

電気四重極モーメントと弾性定数

平成 23 年 3 月 24 日*

松村 武†

1 電気四重極モーメント

1.1 基本的な意味

最もよく知られた電気多重極モーメントは電磁気学で定義されている双極子モーメントであろう。点電荷 $+q$ と点電荷 $-q$ を距離 r だけ離れた位置に置き、 $-q$ から $+q$ へ向かうベクトルを \mathbf{r} としたとき、 $\mathbf{p} = q\mathbf{r}$ を電気双極子モーメントと呼んでいる。これを一般的な場合に拡張すると、電気 2^l 重極モーメント $p^{(l)}$ は次のように定義される。

大きさ $-p^{(l)}$ の 2^l 重極モーメントがあるとき、それと逆符号の $p^{(l)}$ の 2^l 重極モーメントをベクトル \mathbf{r}_l だけ変位した位置に置き、 $p^{(l)}\mathbf{r}_l$ を有限にしたまま $r_l \rightarrow 0$, $p^{(l)} \rightarrow \infty$ にした極限を 2^{l+1} 重極モーメントという。その大きさは

$$p^{(l+1)} = (l+1)p^{(l)}r_l$$

で定義される。

$l=0$ のモーメントはただ 1 つの点電荷 $+q$ である。つまり $p^{(0)} = q$ である。定義に従って $-p^{(0)} = -q$ と逆符号のモーメント $p^{(0)} = +q$ を \mathbf{r}_0 だけ変位した位置に置く。これが双極子モーメント $p^{(1)}$ となる。

$$p^{(1)} = p^{(0)}r_0 = qr_0$$

さらに $-p^{(1)} = -qr_0$ と逆符号のモーメント $p^{(1)} = qr_0$ を \mathbf{r}_1 だけ変位した位置に置くと四重極モーメント $p^{(2)}$ となる。

$$p^{(2)} = 2p^{(1)}r_1 = 2qr_0r_1$$

同じようにして 8 重極モーメント、16 重極モーメント... と定義することができる。

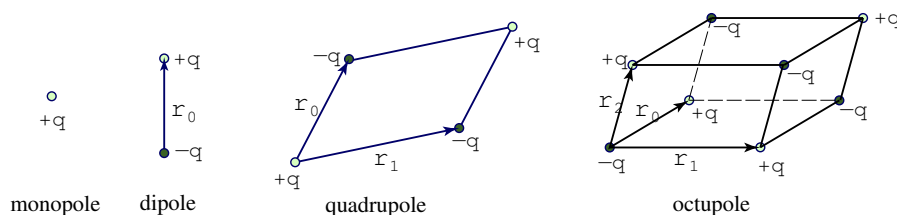


図 1: 電気多重極モーメント

*初稿: 平成 9 年 3 月 (D 論). 改 1: 平成 12 年 7 月 11 日.

†広島大学院先端物質科学研究科量子物質科学専攻 E-mail: tmatsu@hiroshima-u.ac.jp

1.2 多重極展開と多重極モーメント

以上が電気多重極モーメントの基本的な意味であるが、これらは点電荷で表現されており、空間的に広がりを持つ一般的な電荷分布に対してはどのように考えたらよいのか、今ひとつはっきりしない。一般の電荷分布についての電気多重極モーメントは電荷分布がつくる静電ポテンシャルを多重極展開することで得られる。

原点の周りに電荷分布 $\rho(\mathbf{r}')$ を考え、それが点 \mathbf{r} の位置につくる静電ポテンシャルを $\varphi(\mathbf{r})$ とする。 r は r' よりも十分大きいとして $\varphi(\mathbf{r})$ を原点の周りで多重極展開すると、

$$\varphi(\mathbf{r}) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \int (-\mathbf{r}' \cdot \nabla)^n \left(\frac{1}{r} \right) \rho(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \quad (1)$$

となる。 $n=0$ の項は、

$$\varphi^{(0)} = \frac{1}{r} \int \rho(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' = \frac{Q_{\text{tot}}}{r} \quad (2)$$

ここで Q_{tot} は全電荷である。従って $\varphi^{(0)}$ は電荷分布を点電荷 Q とみなしたときのポテンシャルである。 $n=1$ の項は、

$$\begin{aligned} \varphi^{(1)} &= - \int (\mathbf{r}' \cdot \nabla) \frac{1}{r} \rho(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \\ &= - \sum_{\alpha} \left[\int x_{\alpha}' \rho(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \right] \cdot \frac{\partial}{\partial x_{\alpha}} \left(\frac{1}{r} \right) \\ p_{\alpha}^{(1)} &= \left[\int x_{\alpha}' \rho(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \right] \quad (\alpha = x, y, z) \end{aligned} \quad (3)$$

で表される。ここで $\mathbf{r} = (x, y, z)$ の各成分を x_{α} ($\alpha = x, y, z$) と書いた。 $p^{(1)}$ は双極子モーメントであり、3つの成分をもつベクトルである。電荷分布が完全に球対称であれば $p_x^{(1)} = p_y^{(1)} = p_z^{(1)} = 0$ であるが、たとえば $p_x^{(1)} > 0$, $p_y^{(1)} = p_z^{(1)} = 0$ になったとすると、これは電荷分布が歪んでいくらか x 軸正方向に片寄った状態 (y 軸と z 軸方向については対称) を表している。ただし、これは電荷が正のときの話で、電子の場合、 $p_x^{(1)} > 0$ は電荷分布が x 軸の負方向に片寄った状態を表す。

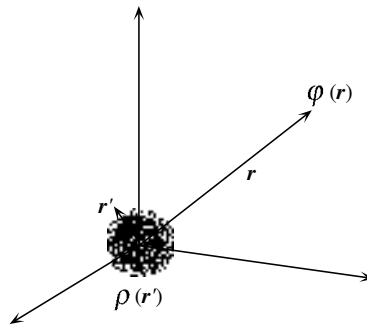


図 2: 原点の周りにある電荷分布がつくる静電ポテンシャルの多重極展開

$n = 2$ の項は,

$$\begin{aligned}\varphi^{(2)} &= \frac{1}{2!} \int (-\mathbf{r}' \cdot \nabla)^2 \frac{1}{r} \rho(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \left[\int x_\alpha' x_\beta' \rho(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \right] \cdot \frac{\partial^2}{\partial x_\alpha \partial x_\beta} \left(\frac{1}{r} \right) \\ p_{\alpha\beta}^{(2)} &= \left[\int x_\alpha' x_\beta' \rho(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \right] \quad (\alpha, \beta = x, y, z)\end{aligned}\quad (4)$$

である。 $p^{(2)}$ は四重極モーメントで、 (3×3) (3行3列) のテンソルで表される。 正の電荷で分布が完全に球対称であれば、 $p_{xx}^{(2)} = p_{yy}^{(2)} = p_{zz}^{(2)} > 0$ で $p_{\alpha\beta}^{(2)} = 0$ ($\alpha \neq \beta$) である。 もしここで対称性が崩れて、 $0 < p_{xx}^{(2)} = p_{yy}^{(2)} < p_{zz}^{(2)}$ になったとすると、これは電荷分布が歪んで z 軸方向に葉巻状に伸びた状態 (片寄るのではなくて z 軸の正負両方向に対称に伸びた状態) を表す。 電子の分布を考えるときは符号が逆になる。

この多重極展開の意味するところは、電荷分布を遠くから眺めると、大まかには点電荷 Q_{tot} に見え (第0近似)、少し詳しく見ると点電荷以外に双極子モーメントもあるように見え (1次)、もっと詳細に観察するとさらに四重極モーメントもあるように見え (2次)、 \dots ということである。

四重極モーメントの式については、 $\nabla^2(1/r) = 0$ より、

$$\sum_{\alpha, \beta} \delta_{\alpha\beta} \frac{\partial^2}{\partial x_\alpha \partial x_\beta} \left(\frac{1}{r} \right) = 0$$

であるから、

$$\varphi^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \left[\int \left(x_\alpha' x_\beta' - \frac{1}{3} r'^2 \delta_{\alpha\beta} \right) \rho(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \right] \cdot \frac{\partial^2}{\partial x_\alpha \partial x_\beta} \left(\frac{1}{r} \right)$$

と書いてもよい。そこで四重極モーメントを次のように定義する。

$$Q_{\alpha\beta} = \int \left(x_\alpha x_\beta - \frac{1}{3} r^2 \delta_{\alpha\beta} \right) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}\quad (5)$$

$Q_{\alpha\beta}$ は、

$$\sum_{\alpha} Q_{\alpha\alpha} = 0\quad (6)$$

を満たし、さらに対称テンソルでもあるので、 $Q_{\alpha\beta}$ は全部で5つの独立な成分をもつ。

ここまでは電荷分布によるポテンシャルを (x, y, z) で展開したが、極座標で展開することもできる。 \mathbf{r}' と \mathbf{r} のなす角を ω とすると、

$$\begin{aligned}\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} &= \frac{1}{r} \sum_{l=0}^{\infty} P_l^0(\cos \omega) \left(\frac{r'}{r} \right)^l \\ &= \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{r'^l}{r^{l+1}} \frac{4\pi}{2l+1} Y_{lm}^*(\theta, \phi) Y_{lm}(\theta', \phi')\end{aligned}\quad (7)$$

と展開できる。従って $\varphi(\mathbf{r})$ を次のように表すこともできる。

$$\begin{aligned}\varphi(\mathbf{r}) &= \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \\ &= \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \int \rho(\mathbf{r}') \frac{r'^l}{r^{l+1}} \frac{4\pi}{2l+1} Y_{lm}^*(\theta, \phi) Y_{lm}(\theta', \phi') d\mathbf{r}' \\ &= \sum_{l=0}^{\infty} \varphi^{(l)} \\ \varphi^{(l)} &= \frac{1}{r^{l+1}} \sum_{m=-l}^l \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} Q_m^{(l)} Y_{lm}^*(\theta, \phi)\end{aligned}\quad (8)$$

$$Q_m^{(l)} = \int \rho(\mathbf{r}') r'^l \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} Y_{lm}(\theta', \phi') d\mathbf{r}' = \int \rho(\mathbf{r}') r'^l C_m^{(l)}(\theta', \phi') d\mathbf{r}' \quad (9)$$

この式から明らかなように $Q_m^{(l)}$ が電気 2^l 重極モーメントを与え、各次数のモーメントは $2l+1$ 個の独立な成分から成っている。

xyz 座標による表現と極座標による表現とは

$$(x, y, z) = r(\sin \theta \cos \phi, \sin \theta \sin \phi, \cos \theta)$$

の関係を通して結びつけられる。双極子モーメントについては、

$$\begin{aligned}Q_1^{(1)} &= -\frac{1}{\sqrt{2}}(p_x + ip_y) \\ Q_0^{(1)} &= p_z \\ Q_{-1}^{(1)} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(p_x - ip_y)\end{aligned}\quad (10)$$

四重極モーメントについては、

$$\begin{aligned}Q_2^{(2)} &= \sqrt{\frac{3}{8}}(Q_{xx} - Q_{yy} + 2iQ_{xy}) \\ Q_1^{(2)} &= -\sqrt{\frac{3}{2}}(Q_{xz} + iQ_{yz}) \\ Q_0^{(2)} &= \frac{3}{2}Q_{zz} \\ Q_{-1}^{(2)} &= \sqrt{\frac{3}{2}}(Q_{xz} - iQ_{yz}) \\ Q_{-2}^{(2)} &= \sqrt{\frac{3}{8}}(Q_{xx} - Q_{yy} - 2iQ_{xy})\end{aligned}\quad (11)$$

の関係がある。

1.3 立方晶での表現

$Q_m^{(l)}$ は回転群の規約表現 $D^{(2)}$ の基底関数と同じ変換性をもつ。つまり球面調和関数 Y_{lm} に対する昇降演算子 L_+, L_-, L_z に対して、

$$\begin{aligned} L_+ Q_m^{(l)} &= \sqrt{(l-m)(l+m+1)} Q_{m+1}^{(l)} \\ L_- Q_m^{(l)} &= \sqrt{(l+m)(l-m+1)} Q_{m-1}^{(l)} \\ L_z Q_m^{(l)} &= m Q_m^{(l)} \end{aligned}$$

という関係が成り立つ。これは極座標で定義された四重極モーメント $Q_m^{(l)}$ の回転対称性を示す式である。

結晶中での四重極モーメントを扱うときにはその結晶と同じ対称性をもつ表現に変換したほうがよい。 $Q_m^{(l)}$ は回転群 (free ion) の規約表現の基底ではあっても、結晶点群の規約表現の基底ではないからである。ここでは立方晶を対象とする。着目するイオンの周りの対称性が点群 O_h で表されるとし、 $Q_m^{(l)}$ を点群 O_h の規約表現の基底と同じ変換性をもつ5つの互いに独立な成分に変換する。回転群の規約表現 $D^{(2)}$ は点群 O_h の下では、

$$D^{(2)} \longrightarrow E_g + T_{2g}$$

のように簡約される。この2つの規約表現に属する四重極モーメントは次のように表される。

$$\begin{aligned} E_g(\Gamma_3) : Q_u &= Q_0^{(2)} = \frac{3}{2} Q_{zz} \\ Q_v &= \frac{1}{\sqrt{2}} (Q_2^{(2)} + Q_{-2}^{(2)}) = \frac{\sqrt{3}}{2} (Q_{xx} - Q_{yy}) \\ T_{2g}(\Gamma_5) : Q_\xi &= \frac{i}{\sqrt{2}} (Q_1^{(2)} + Q_{-1}^{(2)}) = \sqrt{3} Q_{yz} \\ Q_\eta &= -\frac{1}{\sqrt{2}} (Q_1^{(2)} - Q_{-1}^{(2)}) = \sqrt{3} Q_{zx} \\ Q_\zeta &= -\frac{i}{\sqrt{2}} (Q_2^{(2)} - Q_{-2}^{(2)}) = \sqrt{3} Q_{xy} \end{aligned} \quad (12)$$

ここで $O_m^{(l)}$ の線形結合をつくって点群 O_h の基底関数と同じ変換性をもつようにしたわけだが、この過程は d 電子を立方対称の結晶場中に置いたときに、free ion の波動関数の線形結合をつくって結晶場中での波動関数にする過程と全く同じである。

双極子モーメントの場合は回転群の規約表現 $D^{(1)}$ は点群 O_h の下では、

$$D^{(1)} \longrightarrow T_{1u}(\Gamma_4)$$

と簡約される。この規約表現 T_{1u} に属する双極子モーメントは、

$$\begin{aligned} p_x &= -\frac{1}{\sqrt{2}} (Q_1^{(1)} - Q_{-1}^{(1)}) \\ p_y &= \frac{i}{\sqrt{2}} (Q_1^{(1)} + Q_{-1}^{(1)}) \\ p_z &= Q_0^{(1)} \end{aligned} \quad (13)$$

である。

1.4 等価演算子

こうして四重極モーメントの定義 (5)(9) から出発して点群 O_h の下での表現を得るところまで来た。つぎは実際に何らかの波動関数 Ψ について四重極モーメントの期待値 $\langle \Psi | Q_{\alpha\beta} | \Psi \rangle$ を計算しなければならない。これには通常、等価演算子という便利な方法が用いられる。

局在 f 電子系において波動関数が Hund の基底多重項 $|J, J_z\rangle$ で表されているとき、四重極モーメントは J_x, J_y, J_z を使った等価演算子を用いて表すことができる (Wigner-Eckart の定理) [1].

$$\begin{aligned}
 Q_u &= \frac{3}{2}Q_{zz} = \frac{1}{2}c_2\{3J_z^2 - J(J+1)\} = c_2O_2^0 \\
 Q_v &= \frac{\sqrt{3}}{2}(Q_{xx} - Q_{yy}) = \frac{\sqrt{3}}{2}c_2(J_x^2 - J_y^2) = c_2O_2^2 \\
 Q_\xi &= \sqrt{3}Q_{yz} = \frac{\sqrt{3}}{2}c_2(J_yJ_z + J_zJ_y) = c_2O_{yz} \\
 Q_\eta &= \sqrt{3}Q_{zx} = \frac{\sqrt{3}}{2}c_2(J_zJ_x + J_xJ_z) = c_2O_{zx} \\
 Q_\zeta &= \sqrt{3}Q_{xy} = \frac{\sqrt{3}}{2}c_2(J_xJ_y + J_yJ_x) = c_2O_{xy}
 \end{aligned} \tag{14}$$

ここで c_2 は J のみに依存し J_z にはよらない定数であるが、これを求めるためには何か 1 つの成分を具体的に計算してみる必要がある。状態 $|J, J\rangle$ について Q_{zz} を計算することにより、

$$\begin{aligned}
 c_2 &= \frac{3}{J(2J-1)} \int (z^2 - \frac{1}{3}r^2) [\rho(\mathbf{r})]_{J,J} d\mathbf{r} \\
 &= -\frac{1}{J(2J-1)} \alpha_J \langle r^2 \rangle \langle JJ | 3J_z^2 - J(J+1) | JJ \rangle \\
 &= -\alpha_J \langle r^2 \rangle
 \end{aligned} \tag{15}$$

が得られる。負の符号は電子の電荷がマイナスであり、 $\rho(\mathbf{r})$ の符号が負であることによる。 α_J は Stevens 因子で、 $\langle r^2 \rangle$ は波動関数の動径部分の 2 乗平均値である [2]。 $\alpha_J < 0$ のとき、 $\langle O_2^0 \rangle > 0$ であれば $Q_u > 0$ 、すなわち電子の分布は z 軸方向に扁平につぶれて xy 面内に広がったパンケーキ型になる。

結局、四重極モーメントを表す等価演算子は次のように定義される。実際の四重極モーメントはこれらの等価演算子の期待値を計算し、それに定数 $-\alpha_J \langle r^2 \rangle$ をかけることで得られる。

$$\begin{aligned}
 O_2^0 &= \frac{1}{2}\{3J_z^2 - J(J+1)\} \\
 O_2^2 &= \frac{\sqrt{3}}{2}(J_x^2 - J_y^2) = \frac{\sqrt{3}}{4}(J_+^2 + J_-^2) \\
 O_{xy} &= \frac{\sqrt{3}}{2}(J_xJ_y + J_yJ_x) = \frac{\sqrt{3}}{4i}(J_+^2 - J_-^2) \\
 O_{yz} &= \frac{\sqrt{3}}{2}(J_yJ_z + J_zJ_y) = \frac{\sqrt{3}}{4i}\{(J_+ - J_-)J_z + J_z(J_+ - J_-)\} \\
 O_{zx} &= \frac{\sqrt{3}}{2}(J_zJ_x + J_xJ_z) = \frac{\sqrt{3}}{4}\{(J_+ + J_-)J_z + J_z(J_+ + J_-)\}
 \end{aligned} \tag{16}$$

この式から判るように、各四重極モーメントには 2 重縮退の磁気モーメントが付随している。つまり、 $+J$ と $-J$ とが同じ四重極の値を与える。

2 弾性定数

2.1 歪みの定義

結晶全体が一様な歪みを受けた状態を考える¹。つまり、すべての基本単位格子が同じように歪んでいるとする。歪んでいないときの3つの単位ベクトルを $\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}$ とすると、歪んだ後の単位ベクトル $\hat{x}', \hat{y}', \hat{z}'$ は、

$$\begin{aligned}\hat{x}' &= \hat{x} + V_{xx}\hat{x} + V_{xy}\hat{y} + V_{xz}\hat{z} \\ \hat{y}' &= \hat{y} + V_{yx}\hat{x} + V_{yy}\hat{y} + V_{yz}\hat{z} \\ \hat{z}' &= \hat{z} + V_{zx}\hat{x} + V_{zy}\hat{y} + V_{zz}\hat{z}\end{aligned}\tag{17}$$

と表される。ここで $V_{\alpha\beta}$ は無次元量で $V_{\alpha\beta} \ll 1$ とする。歪む前の点 $\mathbf{r} = x\hat{x} + y\hat{y} + z\hat{z}$ は歪んだ後 $\mathbf{r}' = x\hat{x}' + y\hat{y}' + z\hat{z}'$ に移動する。従って変位 \mathbf{R} は、

$$\begin{aligned}\mathbf{R} = \mathbf{r}' - \mathbf{r} &= x(\hat{x}' - \hat{x}) + y(\hat{y}' - \hat{y}) + z(\hat{z}' - \hat{z}) \\ &= (xV_{xx} + yV_{yx} + zV_{zx})\hat{x} \\ &\quad + (xV_{xy} + yV_{yy} + zV_{zy})\hat{y} \\ &\quad + (xV_{xz} + yV_{yz} + zV_{zz})\hat{z}\end{aligned}\tag{18}$$

と表される。これを

$$\mathbf{R}(\mathbf{r}) = u_x(\mathbf{r})\hat{x} + u_y(\mathbf{r})\hat{y} + u_z(\mathbf{r})\hat{z} = \mathbf{u}(\mathbf{r})\tag{19}$$

と書くと、

$$\begin{aligned}V_{xx} &= \frac{\partial u_x}{\partial x} & V_{yx} &= \frac{\partial u_x}{\partial y} & V_{zx} &= \frac{\partial u_x}{\partial z} \\ V_{xy} &= \frac{\partial u_y}{\partial x} & V_{yy} &= \frac{\partial u_y}{\partial y} & V_{zy} &= \frac{\partial u_y}{\partial z} \\ V_{xz} &= \frac{\partial u_z}{\partial x} & V_{yz} &= \frac{\partial u_z}{\partial y} & V_{zz} &= \frac{\partial u_z}{\partial z}\end{aligned}\tag{20}$$

すなわち、

$$V_{\alpha\beta} = \frac{\partial u_\beta}{\partial x_\alpha}\tag{21}$$

となる。これを歪みテンソルとよぶ。

ここで次のような定義をする。

$$\begin{aligned}e_{xx} = e_1 &= V_{xx}, \quad e_{yy} = e_2 = V_{yy}, \quad e_{zz} = e_3 = V_{zz} \\ e_{yz} = e_4 &= V_{yz} + V_{zy}, \quad e_{zx} = e_5 = V_{zx} + V_{xz}, \quad e_{xy} = e_6 = V_{xy} + V_{yx}\end{aligned}\tag{22}$$

これを用いて結晶中の応力と歪みとの比例関係（フックの法則）を書き表すと次のようになる。

$$\begin{pmatrix} X_x \\ Y_y \\ Z_z \\ Y_z \\ Z_x \\ X_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e_{xx} \\ e_{yy} \\ e_{zz} \\ e_{yz} \\ e_{zx} \\ e_{xy} \end{pmatrix}\tag{23}$$

¹[3] 第4章, [4] 第22章, [5] 第3.6節.

この $C_{\alpha\beta}$ が弾性スティフネス定数（または単に弾性定数）である。斜方晶の場合、対称性により弾性定数テンソルは

$$\begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{pmatrix} \quad (24)$$

と表される。正方晶では $C_{13} = C_{23}$, $C_{11} = C_{22}$, $C_{44} = C_{55}$ となり、立方晶では $C_{12} = C_{13} = C_{23}$, $C_{11} = C_{22} = C_{33}$, $C_{44} = C_{55} = C_{66}$ となる。弾性エネルギーは

$$U_{\text{elas}} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^6 \sum_{\beta=1}^6 C_{\alpha\beta} e_{\alpha} e_{\beta} \quad (25)$$

と書けるので、立方晶の場合、

$$\begin{aligned} U_{\text{elas}} &= \frac{1}{2} C_{11} (e_{xx}^2 + e_{yy}^2 + e_{zz}^2) + \frac{1}{2} C_{44} (e_{yz}^2 + e_{zx}^2 + e_{xy}^2) \\ &\quad + C_{12} (e_{yy} e_{zz} + e_{zz} e_{xx} + e_{xx} e_{yy}) \end{aligned} \quad (26)$$

となる。また、歪みによって体積が変化して V から V' になったとすると、

$$\begin{aligned} V' &= \hat{x}' \cdot (\hat{y}' \times \hat{z}') \\ &\approx 1 + V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 1 + e_{xx} + e_{yy} + e_{zz} \end{aligned}$$

従って、

$$\delta = \frac{V' - V}{V} = e_{xx} + e_{yy} + e_{zz} \quad (27)$$

一様な膨張のときは

$$e_{xx} = e_{yy} = e_{zz} = \frac{1}{3} \delta \quad (28)$$

である。このとき弾性エネルギーは

$$U_{\text{elas}} = \frac{1}{6} (C_{11} + 2C_{12}) \delta^2 \equiv \frac{1}{2} B \delta^2 \quad (29)$$

となる。ここで B は Bulk Modulus と呼ばれる量で、

$$B = \frac{1}{3} (C_{11} + 2C_{12}) \quad (= C_B) \quad (30)$$

と定義される。

歪みを表す量としては普通

$$\varepsilon_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_{\alpha}}{\partial x_{\beta}} + \frac{\partial u_{\beta}}{\partial x_{\alpha}} \right) \quad (31)$$

を用いる。これを用いると立方結晶での弾性エネルギーは

$$\begin{aligned} U_{\text{elas}} &= \frac{1}{2} C_{11} (\varepsilon_{xx}^2 + \varepsilon_{yy}^2 + \varepsilon_{zz}^2) + C_{12} (\varepsilon_{yy} \varepsilon_{zz} + \varepsilon_{zz} \varepsilon_{xx} + \varepsilon_{xx} \varepsilon_{yy}) \\ &\quad + 2C_{44} (\varepsilon_{yz}^2 + \varepsilon_{zx}^2 + \varepsilon_{xy}^2) \end{aligned} \quad (32)$$

と表される。

2.2 歪みの基準表現

$V_{xx}, V_{xy}, V_{xz}, V_{yx}, V_{yy}, V_{yz}, V_{zx}, V_{zy}, V_{zz}$ という 9 個の歪み成分を点群 O_h の下で規約な表現に変換すると、次のような歪みの基準表現が得られる。

$$\begin{aligned}
A_{1g} (\Gamma_1) &: \varepsilon^\alpha = \frac{1}{\sqrt{3}}(V_{xx} + V_{yy} + V_{zz}) = \frac{1}{\sqrt{3}}(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}) \\
E_g (\Gamma_3) &: \varepsilon_1^\gamma = \sqrt{\frac{2}{3}}\{V_{zz} - \frac{1}{2}(V_{xx} + V_{yy})\} = \sqrt{\frac{2}{3}}\{\varepsilon_{zz} - \frac{1}{2}(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy})\} = \varepsilon_u \\
&\varepsilon_2^\gamma = \frac{1}{\sqrt{2}}(V_{xx} - V_{yy}) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy}) = \varepsilon_v \\
T_{1g} (\Gamma_4) &: \varepsilon_1^\delta = \frac{1}{\sqrt{2}}(V_{yz} - V_{zy}) = \sqrt{2}\omega_{yz} \\
&\varepsilon_2^\delta = \frac{1}{\sqrt{2}}(V_{zx} - V_{xz}) = \sqrt{2}\omega_{zx} \\
&\varepsilon_3^\delta = \frac{1}{\sqrt{2}}(V_{xy} - V_{yx}) = \sqrt{2}\omega_{xy} \\
T_{2g} (\Gamma_5) &: \varepsilon_1^\varepsilon = \frac{1}{\sqrt{2}}(V_{yz} + V_{zy}) = \sqrt{2}\varepsilon_{yz} \\
&\varepsilon_2^\varepsilon = \frac{1}{\sqrt{2}}(V_{zx} + V_{xz}) = \sqrt{2}\varepsilon_{zx} \\
&\varepsilon_3^\varepsilon = \frac{1}{\sqrt{2}}(V_{xy} + V_{yx}) = \sqrt{2}\varepsilon_{xy}
\end{aligned} \tag{33}$$

逆変換は、

$$\begin{aligned}
\varepsilon_{xx} &= \frac{1}{2\sqrt{3}}(2\varepsilon^\alpha - \sqrt{2}\varepsilon_1^\gamma + \sqrt{6}\varepsilon_2^\gamma) \\
\varepsilon_{yy} &= \frac{1}{2\sqrt{3}}(2\varepsilon^\alpha - \sqrt{2}\varepsilon_1^\gamma - \sqrt{6}\varepsilon_2^\gamma) \\
\varepsilon_{zz} &= \frac{1}{\sqrt{3}}(\varepsilon^\alpha + \sqrt{2}\varepsilon_1^\gamma) \\
\varepsilon_{xy} &= \frac{1}{\sqrt{2}}\varepsilon_1^\varepsilon \\
\varepsilon_{yz} &= \frac{1}{\sqrt{2}}\varepsilon_2^\varepsilon \\
\varepsilon_{zx} &= \frac{1}{\sqrt{2}}\varepsilon_3^\varepsilon
\end{aligned} \tag{34}$$

である。図 3 に (33) を図示した。 (33) の基準表現を用いると弾性エネルギーは

$$\begin{aligned}
U_{\text{elas}} &= \frac{1}{2}(C_{11} + 2C_{12})(\varepsilon^\alpha)^2 + \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12})((\varepsilon_1^\gamma)^2 + (\varepsilon_2^\gamma)^2) \\
&\quad + \frac{1}{2}2C_{44}((\varepsilon_1^\varepsilon)^2 + (\varepsilon_2^\varepsilon)^2 + (\varepsilon_3^\varepsilon)^2)
\end{aligned} \tag{35}$$

と表される。このエネルギーを歪みの基準表現で 2 回微分するとそれに対応するモードの弾性定数が得られる。

$$C_{\Gamma_1} = \frac{\partial^2 U_{\text{elas}}}{\partial(\varepsilon^\alpha)^2} = (C_{11} + 2C_{12}) = 3C_B \tag{36}$$

$$C_{\Gamma_3} = \frac{\partial^2 U_{\text{elas}}}{\partial(\varepsilon_1^\gamma)^2} = \frac{\partial^2 U_{\text{elas}}}{\partial(\varepsilon_2^\gamma)^2} = C_{11} - C_{12} \tag{37}$$

$$C_{\Gamma_5} = \frac{\partial^2 U_{\text{elas}}}{\partial(\varepsilon_1^\varepsilon)^2} = \frac{\partial^2 U_{\text{elas}}}{\partial(\varepsilon_2^\varepsilon)^2} = \frac{\partial^2 U_{\text{elas}}}{\partial(\varepsilon_3^\varepsilon)^2} = 2C_{44} \tag{38}$$

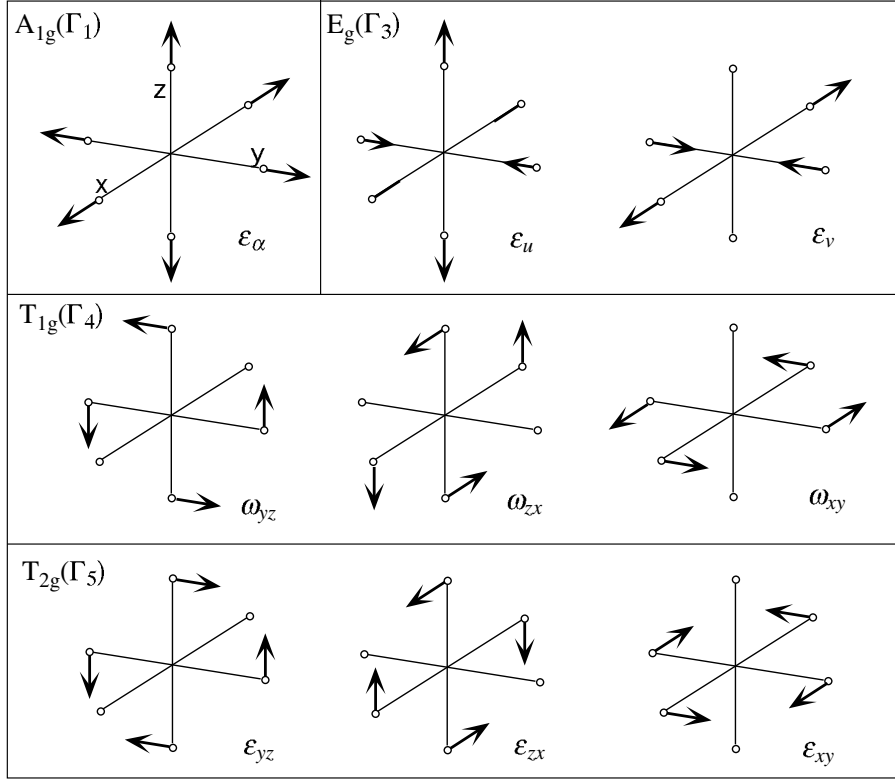


図 3: 立方晶での歪みの基準表現.

実際の実験で試料に加えられる歪みは C_{44} モードの場合 V_{xy} , $(C_{11} - C_{12})/2$ モードの場合 $(V_{xx} - V_{yy})$, C_{11} モードの場合 V_{zz} である. 弾性エネルギーをこれらの歪みで 2 回微分すると対応する弾性定数が得られる.

$$\begin{aligned}
 C_{44} &= \frac{\partial^2 U_{\text{elas}}}{\partial (V_{xy})^2} = \frac{1}{4} \frac{\partial^2 U_{\text{elas}}}{\partial (\varepsilon_{xy})^2} = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 U_{\text{elas}}}{\partial (\varepsilon_3^e)^2} = \frac{1}{2} C_{\Gamma_5} \\
 \frac{C_{11} - C_{12}}{2} &= \frac{\partial^2 U_{\text{elas}}}{\partial (V_{xx} - V_{yy})^2} = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 U_{\text{elas}}}{\partial (\varepsilon_2^e)^2} = \frac{C_{\Gamma_3}}{2} \\
 C_{11} &= \frac{\partial^2 U_{\text{elas}}}{\partial (V_{zz})^2} = \frac{2}{3} \left\{ \frac{\partial^2 U_{\text{elas}}}{\partial (\varepsilon_1^e)^2} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 U_{\text{elas}}}{\partial (\varepsilon^\alpha)^2} \right\} = \frac{2}{3} (C_{\Gamma_3} + \frac{1}{2} C_{\Gamma_1})
 \end{aligned}$$

2.3 立方結晶中での弾性波

体積 $\Delta x \Delta y \Delta z$ の立方体に働く力 \mathbf{F} を考える. x 成分は

$$F_x = \left(\frac{\partial X_x}{\partial x} + \frac{\partial X_y}{\partial y} + \frac{\partial X_z}{\partial z} \right) \Delta x \Delta y \Delta z$$

である. またこの物質の密度を ρ とすると, この体積の質量は $\rho \Delta x \Delta y \Delta z$ である. 従って x 成分についての運動方程式は,

$$\rho \frac{\partial^2 u_x}{\partial t^2} = \frac{\partial X_x}{\partial x} + \frac{\partial X_y}{\partial y} + \frac{\partial X_z}{\partial z} \quad (39)$$

となる。 y 成分, z 成分についての運動方程式も同様にして書き下すことができる。 さらに (21),(22),(23),(24) より, 立方晶の結晶では,

$$\begin{aligned}\rho \frac{\partial^2 u_x}{\partial t^2} &= C_{11} \frac{\partial^2 u_x}{\partial x^2} + C_{44} \left(\frac{\partial^2 u_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u_x}{\partial z^2} \right) + (C_{12} + C_{44}) \left(\frac{\partial^2 u_y}{\partial x \partial y} + \frac{\partial^2 u_z}{\partial z \partial x} \right) \\ \rho \frac{\partial^2 u_y}{\partial t^2} &= C_{11} \frac{\partial^2 u_y}{\partial y^2} + C_{44} \left(\frac{\partial^2 u_y}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 u_y}{\partial x^2} \right) + (C_{12} + C_{44}) \left(\frac{\partial^2 u_z}{\partial y \partial z} + \frac{\partial^2 u_x}{\partial x \partial y} \right) \\ \rho \frac{\partial^2 u_z}{\partial t^2} &= C_{11} \frac{\partial^2 u_z}{\partial z^2} + C_{44} \left(\frac{\partial^2 u_z}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u_z}{\partial y^2} \right) + (C_{12} + C_{44}) \left(\frac{\partial^2 u_x}{\partial z \partial x} + \frac{\partial^2 u_y}{\partial y \partial z} \right)\end{aligned}\quad (40)$$

となる。 次に (40) の解として

$$\mathbf{u}(\mathbf{r}) = \mathbf{u}_0 e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \quad (41)$$

を仮定する。 (41) を (40) に代入すると,

$$\begin{aligned}\omega^2 \rho u_x &= \{C_{11} k_x^2 + C_{44}(k_y^2 + k_z^2)\} u_x + (C_{12} + C_{44})(k_x k_y u_y + k_z k_x u_z) \\ \omega^2 \rho u_y &= \{C_{11} k_y^2 + C_{44}(k_z^2 + k_x^2)\} u_y + (C_{12} + C_{44})(k_y k_z u_z + k_x k_y u_x) \\ \omega^2 \rho u_z &= \{C_{11} k_z^2 + C_{44}(k_x^2 + k_y^2)\} u_z + (C_{12} + C_{44})(k_z k_x u_x + k_y k_z u_y)\end{aligned}\quad (42)$$

2.3.1 [100] 方向に伝播する弾性波

(42) に $\mathbf{k} = (k, 0, 0)$ を代入すると,

$$\begin{pmatrix} C_{11} k^2 - \omega^2 \rho & 0 & 0 \\ 0 & C_{44} k^2 - \omega^2 \rho & 0 \\ 0 & 0 & C_{44} k^2 - \omega^2 \rho \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_x \\ u_y \\ u_z \end{pmatrix} = 0 \quad (43)$$

となり, x 方向に変位する縦波 1 つと, y 方向, z 方向に変位する横波 2 つがあることが直ちに判る。 縦波は,

$$\omega^2 \rho = C_{11} k^2$$

を満たす。 音速は $v = \omega/k$ で表されるから, [100] 方向に伝播する縦波の音速を測定すると,

$$C_{11} = \rho v^2$$

から C_{11} を求めることができる。

横波は y 方向, z 方向いずれも

$$\omega^2 \rho = C_{44} k^2$$

を満たすから, [100] 方向に伝播し [010] 方向または [001] 方向に変位する横波の音速を測定すると

$$C_{44} = \rho v^2$$

から C_{44} を求めることができる。

2.3.2 [110] 方向に伝播する弾性波

(42) に $\mathbf{k} = (k, k, 0)$ を代入すると,

$$\begin{pmatrix} (C_{11} + C_{44})k^2 - 2\omega^2\rho & (C_{12} + C_{44})k^2 & 0 \\ (C_{12} + C_{44})k^2 & (C_{11} + C_{44})k^2 - 2\omega^2\rho & 0 \\ 0 & 0 & C_{44}k^2 - \omega^2\rho \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_x \\ u_y \\ u_z \end{pmatrix} = 0 \quad (44)$$

これを解くとやはり横波2つと縦波1つが導かれる。横波の1つは $u_z \neq 0$ で z 方向に変位するもので

$$\omega^2\rho = C_{44}k^2$$

を満たす。もう1つは $u_x = -u_y$, すなわち $[1\bar{1}0]$ 方向に変位するもので

$$\omega^2\rho = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12})k^2$$

を満たす。このモードの音速を測定すると $(C_{11} - C_{12})/2$ を求めることができる。縦波は $u_x = u_y$, すなわち $[110]$ 方向に変位する波で,

$$\omega^2\rho = \frac{1}{2}(C_{11} + C_{12} + 2C_{44})k^2$$

を満たす。

2.3.3 [111] 方向に伝播する弾性波

(42) に $\mathbf{k} = (k, k, k)$ を代入すると,

$$\begin{pmatrix} (C_{11} + 2C_{44})k^2 - 3\omega^2\rho & (C_{12} + C_{44})k^2 & (C_{12} + C_{44})k^2 \\ (C_{12} + C_{44})k^2 & (C_{11} + 2C_{44})k^2 - 3\omega^2\rho & (C_{12} + C_{44})k^2 \\ (C_{12} + C_{44})k^2 & (C_{12} + C_{44})k^2 & (C_{11} + 2C_{44})k^2 - 3\omega^2\rho \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_x \\ u_y \\ u_z \end{pmatrix} = 0 \quad (45)$$

横波の解は $u_x = -u_y, u_z = 0$ で $[1\bar{1}0]$ 方向に変位するものと, $u_x = u_y = -u_z/2$ で $[11\bar{2}]$ 方向に変位するものと2つあり, そのいずれも

$$\omega^2\rho = \frac{1}{3}(C_{11} - C_{12} + C_{44})k^2$$

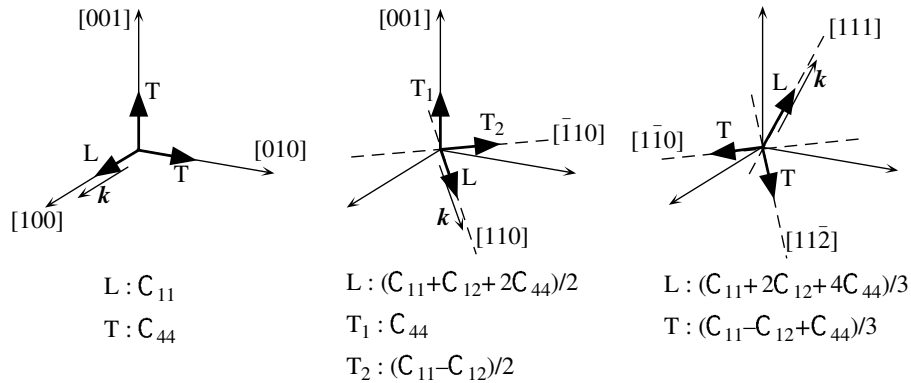


図 4: 主要3方向に伝播する弾性波に対する弾性定数.

を満たす。縦波は $u_x = u_y = u_z$, つまり [111] 方向に変位するもので,

$$\omega^2 \rho = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44})k^2$$

を満たす。

3 四重極応答理論

この節では局在 f 電子系の弾性定数の温度変化を解釈する場合の一般的な考え方について説明する [6, 7, 8, 9, 10, 11]. 結晶の中での局在 f 電子は周囲のイオンによる結晶電場をうけ, 基底 J 多重項はいくつかの結晶場準位に分裂する [12, 13]. 弾性定数の温度変化がソフト化を示すかどうかは, この結晶場準位がどうなっているかに強く依存している。

3.1 四重極一歪み相互作用

立方対称の結晶場の下にある局在 f 電子系を考える。外部から結晶に一樣な歪みを加えると, 周りを取り囲む原子の位置が変化し, 結果として結晶場が変化する。歪みのない状態での結晶場ポテンシャルを $V_{\text{CEF}}^{(0)}$ とすると, 結晶に任意の一樣な歪みが加えられたときの結晶場ポテンシャルは歪みの基準表現を用いて次のように展開することができる。

$$V_{\text{CEF}} = V_{\text{CEF}}^{(0)} + \sum_{\Gamma\gamma} V_{\Gamma\gamma} \varepsilon_{\Gamma\gamma} \quad (46)$$

展開係数 $V_{\Gamma\gamma}$ は立方調和関数と関連づけられるが, これを等価演算子で置き換えると, 歪みが加えられたときの結晶場 Hamiltonian を書き下すことができる。このとき展開係数は, Γ_1 の歪みについては 0 次 ($l=0$), 4 次 ($l=4$), 6 次 ($l=6$), Γ_3 と Γ_5 の歪みについては 2 次 ($l=2$), 4 次 ($l=4$), 6 次 ($l=6$) のもの考える必要がある。

$$\mathcal{H}_{\text{CEF}} = \mathcal{H}_{\text{CEF}}^{(0)} - \sum_{\Gamma\gamma l} g_{\Gamma}^{(l)} O_{\Gamma\gamma}^{(l)} \varepsilon_{\Gamma\gamma} \quad (47)$$

ここで $O_{\Gamma\gamma}^{(l)}$ は展開係数 $V_{\Gamma\gamma}$ の等価演算子であるが, 最低次の $l=2$ のものは (16) で定義された局在 f 電子の四重極モーメントを表す等価演算子でもある。つまり, 歪み $\varepsilon_{\Gamma\gamma}$ はそれと同じ対称性の四重極モーメント $O_{\Gamma\gamma}$ と相互作用をすると考えることができる。 g_{Γ} はその結合定数であり, Γ だけに依存し γ にはよらない。 Γ_1 の対称性の歪み ε^α に対応する演算子 O_B の最低次 ($l=0$) は $O_B = J_x^2 + J_y^2 + J_z^2$ であるが, この期待値は $J(J+1)$ であり, 対称性の変化は起きず, 結晶場準位を一樣にずらすだけであり, 普通は関係ない²。 O_B の 4 次の項は $O_4^0 + 5O_4^4$ であり, 結晶場準位の間隔を変化させ, 熱膨張や Bulk Modulus C_B の異常につながる³。以下の議論では $l=2$ までを考える。 Γ_1 の $l=0$ は考えないので, Γ_3 と Γ_5 の $l=2$ だけを考慮の対象にする。

² 価数揺動が起きている場合などには関係してくる。

³ $O_{\Gamma\gamma}$ の 6 次までの表現は文献 [14]p.122 参照。

3.2 単一イオンの歪み感受率

局在 f 電子系における弾性定数の温度変化を考えるため、超音波によって結晶中に歪み ε_Γ が誘起されたときの系の Hamiltonian を次のように仮定する。

$$\mathcal{H} = N(\mathcal{H}_{\text{CEF}} - g_\Gamma \varepsilon_\Gamma O_\Gamma) + \frac{1}{2} C_\Gamma^0 (\varepsilon_\Gamma)^2 \quad (48)$$

N は単位体積あたりのイオンの数である。つまり、この Hamiltonian は歪み ε_Γ に対する単一イオンの効果を N 個集め、それに結晶全体の歪みエネルギーを足したというものである。単位体積あたりの自由エネルギー F は

$$\begin{aligned} F &= -N\tau \log Z_1 + \frac{1}{2} C_\Gamma^0 (\varepsilon_\Gamma)^2 \\ &= NF_{\text{ion}} + F_{\text{lattice}} \\ Z_1 &= \sum_i e^{-E_i(\varepsilon_\Gamma)/\tau} \end{aligned}$$

ここで Z_1 は単一イオンの分配関数であり、また $\tau = k_B T$ とおいた。 i は結晶場で分裂した i 番目の固有状態を表す指標である。この自由エネルギーの単一イオン部分を歪みで微分すると、

$$\frac{\partial F_{\text{ion}}}{\partial \varepsilon_\Gamma} = -\frac{\tau}{Z_1} \frac{\partial Z_1}{\partial \varepsilon_\Gamma} = \frac{1}{Z_1} \sum_i e^{-E_i/\tau} \left(\frac{\partial E_i}{\partial \varepsilon_\Gamma} \right) = \left\langle \frac{\partial E}{\partial \varepsilon_\Gamma} \right\rangle \quad (49)$$

2回微分すると、

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 F_{\text{ion}}}{\partial \varepsilon_\Gamma^2} &= \frac{\tau}{Z_1^2} \left\{ \sum_i e^{-E_i/\tau} \left(-\frac{1}{\tau} \right) \left(\frac{\partial E_i}{\partial \varepsilon_\Gamma} \right) \right\}^2 \\ &\quad - \frac{\tau}{Z_1} \sum_i e^{-E_i/\tau} \left\{ \left(-\frac{1}{\tau} \right)^2 \left(\frac{\partial E_i}{\partial \varepsilon_\Gamma} \right)^2 + \left(-\frac{1}{\tau} \right) \left(\frac{\partial^2 E_i}{\partial \varepsilon_\Gamma^2} \right) \right\} \\ &= \left\langle \frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_\Gamma^2} \right\rangle - \frac{1}{\tau} \left\{ \left\langle \left(\frac{\partial E}{\partial \varepsilon_\Gamma} \right)^2 \right\rangle - \left\langle \frac{\partial E}{\partial \varepsilon_\Gamma} \right\rangle^2 \right\} \end{aligned} \quad (50)$$

となる。1階微分は応力、2階微分が弾性定数である。格子の弾性エネルギーも合わせて表記すると、弾性定数は

$$C_\Gamma = \frac{\partial^2 F}{\partial \varepsilon_\Gamma^2} = N \left[\left\langle \frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_\Gamma^2} \right\rangle - \frac{1}{\tau} \left\{ \left\langle \left(\frac{\partial E}{\partial \varepsilon_\Gamma} \right)^2 \right\rangle - \left\langle \frac{\partial E}{\partial \varepsilon_\Gamma} \right\rangle^2 \right\} \right] + C_\Gamma^0 \quad (51)$$

と表される。

ここで、第1項の $\left\langle \frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_\Gamma^2} \right\rangle$ はエネルギーの2階微分の期待値であり、弾性定数の期待値そのものといってもよい。一方、 $\{ \}$ 部分は1階微分からなる項である。この項は応力のゆらぎを表している。たとえば物理量 x について、その期待値（平均値）を $\langle x \rangle$ 、期待値からのずれ（ゆらぎ）を $\Delta x \equiv x - \langle x \rangle$ と定義するとき、

$$\begin{aligned} \langle \Delta x^2 \rangle &\equiv \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle \\ &= \langle x^2 \rangle - 2\langle x \rangle \langle x \rangle + \langle x \rangle^2 \\ &= \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 \end{aligned} \quad (52)$$

である。すなわち、2乗の期待値から期待値の2乗をひいたものはゆらぎの2乗の期待値なのである。弾性定数がソフト化を示すということは、結晶中の応力のゆらぎが増大していることを表している⁴。

⁴帯磁率の場合は自由エネルギーを磁場で2階微分する形で全く同様な式になる。磁場の1階微分は磁化であるから、帯磁率の増大は磁化のゆらぎの増大を表している。

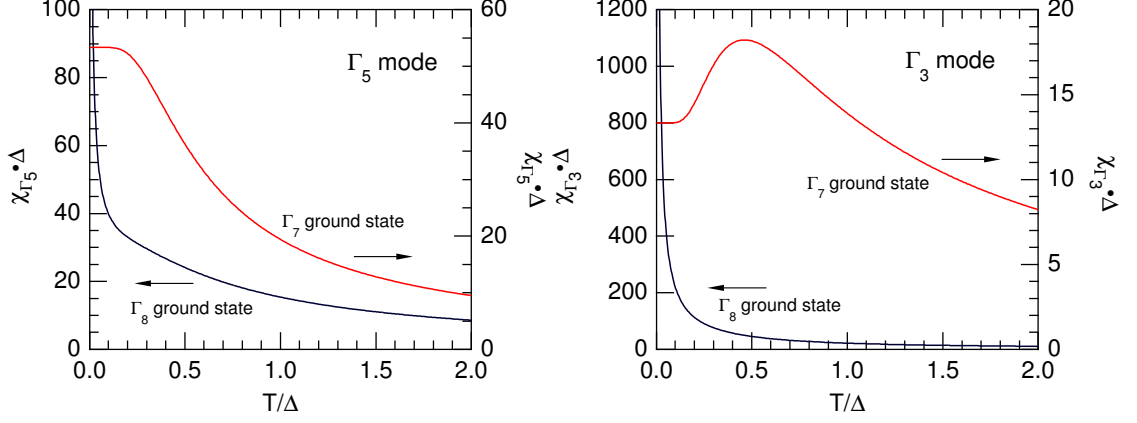


図 5: Ce^{3+} イオン ($J = 5/2$) の歪み感受率. Δ は結晶場分裂の大きさである.

具体的に歪みを摂動とみなして E_i を計算してみよう.

$$E_i = E_i^{(0)} - g_\Gamma \varepsilon_\Gamma \langle i | O_\Gamma | i \rangle - g_\Gamma^2 \varepsilon_\Gamma^2 \sum_j \frac{|\langle i | O_\Gamma | j \rangle|^2}{E_j - E_i} \quad (53)$$

であるから⁵,

$$\frac{\partial E_i}{\partial \varepsilon_\Gamma} = -g_\Gamma \langle i | O_\Gamma | i \rangle - 2g_\Gamma^2 \varepsilon_\Gamma \sum_j \frac{|\langle i | O_\Gamma | j \rangle|^2}{E_j - E_i} \quad (54)$$

$$\frac{\partial^2 E_i}{\partial \varepsilon_\Gamma^2} = -2g_\Gamma^2 \sum_j \frac{|\langle i | O_\Gamma | j \rangle|^2}{E_j - E_i} \quad (55)$$

これを (50) に代入し, $\varepsilon_\Gamma \rightarrow 0$ とすると弾性定数が次のような形で得られる.

$$C_\Gamma = \left. \frac{\partial^2 F}{\partial \varepsilon_\Gamma^2} \right|_{\varepsilon_\Gamma \rightarrow 0} = C_\Gamma^0 - N g_\Gamma^2 \chi_\Gamma^{\text{st}}(\tau) \quad (56)$$

ここで,

$$\chi_\Gamma^{\text{st}}(\tau) = 2 \sum_{ij} \frac{e^{-E_i^{(0)}/\tau}}{Z_1} \cdot \frac{|\langle i | O_\Gamma | j \rangle|^2}{E_j - E_i} + \frac{1}{\tau} \left\{ \sum_i \frac{e^{-E_i^{(0)}/\tau}}{Z_1} \langle i | O_\Gamma | i \rangle^2 - \left(\sum_i \frac{e^{-E_i^{(0)}/\tau}}{Z_1} \langle i | O_\Gamma | i \rangle \right)^2 \right\} \quad (57)$$

これを歪み感受率という. 第 1 項は Van-Vleck 項と呼ばれ, O_Γ の非対角成分からの寄与である. 低温では温度によらない定数になる. これが (51) でエネルギーの 2 階微分の期待値に相当する部分である. 第 2 項は Curie 項と呼ばれ, 四重極演算子 O_Γ の対角成分からの寄与である. 結晶場の基底状態が四重極モーメントに対して縮退しているときはこの行列要素が 0 でなく, Curie 項が低温で発散し, 弾性定数 C_Γ に $1/T$ に比例したソフト化が起きる. この項はゆらぎに相当する部分なので, 有限の期待値がある場合はそれを差し引いておく必要がある. それが $\{ \}$ 内第 2 項である. 図 5 に Ce^{3+} イオンの場合の歪み感受率の温度変化を示した.

(57) の第 1 項 (Van-Vleck 項) を計算するとき, j についての和は i とは異なるすべての状態についてとる. このとき, i と j が縮退した状態で $E_i = E_j$ であるときは, これは Curie 項として考えなければならない. これは次

⁵ j についての和は i とは異なる状態についてとる.

のように考えればよい.

$$\begin{aligned} 2 \sum_{ij} \frac{e^{-E_i^{(0)}/\tau}}{Z_1} \cdot \frac{|\langle i|O_\Gamma|j \rangle|^2}{E_j - E_i} &= \sum_{ij} \frac{1}{Z_1} \cdot \frac{|\langle i|O_\Gamma|j \rangle|^2}{E_j - E_i} \cdot (e^{-E_i^{(0)}/\tau} - e^{-E_j^{(0)}/\tau}) \\ &= \sum_{ij} \frac{1}{Z_1} \cdot \frac{|\langle i|O_\Gamma|j \rangle|^2}{E_j - E_i} \cdot e^{-E_i^{(0)}/\tau} \{1 - e^{(E_i^{(0)} - E_j^{(0)})/\tau}\} \end{aligned}$$

ここで, $|E_i^{(0)} - E_j^{(0)}| \ll \tau$ のとき, $1 - e^{(E_i^{(0)} - E_j^{(0)})/\tau} \simeq -(E_i^{(0)} - E_j^{(0)})/\tau$ と近似できる. 従って, $|E_i^{(0)} - E_j^{(0)}| \ll \tau$ のとき,

$$2 \sum_{ij} \frac{e^{-E_i^{(0)}/\tau}}{Z_1} \cdot \frac{|\langle i|O_\Gamma|j \rangle|^2}{E_j - E_i} \simeq \frac{1}{\tau} \sum_{ij} \frac{e^{-E_i^{(0)}/\tau}}{Z_1} |\langle i|O_\Gamma|j \rangle|^2 \quad (58)$$

となり, (57) 第 2 項の Curie 項は対角要素だけでなく, 縮退した (温度に比べてほとんど縮退しているとみなせる) 状態間の非対角要素にまで拡張して考えればよいことになる⁶.

歪み感受率の意味をもう少し考えてみる. F_{ion} を ε_Γ で 1 回微分したものに最低次の効果として (54) の第 1 項を代入すると,

$$\begin{aligned} \frac{\partial F_{\text{ion}}}{\partial \varepsilon_\Gamma} &= \sum_i \frac{e^{-E_i/\tau}}{Z_1} \left(\frac{\partial E_i}{\partial \varepsilon_\Gamma} \right) \\ &= -g_\Gamma \langle O_\Gamma \rangle \end{aligned} \quad (59)$$

となる. これは局在 f 電子による結晶中の応力である. より高次の効果は (54) の第 2 項からでてくるが重要ではない. (56) と (59) から,

$$\frac{\partial^2 F_{\text{ion}}}{\partial \varepsilon_\Gamma^2} = -g_\Gamma \frac{\partial \langle O_\Gamma \rangle}{\partial \varepsilon_\Gamma} = -g_\Gamma^2 \chi_\Gamma^{\text{st}}(\tau) \quad (60)$$

すなわち, 歪みを加えたことによる $\langle O_\Gamma \rangle$ の変化は,

$$\langle O_\Gamma(\varepsilon_\Gamma) \rangle - \langle O_\Gamma(0) \rangle = g_\Gamma \chi_\Gamma^{\text{st}}(\tau) \varepsilon_\Gamma \quad (61)$$

と表される. つまり結晶に歪みを加えると, 歪みの大きさ, イオンの歪み感受率, 結合定数とに比例して四重極モーメントが誘起されてくる. 歪み感受率は単一イオンの性質であり, f 電子数と結晶場準位だけに依存した量である. また (60) から一般に弾性定数は

$$C_\Gamma = C_\Gamma^0 - N g_\Gamma \frac{\partial \langle O_\Gamma \rangle}{\partial \varepsilon_\Gamma} \quad (62)$$

と表すことができる. つまり, 歪みによって誘起される四重極モーメントが大きいほど弾性定数に大きなソフト化が観測される.

帯磁率との関係 帯磁率を計算するときには, (48) に対して, $\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{CEF}} - g\mu_B J_z H$ を考える. (57) で O_Γ を J_z に置き換え, $g^2 \mu_B^2$ をかけると, 結晶場中の局在 f 電子の帯磁率の式になる. つまり帯磁率と弾性定数とは, 磁場を摂動とするか歪みを摂動とするかが違うだけで, 形式的には全く同じものである. 結晶場基底状態が Γ_7 のような Kramers 2 重項であれば, 帯磁率は Curie 項の存在により $1/T$ で発散するが, 歪み感受率の Curie 項はゼロなので弾性定数はソフト化をみせず, Van-Vleck 項の温度変化をする. 一方 Γ_8 のように四重極モーメントも縮退した状態が基底状態のときは, 帯磁率にも歪み感受率にも Curie 項が存在するので, 両者とも $1/T$ の発散を示す.

⁶期待値は対角要素から生じるものなので拡張はできない.

3.3 四重極モーメント間の相互作用がある場合

i 番目の位置の四重極モーメント $Q(i)$ は j 番目の位置の四重極モーメント $Q(j)$ と $J(ij)Q(i)Q(j)$ という相互作用をしているものとする。これを平均場近似で取り入れると系の Hamiltonian は

$$\mathcal{H} = N\{\mathcal{H}_{\text{CEF}} - (g_{\Gamma}\varepsilon_{\Gamma} + K_{\Gamma}\langle O_{\Gamma} \rangle)O_{\Gamma}\} + \frac{1}{2}C_{\Gamma}^0(\varepsilon_{\Gamma})^2 + \frac{1}{2}NK_{\Gamma}\langle O_{\Gamma} \rangle^2 \quad (63)$$

と書ける。四重極モーメント間の相互作用が $K_{\Gamma}\langle O_{\Gamma} \rangle O_{\Gamma}$ という形で入り、この相互作用により結晶全体の内部エネルギーが $\frac{1}{2}NK_{\Gamma}\langle O_{\Gamma} \rangle^2$ だけ増加する。

{ } 内の単一イオンの部分の第2項を $g_{\Gamma}O_{\Gamma}$ でくくって (48) と比較すると、単一イオンに対する効果としては歪みが $\varepsilon_{\Gamma} + \frac{K_{\Gamma}}{g_{\Gamma}}\langle O_{\Gamma} \rangle$ になったものと考えることができる。従って (61) より

$$\langle O_{\Gamma} \rangle = g_{\Gamma}\chi_{\Gamma}^{\text{st}}(\tau) \left(\varepsilon_{\Gamma} + \frac{K_{\Gamma}}{g_{\Gamma}}\langle O_{\Gamma} \rangle \right) \quad (64)$$

これを $\langle O_{\Gamma} \rangle$ について解くと、

$$\langle O_{\Gamma} \rangle = \frac{g_{\Gamma}\chi_{\Gamma}^{\text{st}}(\tau)\varepsilon_{\Gamma}}{1 - K_{\Gamma}\chi_{\Gamma}^{\text{st}}(\tau)} \quad (65)$$

となる。従って、

$$\frac{\partial \langle O_{\Gamma} \rangle}{\partial \varepsilon_{\Gamma}} = \frac{g_{\Gamma}\chi_{\Gamma}^{\text{st}}(\tau)}{1 - K_{\Gamma}\chi_{\Gamma}^{\text{st}}(\tau)} \quad (66)$$

となり、(62) より、

$$C_{\Gamma} = C_{\Gamma}^0 - \frac{Ng_{\Gamma}^2\chi_{\Gamma}^{\text{st}}(\tau)}{1 - K_{\Gamma}\chi_{\Gamma}^{\text{st}}(\tau)} \quad (67)$$

この式は弾性定数の温度変化を解析する場合の常套手段となっている。 $K_{\Gamma} > 0$ であれば Ferro 的相互作用、 $K_{\Gamma} < 0$ であれば Antiferro 的相互作用ということになる。

結晶場の情報がなく、 $\chi_{\Gamma}^{\text{st}}$ がわからないとき、大きなソフト化を示す実験結果を解析するのに、

$$C_{\Gamma} = C_{\Gamma}^0 \cdot \frac{T - T_C^0}{T - \Theta} \quad (68)$$

という式が用いられることがある。これは、(67) でとりあえず $\chi_{\Gamma}^{\text{st}}$ を Curie 型の温度依存性と考え、

$$\chi_{\Gamma}^{\text{st}} = \frac{C}{T}$$

とおくと、

$$\begin{aligned} C_{\Gamma} &= C_{\Gamma}^0 - \frac{Ng_{\Gamma}^2C/T}{1 - K_{\Gamma}C/T} \\ &= C_{\Gamma}^0 - \frac{Ng_{\Gamma}^2C}{T - K_{\Gamma}C} \\ &= C_{\Gamma}^0 \cdot \frac{T - (K_{\Gamma}C + Ng_{\Gamma}^2C/C_{\Gamma}^0)}{T - K_{\Gamma}C} \end{aligned} \quad (69)$$

と書けることから納得できよう。 $\Theta = K_{\Gamma}C$ であり、 $T = \Theta$ に向かって発散することを示している。 $\Theta > 0$ であれば Ferro 的相互作用が働いていることになる。

3.4 自発歪みの発生

(48) の四重極-歪み相互作用項 $g_{\Gamma}\varepsilon_{\Gamma}O_{\Gamma}$ は四重極の縮退（軌道縮退）を解く効果として作用する。低温で自発的に ε_{Γ} を発生させて縮退を解き、エントロピーを低下させることで自由エネルギーを下げ、弾性エネルギーの増大に打ち勝つということが起こり得る。今、自発的に歪み ε_{Γ} が発生して、その固有状態 $|m\rangle$ ($m = 1 \sim 2J + 1$) が確定したとする。このときどのような歪みが発生しているかということ、自由エネルギー F を歪み ε_{Γ} の関数として表したとき F が極小であるような ε_{Γ} になっているはずである。つまり、偏微分係数 $\partial F/\partial\varepsilon_{\Gamma}$ がゼロになるような ε_{Γ} である。これを求めてみると、

$$\begin{aligned}\frac{\partial F}{\partial\varepsilon_{\Gamma}} &= -\frac{N\tau}{Z_1}\frac{\partial Z_1}{\partial\varepsilon_{\Gamma}} + C_{\Gamma}^0\varepsilon_{\Gamma} \\ &= -\frac{N\tau}{Z_1}\sum_m\left(-\frac{1}{\tau}\right)e^{-E_m/\tau}\frac{\partial E_m}{\partial\varepsilon_{\Gamma}} + C_{\Gamma}^0\varepsilon_{\Gamma} \\ &= -Ng_{\Gamma}\langle O_{\Gamma} \rangle + C_{\Gamma}^0\varepsilon_{\Gamma} \\ &= 0\end{aligned}$$

より⁷,

$$\varepsilon_{\Gamma} = \frac{Ng_{\Gamma}}{C_{\Gamma}^0}\langle O_{\Gamma} \rangle \quad (70)$$

となる⁸。ある温度以下になると、エントロピーの効果が弾性エネルギーに勝って $\langle O_{\Gamma} \rangle$ を発生させることで自発的に縮退を解き、歪み ε_{Γ} を生じさせるのである。実際にどの温度で自発歪みが発生するかは結晶場や結合定数などの状況によって異なるが、軌道縮退があれば必ず低温で自発的な歪みを生じさせて縮退が解かれる。今は単一イオンでの状況を考えているので、これは局所 Jahn-Teller 効果と呼ぶべきものである。このようにして生じる局所的な歪みが他のサイトのイオンまで伝播し、相互作用となって結晶全体を歪ませる効果が協力的 Jahn-Teller 効果である。

(70) の結果を (63) に代入すると、

$$\begin{aligned}\mathcal{H} &= N\{\mathcal{H}_{\text{CEF}} - (g_{\Gamma}\varepsilon_{\Gamma} + K_{\Gamma}\langle O_{\Gamma} \rangle)O_{\Gamma}\} + \frac{1}{2}C_{\Gamma}^0(\varepsilon_{\Gamma})^2 + \frac{1}{2}NK_{\Gamma}\langle O_{\Gamma} \rangle^2 \\ &= N\left\{\mathcal{H}_{\text{CEF}} - \left(\frac{Ng_{\Gamma}^2}{C_{\Gamma}^0} + K_{\Gamma}\right)\langle O_{\Gamma} \rangle O_{\Gamma}\right\} + \frac{N}{2}\left(\frac{Ng_{\Gamma}^2}{C_{\Gamma}^0} + K_{\Gamma}\right)\langle O_{\Gamma} \rangle^2\end{aligned} \quad (71)$$

となる。この式は、局所歪みが他のサイトにそのまま伝わる場合、四重極-歪み相互作用 g_{Γ} が Ferro 的な相互作用をもたらすということを示している⁹。ここで、いま代入した歪み ε_{Γ} は自発的に発生した歪みであって、外部から与えたものではないことに注意しよう。(70) をそのまま代入してあるので、結晶全体に Ferro 的に一様な歪み ε_{Γ} が発生していると考えているわけである。この自発歪みが発生した状態での弾性定数は、(71) にさらに外部歪み $\varepsilon_{\Gamma'}$ を加えることで測定されるものである。このときの新しい Hamiltonian は、

$$\mathcal{H} = N\left[\mathcal{H}_{\text{CEF}} - \{g_{\Gamma'}\varepsilon_{\Gamma'}O_{\Gamma'} + \left(\frac{Ng_{\Gamma}^2}{C_{\Gamma}^0} + K_{\Gamma}\right)\langle O_{\Gamma} \rangle O_{\Gamma}\}\right] + \frac{1}{2}C_{\Gamma'}^0(\varepsilon_{\Gamma'})^2 + \frac{N}{2}\left(\frac{Ng_{\Gamma}^2}{C_{\Gamma}^0} + K_{\Gamma}\right)\langle O_{\Gamma} \rangle^2 \quad (72)$$

と書ける。 Γ と Γ' は同じでもよいし、異なってもよい。

⁷第2式から第3式へは (54) を使った。

⁸ g_{Γ} の符号によって歪みの符号が変わる。縮退が解かれることに変わりはない。

⁹ g_{Γ}^2 で入っているから必ず Ferro 的になる。そのまま代入したという行為自体が Ferro 的だと言ってもよい。

参考文献

- [1] 犬井鉄郎, 田辺行人, 小野寺嘉孝: 「応用群論」 裳華房 (1976)
- [2] K. W. H. Stevens: Proc. Phys. Soc. London **A65** (1952) 209.
- [3] C. Kittel: Introduction to Solid State Physics, 3rd ed. (Wiley, New York, 1966).
- [4] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin: Solid State Physics (Saunders College, 1976).
- [5] P. Brüesch: Phonons: Theory and Experiments I (Springer, 1982).
- [6] M. Kataoka and J. Kanamori: J. Phys. Soc. Jpn. **32** (1972) 113.
- [7] P. Thalmeier and B. Lüthi: Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Vol. 14, ed. K. A. Gschneidner, Jr. and L. Eyring (North-Holland, Amsterdam, 1991) P.225.
- [8] 後藤輝孝: 固体物理 **25** (1990) 1.
- [9] V. Dohm and P. Fulde: Z. Phys. **B21** (1975) 369.
- [10] P. M. Levy: J. Phys. C **6** (1973) 3545.
- [11] S. Nakamura, T. Goto, S. Kunii, K. Iwashita and A. Tamaki: J. Phys. Soc. Jpn. **63** (1994) 623.
- [12] M. T. Hutchings: Solid State Phys. **16** (1964) 227.
- [13] K. R. Lea, M. J. M. Leask and W. P. Wolf: J. Phys. Chem. Solids **23** (1962) 1381.
- [14] P. Morin and D. Schmitt: Ferromagnetic Materials, Vol. 5, ed. K. H. J. Buschow and E. P. Wohlfarth (Elsevier Science Publishers B.V., 1990) P.1.