

磁性研究の最前線—希土類化合物の新しい秩序状態

椎名 亮輔*

A Frontier in Studies of Magnetism - New Ordered State in Rare-earth Compounds

Ryosuke SHIINA*

1. はじめに

古来より鉄の磁性は神秘的な現象として知られていたようです。しかしながら、実際に磁石のミクロな起源にメスが入り始めたのは、量子力学が誕生して間もない今世紀初頭のことでした。それは磁性が本質的に量子現象そのものだからです。以来、固体磁性を巡って膨大な研究成果が蓄積され、現在その恩恵は磁気ディスクなど、様々な先端技術の中に見出すことができます。本稿では、基礎物理としての磁性研究を振り返りながら、現在その最前線として集中的な研究が進められている希土類・アクチナイド化合物の新奇な磁性を紹介したいと思います。

2. 問題の背景

われわれの身の回りにある物質は、原子や電子がアボガドロ数(10^{23} 個)ほど集まって構成された**凝縮体**です。磁性を含む物性物理の問題とは、極言すれば、凝縮体全体の示すマクロな性質が、ミクロな構成粒子の性質とどう関連しているか、を明らかにすることなのです。では、こうした観点から、磁性の問題とは何でしょうか？

固体は、大雑把に言って、堅く結合し合ったイオンと、イオンから離れて動き回ることのできる電子から構成されています。しかしながら、後述するように、鉄などの磁性を示す物質では、強い電子間のクーロン相互作用のため電子はイオンの近傍に**局在**していることが多く、孤立原子の性質がある程度保たれています。そして、こうした局在電子が磁性の担い手となるのです。

強磁性 (すなわち固体全体が大きな磁石になること) は、この局在電子の持つ小さな磁石が一斉に同じ方向に整列することだと考えられます。こうした強磁性の問題は、量子力学の発展とともに解明が進み、20世紀半ば頃

までに定性的な理解に到達したと考えられています。

一方で、磁性が極めて多彩な現象であることが分かってきたのも、そのころからでした。物質内部の格子状態の情報を得るためのいろいろな実験手段が考案されてきたからです。なかでも、磁性の規則配列を観測する強力な方法が**中性子散乱**で、1950年頃から実用化され始めました。中性子は、電荷をもたずスピンを持つ素粒子で、物質中の磁性のみと相互作用するからです。こうした実験研究によって、20世紀の後半に、夥しい数の強磁性以外の磁性が見つかってきました [1]。

すぐに明らかになったのは、隣り合う原子に属する電子の磁気モーメントの向きが互い違いに並んだり、あるいは、さらに複雑な磁気配列を持つ物質が存在することです。このような現象は**反強磁性**と呼ばれており、しばしば強磁性にはない特異な性質を示します。反強磁性における**強い量子ゆらぎ**は現在も活発に研究されている問題の一つです。なお、こうしたミクロな整列現象は、常に何らかの秩序形成と関連しているという意味合いで、**秩序状態**と総称されています。

上記の磁性研究は、主に、**鉄族**と呼ばれる、鉄に近い性質を持つ元素 (コバルト、ニッケルなど) を含む化合物を舞台に行われてきました。一方、鉄族同様に磁性を示すことが予想される物質が、周期表の下端に位置する**希土類およびアクチナイド元素**を含む化合物群です (図1)。希土類の磁性研究は、鉄族の研究がほぼ一段落した1980年ごろから盛んになり、多くの異常現象が見いだされました。特に、鉄族に比べて原子構造が複雑で、電子の持つミクロな磁気モーメントの性質に関する、より根本的な問題が研究対象になっています。こうした希土類化合物の理論は、私が長年取り組んできた課題の一つであり、本稿後半に詳しく取り上げます。

*准教授 物理教室

Associate Professor, Institute of Physics

Group	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18																	
Period																																			
1	1 H																	2 He																	
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne																	
3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar																	
4	19 K	20 Ca											21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr							
5	37 Rb	38 Sr											39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe							
6	55 Cs	56 Ba	*										71 Lu	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn							
7	87 Fr	88 Ra	**										103 Lr	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Uub	113 Uut	114 Uuq	115 Uup	116 Uuh	117 Uus	118 Uuo							
*Lanthanides	*		57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb																			
**Actinides	**		89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No																			

図1. 元素の周期表：原子番号26が鉄(Fe)で、下から2段目(57-70)が希土類系列、下端(89-102)がアクチナイド系列。

3. 原子と固体の量子力学

3.1 電子軌道

磁性の問題を正確に扱うには、量子力学に基づく議論が不可欠になります。そこで、以下に原子核に束縛された一電子問題(水素原子と等価)を復習しましょう。上述のように、磁性を引き起こす電子は局在性が強く、固体中でも孤立原子に近い状態にあると考えられているからです。

一般に量子力学では、シュレディンガー方程式の解として与えられるエネルギー準位と波動関数により粒子の運動状態が決まります。中心力場中における電子に関して最も重要なポイントは、量子状態を表す波動関数が以下の4つの指数(量子数)により特徴づけられることです。

主量子数 $n = 1, 2, 3, \dots$

方位量子数 $l = 0, 1, 2, 3, \dots$

磁気量子数 $m = -l, -l+1, \dots, l-1, l$,

スピン量子数 $s = -1/2, 1/2$

n, l, m は波動関数の空間変化に関連した指数で、特に l は軌道角運動量の大きさ、 m は軌道角運動量の z 成分という物理的意味があります。一方、スピン量子数 s は大雑把に言えば、定まった大きさ $1/2$ を持つ電子の自転による角運動量(の z 成分)に対応します。中心力場では、実空間およびスピン空間の対称性のために、エネルギー準位が n, l だけに依存し、 m, s によらないことが分かっています。そして、 n, l で指定される $(2$

$l+1) \times 2$ 個の量子状態のセットを殻と呼びます。

3.2 多電子系における不完全殻

一般の原子の場合、 n, l, m, s で指定されるエネルギー準位が多数の電子によって占有されることとなります。ここで重要なのがパウリの排他原理です。すなわち、「同一の量子状態を複数の電子が占有することはできない」というものです。このため、電子は、エネルギーの低い状態すなわち n, l の小さい殻から順次占有してゆくことになります。

このとき、一つの殻にはエネルギーが等しい $(2l+1) \times 2$ 個の状態があるので、高エネルギー領域に、電子が部分占有しているが充滿していない殻が現れます。これが、いわゆる不完全殻であり、原子の性質を決める要因なのです。

不完全殻は n, l で指定されるわけですが、なかでも波動関数の角度変化を表す l の値が重要です。このことは、原子が結合して分子や固体を構成しても同様であり、大雑把に言えば、電子物性は指数 l によって決まっているととっても過言ではありません。

l の値には、伝統的に s 殻 ($l=0$)、 p 殻 ($l=1$)、 d 殻 ($l=2$)、 f 殻 ($l=3$) などと名前が付けられています。電子数が20~30個の鉄族原子の不完全殻は d 殻であり、50~100個もの多数の電子を持つ希土類原子やアクチナイド原子の不完全殻は f 殻となります(図1)。このことが、鉄族元素や希土類元素を含む化合物を d 電子系あるいは f 電子系と呼ぶことの由来となっているのです。

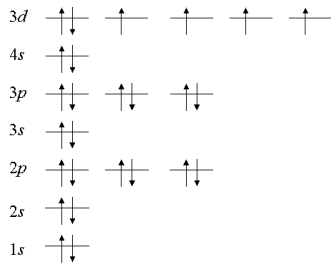


図2. 鉄原子の電子配置： 矢印は、状態を占有した電子のスピンの向きを表す。4個の対電子が3d殻に現れることが分かる。

3.3 対電子と原子磁性

さて、電磁気学によれば、荷電粒子の回転運動は磁石と等価であることが分かっています。したがって、電子の軌道角運動量とスピン角運動量は、それぞれ**軌道磁気モーメント**と**スピン磁気モーメント**に対応するということができます。電子は2種類の磁石を持っているわけです。しかしながら、パウリ原理に基づいて電子を内殻から詰めていくと、多くの場合、逆向きの磁性を持つ電子同士が対になって現われ、磁性が消えてしまいます。唯一、不完全殻のみで磁性が消えない**対電子**が生じるのです(図2)。

3.4 固体のバンド形成

このように、不完全殻の電子が磁性に関与していることは確かなのですが、固体における磁性の機構はそう簡単ではありません。例えば疑問点として、多くの原子が対電子を持つにもかかわらず、なぜ*d*、*f*電子系でのみ磁性が発生し、*s*、*p*電子系では見られないのでしょうか?この問いの答えは、原子の集団としての**固体における電子状態**に関連しているのです。

一般に固体中では、隣接した原子の周りの電子軌道が混ざり合って、固体全体にわたる電子の通り道として、新たな電子軌道すなわち**バンド**が形成されます(図3、より詳しくは文献 [2]など参照)。*s*軌道が重なってできるバンドを*s*バンド、*p*軌道に由来するものを*p*バンドと呼んだりします。

バンド内には、異なるエネルギーをもつ多くの量子状態が存在します。そこにパウリ原理に基づいてエネルギーの低い状態から電子を詰めてゆくことで、固体全体の性質が決まるわけです。このとき、バラバラの原子では**対電子**だったもののほとんどが、**バンド内状態に再配**

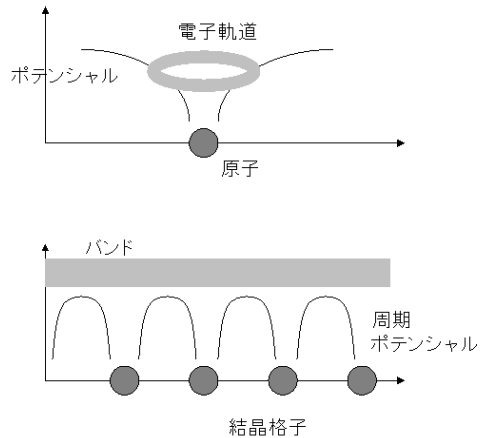


図3. 原子と結晶の電子状態の模式図。

置されることで、磁石を打ち消しあう対を作ることになります。*s*、*p*電子系で磁性が生じない理由は、まさにこの点、すなわち固体における**バンド形成**にあるのです。

では逆に、*d*電子系や*f*電子系でなぜ磁性が発生しやすいのでしょうか?この問題の鍵は電子同士にはたらく**クーロン反発力**にあります。*d*、*f*軌道は原子核の周囲での広がり方が*s*、*p*軌道に比べて小さく、クーロン反発力の影響が非常に大きくなるからです。(希土類元素Ceの波動関数を例として図4に示します。)そして、そのため*d*、*f*電子系の固体では、電子が原子間を自由に行き来できなくなり、バンドを組めなくなることがしばしば起こるのです。これを、電子の相互作用による局在化と呼びます。その結果として、固体中で局在した*d*、*f*電子は**対電子**に近い状態となり、原子での性質をある程度保ちながら、集団的な磁性を示すことになるのです [3]。

このように、固体の磁性は、端的に言えば、原子における電子状態、バンド形成、電子間の相互作用(力の及ぼし合い)といった3要素によって決まっているのです。

4. *f*電子系における多極子秩序の物理

4.1 隠れた磁性

電子が**2種類の磁石**を持つことはすでに記しました。**軌道とスピン**です。しかしながら、1970年頃まで主に研究されていたのはスピンによる磁性でした。その理由は、その当時に見つかった物質や現象が比較的単純だったこと、現象の定性的理解が目標となっていたこと、そして軌道磁性を考慮した解析が通常かなり複雑な理論になること、などです。例えば、古典的な鉄の強磁性は、

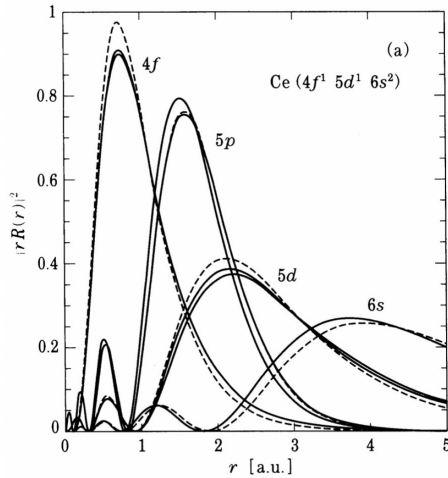


図4. 希土類元素セリウム (Ce) の動径波動関数の計算値 (r は原子核の中心からの距離): f 軌道が内殻に局在していることが分かります [3].

スピンによる磁性としてかなり良く理解できる現象であることが分かっています。それでは軌道は磁性に関与しないのでしょうか？

1980年代になって、それまで未踏領域であった**希土類化合物** (すなわち f 電子系) の物性研究が大規模に行われるようになりました。その結果、鉄やその類似物質 (すなわち d 電子系) とは全く性質の異なる磁性がぞくぞくと見つかってきたのです。結論から言えば、希土類の磁性では軌道が極めて重要かつ面白い役割を果たすのですが、その前に問題点を少し詳しく説明しましょう。

一般に、磁性を示す物質は、加熱すると、ある温度を境に磁性を失います。整理していた電子の磁石が、温度上昇によって、バラバラの向きになったということです。磁性のあるなしが切り替わる境目の温度を**転移温度**、こうした現象全般を**相転移現象**と呼びます [1]。相転移にはいくつかの普遍的な性質があって、例えば比熱やその他の物理量の温度変化が、転移点で発散や折れ曲がりなど、共通の異常を示すことが知られています。 f 電子系の磁性研究も、こうした相転移特有の熱力学的異常が実験的に観測されたことから始まりました。

相転移が磁性の発生によることを証拠づけるための最も直接的な実験手段は、冒頭でも触れた**中性子散乱**です。電荷を持たずスピンのみを持つ中性子は、結晶中の不對電子により散乱されるので、その様子を観測することで磁性を含めた不對電子の様々な性質を知ることが出来るのです。しかしながら、相転移による明確な異常にもかかわらず中性子散乱で磁性が観測できない、という奇妙

な例が、いくつかの f 電子系化合物で見つかったのです。それらは、実験的に磁性が「見えない」という意味合いで、**隠れた磁性の問題**と呼ばれるようになり、物性物理学における謎の一つとして盛んに研究されるようになりました。このような新奇な磁性の理解が一気に進んだのが最近の 10 年ほどのことで、そこでは f 電子状態の特性を考慮した理論が大きな役割を果たしました。以下に、かいつまんでまとめてみます。

4.2 多極子とは？

前述したとおり f 軌道の半径は大変小さいため (図4)、 f 電子の磁気的性質には2つの特徴が現れます。一つ目は、電子間のクーロン反発力の影響が非常に大きくなり、 d 電子系と比べてより明確な電子の局在化が実現することです。そしてその結果、大きな角運動量 $l=3$ が保たれ、軌道磁性が現れやすい状況となっています。小さな軌道半径に起因する二つ目の重要な特徴は、**スピンと軌道の間の相互作用**が非常に大きくなることです。そのため、例えばセリウム (Ce) イオンでは、1 電子が持つスピンと軌道が互いに逆向きになって結合し、**全体で一つの磁石**として振舞うようになるのです [4]。

このようにスピンと軌道が混然一体となった f 電子の磁性が際立った性質を持っていることが、近年徐々に分かってきました。 f 電子系では、規則配列する微小磁石が、単純な磁石ではなく、**多極子**と呼ばれる複雑なかつ興味深い形態の磁石になることです [5,6,7,8]。この点を少し詳しく説明するために、 f 電子の全角運動量を $\mathbf{J} = (J_x, J_y, J_z)$ と定義しましょう。単純な磁気モーメントは、これに定数をかけた $\mathbf{M} = \alpha * \mathbf{J}$ (α はボーア磁子 μ_B と g 因子の積) と与えられます。これは J_z の符号土 (2つの極) に合わせて**双極子**と呼ばれています。

一方、 J の積例えば $J_x J_y$ のような量を**四極子**、 $J_x J_x J_z$ のような量を**八極子**と呼びます。 J の符号変化に応じて四極子なら4個の極、八極子なら8個の極を持つからです。これら多極子は、数学的にはテンソルとして記述され、その階数 (ランク) や結晶中の対称性によって分類されています。いくつかの例を図5に示します。 f 電子系では、こうした**高次多極子の整理現象**が実現することが明らかになったのです。その理由は、やや込み入っていますが、以下の通りです。

通常、磁気モーメントの整理をもたらすのは、隣接する原子に局在した電子を量子力学的なメカニズムで交換することによって生じる相互作用、すなわち**交換相互作用**であることが分かっています。電子はスピン $1/2$ を持っているため、スピン交換によって生じる相互作用は、 s

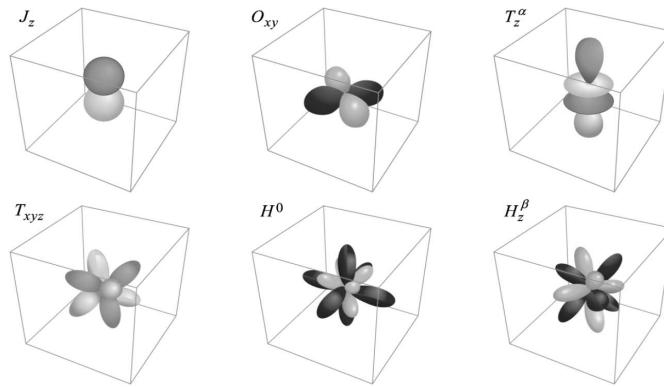


図5. 様々な多極子: J は双極子, O は四極子, T は八極子, H は十六極子を表し、対称性に応じて様々な添字を付けることになっています。高次になればなるほど、金平糖のような複雑な分極となります。

= 1/2 を -1/2 に、あるいはその逆に反転させる性質を持ちます。このように角運動量が 1 だけ変わる過程が、通常の大極子の相互作用に対応するのです。一方、軌道角運動量の交換が許される場合、 l の大きな変化 ($\Delta l > 1$) が 1 電子の入れ替えに際して可能になります。 f 電子系では、この軌道交換がスピン交換と同様な頻度で生じるので、高次の多極子相互作用が大きな値で存在することが可能になるのです。(若干説明に飛躍がありますので、詳細については文献[7,9]などを参照ください。)

4.3 多極子の秩序化

高次多極子の整列状態は様々な不思議な性質を呈します。通常、磁石が互い違いに並ぶ反強磁性は磁場をかけると容易に破壊されますが、互い違いに並んだ多極子(反強多極子状態)は、しばしば磁場に対して強い耐性を示すばかりか、磁場による安定化すら見られる場合があります。

最も有名な物質であるセリウム・ヘキサボライド (CeB_6) を例として取り上げましょう。図 6 は、温度と磁場に関して、この物質の秩序相の領域を表す相図です [10]。5K 以下の極低温領域で顕著な多極子現象が見られます。無磁場では反強四極子相 (II 相) と反強磁性相 (III 相) の転移温度はそれぞれ $T_Q = 3.3 \text{ K}$ 、 $T_N = 2.3 \text{ K}$ で、かなり近接しています。しかし、反強磁性相は弱い磁場ですぐに消滅し、その反対に四極子相の転移温度は磁場とともにぐんぐん上昇していくことが分かります。これは、大雑把に言えば、複数の多極子が磁場によって誘発され、整列状態を安定化してゆく面白い現象であることが解明されています [5,11]。こうした磁場効果は、近年、他の多くの物質でも見出されており、多極子秩序の重要な特性の一つとして広く知られています。

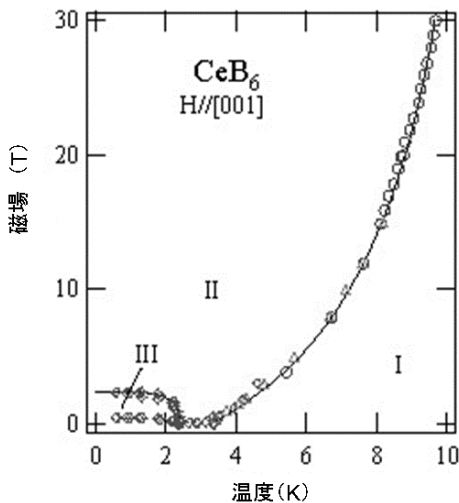


図6. セリウムヘキサボライド (CeB_6) の磁場 - 温度相図: II 相が反強四極子秩序、III 相が反強磁性秩序を表します。

多極子には、図 5 に一例を示したように、多くの種類が存在し、我先に秩序状態を形成しようとひしめき合っています。しかし、通常は、同時に整列できず競合関係となってしまいます。こうした機構によって、 f 電子系では、お互いに秩序化を妨げ合い、多極子の局所的整列が揺らぎながら起こっている状態がしばしば実現します。つまり、多極子は強い揺らぎをもたらすわけです。一例として CeB_6 の比熱のデータを図 6 に示しますが [12]、

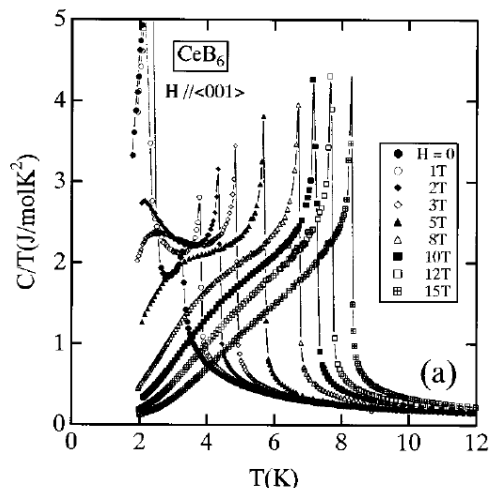


図7. 様々な磁場における比熱の温度変化：ゼロ磁場の3.4Kの小さなカスプが四極子転移、2.3K以下の大きなピークが磁気転移を表します。四極子転移による異常は磁場とともに大きくなっていくことが分かります。

相転移による比熱の異常が磁場とともに顕著になってゆく様子がよく分かります。この現象は、ゼロ磁場で存在する多極子の競合と強い揺らぎが、磁場の印加により緩和されてゆく機構によって理解されています [13,14]。このように、多極子の秩序と揺らぎは、通常の磁性とは大きく異なる熱力学的性質を導くのです。

4.4 多極子の観測

多極子整列が実現していることを実験的に証明するにはどうしたら良いのでしょうか？中性子のスピンは電子の双極子と強く相互作用するので、双極子がなければほとんど散乱されません。この意味で、高次多極子は確かに「隠れた磁性」の資格を有するのです。

しかしながら、ごく最近、中性子散乱による多極子整列の観測が不可能ではないことが分かってきました。短波長中性子線を用いた高強度の実験により初めて八極子散乱が観測されたのです [15,16]。短波長領域では、原子の周囲の微妙な磁気分布の変化による弱い散乱が可能となるからです [17]。

そのほか、核磁気共鳴 (NMR) や共鳴X線散乱といった先端技術も、多極子整列の同定に極めて有効な手法であることが示され、応用が広がっています。一例として、共鳴X線散乱により決定されたネプツニウム・ダイオキサイド (NpO_2) という物質の八極子秩序状態の模式図を図8に示します [18]。Np イオンは体心立方格子を構成し、その上に縞模様の円盤として描かれた八極子が規

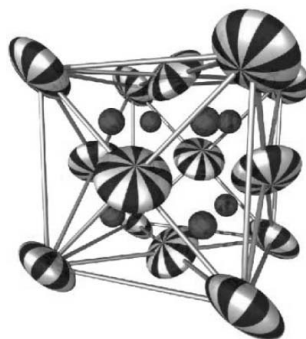


図8. ネプツニウム・ダイオキサイド (NpO_2) の八極子秩序状態の模式図：丸は酸素 (O) サイトを表し、円盤がネプツニウム (Np) サイト上の八極子を表します。

則整列していることが分かります。実は、この物質の奇妙な磁性は半世紀も前から知られた未解決問題だったのですが、その多くの謎が八極子モデルによって見事に统一的に解明されたのです。このように、現在、多方面の集中的な研究によって、複雑かつ神秘的な f 電子系の「隠れた磁性」のベールが徐々に剥がれているのです。

5. まとめと展望

30年ほど前からスタートした f 電子系の磁性研究は、従来の鉄族の磁性と明らかに異なる現象の発見と、それに伴う様々な謎の提示から始まりました。 f 電子系では電子軌道の重要性が指摘されていましたが、近年、それが多極子という新概念によって一貫して記述されることが示され、謎の多くを解明することができました。このように、 f 電子系の磁性は、現在では全く新しい普遍性を持った物理現象として位置付けられ、さらに活発な研究がなされている分野なのです。

最後に、今後の研究の展望として、超伝導との関連について簡単に記したいと思います。超伝導とは、ある温度以下で突然電気抵抗が厳密にゼロになる現象です。技術応用の面で大きな期待が集まる一方で、基礎物理の問題としても量子効果がマクロに現れる現象として研究者を魅了し続けている問題です。また、超伝導の機構を完全に理解し、半導体のように自由自在に制御すること、これは基礎と応用の研究者に共通した長年の夢なのです。

では、超伝導がなぜ多極子と関係するのでしょうか？従来、超伝導は磁性とは相性が良くないと考えられてきたのですが、 f 電子系では、多くの超伝導が、磁性相の近傍で現れたり、磁性と共存したりするのです。このことは超伝導と磁性の密接な協力関係を示唆しています

が、注目度の高さの一方で、難問として理解が遅れてきました。しかしながら、 f 電子磁性の理解が飛躍的に進んだ現在、こうした風変わりな超伝導の解明も視野に入ってきました。実際、多極子効果による超伝導と思われる例が報告され始めています。多極子研究が、壁に突き当たっている超伝導解明のブレークスルーとなることを期待しつつ、筆を置きたいと思います。

参考文献

- (1) 芳田壱, “磁性”, 岩波書店, 1991. 磁性の教科書は数多いが、現実的な固体電子の磁性を量子力学的に扱った良書。
- (2) 斯波弘行, “基礎の固体物理学” 培風館, 2007. 固体電子論の基礎に関する良い教科書。
- (3) 上田和夫, 大貫惇睦, “重い電子系の物理” 裳華房, 1998. f 電子系の物理全般の教科書。
- (4) 軌道角運動量 $l=3$ 、スピン $s=1/2$ であるため、 f 電子一個が局在する Ce イオンでは、全角運動量は $J=5/2$ となる。
- (5) R. Shiina *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **66** (1997) 1741.
- (6) 椎名亮輔, 固体物理 **43** (2008) 249-263.
- (7) P. Santini *et al.*, *Rev. Mod. Phys.* **81** (2009) 807.
- (8) Y. Kuramoto *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **78** (2009) 072001.
- (9) H. Shiba *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **68** (1999) 1988.
- (10) D. Hall *et al.*, *Phys. Rev. B* **62** (2000) 84.
- (11) 椎名亮輔, 酒井治, 固体物理 **33** (1998) 631-643.
- (12) M. Hiroi *et al.*, *Phys. Rev. B* **55** (1997) 8339.
- (13) R. Shiina: *J. Phys. Soc. Jpn.* **70** (2001) 2746.
- (14) N. Fukushima and Y. Kuramoto: *J. Phys. Soc. Jpn.* **67** (1998) 2460.
- (15) K. Kuwahara *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **76** (2007) 093702.
- (16) 現在、大強度陽子加速器施設 J-PARC の建設が国内で進められており、中性子散乱に用いるビーム強度がさらに 10 倍以上も高まるとされています。したがって、近い将来、さらに多くの未解明の秩序状態の検証が可能になるはずです。
- (17) R. Shiina *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **76** (2007) 094702.
- (18) J. A. Paixão *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **89** (2002) 187202.