}))^2 - \hbar^2\omega_x(\mathbf{q})^2}
\end{aligned} \tag{A.14.23}$$

$i = 3$ の場合の始, 中, 終状態とその時のエネルギーを以下に示す.

$$\begin{aligned}
\text{始} : |i_3\rangle &= |\Psi_-(\mathbf{k}), \Psi_+(\mathbf{k}'); 0\rangle, & \varepsilon_{i3} &= \varepsilon_-(\mathbf{k}) + \varepsilon_+(\mathbf{k}') \\
\text{中} : |p_3^{(1y)}\rangle &= |\Psi_-(\mathbf{k}-\mathbf{q}), \Psi_+(\mathbf{k}'); 1\rangle, & \varepsilon_{pi3(1y)} &= \varepsilon_-(\mathbf{k}-\mathbf{q}) + \varepsilon_+(\mathbf{k}') + \hbar\omega_y(\mathbf{q}) \\
\text{終} : |f_3\rangle &= |\Psi_-(\mathbf{k}-\mathbf{q}), \Psi_+(\mathbf{k}'+\mathbf{q}); 0\rangle, & \varepsilon_{i3} &= \varepsilon_-(\mathbf{k}-\mathbf{q}) + \varepsilon_+(\mathbf{k}'+\mathbf{q})
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\text{始} : |i_3\rangle &= |\Psi_-(\mathbf{k}), \Psi_+(\mathbf{k}'); 0\rangle, & \varepsilon_{i3} &= \varepsilon_-(\mathbf{k}) + \varepsilon_+(\mathbf{k}') \\
\text{中} : |p_3^{(1x)}\rangle &= |\Psi_-(\mathbf{k}-\mathbf{q}), \Psi_+(\mathbf{k}'); 1\rangle, & \varepsilon_{i3} &= \varepsilon_-(\mathbf{k}-\mathbf{q}) + \varepsilon_+(\mathbf{k}') + \hbar\omega_x(\mathbf{q}) \\
\text{終} : |f_3\rangle &= |\Psi_-(\mathbf{k}-\mathbf{q}), \Psi_+(\mathbf{k}'+\mathbf{q}); 0\rangle, & \varepsilon_{i3} &= \varepsilon_-(\mathbf{k}-\mathbf{q}) + \varepsilon_+(\mathbf{k}'+\mathbf{q})
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\text{始} : |i_3\rangle &= |\Psi_-(\mathbf{k}), \Psi_+(\mathbf{k}'); 0\rangle, & \varepsilon_{i3} &= \varepsilon_-(\mathbf{k}) + \varepsilon_+(\mathbf{k}') \\
\text{中} : |p_3^{(2y)}\rangle &= |\Psi_-(\mathbf{k}), \Psi_+(\mathbf{k}'+\mathbf{q}); 1\rangle, & \varepsilon_{pi3(2y)} &= \varepsilon_-(\mathbf{k}) + \varepsilon_+(\mathbf{k}'+\mathbf{q}) + \hbar\omega_y(\mathbf{q}) \\
\text{終} : |f_3\rangle &= |\Psi_-(\mathbf{k}-\mathbf{q}), \Psi_+(\mathbf{k}'+\mathbf{q}); 0\rangle, & \varepsilon_{i3} &= \varepsilon_-(\mathbf{k}-\mathbf{q}) + \varepsilon_+(\mathbf{k}'+\mathbf{q})
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\text{始} : |i_3\rangle &= |\Psi_-(\mathbf{k}), \Psi_+(\mathbf{k}'); 0\rangle, & \varepsilon_{i3} &= \varepsilon_-(\mathbf{k}) + \varepsilon_+(\mathbf{k}') \\
\text{中} : |p_3^{(2x)}\rangle &= |\Psi_-(\mathbf{k}), \Psi_+(\mathbf{k}'+\mathbf{q}); 1\rangle, & \varepsilon_{pi3(2x)} &= \varepsilon_-(\mathbf{k}) + \varepsilon_+(\mathbf{k}'+\mathbf{q}) + \hbar\omega_x(\mathbf{q}) \\
\text{終} : |f_3\rangle &= |\Psi_-(\mathbf{k}-\mathbf{q}), \Psi_+(\mathbf{k}'+\mathbf{q}); 0\rangle, & \varepsilon_{i3} &= \varepsilon_-(\mathbf{k}-\mathbf{q}) + \varepsilon_+(\mathbf{k}'+\mathbf{q})
\end{aligned}$$

このときに必要となる回転効果のハミルトニアンは以下のようなになる.

$$\begin{aligned}
H_{\text{rot}} = & 2iJ(1-\gamma)\sum_{\mathbf{k},\mathbf{q}} B_+^\dagger(\mathbf{k}+\mathbf{q})B_+(\mathbf{k})\sqrt{\frac{\hbar}{2V\rho_M\omega_y(\mathbf{q})}}q_x[a_y(\mathbf{q})-a_y^\dagger(-\mathbf{q})] \\
& -2iJ(1-\gamma)\sum_{\mathbf{k},\mathbf{q}} B_+^\dagger(\mathbf{k}+\mathbf{q})B_+(\mathbf{k})\sqrt{\frac{\hbar}{2V\rho_M\omega_x(\mathbf{q})}}q_y[a_x(\mathbf{q})-a_x^\dagger(-\mathbf{q})] \\
& -2iJ(1-\gamma)\sum_{\mathbf{k},\mathbf{q}} B_-^\dagger(\mathbf{k}+\mathbf{q})B_-(\mathbf{k})\sqrt{\frac{\hbar}{2V\rho_M\omega_y(\mathbf{q})}}q_x[a_y(\mathbf{q})-a_y^\dagger(-\mathbf{q})] \\
& +2iJ(1-\gamma)\sum_{\mathbf{k},\mathbf{q}} B_-^\dagger(\mathbf{k}+\mathbf{q})B_-(\mathbf{k})\sqrt{\frac{\hbar}{2V\rho_M\omega_x(\mathbf{q})}}q_y[a_x(\mathbf{q})-a_x^\dagger(-\mathbf{q})]
\end{aligned} \tag{A.14.24}$$

このハミルトニアンを用いて $\langle f_3 | H_{\text{ind}} | i_3 \rangle$ を求める．まず $\langle p_3^{(1y)} | H_{\text{rot}} | i_3 \rangle$ について，これはフォノンを作る過程であるから，以下の結果が得られる．

$$\begin{aligned}
\langle p_3^{(1y)} | H_{\text{rot}} | i_3 \rangle &= \langle p_3^{(1y)} | -2i(1-\gamma)J \sum_{\mathbf{k}'',\mathbf{q}'} B_-^\dagger(\mathbf{k}''+\mathbf{q}')B_-(\mathbf{k}')\sqrt{\frac{\hbar}{2V\rho_M\omega_y(\mathbf{q}')}}q_x'[a_y(\mathbf{q}')-a_y^\dagger(-\mathbf{q}')] | i_3 \rangle \\
&= \langle p_3^{(1y)} | -2i(1-\gamma)J \sum_{\mathbf{k}'',\mathbf{q}'} B_-^\dagger(\mathbf{k}''+\mathbf{q}')B_-(\mathbf{k}')\sqrt{\frac{\hbar}{2V\rho_M\omega_y(\mathbf{q}')}}q_x'[-a_y^\dagger(-\mathbf{q}')] | i_3 \rangle \\
&= -2i(1-\gamma)J \sqrt{\frac{\hbar}{2V\rho_M\omega_y(-\mathbf{q})}} \langle p_3^{(1y)} | B_-^\dagger(\mathbf{k}-\mathbf{q})B_-(\mathbf{k})(-q_x)a_y^\dagger(\mathbf{q}) | i_3 \rangle
\end{aligned} \tag{A.14.25}$$

ここで， $\mathbf{k}'' = \mathbf{k}$ ， $\mathbf{q}' = -\mathbf{q}$ とした． $\langle f_3 | H_{\text{rot}} | p_3^{(1y)} \rangle$ はフォノンを消す過程であるから，以下の結果が得られる．

$$\begin{aligned}
\langle f_3 | H_{\text{rot}} | p_3^{(1y)} \rangle &= \langle f_3 | 2i(1-\gamma)\sum_{\mathbf{k}'',\mathbf{q}'} B_+^\dagger(\mathbf{k}''+\mathbf{q}')B_+(\mathbf{k}'')\sqrt{\frac{\hbar}{2V\rho_M\omega_y(\mathbf{q}')}}q_x'[a_y(\mathbf{q}')-a_y^\dagger(-\mathbf{q}')] | p_3^{(1y)} \rangle \\
&= \langle f_3 | 2i(1-\gamma)J \sum_{\mathbf{k}'',\mathbf{q}'} B_+^\dagger(\mathbf{k}''+\mathbf{q}')B_+(\mathbf{k}'')\sqrt{\frac{\hbar}{2V\rho_M\omega_y(\mathbf{q}')}}q_x'[a_y(\mathbf{q}')] | p_3^{(1y)} \rangle \\
&= 2i(1-\gamma)J \sqrt{\frac{\hbar}{2V\rho_M\omega_y(\mathbf{q})}} \langle f_3 | B_+^\dagger(\mathbf{k}'+\mathbf{q})B_+(\mathbf{k}')q_x a_y(\mathbf{q}) | p_3^{(1y)} \rangle
\end{aligned} \tag{A.14.26}$$

ここで， $\mathbf{k}'' = \mathbf{k}'$ ， $\mathbf{q}' = \mathbf{q}$ とした．よって， $\langle f_3 | H_{\text{rot}} | p_3^{(1y)} \rangle = \langle p_3^{(1y)} | H_{\text{rot}} | i_3 \rangle$ が以下のよう
に得られる．

$$\langle f_3 | H_{\text{rot}} | p_3^{(1y)} \rangle \langle p_3^{(1y)} | H_{\text{rot}} | i_3 \rangle = -4(1-\gamma)^2 J^2 \sqrt{\frac{\hbar}{2V\rho_M\omega_y(\mathbf{q})}} \sqrt{\frac{\hbar}{2V\rho_M\omega_y(-\mathbf{q})}} q_x^2 e_y^2 \quad (\text{A.14.27})$$

$\langle f_2 | H_{\text{rot}} | p_2^{(1x)} \rangle \langle p_2^{(1x)} | H_{\text{rot}} | i_2 \rangle$ も同様に計算でき，以下の結果が得られる．

$$\langle f_3 | H_{\text{rot}} | p_3^{(1x)} \rangle \langle p_3^{(1x)} | H_{\text{rot}} | i_3 \rangle = -4(1-\gamma)^2 J^2 \sqrt{\frac{\hbar}{2V\rho_M\omega_x(\mathbf{q})}} \sqrt{\frac{\hbar}{2V\rho_M\omega_x(-\mathbf{q})}} q_y^2 e_x^2 \quad (\text{A.14.28})$$

$\langle p_3^{(2y)} | H_{\text{rot}} | i_3 \rangle$ と $\langle f_3 | H_{\text{rot}} | p_3^{(2y)} \rangle$ ，および $\langle p_3^{(2x)} | H_{\text{rot}} | i_3 \rangle$ と $\langle f_3 | H_{\text{rot}} | p_3^{(2x)} \rangle$ については，それぞれ以下の結果が得られる．

$$\langle p_3^{(2y)} | H_{\text{rot}} | i_3 \rangle = 2i(1-\gamma)J \sqrt{\frac{\hbar}{2V\rho_M\omega_y(\mathbf{q})}} \langle p_3^{(2y)} | B_+^\dagger(\mathbf{k}'+\mathbf{q})B_+(\mathbf{k}')q_x [-a_y^\dagger(-\mathbf{q})] | i_3 \rangle \quad (\text{A.14.29})$$

$$\langle f_3 | H_{\text{rot}} | p_3^{(2y)} \rangle = -2i(1-\gamma)J \sqrt{\frac{\hbar}{2V\rho_M\omega_y(-\mathbf{q})}} \langle f_3 | B_-^\dagger(\mathbf{k}-\mathbf{q})B_-(\mathbf{k})(-q_x) [-a_y(-\mathbf{q})] | p_3^{(2y)} \rangle \quad (\text{A.14.30})$$

$$\langle p_3^{(2x)} | H_{\text{rot}} | i_3 \rangle = -2i(1-\gamma)J \sqrt{\frac{\hbar}{2V\rho_M\omega_x(\mathbf{q})}} \langle p_3^{(2x)} | B_-^\dagger(\mathbf{k}'+\mathbf{q})B_-(\mathbf{k}')q_y [-a_x^\dagger(-\mathbf{q})] | i_3 \rangle \quad (\text{A.14.31})$$

$$\langle f_3 | H_{\text{rot}} | p_3^{(2x)} \rangle = 2i(1-\gamma)J \sqrt{\frac{\hbar}{2V\rho_M\omega_x(-\mathbf{q})}} \langle f_3 | B_-^\dagger(\mathbf{k}-\mathbf{q})B_-(\mathbf{k})(-q_y) [-a_x(-\mathbf{q})] | p_3^{(2x)} \rangle \quad (\text{A.14.32})$$

よって， $\langle f_3 | H_{\text{rot}} | p_3^{(2y)} \rangle \langle p_3^{(2y)} | H_{\text{rot}} | i_3 \rangle$ ，および $\langle f_3 | H_{\text{rot}} | p_3^{(2x)} \rangle \langle p_3^{(2x)} | H_{\text{rot}} | i_3 \rangle$ は以下のように記述できる．

$$\langle f_2 | H_{\text{rot}} | p_2^{(2y)} \rangle \langle p_2^{(2y)} | H_{\text{rot}} | i_2 \rangle = -4(1-\gamma)^2 J^2 \sqrt{\frac{\hbar}{2V\rho_M\omega_y(-\mathbf{q})}} \sqrt{\frac{\hbar}{2V\rho_M\omega_y(\mathbf{q})}} q_x^2 e_y^2 \quad (\text{A.14.33})$$

$$\langle f_3 | H_{\text{rot}} | p_3^{(2x)} \rangle \langle p_3^{(2x)} | H_{\text{rot}} | i_3 \rangle = -4(1-\gamma)^2 J^2 \sqrt{\frac{\hbar}{2V\rho_M\omega_x(-\mathbf{q})}} \sqrt{\frac{\hbar}{2V\rho_M\omega_x(\mathbf{q})}} q_y^2 e_x^2 \quad (\text{A.14.34})$$

以上の結果を用いると， $i = 3$ の時の全エネルギーが以下のように記述できる．

$$\begin{aligned}
\langle f_3 | H_{\text{ind}} | i_3 \rangle &= \frac{\lambda^2}{2} \sum_{j=1}^2 \sum_{k=x,y} \langle f_3 | H_{\text{rot}} | p_3^{(jk)} \rangle \langle p_3^{(jk)} | H_{\text{rot}} | i_3 \rangle \left(\frac{1}{\varepsilon_{i_3} - \varepsilon_{p_3^{(jk)}}} + \frac{1}{\varepsilon_{f_3} - \varepsilon_{p_3^{(jk)}}} \right) \\
&= -2\lambda^2 (1-\gamma)^2 J^2 \frac{\hbar}{2V\rho_M \omega_y(\mathbf{q})} q_x^2 e_y^2 \frac{2\hbar\omega_y(\mathbf{q})}{(\varepsilon_-(\mathbf{k}) - \varepsilon_-(\mathbf{k}-\mathbf{q}))^2 - \hbar^2\omega_y(\mathbf{q})^2} \\
&\quad - 2\lambda^2 (1-\gamma)^2 J^2 \frac{\hbar}{2V\rho_M \omega_x(\mathbf{q})} q_y^2 e_x^2 \frac{2\hbar\omega_x(\mathbf{q})}{(\varepsilon_-(\mathbf{k}) - \varepsilon_-(\mathbf{k}-\mathbf{q}))^2 - \hbar^2\omega_x(\mathbf{q})^2} \\
&\quad - 2\lambda^2 (1-\gamma)^2 J^2 \frac{\hbar}{2V\rho_M \omega_y(\mathbf{q})} q_x^2 e_y^2 \frac{2\hbar\omega_y(\mathbf{q})}{(\varepsilon_+(\mathbf{k}') - \varepsilon_+(\mathbf{k}'+\mathbf{q}))^2 - \hbar^2\omega_y(\mathbf{q})^2} \\
&\quad - 2\lambda^2 (1-\gamma)^2 J^2 \frac{\hbar}{2V\rho_M \omega_x(\mathbf{q})} q_y^2 e_x^2 \frac{2\hbar\omega_x(\mathbf{q})}{(\varepsilon_+(\mathbf{k}') - \varepsilon_+(\mathbf{k}'+\mathbf{q}))^2 - \hbar^2\omega_x(\mathbf{q})^2}
\end{aligned} \tag{A.14.35}$$

(A.14.35)式に生成消滅演算子 $B_-^\dagger(\mathbf{k}-\mathbf{q})B_-(\mathbf{k})B_+^\dagger(\mathbf{k}'+\mathbf{q})B_+(\mathbf{k}')$ を掛けて波数についての和を取ったものが $i = 3$ の過程のハミルトニアン H_{ind}^3 であり，以下のように導かれる．

$$\begin{aligned}
H_{\text{ind}}^3 &= -2\lambda^2 (1-\gamma)^2 J^2 \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}} \frac{\hbar}{2V\rho_M \omega_y(\mathbf{q})} q_x^2 e_y^2 B_-^\dagger(\mathbf{k}-\mathbf{q})B_-(\mathbf{k})B_+^\dagger(\mathbf{k}'+\mathbf{q})B_+(\mathbf{k}') \frac{2\hbar\omega_y(\mathbf{q})}{(\varepsilon_-(\mathbf{k}) - \varepsilon_-(\mathbf{k}-\mathbf{q}))^2 - \hbar^2\omega_y(\mathbf{q})^2} \\
&\quad - 2\lambda^2 (1-\gamma)^2 J^2 \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}} \frac{\hbar}{2V\rho_M \omega_x(\mathbf{q})} q_y^2 e_x^2 B_-^\dagger(\mathbf{k}-\mathbf{q})B_-(\mathbf{k})B_+^\dagger(\mathbf{k}'+\mathbf{q})B_+(\mathbf{k}') \frac{2\hbar\omega_x(\mathbf{q})}{(\varepsilon_-(\mathbf{k}) - \varepsilon_-(\mathbf{k}-\mathbf{q}))^2 - \hbar^2\omega_x(\mathbf{q})^2} \\
&\quad - 2\lambda^2 (1-\gamma)^2 J^2 \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}} \frac{\hbar}{2V\rho_M \omega_y(\mathbf{q})} q_x^2 e_y^2 B_-^\dagger(\mathbf{k}-\mathbf{q})B_-(\mathbf{k})B_+^\dagger(\mathbf{k}'+\mathbf{q})B_+(\mathbf{k}') \frac{2\hbar\omega_y(\mathbf{q})}{(\varepsilon_+(\mathbf{k}') - \varepsilon_+(\mathbf{k}'+\mathbf{q}))^2 - \hbar^2\omega_y(\mathbf{q})^2} \\
&\quad - 2\lambda^2 (1-\gamma)^2 J^2 \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}} \frac{\hbar}{2V\rho_M \omega_x(\mathbf{q})} q_y^2 e_x^2 B_-^\dagger(\mathbf{k}-\mathbf{q})B_-(\mathbf{k})B_+^\dagger(\mathbf{k}'+\mathbf{q})B_+(\mathbf{k}') \frac{2\hbar\omega_x(\mathbf{q})}{(\varepsilon_+(\mathbf{k}') - \varepsilon_+(\mathbf{k}'+\mathbf{q}))^2 - \hbar^2\omega_x(\mathbf{q})^2}
\end{aligned} \tag{A.14.36}$$

$i = 4$ の場合の始，中，終状態とその時のエネルギーを以下に示す．

$$\begin{aligned}
\text{始} : |i_4\rangle &= |\Psi_-(\mathbf{k}), \Psi_-(\mathbf{k}'); 0\rangle, & \varepsilon_{i4} &= \varepsilon_-(\mathbf{k}) + \varepsilon_-(\mathbf{k}') \\
\text{中} : |p_4^{(1y)}\rangle &= |\Psi_-(\mathbf{k}-\mathbf{q}), \Psi_-(\mathbf{k}'); 1\rangle, & \varepsilon_{p_{i4}(1y)} &= \varepsilon_-(\mathbf{k}-\mathbf{q}) + \varepsilon_-(\mathbf{k}') + \hbar\omega_y(\mathbf{q}) \\
\text{終} : |f_4\rangle &= |\Psi_-(\mathbf{k}-\mathbf{q}), \Psi_-(\mathbf{k}'+\mathbf{q}); 0\rangle, & \varepsilon_{i4} &= \varepsilon_-(\mathbf{k}-\mathbf{q}) + \varepsilon_-(\mathbf{k}'+\mathbf{q})
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\text{始} : |i_4\rangle &= |\Psi_-(\mathbf{k}), \Psi_-(\mathbf{k}'); 0\rangle, & \varepsilon_{i4} &= \varepsilon_-(\mathbf{k}) + \varepsilon_-(\mathbf{k}') \\
\text{中} : |p_4^{(1x)}\rangle &= |\Psi_-(\mathbf{k}-\mathbf{q}), \Psi_-(\mathbf{k}'); 1\rangle, & \varepsilon_{i4} &= \varepsilon_-(\mathbf{k}-\mathbf{q}) + \varepsilon_-(\mathbf{k}') + \hbar\omega_x(\mathbf{q}) \\
\text{終} : |f_4\rangle &= |\Psi_-(\mathbf{k}-\mathbf{q}), \Psi_-(\mathbf{k}'+\mathbf{q}); 0\rangle, & \varepsilon_{i4} &= \varepsilon_-(\mathbf{k}-\mathbf{q}) + \varepsilon_-(\mathbf{k}'+\mathbf{q})
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\text{始} : |i_4\rangle &= |\Psi_-(\mathbf{k}), \Psi_-(\mathbf{k}'); 0\rangle, & \varepsilon_{i4} &= \varepsilon_-(\mathbf{k}) + \varepsilon_-(\mathbf{k}')
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\text{中} : |p_4^{(2y)}\rangle &= |\Psi_-(\mathbf{k}), \Psi_-(\mathbf{k}'+\mathbf{q}); 1\rangle, & \varepsilon p_{i4(2y)} &= \varepsilon_-(\mathbf{k}) + \varepsilon_-(\mathbf{k}'+\mathbf{q}) + \hbar \omega_y(\mathbf{q}) \\
\text{終} : |f_4\rangle &= |\Psi_-(\mathbf{k}-\mathbf{q}), \Psi_-(\mathbf{k}'+\mathbf{q}); 0\rangle, & \varepsilon_{i4} &= \varepsilon_-(\mathbf{k}-\mathbf{q}) + \varepsilon_-(\mathbf{k}'+\mathbf{q}) \\
\\
\text{始} : |i_4\rangle &= |\Psi_-(\mathbf{k}), \Psi_-(\mathbf{k}'); 0\rangle, & \varepsilon_{i4} &= \varepsilon_-(\mathbf{k}) + \varepsilon_-(\mathbf{k}') \\
\text{中} : |p_4^{(2x)}\rangle &= |\Psi_-(\mathbf{k}), \Psi_-(\mathbf{k}'+\mathbf{q}); 1\rangle, & \varepsilon p_{i4(2x)} &= \varepsilon_-(\mathbf{k}) + \varepsilon_-(\mathbf{k}'+\mathbf{q}) + \hbar \omega_x(\mathbf{q}) \\
\text{終} : |f_4\rangle &= |\Psi_-(\mathbf{k}-\mathbf{q}), \Psi_-(\mathbf{k}'+\mathbf{q}); 0\rangle, & \varepsilon_{i4} &= \varepsilon_-(\mathbf{k}-\mathbf{q}) + \varepsilon_-(\mathbf{k}'+\mathbf{q})
\end{aligned}$$

このときに必要となる回転効果のハミルトニアンは以下のようになる．

$$\begin{aligned}
H_{\text{rot}} &= -2iJ(1-\gamma) \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} B_-^\dagger(\mathbf{k}+\mathbf{q}) B_-(\mathbf{k}) \sqrt{\frac{\hbar}{2V\rho_M\omega_y(\mathbf{q})}} q_x [a_y(\mathbf{q}) - a_y^\dagger(-\mathbf{q})] \\
&\quad + 2iJ(1-\gamma) \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} B_-^\dagger(\mathbf{k}+\mathbf{q}) B_-(\mathbf{k}) \sqrt{\frac{\hbar}{2V\rho_M\omega_x(\mathbf{q})}} q_y [a_x(\mathbf{q}) - a_x^\dagger(-\mathbf{q})]
\end{aligned} \tag{A.14.37}$$

このハミルトニアンを用いて $\langle f_4 | H_{\text{ind}} | i_4 \rangle$ を求める．まず $\langle p_4^{(1y)} | H_{\text{rot}} | i_4 \rangle$ について，これはフォノンを作る過程であるから，以下の結果が得られる．

$$\begin{aligned}
\langle p_4^{(1y)} | H_{\text{rot}} | i_4 \rangle &= \langle p_4^{(1y)} | -2i(1-\gamma)J \sum_{\mathbf{k}'', \mathbf{q}'} B_-^\dagger(\mathbf{k}''+\mathbf{q}') B_-(\mathbf{k}'') \sqrt{\frac{\hbar}{2V\rho_M\omega_y(\mathbf{q}')}} q_x' [a_y(\mathbf{q}') - a_y^\dagger(-\mathbf{q}')] | i_4 \rangle \\
&= \langle p_4^{(1y)} | -2i(1-\gamma)J \sum_{\mathbf{k}'', \mathbf{q}'} B_-^\dagger(\mathbf{k}''+\mathbf{q}') B_-(\mathbf{k}'') \sqrt{\frac{\hbar}{2V\rho_M\omega_y(\mathbf{q}')}} q_x' [-a_y^\dagger(-\mathbf{q}')] | i_4 \rangle \\
&= -2i(1-\gamma)J \sqrt{\frac{\hbar}{2V\rho_M\omega_y(-\mathbf{q})}} \langle p_4^{(1y)} | B_-^\dagger(\mathbf{k}-\mathbf{q}) B_-(\mathbf{k}) (-q_x) a_y^\dagger(\mathbf{q}) | i_4 \rangle
\end{aligned} \tag{A.14.38}$$

ここで， $\mathbf{k}'' = \mathbf{k}$ ， $\mathbf{q}' = -\mathbf{q}$ とした． $\langle f_4 | H_{\text{rot}} | p_4^{(1y)} \rangle$ はフォノンを消す過程であるから，以下の結果が得られる．

$$\begin{aligned}
\langle f_4 | H_{\text{rot}} | p_4^{(1y)} \rangle &= \langle f_4 | -2i(1-\gamma)J \sum_{\mathbf{k}'', \mathbf{q}'} B_-^\dagger(\mathbf{k}''+\mathbf{q}') B_-(\mathbf{k}'') \sqrt{\frac{\hbar}{2V\rho_M\omega_y(\mathbf{q}')}} q_x' [a_y(\mathbf{q}') - a_y^\dagger(-\mathbf{q}')] | p_4^{(1y)} \rangle \\
&= \langle f_4 | -2i(1-\gamma)J \sum_{\mathbf{k}'', \mathbf{q}'} B_-^\dagger(\mathbf{k}''+\mathbf{q}') B_-(\mathbf{k}'') \sqrt{\frac{\hbar}{2V\rho_M\omega_y(\mathbf{q}')}} q_x' [a_y(\mathbf{q}')] | p_4^{(1y)} \rangle \\
&= -2i(1-\gamma)J \sqrt{\frac{\hbar}{2V\rho_M\omega_y(\mathbf{q})}} \langle f_4 | B_-^\dagger(\mathbf{k}'+\mathbf{q}) B_-(\mathbf{k}') q_x a_y(\mathbf{q}) | p_4^{(1y)} \rangle
\end{aligned} \tag{A.14.39}$$

ここで, $\mathbf{k}'' = \mathbf{k}'$, $\mathbf{q}' = \mathbf{q}$ とした. よって, $\langle f_4 | \mathbf{H}_{\text{rot}} | p_4^{(1y)} \rangle \langle p_4^{(1y)} | \mathbf{H}_{\text{rot}} | i_4 \rangle$ が以下のよ
うに得られる.

$$\langle f_4 | \mathbf{H}_{\text{rot}} | p_4^{(1y)} \rangle \langle p_4^{(1y)} | \mathbf{H}_{\text{rot}} | i_4 \rangle = 4(1-\gamma)^2 J^2 \sqrt{\frac{\hbar}{2V\rho_M\omega_y(\mathbf{q})}} \sqrt{\frac{\hbar}{2V\rho_M\omega_y(-\mathbf{q})}} q_x^2 e_y^2 \quad (\text{A.14.40})$$

$\langle f_2 | \mathbf{H}_{\text{rot}} | p_2^{(1x)} \rangle \langle p_2^{(1x)} | \mathbf{H}_{\text{rot}} | i_2 \rangle$ も同様に計算でき, 以下の結果が得られる. ように
記述できる.

$$\langle f_4 | \mathbf{H}_{\text{rot}} | p_4^{(1x)} \rangle \langle p_4^{(1x)} | \mathbf{H}_{\text{rot}} | i_4 \rangle = 4(1-\gamma)^2 J^2 \sqrt{\frac{\hbar}{2V\rho_M\omega_x(\mathbf{q})}} \sqrt{\frac{\hbar}{2V\rho_M\omega_x(-\mathbf{q})}} q_y^2 e_x^2 \quad (\text{A.14.41})$$

$\langle p_4^{(2y)} | \mathbf{H}_{\text{rot}} | i_4 \rangle$ と $\langle f_4 | \mathbf{H}_{\text{rot}} | p_4^{(2y)} \rangle$, および $\langle p_4^{(2x)} | \mathbf{H}_{\text{rot}} | i_4 \rangle$ と $\langle f_4 | \mathbf{H}_{\text{rot}} | p_4^{(2x)} \rangle$ については,
それぞれ以下の結果が得られる.

$$\langle p_4^{(2y)} | \mathbf{H}_{\text{rot}} | i_4 \rangle = -2i(1-\gamma)J \sqrt{\frac{\hbar}{2V\rho_M\omega_y(\mathbf{q})}} \langle p_4^{(2y)} | B_-^\dagger(\mathbf{k}'+\mathbf{q})B_-(\mathbf{k}')q_x [-a_y^\dagger(-\mathbf{q})] | i_4 \rangle \quad (\text{A.14.42})$$

$$\langle f_4 | \mathbf{H}_{\text{rot}} | p_4^{(2y)} \rangle = -2i(1-\gamma)J \sqrt{\frac{\hbar}{2V\rho_M\omega_y(-\mathbf{q})}} \langle f_4 | B_-^\dagger(\mathbf{k}-\mathbf{q})B_-(\mathbf{k})(-q_x) [-a_y(-\mathbf{q})] | p_4^{(2y)} \rangle \quad (\text{A.14.43})$$

$$\langle p_3^{(2x)} | \mathbf{H}_{\text{rot}} | i_3 \rangle = -2i(1-\gamma)J \sqrt{\frac{\hbar}{2V\rho_M\omega_x(\mathbf{q})}} \langle p_3^{(2x)} | B_-^\dagger(\mathbf{k}'+\mathbf{q})B_-(\mathbf{k}')q_y [-a_x^\dagger(-\mathbf{q})] | i_3 \rangle \quad (\text{A.14.44})$$

$$\langle f_4 | \mathbf{H}_{\text{rot}} | p_4^{(2x)} \rangle = 2i(1-\gamma)J \sqrt{\frac{\hbar}{2V\rho_M\omega_x(-\mathbf{q})}} \langle f_4 | B_-^\dagger(\mathbf{k}-\mathbf{q})B_-(\mathbf{k})(-q_y) [-a_x(-\mathbf{q})] | p_4^{(2x)} \rangle \quad (\text{A.14.45})$$

よって, $\langle f_4 | \mathbf{H}_{\text{rot}} | p_4^{(2y)} \rangle \langle p_4^{(2y)} | \mathbf{H}_{\text{rot}} | i_4 \rangle$, $\langle f_4 | \mathbf{H}_{\text{rot}} | p_4^{(2x)} \rangle \langle p_4^{(2x)} | \mathbf{H}_{\text{rot}} | i_4 \rangle$ およびは以下
のように記述できる.

$$\langle f_4 | \mathbf{H}_{\text{rot}} | p_4^{(2y)} \rangle \langle p_4^{(2y)} | \mathbf{H}_{\text{rot}} | i_4 \rangle = 4(1-\gamma)^2 J^2 \sqrt{\frac{\hbar}{2V\rho_M\omega_y(-\mathbf{q})}} \sqrt{\frac{\hbar}{2V\rho_M\omega_y(\mathbf{q})}} q_x^2 e_y^2 \quad (\text{A.14.46})$$

$$\langle f_4 | H_{\text{rot}} | p_4^{(2x)} \rangle \langle p_4^{(2x)} | H_{\text{rot}} | i_4 \rangle = 4(1-\gamma)^2 J^2 \sqrt{\frac{\hbar}{2V\rho_M\omega_x(-\mathbf{q})}} \sqrt{\frac{\hbar}{2V\rho_M\omega_x(\mathbf{q})}} q_y^2 e_x^2 \quad (\text{A.14.47})$$

以上の結果を用いると， $i = 4$ の時の全エネルギーが以下のように記述できる．

$$\begin{aligned} \langle f_4 | H_{\text{ind}} | i_4 \rangle &= \frac{\lambda^2}{2} \sum_{j=1}^2 \sum_{k=x,y} \langle f_4 | H_{\text{rot}} | p_4^{(jk)} \rangle \langle p_4^{(jk)} | H_{\text{rot}} | i_4 \rangle \left(\frac{1}{\varepsilon_{i_4} - \varepsilon_{p_4^{(j)}}} + \frac{1}{\varepsilon_{f_4} - \varepsilon_{p_4^{(j)}}} \right) \\ &= 2\lambda^2(1-\gamma)^2 J^2 \frac{\hbar}{2V\rho_M\omega_y(\mathbf{q})} q_x^2 e_y^2 \frac{2\hbar\omega_y(\mathbf{q})}{(\varepsilon_-(\mathbf{k}) - \varepsilon_-(\mathbf{k}-\mathbf{q}))^2 - \hbar^2\omega_y(\mathbf{q})^2} \\ &\quad + 2\lambda^2(1-\gamma)^2 J^2 \frac{\hbar}{2V\rho_M\omega_x(\mathbf{q})} q_y^2 e_x^2 \frac{2\hbar\omega_x(\mathbf{q})}{(\varepsilon_-(\mathbf{k}) - \varepsilon_-(\mathbf{k}-\mathbf{q}))^2 - \hbar^2\omega_x(\mathbf{q})^2} \\ &\quad + 2\lambda^2(1-\gamma)^2 J^2 \frac{\hbar}{2V\rho_M\omega_y(\mathbf{q})} q_x^2 e_y^2 \frac{2\hbar\omega_y(\mathbf{q})}{(\varepsilon_-(\mathbf{k}') - \varepsilon_-(\mathbf{k}'+\mathbf{q}))^2 - \hbar^2\omega_y(\mathbf{q})^2} \\ &\quad + 2\lambda^2(1-\gamma)^2 J^2 \frac{\hbar}{2V\rho_M\omega_x(\mathbf{q})} q_y^2 e_x^2 \frac{2\hbar\omega_x(\mathbf{q})}{(\varepsilon_-(\mathbf{k}') - \varepsilon_-(\mathbf{k}'+\mathbf{q}))^2 - \hbar^2\omega_x(\mathbf{q})^2} \end{aligned} \quad (\text{A.14.48})$$

(A.14.35)式に生成消滅演算子 $B_-^\dagger(\mathbf{k}-\mathbf{q})B_-(\mathbf{k})B_-^\dagger(\mathbf{k}'+\mathbf{q})B_-(\mathbf{k}')$ を掛けて波数についての和を取ったものが $i = 4$ の過程のハミルトニアン H_{ind}^4 であり，以下のように導かれる．

$$\begin{aligned} H_{\text{ind}}^4 &= 2\lambda^2(1-\gamma)^2 J^2 \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}} \frac{\hbar}{2V\rho_M\omega_y(\mathbf{q})} q_x^2 e_y^2 B_-^\dagger(\mathbf{k}-\mathbf{q})B_-(\mathbf{k})B_-^\dagger(\mathbf{k}'+\mathbf{q})B_-(\mathbf{k}') \frac{2\hbar\omega_y(\mathbf{q})}{(\varepsilon_-(\mathbf{k}) - \varepsilon_-(\mathbf{k}-\mathbf{q}))^2 - \hbar^2\omega_y(\mathbf{q})^2} \\ &\quad + 2\lambda^2(1-\gamma)^2 J^2 \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}} \frac{\hbar}{2V\rho_M\omega_x(\mathbf{q})} q_y^2 e_x^2 B_-^\dagger(\mathbf{k}-\mathbf{q})B_-(\mathbf{k})B_-^\dagger(\mathbf{k}'+\mathbf{q})B_-(\mathbf{k}') \frac{2\hbar\omega_x(\mathbf{q})}{(\varepsilon_-(\mathbf{k}) - \varepsilon_-(\mathbf{k}-\mathbf{q}))^2 - \hbar^2\omega_x(\mathbf{q})^2} \\ &\quad + 2\lambda^2(1-\gamma)^2 J^2 \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}} \frac{\hbar}{2V\rho_M\omega_y(\mathbf{q})} q_x^2 e_y^2 B_-^\dagger(\mathbf{k}-\mathbf{q})B_-(\mathbf{k})B_-^\dagger(\mathbf{k}'+\mathbf{q})B_-(\mathbf{k}') \frac{2\hbar\omega_y(\mathbf{q})}{(\varepsilon_-(\mathbf{k}') - \varepsilon_-(\mathbf{k}'+\mathbf{q}))^2 - \hbar^2\omega_y(\mathbf{q})^2} \\ &\quad + 2\lambda^2(1-\gamma)^2 J^2 \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}} \frac{\hbar}{2V\rho_M\omega_x(\mathbf{q})} q_y^2 e_x^2 B_-^\dagger(\mathbf{k}-\mathbf{q})B_-(\mathbf{k})B_-^\dagger(\mathbf{k}'+\mathbf{q})B_-(\mathbf{k}') \frac{2\hbar\omega_x(\mathbf{q})}{(\varepsilon_-(\mathbf{k}') - \varepsilon_-(\mathbf{k}'+\mathbf{q}))^2 - \hbar^2\omega_x(\mathbf{q})^2} \end{aligned} \quad (\text{A.14.49})$$

以上で，各過程についての相互作用ハミルトニアンを導くことができた．

H_{ind}^i の係数部分に着目すると，波数 \mathbf{k} と \mathbf{k}' についての運動エネルギーが混ざった形となっている．これをすべて波数 \mathbf{k} についての運動エネルギーにまとめることを考える．例えば， H_{ind}^1 の中の

$$\sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}} \frac{\hbar}{2V\rho_M\omega_y(\mathbf{q})} q_x^2 e_y^2 B_+^\dagger(\mathbf{k}-\mathbf{q})B_+(\mathbf{k})B_+^\dagger(\mathbf{k}'+\mathbf{q})B_+(\mathbf{k}') \frac{2\hbar\omega_y(\mathbf{q})}{(\varepsilon_+(\mathbf{k}')-\varepsilon_+(\mathbf{k}'+\mathbf{q}))^2 - \hbar^2\omega_y(\mathbf{q})^2} \quad (\text{A.14.50})$$

に着目する．この中の生成消滅演算子を $B_+^\dagger(\mathbf{k}'+\mathbf{q})B_+(\mathbf{k}')B_+^\dagger(\mathbf{k}-\mathbf{q})B_+(\mathbf{k})$ と並び替えると，以下の結果が得られる．

$$\begin{aligned} B_+^\dagger(\mathbf{k}-\mathbf{q})B_+(\mathbf{k})B_+^\dagger(\mathbf{k}'+\mathbf{q})B_+(\mathbf{k}') &= B_+^\dagger(\mathbf{k}'+\mathbf{q})B_+(\mathbf{k}')B_+^\dagger(\mathbf{k}-\mathbf{q})B_+(\mathbf{k}) \\ &\quad + (1-n_f(\mathbf{k}))B_+^\dagger(\mathbf{k}-\mathbf{q})B_+(\mathbf{k}')\delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'+\mathbf{q}} \\ &\quad - (1-n_f(\mathbf{k}'))B_+^\dagger(\mathbf{k}'+\mathbf{q})B_+(\mathbf{k})\delta_{\mathbf{k}-\mathbf{q}, \mathbf{k}'} \end{aligned} \quad (\text{A.14.51})$$

ここで，交換関係(6.2.29)式を用いた．また， $n_f(\mathbf{k}) = \{n_{+, \uparrow}(\mathbf{k}) + n_{+, \downarrow}(-\mathbf{k}) + n_{-, \uparrow}(\mathbf{k}) + n_{-, \downarrow}(-\mathbf{k})\}/2$ とおいた．よって，(A.14.51)式は以下のように記述できる．

$$\begin{aligned} &\sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}} \frac{\hbar}{2V\rho_M\omega_y(\mathbf{q})} q_x^2 e_y^2 B_+^\dagger(\mathbf{k}'+\mathbf{q})B_+(\mathbf{k}')B_+^\dagger(\mathbf{k}-\mathbf{q})B_+(\mathbf{k}) \frac{2\hbar\omega_y(\mathbf{q})}{(\varepsilon_+(\mathbf{k}')-\varepsilon_+(\mathbf{k}'+\mathbf{q}))^2 - \hbar^2\omega_y(\mathbf{q})^2} \\ &+ \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} \frac{\hbar}{2V\rho_M\omega_y(\mathbf{q})} q_x^2 e_y^2 (1-n_f(\mathbf{k}))B_+^\dagger(\mathbf{k}-\mathbf{q})B_+(\mathbf{k}-\mathbf{q}) \frac{2\hbar\omega_y(\mathbf{q})}{(\varepsilon_+(\mathbf{k}-\mathbf{q})-\varepsilon_+(\mathbf{k}))^2 - \hbar^2\omega_y(\mathbf{q})^2} \\ &- \sum_{\mathbf{k}', \mathbf{q}} \frac{\hbar}{2V\rho_M\omega_y(\mathbf{q})} q_x^2 e_y^2 (1-n_f(\mathbf{k}'))B_+^\dagger(\mathbf{k}'+\mathbf{q})B_+(\mathbf{k}'+\mathbf{q}) \frac{2\hbar\omega_y(\mathbf{q})}{(\varepsilon_+(\mathbf{k}')-\varepsilon_+(\mathbf{k}'+\mathbf{q}))^2 - \hbar^2\omega_y(\mathbf{q})^2} \end{aligned} \quad (\text{A.14.52})$$

第一項と第三項を $\mathbf{k}' = \mathbf{k}$ ， $\mathbf{q} = -\mathbf{q}$ と置き直すことで，以下の結果が得られる．

$$\sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}} \frac{\hbar}{2V\rho_M\omega_y(\mathbf{q})} q_x^2 e_y^2 B_+^\dagger(\mathbf{k}-\mathbf{q})B_+(\mathbf{k})B_+^\dagger(\mathbf{k}'+\mathbf{q})B_+(\mathbf{k}') \frac{2\hbar\omega_y(\mathbf{q})}{(\varepsilon_+(\mathbf{k})-\varepsilon_+(\mathbf{k}-\mathbf{q}))^2 - \hbar^2\omega_y(\mathbf{q})^2} \quad (\text{A.14.53})$$

以上から， H_{ind}^1 は以下のようにまとめることができる．

$$\begin{aligned} H_{\text{ind}}^1 &= 2\lambda^2(1-\gamma)^2 J^2 \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}} \frac{\hbar}{2V\rho_M\omega_y(\mathbf{q})} q_x^2 e_y^2 B_+^\dagger(\mathbf{k}-\mathbf{q})B_+(\mathbf{k})B_+^\dagger(\mathbf{k}'+\mathbf{q})B_+(\mathbf{k}') \frac{4\hbar\omega_y(\mathbf{q})}{(\varepsilon_+(\mathbf{k})-\varepsilon_+(\mathbf{k}-\mathbf{q}))^2 - \hbar^2\omega_y(\mathbf{q})^2} \\ &\quad + 2\lambda^2(1-\gamma)^2 J^2 \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}} \frac{\hbar}{2V\rho_M\omega_x(\mathbf{q})} q_y^2 e_x^2 B_+^\dagger(\mathbf{k}-\mathbf{q})B_+(\mathbf{k})B_+^\dagger(\mathbf{k}'+\mathbf{q})B_+(\mathbf{k}') \frac{4\hbar\omega_x(\mathbf{q})}{(\varepsilon_+(\mathbf{k})-\varepsilon_+(\mathbf{k}-\mathbf{q}))^2 - \hbar^2\omega_x(\mathbf{q})^2} \end{aligned} \quad (\text{A.14.54})$$

生成消滅演算子の交換関係を考慮すると H_{ind}^4 も同様の議論ができ，以下の結果が得られる．

$$\begin{aligned}
H_{\text{ind}}^4 &= \lambda^2(1-\gamma)^2 J^2 \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}} \frac{\hbar}{2V\rho_M\omega_y(\mathbf{q})} q_x^2 e_y^2 B_-^\dagger(\mathbf{k}-\mathbf{q})B_-(\mathbf{k})B_-^\dagger(\mathbf{k}'+\mathbf{q})B_-(\mathbf{k}') \frac{4\hbar\omega_y(\mathbf{q})}{(\varepsilon_-(\mathbf{k})-\varepsilon_-(\mathbf{k}-\mathbf{q}))^2 - \hbar^2\omega_y(\mathbf{q})^2} \\
&+ 2\lambda^2(1-\gamma)^2 J^2 \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}} \frac{\hbar}{2V\rho_M\omega_x(\mathbf{q})} q_y^2 e_x^2 B_-^\dagger(\mathbf{k}-\mathbf{q})B_-(\mathbf{k})B_-^\dagger(\mathbf{k}'+\mathbf{q})B_-(\mathbf{k}') \frac{4\hbar\omega_x(\mathbf{q})}{(\varepsilon_-(\mathbf{k})-\varepsilon_-(\mathbf{k}-\mathbf{q}))^2 - \hbar^2\omega_x(\mathbf{q})^2}
\end{aligned} \tag{A.14.55}$$

次に， H_{ind}^2 について(6.2.30)式を用いた計算を行う． H_{ind}^2 の中で

$$\sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}} \frac{\hbar}{2V\rho_M\omega_y(\mathbf{q})} q_x^2 e_y^2 B_+^\dagger(\mathbf{k}-\mathbf{q})B_+(\mathbf{k})B_-^\dagger(\mathbf{k}'+\mathbf{q})B_-(\mathbf{k}') \frac{2\hbar\omega_y(\mathbf{q})}{(\varepsilon_-(\mathbf{k}')-\varepsilon_-(\mathbf{k}'+\mathbf{q}))^2 - \hbar^2\omega_y(\mathbf{q})^2} \tag{A.14.56}$$

に着目する．この中の生成消滅演算子を $B_-^\dagger(\mathbf{k}-\mathbf{q})B_-(\mathbf{k})B_+^\dagger(\mathbf{k}'+\mathbf{q})B_+(\mathbf{k}')$ と並び替えると，以下の結果が得られる．

$$\begin{aligned}
B_+^\dagger(\mathbf{k}-\mathbf{q})B_+(\mathbf{k})B_-^\dagger(\mathbf{k}'+\mathbf{q})B_-(\mathbf{k}') &= B_-^\dagger(\mathbf{k}'+\mathbf{q})B_-(\mathbf{k}')B_+^\dagger(\mathbf{k}-\mathbf{q})B_+(\mathbf{k}) \\
&+ i[n_{+f}(\mathbf{k}')-n_{-f}(\mathbf{k}')]B_-^\dagger(\mathbf{k}'+\mathbf{q})B_+(\mathbf{k})\delta_{\mathbf{k}', \mathbf{k}-\mathbf{q}} \\
&- i[n_{+f}(\mathbf{k})-n_{-f}(\mathbf{k})]B_+^\dagger(\mathbf{k}-\mathbf{q})B_-(\mathbf{k}')\delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'+\mathbf{q}}
\end{aligned} \tag{A.14.57}$$

ここで， $n_{\pm f}(\mathbf{k}) = \{n_{\pm, \uparrow}(\mathbf{k}) + n_{\pm, \downarrow}(-\mathbf{k})\}/2$ とおいた．よって，(A.14.55)式は以下のように記述できる．

$$\begin{aligned}
&\sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}} \frac{\hbar}{2V\rho_M\omega_y(\mathbf{q})} q_x^2 e_y^2 B_-^\dagger(\mathbf{k}'+\mathbf{q})B_-(\mathbf{k}')B_+^\dagger(\mathbf{k}-\mathbf{q})B_+(\mathbf{k}) \frac{2\hbar\omega_y(\mathbf{q})}{(\varepsilon_-(\mathbf{k}')-\varepsilon_-(\mathbf{k}'+\mathbf{q}))^2 - \hbar^2\omega_y(\mathbf{q})^2} \\
&+ \sum_{\mathbf{k}', \mathbf{q}} \frac{\hbar}{2V\rho_M\omega_y(\mathbf{q})} q_x^2 e_y^2 i[n_{+f}(\mathbf{k}')-n_{-f}(\mathbf{k}')]B_-^\dagger(\mathbf{k}'+\mathbf{q})B_+(\mathbf{k}'+\mathbf{q}) \frac{2\hbar\omega_y(\mathbf{q})}{(\varepsilon_-(\mathbf{k}')-\varepsilon_-(\mathbf{k}'+\mathbf{q}))^2 - \hbar^2\omega_y(\mathbf{q})^2} \\
&- \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} \frac{\hbar}{2V\rho_M\omega_y(\mathbf{q})} q_x^2 e_y^2 i[n_{+f}(\mathbf{k})-n_{-f}(\mathbf{k})]B_+^\dagger(\mathbf{k}-\mathbf{q})B_-(\mathbf{k}-\mathbf{q}) \frac{2\hbar\omega_y(\mathbf{q})}{(\varepsilon_-(\mathbf{k}-\mathbf{q})-\varepsilon_-(\mathbf{k}))^2 - \hbar^2\omega_y(\mathbf{q})^2}
\end{aligned} \tag{A.14.58}$$

(A.14.58)式について，第一項と第二項の波数を $\mathbf{k}' = \mathbf{k}$ ， $\mathbf{q} = -\mathbf{q}$ と置き直し， ψ_+ と ψ_- が縮退している場合 $n_{+f}(\mathbf{k}) = n_{-f}(\mathbf{k})$ が満たされることを用いれば，(A.14.59)

式の第二項と第三項はゼロとなり以下の結果が得られる.

$$\sum_{k,k',q} \frac{\hbar}{2V\rho_M\omega_y(\mathbf{q})} q_x^2 e_y^2 B_-^\dagger(\mathbf{k}-\mathbf{q})B_-(\mathbf{k})B_+^\dagger(\mathbf{k}'+\mathbf{q})B_+(\mathbf{k}') \frac{2\hbar\omega_y(\mathbf{q})}{(\varepsilon_-(\mathbf{k})-\varepsilon_-(\mathbf{k}-\mathbf{q}))^2 - \hbar^2\omega_y(\mathbf{q})^2}$$

(A.14.59)

以上から, H_{ind}^2 は以下のようにまとめることができる.

$$\begin{aligned} H_{\text{ind}}^2 &= -2\lambda^2(1-\gamma)^2 J^2 \sum_{k,k',q} \frac{\hbar}{2V\rho_M\omega_y(\mathbf{q})} q_x^2 e_y^2 B_+^\dagger(\mathbf{k}-\mathbf{q})B_+(\mathbf{k})B_-^\dagger(\mathbf{k}'+\mathbf{q})B_-(\mathbf{k}') \frac{2\hbar\omega_{y,q}}{(\varepsilon_+(\mathbf{k})-\varepsilon_+(\mathbf{k}-\mathbf{q}))^2 - \hbar^2\omega_{y,q}^2} \\ &\quad - 2\lambda^2(1-\gamma)^2 J^2 \sum_{k,k',q} \frac{\hbar}{2V\rho_M\omega_y(\mathbf{q})} q_x^2 e_y^2 B_-^\dagger(\mathbf{k}-\mathbf{q})B_-(\mathbf{k})B_+^\dagger(\mathbf{k}'+\mathbf{q})B_+(\mathbf{k}') \frac{2\hbar\omega_{y,q}}{(\varepsilon_-(\mathbf{k})-\varepsilon_-(\mathbf{k}-\mathbf{q}))^2 - \hbar^2\omega_{y,q}^2} \\ &\quad - 2\lambda^2(1-\gamma)^2 J^2 \sum_{k,k',q} \frac{\hbar}{2V\rho_M\omega_x(\mathbf{q})} q_y^2 e_x^2 B_+^\dagger(\mathbf{k}-\mathbf{q})B_+(\mathbf{k})B_-^\dagger(\mathbf{k}'+\mathbf{q})B_-(\mathbf{k}') \frac{2\hbar\omega_{x,q}}{(\varepsilon_+(\mathbf{k})-\varepsilon_+(\mathbf{k}-\mathbf{q}))^2 - \hbar^2\omega_{x,q}^2} \\ &\quad - 2\lambda^2(1-\gamma)^2 J^2 \sum_{k,k',q} \frac{\hbar}{2V\rho_M\omega_x(\mathbf{q})} q_y^2 e_x^2 B_-^\dagger(\mathbf{k}-\mathbf{q})B_-(\mathbf{k})B_+^\dagger(\mathbf{k}'+\mathbf{q})B_+(\mathbf{k}') \frac{2\hbar\omega_{x,q}}{(\varepsilon_-(\mathbf{k})-\varepsilon_-(\mathbf{k}-\mathbf{q}))^2 - \hbar^2\omega_{x,q}^2} \end{aligned}$$

(A.14.60)

H_{ind}^3 も同様の議論ができるので, 以下の結果が得られる.

$$\begin{aligned} H_{\text{ind}}^3 &= -2\lambda^2(1-\gamma)^2 J^2 \sum_{k,k',q} \frac{\hbar}{2V\rho_M\omega_y(\mathbf{q})} q_x^2 e_y^2 B_-^\dagger(\mathbf{k}-\mathbf{q})B_-(\mathbf{k})B_+^\dagger(\mathbf{k}'+\mathbf{q})B_+(\mathbf{k}') \frac{2\hbar\omega_{y,q}}{(\varepsilon_-(\mathbf{k})-\varepsilon_-(\mathbf{k}-\mathbf{q}))^2 - \hbar^2\omega_{y,q}^2} \\ &\quad - 2\lambda^2(1-\gamma)^2 J^2 \sum_{k,k',q} \frac{\hbar}{2V\rho_M\omega_x(\mathbf{q})} q_y^2 e_x^2 B_-^\dagger(\mathbf{k}-\mathbf{q})B_-(\mathbf{k})B_+^\dagger(\mathbf{k}'+\mathbf{q})B_+(\mathbf{k}') \frac{2\hbar\omega_{x,q}}{(\varepsilon_-(\mathbf{k})-\varepsilon_-(\mathbf{k}-\mathbf{q}))^2 - \hbar^2\omega_{x,q}^2} \\ &\quad - 2\lambda^2(1-\gamma)^2 J^2 \sum_{k,k',q} \frac{\hbar}{2V\rho_M\omega_y(\mathbf{q})} q_x^2 e_y^2 B_+^\dagger(\mathbf{k}-\mathbf{q})B_+(\mathbf{k})B_-^\dagger(\mathbf{k}'+\mathbf{q})B_-(\mathbf{k}') \frac{2\hbar\omega_{y,q}}{(\varepsilon_+(\mathbf{k})-\varepsilon_+(\mathbf{k}-\mathbf{q}))^2 - \hbar^2\omega_{y,q}^2} \\ &\quad - 2\lambda^2(1-\gamma)^2 J^2 \sum_{k,k',q} \frac{\hbar}{2V\rho_M\omega_x(\mathbf{q})} q_y^2 e_x^2 B_+^\dagger(\mathbf{k}-\mathbf{q})B_+(\mathbf{k})B_-^\dagger(\mathbf{k}'+\mathbf{q})B_-(\mathbf{k}') \frac{2\hbar\omega_{x,q}}{(\varepsilon_+(\mathbf{k})-\varepsilon_+(\mathbf{k}-\mathbf{q}))^2 - \hbar^2\omega_{x,q}^2} \end{aligned}$$

(A.14.61)

よって, $H_{\text{ind}}^1 + H_{\text{ind}}^2 + H_{\text{ind}}^3 + H_{\text{ind}}^4$ から (6.3.3) 式の H_{ind} を導くことができる.

A.15 励起準粒子のエネルギー行列についての補足

ここでは、6.4 で記述した励起準粒子のエネルギー行列 $\Omega'(\mathbf{k})$ の導出について補足する。

調和振動子の形式で記述した還元ハミルトニアン

$$H_{\text{red}} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \left\{ \mathbf{P}^\dagger(\mathbf{k})^T \mathbf{P}(\mathbf{k}) + \mathbf{Q}^\dagger(\mathbf{k})^T \Omega(\mathbf{k})^2 \mathbf{Q}(\mathbf{k}) \right\} \quad (\text{A.15.1})$$

について、以下に定義する $\beta(\mathbf{k})$ ベクトル

$$\beta(\mathbf{k}) = \begin{bmatrix} \beta_+(\mathbf{k}) \\ \beta_-(\mathbf{k}) \end{bmatrix}, \quad \beta^\dagger(\mathbf{k}) = \begin{bmatrix} \beta_+^\dagger(\mathbf{k}) \\ \beta_-^\dagger(\mathbf{k}) \end{bmatrix} \quad (\text{A.15.2})$$

$$\beta(\mathbf{k})^T = [\beta_+(\mathbf{k}), \beta_-(\mathbf{k})], \quad \beta^\dagger(\mathbf{k})^T = [\beta_+^\dagger(\mathbf{k}), \beta_-^\dagger(\mathbf{k})] \quad (\text{A.15.3})$$

を用いて $\mathbf{P}(\mathbf{k})$ ベクトルと $\mathbf{Q}(\mathbf{k})$ ベクトルを再定義することで、(A.15.1)式が以下のように簡単化できる。

$$\mathbf{Q}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \Omega(\mathbf{k})^{-\frac{1}{2}} \beta^\dagger(\mathbf{k}) + \frac{1}{\sqrt{2}} \Omega(\mathbf{k})^{-\frac{1}{2}} \beta(-\mathbf{k}) \quad (\text{A.15.4})$$

$$\mathbf{P}(\mathbf{k}) = \frac{i}{\sqrt{2}} \Omega(\mathbf{k})^{\frac{1}{2}} \beta^\dagger(-\mathbf{k}) - \frac{i}{\sqrt{2}} \Omega(\mathbf{k})^{\frac{1}{2}} \beta(\mathbf{k}) \quad (\text{A.15.5})$$

$$H_{\text{red}} = \sum_{\mathbf{k}} \beta^\dagger(\mathbf{k})^T \Omega(\mathbf{k}) \beta(\mathbf{k}) \quad (\text{A.15.6})$$

よって、(A.15.6)式を対角化すれば凝縮状態から励起した準粒子を記述するハミルトニアンが得られ、対角化した周波数行列が準粒子のエネルギー分散を与える。

まず、(6.4.18)式で示した $\Omega^2(\mathbf{k})$ から $\Omega(\mathbf{k})$ を求める。(A.15.6)式において、 $\varepsilon_+(\mathbf{k}) = \varepsilon_-(\mathbf{k})$ と近似すれば $D_+^E(\mathbf{q}) = D_-^E(\mathbf{q})$ となり、かつ単位体積当たりの基底状態のボース粒子数を N_0 として、 $N_0^+ = N_0^- = N/2$ と近似することで、 $\Omega(\mathbf{k})$ が以下のように導かれる。

$$\boldsymbol{\Omega}_1(\mathbf{k}) = \pm \begin{bmatrix} \omega_+ & -\omega_- \\ -\omega_- & \omega_+ \end{bmatrix} \quad (\text{A.15.7})$$

$$\boldsymbol{\Omega}_2(\mathbf{k}) = \pm \begin{bmatrix} \omega_- & -\omega_+ \\ -\omega_+ & \omega_- \end{bmatrix} \quad (\text{A.15.8})$$

ここで、 ω_{\pm} は以下のように定義した。

$$\omega_{\pm} = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon_E(\mathbf{k})^2 + 4N_0\varepsilon_E(\mathbf{k})D^E(\mathbf{k})}}{2} \pm \frac{\varepsilon_E(\mathbf{k})}{2} \right| \quad (\text{A.15.9})$$

よって、 $\boldsymbol{\Omega}_1(\mathbf{k})$ と $\boldsymbol{\Omega}_2(\mathbf{k})$ を対角化することで、(A.15.6)式で示したハミルトニアンを対角化できる。 $\boldsymbol{\Omega}_1(\mathbf{k})$ と $\boldsymbol{\Omega}_2(\mathbf{k})$ を対角化するユニタリ行列 U_1 , U_2 , および対角化した周波数行列 $\boldsymbol{\Omega}'_1(\mathbf{k})$ と $\boldsymbol{\Omega}'_2(\mathbf{k})$ は、以下のように記述できる。

$$U_1 = U_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ -1 & 1 \end{bmatrix} \quad (\text{A.15.10})$$

$$\boldsymbol{\Omega}'_1(\mathbf{k}) = U_1^T \boldsymbol{\Omega}_1(\mathbf{k}) U_1 = \pm \begin{bmatrix} \varepsilon_E(\mathbf{k}) & 0 \\ 0 & \sqrt{\varepsilon_E(\mathbf{k})^2 + 4N_0\varepsilon_E(\mathbf{k})D^E(\mathbf{k})} \end{bmatrix} \quad (\text{A.15.11})$$

$$\boldsymbol{\Omega}'_2(\mathbf{k}) = U_2^T \boldsymbol{\Omega}_2(\mathbf{k}) U_2 = \pm \begin{bmatrix} \varepsilon_E(\mathbf{k}) & 0 \\ 0 & -\sqrt{\varepsilon_E(\mathbf{k})^2 + 4N_0\varepsilon_E(\mathbf{k})D^E(\mathbf{k})} \end{bmatrix} \quad (\text{A.15.12})$$

よって、励起準粒子のエネルギーを記述する行列の解は 4 つ存在する。これは、+と-の状態、および電子と正孔の自由度をボース粒子がもつことに由来する。よって、励起準粒子の周波数行列としてはこの中の 1 つの行列を取り上げればよい。(6.4.19)式を採用すればよいと考えられる。

A.16 凝縮状態での超伝導性について

ここでは、 $B_m^{ij\dagger}$ と B_m^{ij} で記述されボース粒子化した電子対が超伝導性をもつことを示す。(6.2.19)式と(6.2.20)式で記述される電子対の場 $\Psi_{\pm ij}$ のフーリエ変換を考える。スピン部分を終略すれば、 $\Psi_{\pm ij}$ は以下のようにフーリエ変換できる。

$$\Psi_{\pm}^{ij} = \sum_{\mathbf{k}_R, \mathbf{k}_R'} B_{\pm}^{ij}(\mathbf{k}_R) \psi_{\pm}(\mathbf{k}_R') e^{i\mathbf{k}_R \cdot \mathbf{r}_R} \quad (\text{A.16.1})$$

ここで、 $\mathbf{k}_R'' = \mathbf{k}_R + \mathbf{k}_R'$ と置いた。(A.16.1)式を用いて電子対の場 $\Psi^{ij} = \Psi_+^{ij} + \Psi_-^{ij}$ を定義し、以下の電流密度演算子 $\mathbf{J}(\mathbf{r}_R)$ を考える。

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}) = \frac{\hbar e}{2mi} \left[\Psi^{ij*} (\nabla \Psi^{ij}) - (\nabla \Psi^{ij*}) \Psi^{ij} \right] - \frac{e^2}{mc} \Psi^{ij*} \mathbf{A} \Psi^{ij} = \mathbf{J}_P(\mathbf{r}) + \mathbf{J}_D(\mathbf{r}) \quad (\text{A.16.2})$$

ここで、 \mathbf{A} はベクトルポテンシャルであり、以下のように記述できる。

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}_R) = \mathbf{a}_q e^{iq \cdot \mathbf{r}_R} \quad (\text{A.16.3})$$

(A.16.1)式は、常磁性電流項と反磁性電流項に分けることができ、 $\mathbf{J}_P = 0$ がマイスナー効果を記述する。(A.16.1)式を用いると、 \mathbf{J}_P は以下のように記述できる。

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_P(\mathbf{r}) &= \frac{\hbar e}{2mi} \left[\Psi^* (\nabla \Psi) - (\nabla \Psi^*) \Psi \right] \\ &= \frac{\hbar e}{2m} \sum_{\mathbf{k}_R, \mathbf{k}_R'} 2\mathbf{k}_R'' \left\{ B_+^{\dagger}(\mathbf{k}_R) B_+(\mathbf{k}_R) \psi_+(\mathbf{k}_R') \psi_+(\mathbf{k}_R') + B_+^{\dagger}(\mathbf{k}_R) B_-(\mathbf{k}_R) \psi_+(\mathbf{k}_R') \psi_-(\mathbf{k}_R') \right. \\ &\quad \left. + B_-^{\dagger}(\mathbf{k}_R) B_+(\mathbf{k}_R) \psi_-(\mathbf{k}_R') \psi_+(\mathbf{k}_R') + B_-^{\dagger}(\mathbf{k}_R) B_-(\mathbf{k}_R) \psi_-(\mathbf{k}_R') \psi_-(\mathbf{k}_R') \right\} e^{iq \cdot \mathbf{r}_R} \end{aligned} \quad (\text{A.16.4})$$

凝縮状態ではボース粒子の運動量がすべてゼロであるから、 $\mathbf{J}_P = 0$ が導かれる。 \mathbf{J}_D は以下のように記述できる。

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_D(\mathbf{r}) &= -\frac{e^2}{mc} \Psi^* \mathbf{A} \Psi \\ &= -\frac{e^2}{mc} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} \left\{ B_+^{\dagger}(\mathbf{k}_R) B_+(\mathbf{k}_R) \psi_+(\mathbf{k}_R') \psi_+(\mathbf{k}_R') + B_+^{\dagger}(\mathbf{k}_R) B_-(\mathbf{k}_R) \psi_+(\mathbf{k}_R') \psi_-(\mathbf{k}_R') \right. \\ &\quad \left. + B_-^{\dagger}(\mathbf{k}_R) B_+(\mathbf{k}_R) \psi_-(\mathbf{k}_R') \psi_+(\mathbf{k}_R') + B_-^{\dagger}(\mathbf{k}_R) B_-(\mathbf{k}_R) \psi_-(\mathbf{k}_R') \psi_-(\mathbf{k}_R') \right\} \mathbf{a}_q e^{iq \cdot \mathbf{r}_R} \end{aligned} \quad (\text{A.16.5})$$

$\mathbf{k}_R = \mathbf{k}_R' = \mathbf{k}_R'' = 0$ とし, さらに $\mathbf{q} \rightarrow 0$ の極限を取ることで, 空間的に一様なベクトルポテンシャルに対する $\mathbf{J}(\mathbf{r})$ が以下のように記述できる.

$$\begin{aligned} \mathbf{J}(\mathbf{r}) &= -\frac{e^2}{mc} \left\{ B_+^\dagger(0) B_+(0) \psi_+(0) \psi_+(0) + B_+^\dagger(0) B_-(0) \psi_+(0) \psi_-(0) \right. \\ &\quad \left. + B_-^\dagger(0) B_+(0) \psi_-(0) \psi_+(0) + B_-^\dagger(0) B_-(0) \psi_-(0) \psi_-(0) \right\} \mathbf{a}_0 \\ &= -\frac{N_0 e^2}{mc} \left\{ \psi_+(0) \psi_+(0) + \psi_+(0) \psi_-(0) + \psi_-(0) \psi_+(0) + \psi_-(0) \psi_-(0) \right\} \mathbf{a}_0 \end{aligned} \quad (\text{A.16.6})$$

(A.16.6)式はロンドン方程式となっており, 凝縮状態が超伝導のマイスナー効果を示すことが確認できた. よって, 十六極子をもつ電子対がボース粒子化し超伝導を担うことは, 可能であると考えられる.

謝辞

2010年4月に研究室に配属されて以来、多くの方のお力添えをいただき鉄ヒ素超伝導体に関する研究成果を本論文にまとめることができました。巻末ではありますが、この場をお借りしてお世話になった方々に心から感謝申し上げます。

後藤輝孝教授には、私が学部4年で研究室に配属されて以来、実験技術から研究に対する姿勢まで非常に多岐にわたりご指導いただきました。また研究者を目指す私に、鉄ヒ素超伝導体という、壮大であり、全く新しい物理の開拓ができるテーマを与えて頂きました。本研究は、後藤教授が与えてくださった数多くの課題を解決していくことで完成しました。さらに、実験系の研究室だからといって実験を行うだけではなく、理論面での研究を行うことの重要性を教えてくださいました。根本祐一准教授には、実験方法や解析結果の理解など研究に関することから、博士後期課程の指導教員として数多くの事務手続き、さらには私の趣味である音楽まで、非常に多くのことに関して指導とアドバイスを頂きました。また、本研究の主題である回転効果の研究は、根本准教授が抱いた臨界減速に関する疑問から始まったといっても過言ではありません。

赤津光洋助教には、研究や実験への基礎的なアドバイス、およびパルスマグネットによる強磁場実験をして頂きました。特に、本研究の核心である $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ の超音波吸収と臨界減速は、赤津氏が開発したデジタルオシロスコープによる弾性定数・超音波吸収測定法がなければ観測できませんでした。博士研究員である三本啓輔氏には、理論やデータ解析の面でお世話になりました。特に、四極子間相互作用に異方性を導入し、十六極子-回転相互作用を有限にするアイデアがなければ、本研究は途中で断念していたと感じています。

名古屋大学の佐藤正俊名誉教授(現在は総合科学研究機構所属)と小林義明准教授には、 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ の純良単結晶試料を提供して頂きました。この試料無しに、本研究成果は得られませんでした。また、学会や研究会などでは有益な議論をしていただきました。新潟大学の摺待力生教授には、博士後期課程修了のための書類作成と、博士論文審査委員として大変お世話になりました。大野義章教授には、回転の理論や超伝導の理論について多々議論をしていただきました。また、大野教授は私が学部1年から3年生のときの指導教員であり、博士論文の審査委員に至るまで大変お世話になりました。

さらに、研究を進めるにあたり、金田寛教授(現・九州工業大学)、荒木幸治助教(現・防衛大学校)には多くのご指導・ご指摘を頂きました。また、博士論文の審査委員として武田直也教授、奥西功一准教授には博士論文に関するご指摘を頂きました。御礼を申し上げます。

私が研究室に配属された際と同輩である大井友貴氏、島村裕志氏、西方丈智氏、早坂千明氏とは、切磋琢磨し、研究を進めてきました。それぞれは異なる研究テーマを持っていましたが、時にはテーマを乗り越えて議論し合い、アドバイスをしあうことで成長につながり、現在の研究成果が得られたと感じています。同輩である皆様のおかげで楽しい時を過ごすことができ、またつらい時を乗り越えることができました。また、後輩である野澤公義氏と矢尾板俊輔氏には、マルチバンド超伝導体の研究チームとして実験のサポートや装置の立ち上げなど様々なことを手伝って頂きました。特に、野澤氏と矢尾板氏の研究テーマであった V_3Si と Sr_2RuO_4 の実験データが、鉄ヒ素超伝導体の臨界減速を理解するうえで非常に重要であったと感じています。池照弘樹氏、伊藤基樹氏、木村駿

生氏, 石川諒氏, 瓦井有香氏, 高野恵理氏, 藤原万里子氏, 三原佳祐氏, 坂井隼人氏, 周藤智之氏, 谷口大貴氏, 松野直生氏には, 2015年度根本研究室のメンバーとして実験サポートなど大変お世話になりました.

理学部技術職員の立川喜章氏, エア・リキード工業ガス株式会社の板井敏明氏, また現在は引退されていますが長谷川篤氏には, 低温実験に必要な液体ヘリウムと液体窒素の安定した供給をして頂きました. また, 元秘書の高橋純子氏には, 博士前期課程の際に事務手続きなどでお世話になりました.

皆さまに心から感謝申し上げます。ありがとうございました.

最後に, これまで学生生活を支え励まして下さいました父, 母, 姉, そして甥に感謝致します.

超音波による鉄ヒ素超伝導体 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ の電気多極子効果の研究

2015/02/23 第 1 版作成

著者 新潟大学自然科学研究科
根本研究室
栗原綾佑 (Ryosuke Kurihara)
1988 年 埼玉県出身

Mail r.kurihara@phys.sc.niigata-u.ac.jp

