

講義ノート 磁性 第2回

2022年4月13日 勝本信吾 東京大学物性研究所 (理学系研究科物理学専攻)

1.4.4 スピン軌道相互作用

Dirac 方程式から導かれるもう1つの大切な事項が、**スピン軌道相互作用** (spin-orbit interaction, SOI) である。Dirac 方程式の解の4成分は、(粒子・反粒子自由度)×(スピン自由度)であることを述べた。ただし、Pauli 表現 (1.44b), (1.47) で、上2行はエネルギー正の解、下2行は負の解に $p \ll mc$ の非相対論近似内ではほぼ対応しているが、 p が大きくなるにつれて、シフトが生じて、上2行、下2行の間に混じりが生じる。例えば、 z 方向に進む z 軸を量子化軸として上向きスピンをもつ自由 Dirac 粒子について考えると、

$$\tan 2\theta = \frac{p}{mc} \quad (1.65)$$

として、波動関数は、

$$\psi_{\uparrow} = e^{i(kz - \omega t)} \begin{pmatrix} \cos \theta \\ 0 \\ \sin \theta \\ 0 \end{pmatrix} \quad (1.66)$$

のように、負エネルギー成分が増えてくることがわかる。これを正エネルギーのスピンを有する粒子描像に繰り込んだ結果、SOI が補正として生じる。

時間変化を (1.60) のように指数関数部分に繰り込んだ定常解の方程式は

$$(c\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p} + \beta mc^2 + V)\varphi = \epsilon\varphi \quad (1.67)$$

と書かれる。 σ_j は式 (1.45) のパウリ行列、 $\boldsymbol{\alpha}$ は (1.47) の α_k を要素とするベクトル、 β は (1.47) で定義される。この形から、 φ を、2成分の φ_A, φ_B に分けて $\varphi = {}^t(\varphi_A \varphi_B)$ のように書くと、方程式 (1.67) を次のように分けて書くことができる。

$$\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}\varphi_B = c^{-1}(\delta - V)\varphi_A, \quad (1.68a)$$

$$\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}\varphi_A = c^{-1}(\delta - V + 2mc^2)\varphi_B. \quad (1.68b)$$

ただし、 $\delta = \epsilon - mc^2$ 、 $\boldsymbol{\sigma}$ はパウリ行列を並べたベクトルである。これら2式から見かけ上 φ_B を消去すると

$$c^{-2}\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}(\delta - V + 2mc^2)^{-1}\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}\varphi_A = (\delta - V)\varphi_A \quad (1.69)$$

となる。

今、電子の運動エネルギーは静止エネルギー mc^2 に比べて十分に小さいとして次のように展開する。

$$c^2(\delta - V + 2mc^2)^{-1} \approx \frac{1}{2m} \left[1 - \frac{\delta - V}{2mc^2} + \dots \right]. \quad (1.70)$$

右辺第2項は電子の速度を v として $(v/c)^2$ に相当し、この次数まで取る近似を行う。これを (1.69) へ入れることで φ_A の方程式が得られるが、規格化条件は $\langle \varphi | \varphi \rangle = \langle \varphi_A | \varphi_A \rangle + \langle \varphi_B | \varphi_B \rangle = 1$ であり、(1.68) は φ_A について閉じた方程式ではないので、 φ_B の混じり込みの分を考えておかなければならない。波動関数への1次の混じり込みは、規格化条件においては2次になるので、(1.70) では右辺第1項までを取る。 σ_j と p_i が交換すること、 $\sigma_j^\dagger = \sigma_j$ を用い、また、次の恒等式

$$(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{a})(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{b}) = (\mathbf{a} \cdot \mathbf{b}) + i[\boldsymbol{\sigma} \cdot (\mathbf{a} \times \mathbf{b})]$$

を用い、磁場 $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$ が存在する場合を考え、 $\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p} + e\mathbf{A}$ という置換えを行うと、

$$\langle \varphi_B | \varphi_B \rangle = \langle \varphi_A | \left[\frac{p^2 + e\hbar\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B}}{4m^2c^2} \right] | \varphi_A \rangle = O\left(\frac{v^2}{c^2}\right)$$

である。従って、波動関数として、

$$\varphi_a = \left(1 + \frac{p^2 + e\hbar\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B}}{8m^2c^2} \right) \varphi_A \quad (1.71)$$

を考えれば、 $(v/c)^2$ のオーダーの近似としては十分である。式 (1.69) より、非相対論的近似 ($(v/c)^2$ のオーダーまで取る) のパウリ方程式

$$\left[\frac{p^2}{2m} + V + \frac{e\hbar}{2m} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B} - \frac{e\hbar\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} \times \mathbf{E}}{4m^2c^2} - \frac{e\hbar^2}{8m^2c^2} \nabla \cdot \mathbf{E} - \frac{p^4}{8m^3c^2} - \frac{e\hbar p^2}{4m^3c^2} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B} - \frac{(e\hbar B)^2}{8m^3c^2} \right] \varphi_a = \delta\varphi_a \quad (1.72)$$

が得られる。 $\mathbf{E} = \nabla V/e$ は電場である。式 (1.72) の左辺で、第3項がゼーマンエネルギー、第4項がスピン軌道相互作用である。

スピン軌道相互作用の項で $\mathbf{B}_{so} \equiv \mathbf{p} \times \mathbf{E}/2mc^2$ と置くと、第4項の関数形は第3項と同形になる。すなわち、スピン軌道相互作用はスピン自由度側から見ると、あたかも \mathbf{B}_{so} という磁場が働いているように見える。 \mathbf{B}_{so} をスピン軌道有効磁場、と呼ぶことがある。

1.5 量子論による磁性

1.3.3 節では、古典論では磁性が説明できないことを示した。しかし、1.4 節においては、相対論と量子論を両立させる Dirac 理論において、電子が点電荷であるにも関わらず、スピン角運動量とそれに伴う磁気モーメントを持ち得ることを見た。量子論でどのように古典論の困難が回避されるかは、これからしばらく調べる問題であるが、手取り早くこのスピン角運動量がどのように磁性を生むのか、古典論のフレームワークにスピン角運動量を加えたモデルで簡単に見ておくことにしよう。

磁場 \mathbf{B} 中のハミルトニアンは、

$$\mathcal{H} = \sum_n \left[\frac{1}{2m} (\mathbf{p}_n + e\mathbf{A}(\mathbf{r}_n))^2 + U(\mathbf{r}_n) + g\mu_B \mathbf{s}_n \cdot \mathbf{B} \right] + V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots) \quad (1.73)$$

で与えられる。原子核のポテンシャルを $U(\mathbf{r}_n)$ と書いた。また、(1.52) では、 \mathbf{s} に角運動量の次元を持たせて、 $(\hbar/2)\boldsymbol{\sigma}$ を \mathbf{s} としたが、通常のスピン定義に合わせて

$$\mathbf{s} : \frac{\hbar\boldsymbol{\sigma}}{2} \rightarrow \frac{\boldsymbol{\sigma}}{2} \quad (1.74)$$

と、 \hbar の分だけ定義を変更している。和の中の3番目の項が、1.4 節で現れたゼーマン項で、 g は **g 因子** (g-factor) と呼ばれ、式 (1.72) の範囲では、ちょうど2である。量子電磁力学の範囲では、電磁場の影響により2よりわずかに大きくなる。後述するように軌道角運動量も含めて g 因子の形に書くことができ、これはランダウの g 因子と呼ばれる。また、ここではスピン軌道相互作用は考慮していない。

以前と同様に、対称ゲージ $\mathbf{A}(\mathbf{r}_n) = (\mathbf{B} \times \mathbf{r}_n)/2$ を取ると、

$$\mathcal{H} = \sum_n \left[\frac{\mathbf{p}_n^2}{2m} + U(\mathbf{r}_n) \right] + V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots) \quad \mathcal{H}_0 \quad (1.75a)$$

$$+ \mu_B \sum_n (\mathbf{l}_n + g\mathbf{s}_n) \cdot \mathbf{B} \quad \mathcal{H}_1 \quad (1.75b)$$

$$+ \frac{e^2}{8m} \sum_n \{ r_n^2 B^2 - (\mathbf{B} \cdot \mathbf{r}_n)^2 \} \quad \mathcal{H}_2 \quad (1.75c)$$

である。軌道角運動量もスピン同様に \hbar 単位として

$$\hbar \mathbf{l}_n \equiv \mathbf{r}_n \times \mathbf{p}_n \quad (1.76)$$

としている。 $\mathcal{H}_0, \mathcal{H}_1, \mathcal{H}_2$ は、 B の次数 0, 1, 2 にそれぞれ対応している。

空間座標、運動量演算子間には交換関係

$$[r_{n\alpha}, p_{n\beta}] = r_{n\alpha} p_{n\beta} - p_{n\beta} r_{n\alpha} = i\hbar \delta_{\alpha\beta} \quad (\alpha, \beta = x, y, z) \quad (1.77)$$

が成立する。また、式 (1.74) の再定義より

$$[s_{n\alpha}, s_{n\beta}] = i s_{n\gamma} \quad (\alpha, \beta, \gamma = x, y, z \text{ (cyclic)}) \quad (1.78)$$

である。軌道角運動量についても同様に、

$$[l_{n\alpha}, l_{n\beta}] = i l_{n\gamma} \quad (\alpha, \beta, \gamma = x, y, z \text{ (cyclic)}) \quad (1.79)$$

である。

磁気モーメントは、式 (1.35) と同様に求められる。

$$\begin{aligned} \mu &= -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{B}} = -\mu_B \sum_n (\mathbf{l}_n + g \mathbf{s}_n) - \frac{e^2}{4m} \sum_n \{r_n^2 \mathbf{B} - \mathbf{r}_n (\mathbf{r}_n \cdot \mathbf{B})\} \\ &= -\mu_B \sum_n (\mathbf{l}_n + g \mathbf{s}_n) - \frac{e^2}{4m} \sum_n (\mathbf{r}_n \times (\mathbf{B} \times \mathbf{r}_n)). \end{aligned} \quad (1.80)$$

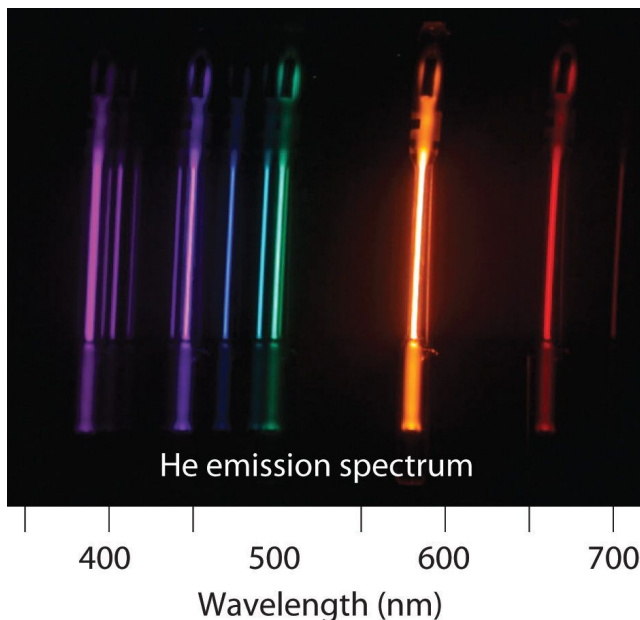
これと (1.35) を比べると、当然ながら、 \mathbf{s}_n の分だけ余計な磁気モーメントが生じていることがわかる。

以上を単純に見ると、相対論的量子力学によりスピン角運動量と磁気モーメントが生じ、それが量子論における磁性の説明につながる、と思われるかもしれないが、無論そうではない。常磁性項、反磁性項ともに、軌道角運動量、粒子の空間分布に量子化が生じ、更に、粒子の統計性によって古典とは異なる分布が生じるため、様々な形で磁気モーメントが現れる。ここまで見たのは、これから磁性を考えていくための最低限の道具立てである。まずは、ここで述べた量子論の影響が特徴的に現れる原子やイオンの磁性について、章を改めてみることにしよう。

粒子のスピンについてももう少しコメントしておこう。これは、**核磁性**のことである。原子核を構成する主な粒子は陽子、中性子であるが、実験によりこれらは、スピン 1/2 の粒子であることがわかっている ([1] にはその歴史が上手に描かれている)。Dirac 方程式によって導入されたスピンであったが、陽子や中性子などの核子は電子とは異なるハドロンと呼ばれる粒子で、Dirac 粒子とは言えない。実際、 g 因子も Dirac 方程式が示す 2 とは大きく異なる。陽子は $+e$ の電荷を持っているので、磁気モーメントを持つことが理解できる。一方、中性子はトータルな電荷は持たないが、磁気モーメントを有する。これは中性子の持つ内部構造—電荷分布—によるものである。以上のことから、磁気を使って様々なことを調べる膨大な分野が開かれてきた。代表は、今や命を守るための代表的な検査装置である磁気共鳴イメージング (magnetic resonance imaging, MRI) である。また、中性子の電荷を持たない特性を生かし、中性子回折 (neutron diffraction) は磁気構造を調べるための強力な手法として使用されている。

第2章

局在電子系の磁性



クーロンポテンシャルによる閉じ込め、すなわち水素原子スペクトルの問題は、初等量子力学の総仕上げであり、原子・分子分光学のスタートでもあるが、更に磁性物理学に取っても大事な出発点の1つである。磁性の基礎としての局在電子系の問題は、局在ポテンシャル中の多電子問題と捉えることもできる。ここから、どのようにして磁性が出てくるのか、が本章の主題である。

2.1 局在多電子問題

原子やイオンのような局在電子系の磁性について考えよう。これらが結晶中にある場合には、周辺の結晶の影響も考える必要がある。そこで、ハミルトニアンを

$$\mathcal{H}_L = \mathcal{H}_{L0} + \mathcal{H}_C + \mathcal{H}_{SOI} + \mathcal{H}_{CF} \quad (2.1)$$

と書いてみる。 \mathcal{H}_{L0} は通常を中心力場ハミルトニアン、 \mathcal{H}_C は電子間クーロン相互作用ハミルトニアン、 \mathcal{H}_{SOI} はスピン軌道相互作用、そして、 \mathcal{H}_{CF} は、周辺の結晶が作る結晶場 (crystal field) のハミルトニアンである。 \mathcal{H}_{CF} の強さは状況に応じて様々であり、影響が大きい場合は、配位子 (ligand) の影響を考えて一電子問題を解きなすところから始める必要がある [2]。気体状態などではこの項は存在しない。

2.1.1 中心力場問題

\mathcal{H}_{L0} は運動エネルギーと核の作る中心力場 $V_{sp}(r)$ のハミルトニアンで

$$\mathcal{H}_{L0} = \sum_j \left[\frac{p_j^2}{2m} + V_{sp}(r_j) \right] \quad (2.2)$$

である。基本的に水素原子ポテンシャル中の電子問題と（含む形で）ほぼ同じであり、エネルギー固有状態は (n, l, m) : (主量子数, 方位量子数, 磁気量子数) で指定される。球座標 (r, θ, φ) 表示での波動関数の具体形は,

$$\psi_{nlm}(\mathbf{r}) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (2.3)$$

である。 $R_{nl}(r)$ は動径方向波動関数で、 $V_{\text{sp}}(r)$ が r^{-1} に比例するクーロンポテンシャルであれば,

$$R_{nl}(r) = b_{nl}\rho^l e^{-\rho/2} L_{n+l-1}^{2l+1}(\rho), \quad \rho \equiv \frac{2}{n} \frac{r}{a_0} \quad (2.4)$$

となる。 b_{nl} は規格化定数、 L_{n+l-1}^{2l+1} はラゲール陪多項式で $n+l-(2l+1) = n-l-1$ 次の多項式、 a_0 は長さの次元を持つ量で、水素原子問題ではボーア半径である。また、 $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ は球面調和関数である [3]。固有エネルギーは水素原子ポテンシャルの場合は l について縮退しており、主量子数 n の関数として

$$\epsilon_{nl} = -\frac{R_\infty}{n^2}, \quad R_\infty = \frac{me^4}{8\epsilon_0 h^3 c} \quad (2.5)$$

である。

ただし、このままでは、前章で見たスピン自由度が抜けている。そこで、多くの非相対論近似でやるように、この軌道自由度への直積としてスピン自由度 σ を考えることにする。 \mathcal{H}_{L0} を第 2 量子化形式で、

$$\mathcal{H}_{L0} = \sum_{nl} \epsilon_{nl} \sum_{m\sigma} a_{nlm\sigma}^\dagger a_{nlm\sigma} \quad (2.6)$$

と書く。

2.1.2 ラーモア歳差運動

量子化が軌道角運動量による磁気モーメントに与える影響を調べよう。原子番号 Z の Coulomb ポテンシャル

$$V_{\text{sp}}(r_j) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_j} \quad (2.7)$$

を考える。全軌道角運動量 $\hbar\mathbf{L}$ を各軌道の角運動量の和として

$$\hbar\mathbf{L} = \hbar \sum_i \mathbf{l}_i \quad (2.8)$$

と書く。軌道の効果に集中するためスピン \mathbf{s} の項を落として、(1.75b) の項を

$$\mathcal{H}_1 = \mu_B \mathbf{L} \cdot \mathbf{B} = \mu_B L_z B \quad (2.9)$$

とする。 \mathbf{B} の向きを z 軸に取った。 L_z は

$$L_z = M : -L, -L+1, \dots, L-1, L$$

のように方向量子化されている。磁場中でのこの電子のエネルギーは、磁場ゼロの値を E_0 として

$$E = E_0 + \mu_B M B \equiv E_0 + \hbar\omega_L M, \quad \omega_L \equiv \frac{\mu_B B}{\hbar} = \frac{eB}{2m} \text{ (Larmor frequency)} \quad (2.10)$$

である。

z 軸方向に印可した磁場 \mathbf{B} 中での \mathbf{L} の運動を調べる。 \mathbf{L} の Heisenberg 運動方程式は、式 (1.75) のハミルトニアンを使って、

$$\frac{d\mathbf{L}}{dt} = \frac{1}{i\hbar} [\mathbf{L}, \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2] \quad (2.11)$$

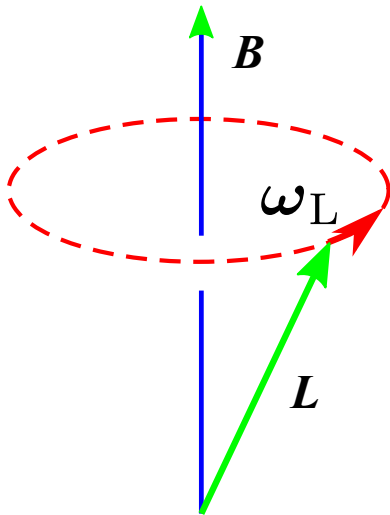


図 2.1 ラーモア歳差運動の模式図. 電子の角運動量ベクトル L が磁場 B を軸として, 角振動数 ω_L で歳差回転運動をする.

である. ハミルトニアンの内, B の 0 次の項 \mathcal{H}_0 は, 今の問題では, 式 (2.2) の \mathcal{H}_{L0} である. また, B の 2 次以上の項は今は無視することにして \mathcal{H}_2 を落とす. 磁場 B の軸対称性, ポテンシャルの球対称性から L_z は保存量で全ハミルトニアンと交換する. 残る L_x, L_y については,

$$\frac{dL_x}{dt} = -\omega_L L_y, \quad \frac{dL_y}{dt} = \omega_L L_x \quad (2.12)$$

より,

$$L_x(t) = L_0 \cos(\omega_L t + \theta_0), \quad L_y(t) = L_0 \sin(\omega_L t + \theta_0) \quad (2.13)$$

となって, L_x, L_y は 2 次元平面内で角振動数 ω_L で円運動を行っており, 全体として図 2.1 のように **Larmor 歳差運動**と呼ばれる歳差運動を行っている.

これを更に一般的に述べたものが, **ラーモアの定理** (Larmor theorem) は [4] と呼ばれ, (i) 中心力ポテンシャルの静止, (ii) 磁場 B の周りのポテンシャルの軸対称, (iii) B の 1 次までの現象, という条件下で, 磁場 B 中の電子系の運動は, B を軸とする角速度 ω_L の回転座標系から見た時 $B = 0$ の時の運動と同じに見える, と記述される. 以上は軌道角運動量の場合であったが, スピン角運動量の場合は, 磁気モーメント表式に g 因子が付くため, ラーモア振動数も g 因子が付き,

$$\omega_L = g \frac{eB}{2m} \approx \frac{eB}{m} \quad (2.14)$$

である. 更に核磁気モーメントなど, 様々な場合についても ω_L という表記は使用され, B の係数を一般に γ と書き (すなわち, $\omega_L = \gamma B$), γ を**磁気回転比** (gyromagnetic ratio) と呼ぶ. これらは, 磁気共鳴 (magnetic resonance) 実験の基礎となる. 磁気共鳴実験については, また後で触れる.

2.2 希ガス原子, 閉殻イオン芯の磁性

第 1 章冒頭で「磁性を身近に実感するのは永久磁石」ということを述べた. 比べると, 気体が磁性を持つ, というのは実感しにくいかもしれない. しかし, 孤立した原子・分子が磁性を持てば, その集団である気体も当然磁性を持つことになる. 気体の磁性が表舞台に現れる例として, 宇宙空間で星が形成される際, 重力と同様に星間磁場 ($\sim 10^{-10}$ T) が磁性に働いて星間ガスの集積が起こる, と言われている^{*1}. 別の例として, レーザー冷却した原子気体の保持, 冷却が挙げられる. 磁気モーメントによるゼーマン分裂に磁場勾配によって空間分布を付けることで, 磁気モーメントを持つ原子を空間の一点付近に集めることができる (磁気トラップ). エネルギーの高い原子はトラップ

^{*1} ただし, 最近のアルマ望遠鏡での観測では, 磁場の効果は弱いのではないかと推測されている [5].

Z	Element	Susceptibility
2	He	-1.9×10^{-6}
10	Ne	-7.2×10^{-6}
18	Ar	-19.4×10^{-6}
36	Kr	-28×10^{-6}
54	Xe	-43×10^{-6}

表 2.1 希ガス原子のモル帯磁率

の中心より遠い位置への分布が多くなり、この付近のゼーマン分裂に合ったエネルギーの電磁波 (ラジオ波) を照射することで、高エネルギー原子を選択的に蒸発させて冷却することができる (蒸発冷却)。

(n, l) 軌道状態だけが問題となる状況を考え、軌道角運動量 \mathbf{L} 、スピン角運動量 \mathbf{S} 、全角運動量 \mathbf{J} は

$$\mathbf{L} = \sum_j \mathbf{l}_j = \sum_{\sigma} \sum_{mm'} \langle m | \mathbf{l} | m' \rangle_{nl} a_{m\sigma}^{\dagger} a_{m'\sigma}, \quad (2.15a)$$

$$\mathbf{S} = \sum_j \mathbf{s}_j = \sum_m \sum_{\sigma\sigma'} \left(\frac{\sigma}{2} \right)_{\sigma\sigma'} a_{m\sigma}^{\dagger} a_{m\sigma'}, \quad (2.15b)$$

$$\mathbf{J} = \sum_j \mathbf{j}_j = \mathbf{L} + \mathbf{S}. \quad (2.15c)$$

電子が閉殻構造である He, Ne, Ar など不活性気体 (希ガス) や Ag^+ などのイオン芯は、軌道角運動量、スピン角運動量ともに電子同士で相殺し、 $L = S = 0$ である。すなわち、この場合は、常磁性項による磁気モーメントはゼロになる、というのが結論である。もちろん、これは重要な情報であり、このことから式 (1.80) の第 2 項の反磁性項が生き残ることになる。この項による磁気モーメントは

$$\mu_{\text{dia}} = -\frac{e^2}{4m} \sum_n [\mathbf{r}_n \times (\mathbf{B} \times \mathbf{r}_n)] = -\frac{e}{2} \sum_n [\mathbf{r}_n \times (\boldsymbol{\omega}_L \times \mathbf{r}_n)] = -\frac{\mu_B}{\hbar} \sum_n [\mathbf{r}_n \times (m\mathbf{v}_n)] \quad (2.16)$$

である。 $\boldsymbol{\omega}_L$ は、式 (2.10) のラーモア周波数で B をベクトルにしたものである。式 (2.16) は、反磁性がラーモア歳差運動から出てくる運動量と座標ベクトルとの外積、すなわちラーモア歳差運動に起因する角運動量によって生じていることを示しており、このことからこれを **Larmor 反磁性** (Larmor diamagnetism) と呼ぶ。 $L = 0$ すなわちゼロ磁場では角運動量がない状態に磁場によって誘起される磁気モーメントについては、1.3.2 節において古典的に計算した。式 (2.16) を量子力学的に計算しても同じ結果が得られ、

$$\mu_d = -\frac{e^2}{4m} \langle x^2 + y^2 \rangle B = -\frac{e^2}{6m} \langle r^2 \rangle B \quad (2.17)$$

である。ここで、式 (2.4) の動径方向波動関数で $\langle x^2 + y^2 \rangle = (2/3) \langle r^2 \rangle$ であることを用いた。原子番号 Z であるような物質のモル帯磁率は、

$$\chi = -\frac{N_A Z e^2 \langle r^2 \rangle}{6m} \quad (2.18)$$

となる。これから、帯磁率測定によって原子 (イオン) 半径の見積もり値が与えられることになる [6]。表 2.1 の帯磁率の実験値と比較すると、

$$\langle r^2 \rangle \sim a_B^2 \quad (2.19)$$

となっていることがわかる。

2.3 磁性イオンの電子状態

次に希ガスではゼロになっていた常磁性項が現れる例を考える。強磁性その他、磁性が極めて大きな効果を現わすのは、不完全殻を持つ**磁性イオン**と呼ばれるイオンである。

2.3.1 基底多重項 – フントの規則 –

角運動量 l の軌道は, z 成分の固有値 m が, $m = -l, -l + 1, \dots, l$ の値を取り得, 更にスピン自由度も入れて, $2(2l + 1)$ の状態を持っている. これに複数の電子を詰めた多体状態は, 式 (2.15) の L, S を使い, (L, S) と書くことができる.

これらは, 式 (2.1) の中で \mathcal{H}_{L0} のみの段階では縮退しているが, Coulomb 相互作用 \mathcal{H}_C を考慮すると (L, S) 状態に分裂が生じる. これらは, それぞれ $(2L + 1)(2S + 1)$ 重に縮退している. この状態を LS 多重項と呼ぶ.

これらの内, どのような状態が基底状態となるのかを考察するため, Coulomb 相互作用を

$$\mathcal{H}_C = \frac{1}{2} \sum_{m_1, \dots, m_4} \sum_{\sigma_1 \sigma_2} \left\langle m_1 m_2 \left| \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right| m_3 m_4 \right\rangle a_{m_1 \sigma_1}^\dagger a_{m_2 \sigma_2}^\dagger a_{m_3 \sigma_3} a_{m_4 \sigma_4} \quad (2.20)$$

と表す (l は標記から省略). ブラケットの項を座標表示で書くと

$$\left\langle m_1 m_2 \left| \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right| m_3 m_4 \right\rangle = \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 u_{m_1}^*(\mathbf{r}_1) u_{m_2}^*(\mathbf{r}_2) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} u_{m_3}(\mathbf{r}_2) u_{m_4}(\mathbf{r}_1) \quad (2.21)$$

である.

この (m_1, \dots, m_4) の組み合わせは, d 軌道であれば $5^4 = 625$ 個あり, f 軌道は更に膨大になる. そこで, 特に大きな寄与の項を考える. 式 (2.21) から, $m_1 = m_2 = m_3 = m_4$ が最も大きな寄与を与え,

$$\left\langle m_1 m_1 \left| \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right| m_1 m_1 \right\rangle a_{m_1 \uparrow}^\dagger a_{m_1 \downarrow}^\dagger a_{m_1 \uparrow} a_{m_1 \downarrow} = U_0 \sum_m \hat{n}_{m \uparrow} \hat{n}_{m \downarrow} \quad (\hat{n}_{m \sigma} = a_{m \sigma}^\dagger a_{m \sigma}) \quad (2.22)$$

となる. 右辺でスピニング (\uparrow, \downarrow) となっているのは, 式 (2.20) のスピンの項も考慮したフェルミ統計 (パウリ原理) のためである. 結局上式は, 同じ軌道に入った (\uparrow, \downarrow) 電子間の Coulomb 反発を表す.

次が, $m_1 = m_4 \neq m_2 = m_3$ の場合で,

$$\frac{1}{2} \sum_{m_1 \neq m_2} U(m_1, m_2) \hat{n}_{m_1} \hat{n}_{m_2} \quad \left(\hat{n}_m = \sum_{\sigma} n_{m \sigma} \right) \quad (2.23)$$

である. これは, 別の軌道の電子間の Coulomb 反発を表す.

更にその次が $m_1 = m_3 \neq m_2 = m_4$ の場合で,

$$\frac{1}{2} \sum_{m_1 \neq m_2} \sum_{\sigma_1 \sigma_2} J(m_1, m_2) a_{m_1 \sigma_1}^\dagger a_{m_2 \sigma_2}^\dagger a_{m_1 \sigma_2} a_{m_2 \sigma_1} = -\frac{1}{2} \sum_{m_1 \neq m_2} J(m_1, m_2) \left(\frac{1}{2} \hat{n}_{m_1} \hat{n}_{m_2} + 2\mathbf{s}_{m_1} \cdot \mathbf{s}_{m_2} \right) \quad (2.24)$$

Element	Configuration	Ion	Configuration	L	S
Sc	$3d^1 4s^2$				
Ti	$3d^2 4s^2$	Ti ³⁺ , V ⁴⁺	$3d^1$	2	1/2
V	$3d^3 4s^2$	V ³⁺	$3d^2$	3	1
Cr	$3d^5 4s^1$	Cr ³⁺ , V ²⁺	$3d^3$	3	3/2
Mn	$3d^5 4s^2$	Mn ³⁺ , Cr ²⁺	$3d^4$	2	2
Fe	$3d^6 4s^2$	Fe ³⁺ , Mn ²⁺	$3d^5$	0	5/2
Co	$3d^7 4s^2$	Co ³⁺ , Fe ²⁺	$3d^6$	2	2
Ni	$3d^8 4s^2$	Co ²⁺	$3d^7$	3	3/2
Cu	$3d^{10} 4s^1$	Ni ²⁺	$3d^8$	3	1
Zn	$3d^{10} 4s^2$	Cu ²⁺	$3d^9$	2	1/2

表 2.2 3d 遷移金属イオンの電子配置, L および S .

である。ここで、 s_m は軌道 m のスピン演算子で、すでに式 (2.15b) の中で定義しているが、改めて書くと

$$s_m = \sum_{\sigma_1 \sigma_2} \left(\frac{\sigma}{2} \right)_{\sigma_1 \sigma_2} a_{m\sigma_1}^\dagger a_{m\sigma_2} \quad (2.25)$$

である。式 (2.24) で、最後に $2s_{m_1} \cdot s_{m_2}$ という項が現れ、不思議に思われるが、2 電子のスピン空間 ($2 \times 2 = 4$ 次元) において、左右両辺を 4×4 行列で表してみると、同じになるため、このような表現が可能であることがわかる。

行列要素 $J(m_1, m_2)$ は**交換積分** (exchange integral) と呼ばれる。Coulomb ポテンシャルの Fourier 変換を使うと、

$$J(m_1, m_2) = \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 u_{m_1}^*(\mathbf{r}_1) u_{m_2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} u_{m_1}(\mathbf{r}_2) u_{m_2}^*(\mathbf{r}_2) \quad (2.26a)$$

$$= \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 u_{m_1}^*(\mathbf{r}_1) u_{m_2} \left[\int d\mathbf{q} \frac{e^2}{\epsilon_0 q^2} e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)} \right] u_{m_1}(\mathbf{r}_2) u_{m_2}^*(\mathbf{r}_2) \quad (2.26b)$$

$$= \int d\mathbf{q} \frac{e^2}{\epsilon_0 q^2} \left| \int d\mathbf{r}_1 u_{m_1}^*(\mathbf{r}_1) u_{m_2}(\mathbf{r}_1) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_1} \right|^2 > 0 \quad (2.26c)$$

となって、 $J(m_1, m_2)$ が正であることがわかる。このことから、2 つの軌道に入った電子のスピンは、クーロン相互作用により向きをそろえようとする力が働くことになる。これは、ごく単純には、同じ状態の電子はパウリ原理で相互を避けようとするため、結果としてクーロンエネルギーを下げることから生じるものである。

以上から、基底多重項は次の**フントの規則** (Hund rule) により決められることがわかる。

フントの規則

1. S を最大とする多重項
2. S 最大の多重項が複数ある場合は、その中で最大の L を持つもの

表 2.2 の LS 多重項はこのフントの規則により決めたものである。

付録 2A：第 2 量子化の方法

第 2 量子化は、物理専攻であれば学部の量子力学で学んでいるはずであるが、本講義には様々なところから入って来られた方もいらっしゃるので、ここで簡単にまとめておく。物理的な意味合いや、数学的な証明は、教科書を参照して欲しい。第 2 量子化の導入で評価の高い教科書は、[7, 8] など。また、[1] の解説なども良いとされている。

2A.1 生成消滅演算子

同種多粒子系を扱う際に一粒子の固有状態を $(1, 2, \dots)$ として、多粒子系の状態を、 j 番目の固有状態を占有する粒子数 n_j の組で表現する。

$$|n\rangle = |n_1, n_2, \dots\rangle. \quad (2A.1)$$

これを**数表示** (number representation) と呼ぶ。すべての状態が空である状態を真空と呼び $|0\rangle$ で表す。ここで、 j 状態に粒子を 1 つ付け加える操作を行う演算子を考え、**生成演算子** (creation operator) と呼ぶ。これを a_j^\dagger と表すと、

$$a_j^\dagger |0\rangle = |1_j\rangle. \quad (2A.2)$$

a_j^\dagger のエルミート共役演算子 a_j は j 状態の粒子数を 1 つ減らす。また、真空に作用させるとゼロになる。これを**消滅演算子** (annihilation operator) と呼ぶ。

以下は、同種粒子の統計性により扱いが別れる。これは、フェルミ粒子の統計性を考えれば明らかであり、1 つの状態を 1 粒子だけが占有できるので、 a_j^\dagger により j 状態にどんどん粒子を増やすことはできないはずである。すなわ

ち, $(a_j^\dagger)^2 = (a_j)^2 = 0$ である. また, $a_j a_j^\dagger |0\rangle = |0\rangle$, $a_j^\dagger a_j |1_j\rangle = |1_j\rangle$ である. 以上から, フェルミ粒子に対する生成消滅演算子は次の反交換関係を満たすことがわかる.

$$[a_i, a_j]_+ = [a_i^\dagger, a_j^\dagger]_+ = 0, \quad [a_i, a_j^\dagger]_+ = \delta_{ij}. \quad (2A.3)$$

ただし, $[A, B]_+ = AB + BA$ である. また, $\hat{n}_j \equiv a_j^\dagger a_j$ を状態 $|\mathbf{n}\rangle$ に作用させると, $n_j = 0, 1$ の場合に分けて考えれば,

$$\hat{n}_j |\mathbf{n}\rangle = n_j |\mathbf{n}\rangle \quad (2A.4)$$

であるから, \hat{n}_j は状態 j の占有数を固有値に持つ**粒子数演算子** (number operator) であることがわかる.

ボース粒子の場合, 生成消滅演算子を, b_j^\dagger , b_j と表すと, $b_j |0\rangle = 0$ については同じであるが, 反交換関係の代わりに次の交換関係が成り立つ.

$$[b_i, b_j] = [b_i^\dagger, b_j^\dagger] = 0, \quad [b_i, b_j^\dagger] = \delta_{ij}. \quad (2A.5)$$

粒子数演算子については同様である.

$$\hat{n}_j |\mathbf{n}\rangle = b_j^\dagger b_j |\mathbf{n}\rangle = n_j |\mathbf{n}\rangle. \quad (2A.6)$$

ここから更に, (少々規格化定数の計算が必要だが) 真空状態から状態 $|n_j\rangle$ を生成するには,

$$|n_j\rangle = \frac{1}{\sqrt{n_j!}} (a_j^\dagger)^{n_j} |0\rangle \quad (2A.7)$$

とすれば良いことがわかる.

2A.2 演算子の表現

以上のように, 第2量子化法では粒子の統計性を生成消滅演算子の(反)交換関係で表現できるため, 例えばフェルミオンの統計性を反映したスレーター行列式表現のような形式に比べて一般に簡明である. このため, 多体問題ではもっぱら第2量子化の方法が使用される.

他粒子の演算子が, 一粒子の演算子の和で書けているとする. 座標表示で

$$\mathcal{F}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots) = \sum_i f(\mathbf{r}_i) \quad (2A.8)$$

である時, フェルミオンであれば, スレーター行列を $|\psi_{1,2,\dots}\rangle$ のように書いて

$$\langle \psi_{m_1, m_2, \dots} | \mathcal{F} | \psi_{n_1, n_2, \dots} \rangle = \sum_i \langle \psi_{m_1, m_2, \dots} | f(\mathbf{r}_i) | \psi_{n_1, n_2, \dots} \rangle \quad (2A.9)$$

のように大がかりな表現となる.

第2量子化法では,

$$F = \sum_{mn} \langle m | f | n \rangle a_m^\dagger a_n$$

$$\langle m | f | n \rangle = \int d\mathbf{r} \phi_m^*(\mathbf{r}) f(\mathbf{r}) \psi_n(\mathbf{r}) \quad (2A.10)$$

と定義することで

$$\langle \psi_{m_1, m_2, \dots} | \mathcal{F} | \psi_{n_1, n_2, \dots} \rangle = \langle \mathbf{m} | F | \mathbf{n} \rangle \quad (2A.11)$$

と計算できる. $|\mathbf{m}\rangle$ などは対応する状態の数表示である.

2粒子演算子 $g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ などについても, 例えば,

$$G = \frac{1}{2} \sum_{klmn} \langle kl | g | mn \rangle a_k^\dagger a_l^\dagger a_n a_m \quad (2A.12)$$

として, 同様に対処できる.

参考文献

- [1] 朝永振一郎. スピンはめぐるー成熟期の量子力学 (自然選書). 中央公論社, 7 1974.
- [2] 上村洸, 菅野暁, 田辺行人. 配位子場理論とその応用 (物理科学選書). 裳華房, 6 1969.
- [3] Walter Greiner. *Quantum Mechanics: An Introduction*. Springer, 2 2009.
- [4] Leon Brillouin. A theorem of larmor and its importance for electrons in magnetic fields. *Phys. Rev.*, Vol. 67, pp. 260–266, Apr 1945.
- [5] Patricio Sanhueza, Josep Miquel Girart, Marco Padovani, Daniele Galli, Charles L. H. Hull, Qizhou Zhang, Paulo Cortes, Ian W. Stephens, Manuel Fernández-López, James M. Jackson, Pau Frau, Patrick M. Koch, Benjamin Wu, Luis A. Zapata, Fernando Olguin, Xing Lu, Andrea Silva, Ya-Wen Tang, Takeshi Sakai, Andrés E. Guzmán, Ken'ichi Tatematsu, Fumitaka Nakamura, and Huei-Ru Vivien Chen. Gravity-driven magnetic field at ~ 1000 au scales in high-mass star formation. *The Astrophysical Journal Letters*, Vol. 915, No. 1, p. L10, June 2021.
- [6] J. H. Van Vleck. *The Theory Of Electric And Magnetic Susceptibilities*. 08 2015.
- [7] Richard P. Feynman. *Statistical Mechanics: A Set Of Lectures (Frontiers in Physics)*. CRC Press, 8 2019.
- [8] L. D. Landau. *Quantum Mechanics (Non-Relativistic Theory) Course of Theoretical Physics , Volume 3, Third Edition*. Butterworth-Heinemann, 1 1981.