

講義ノート 磁性 第3回

2022年4月20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)

2.4 LS 結合

Hund の規則を説明するために Coulomb 相互作用を考慮した。固体中の局在電子系を表すハミルトニアン (2.1) を見ると、更に \mathcal{H}_{SOI} , \mathcal{H}_{CF} がある。これらをいきなりすべて考慮することは困難であり、より影響の大きいものを先に考え、それをベースにして他を摂動として取り入れていくのが通常やり方である。まず、 \mathcal{H}_{CF} に比べて \mathcal{H}_{SOI} の影響が強い場合を調べよう。この方法にも、(i) 多電子の LS 多重項を考え、 \mathcal{H}_{SOI} によってこれらが更にどのように分裂するか調べる (LS 結合); (ii) スピン軌道相互作用を考えて1電子の状態を得た上で、ここから多電子の状態を構築する (j-j 結合); という、代表的な2つのアプローチを始め、様々なやり方が考えられる。図 2.2 に模式的に示したこれら (i), (ii) について、本節、次節でそれぞれ見て行こう。

2.4.1 1 電子スピン軌道相互作用

一度1電子のハミルトニアンに戻って、式 (1.72) の第3項スピン軌道相互作用 (SOI) の項を改めて書くと、

$$-\frac{e\hbar\boldsymbol{\sigma}\cdot\mathbf{p}\times\mathbf{E}}{4m^2c^2} = -\frac{e^2\hbar}{4m^2c^2}\boldsymbol{\sigma}\cdot(\mathbf{p}\times\nabla V) = \frac{e^2\hbar}{2m^2c^2}\zeta(r)\mathbf{s}\cdot\mathbf{l} \equiv \xi(r)\mathbf{l}\cdot\mathbf{s} \quad (2.27)$$

となる。 $V(r)$ は球対称ポテンシャルで、座標原点を球対称中心位置に取って $V(r)$ の形に書き、 $\nabla V = (\mathbf{r}/r)(dV(r)/dr) \equiv \zeta(r)\mathbf{r}$ とし、 $\mathbf{l} = \mathbf{r}\times\mathbf{p}$ を用いた。ポテンシャルをクーロンポテンシャル $V(r) = -Ze^2/(4\pi\epsilon_0r)$ とすると、

$$\xi(r) = \frac{Ze^2}{2m^2c^2} \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)r^3} \quad (2.28)$$

で、スピン軌道相互作用が原子番号 Z の大きな原子の、 r の小さな軌道、すなわち原子コアに近い軌道について、より重要であることがわかる。開殻構造を持つ原子・イオンの例として $3d$ に開殻構造を持つ遷移金属、 $4f$ に持つランタノイドの例を挙げたが、この傾向を考えると、 \mathcal{H}_{SOI} を先に考える扱いは表 2.2 に挙げた $3d$ 遷移金属に比べて、ランタノイドの方に適している。

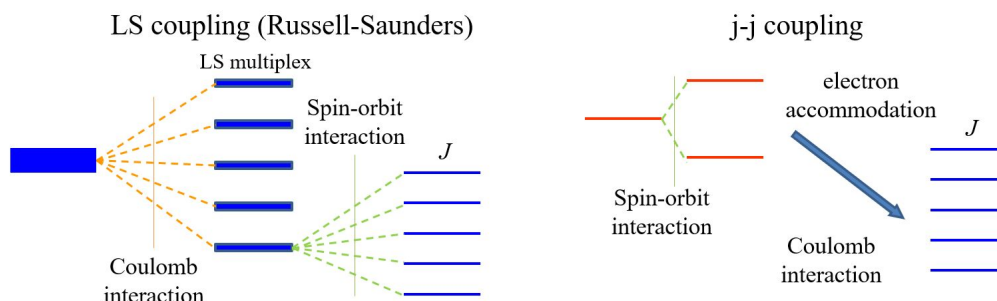


図 2.2 Coulomb 相互作用により LS 多重項に分裂し、スピン軌道相互作用が更に J を量子数とする準位に分裂させる様子を調べる LS 結合 (Russell-Saunders 結合) アプローチと、一電子状態としてスピン軌道相互作用を考慮した準位に電子を詰めて Coulomb 相互作用を調べる j-j 結合アプローチの模式図。

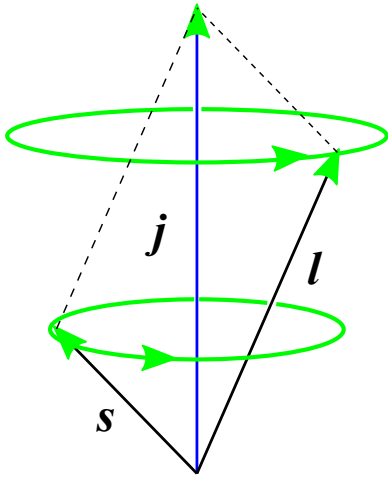


図 2.3 j の周りに l, s が歳差運動する様子の模式図.

1 電子ハミルトニアンは

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{so} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r}) + \xi(r)\mathbf{l} \cdot \mathbf{s} \quad (2.29)$$

となる.

(2.27) は, l, s とは交換せず, これらは運動の恒量ではなくなる. これは, (1.78), (1.79) の交換関係から明らかである. 一方, 例えば,

$$[\mathbf{l} \cdot \mathbf{s}, \hat{l}_z] = i\hbar(-l_y s_x + l_x s_y), \quad [\mathbf{l} \cdot \mathbf{s}, \hat{s}_z] = i\hbar(-l_x s_y + l_y s_x) = -[\mathbf{l} \cdot \mathbf{s}, \hat{l}_z]$$

であることなどからわかるように, 全角運動量

$$\mathbf{j} = \mathbf{l} + \mathbf{s} \quad (2.30)$$

は, (2.27) と交換し, 中心力ポテンシャルの \mathcal{H}_0 とも当然交換するから, 運動の恒量である. また, \mathbf{j} は, 角運動量の交換関係 (1.78), (1.79) と同型の交換関係を満たすことから, 同様に方向量子化し, その固有関数は, $|j, m\rangle$ ($m = -j, -j+1, \dots, j$) と (j, m) で指定される. $|j, m\rangle$ は, \mathcal{H}_0 の固有関数の展開和として得られる.

一方, l^2, s^2 はやはり交換関係から計算してみればわかるように, $l \cdot s$ と交換し, \mathcal{H} と交換するのでこれらは恒量である. $l \cdot s$ を

$$\mathbf{l} \cdot \mathbf{s} = (\mathbf{l} + \mathbf{s}) \cdot \mathbf{s} - s^2 = \mathbf{j} \cdot \mathbf{s} - s^2$$

などに変形すればわかるように, 恒量である \mathbf{j} に対して, \mathbf{s} や \mathbf{l} が式 (2.9) と同型の項を持っていることがわかる. すなわち, これは古典的なモデルでは, 図 2.3 のように, \mathbf{j} を軸として, \mathbf{l} および \mathbf{s} が (2.30) を満たしながら歳差運動している状況を表している. 歳差運動の速さ (角速度) が, スピン軌道相互作用の強さ ξ に比例する.

この時の $l \cdot s$ の固有値は,

$$2\mathbf{l} \cdot \mathbf{s} = (\mathbf{l} + \mathbf{s})^2 - l^2 - s^2 = j^2 - l^2 - s^2 \quad (2.31)$$

より,

$$[j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)]/2 = \frac{1}{2} \left[j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4} \right] \quad (2.32)$$

である.

以上から, エネルギー固有値は

$$\epsilon_{nlj} = \epsilon_{nl} + \frac{\eta_{nl}}{2} \left[j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4} \right] \quad (2.33)$$

と書くことができる. ここで, η_{nl} は動径波動関数と $\xi(r)$ の積分

$$\eta_{nl} = \int_0^\infty \xi(r) R_{nl}(r)^2 r^2 dr \quad (2.34)$$

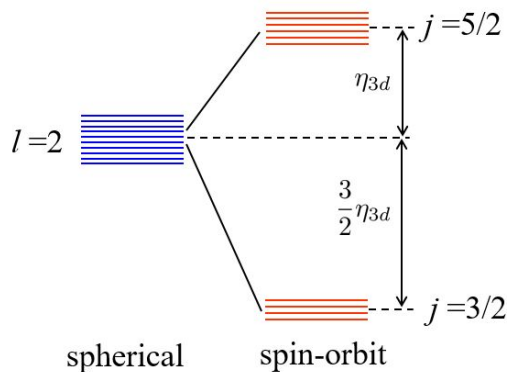


図 2.4 球対称ポテンシャル中の $l = 2$ ($3d$ 電子) 状態 $(2l+1)(2s+1) = 10$ 重に縮退がスピン軌道相互作用で分裂する様子の模式図. η_{3d} は, 式 (2.34) の $3d$ 軌道についての積分である.

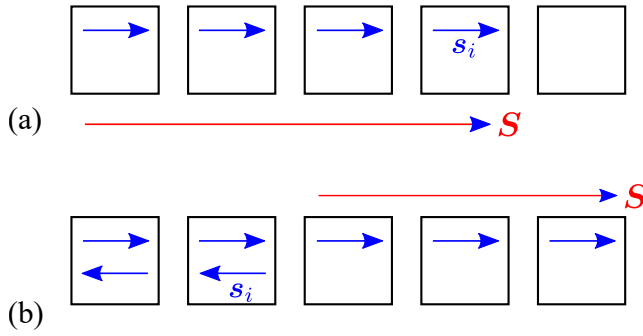


図 2.5 (a) 同じ角運動量子数を持つ縮退状態ヘフントの規則により電子を詰める様子. 電子数が軌道数より少ないか同じである場合. (b) 電子数が軌道数より多い場合. 上の列の矢印で表したスピに対応する軌道の和はゼロになる.

である. j の取り得る値は, $|l \pm 1/2|$ である. これによって, (n, l) で指定されるエネルギー準位は 2 つに分裂する. $3d$ 軌道の場合について, 図 2.4 に示した,

2.4.2 多電子のスピ軌道相互作用

多電子問題に戻り,

$$\mathcal{H}_{\text{SOI}} = \sum_i \xi(r_i) \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{s}_i \rightarrow \sum_i \xi_i \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{s}_i \rightarrow \xi \sum_i \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{s}_i \quad (2.35)$$

とする. ここで, $\xi(r_i) \rightarrow \xi_i$ としたのは, スピ軌道相互作用を評価する際, 動径依存部分については, (2.34) のように積分で平均を取ることになることから, 座標に関する平均 (期待値) で置き換えた ($\xi(r_i) \rightarrow \langle \xi(r_i) \rangle_{r_i}$) ものである. 更に, 開殻構造内で考えれば, 軌道内平均は各軌道で同じものとし, i 依存性も除いた. 前節では \mathcal{H}_C の効果を摂動として考え, クーロンポテンシャルの一電子問題で生じる膨大な縮退を LS 多重項に分解するものと捉え, どの LS 多重項が基底状態になるか, という議論からフントの規則を導いた. クーロン相互作用による分裂でできた LS 多重項 (L, S) は, それでもまだ軌道角運動量自由度とスピ自由度のため $(2L+1)(2S+1)$ 重に縮退している. \mathcal{H}_{SOI} があると, 全軌道角運動量, 全スピの演算子を \hat{L}, \hat{S} と書いたとして, 一電子問題の場合と同様, これらはハミルトニアンと交換せず, 運動の恒量ではなくなる. 運動の恒量として残るのは

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S} \quad (2.36)$$

である.

孤立電子系を考える際, エネルギー準位構造は重要であるが, 磁性の議論には特に基底状態が重要となる. そこで, ここでは次のように考える. \mathcal{H}_C の導入段階で「基底状態」となる LS 多重項に対して, これが \mathcal{H}_{SOI} でどのように分裂するかを見る. $2(2l+1)$ 個の縮退状態に対して, 電子の個数 $n \leq (2l+1)$ の場合すべての電子を別の軌道に入れることができるので, フントの規則より基底状態はすべてスピは平行である. 従って, 個々の電子スピは

$$\mathbf{s}_i = \frac{1}{n} \mathbf{S} = \frac{1}{2S} \mathbf{S} \quad (n \leq 2l+1) \quad (2.37)$$

で i に依存しない. これを式 (2.38) に代入すると,

$$\mathcal{H}_{\text{SOI}} = \xi \sum_i \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{s}_i = \xi \left(\sum_i \mathbf{l}_i \right) \cdot \mathbf{s} = \frac{\xi}{2S} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \equiv \lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \quad (2.38)$$

とできることがわかる.

$n > 2l+1$ の場合, 図 2.5(b) に示したように, $2l+1$ 個までの電子スピは \mathbf{S} に平行だが, 対応する軌道は, m_l のすべての値を取るので, (2.38) で \mathbf{l}_i の和を取ると, 消える. スピ軌道相互作用に寄与するのは, 残る $n - (2l+1)$ 個のスピが入った軌道で, これらのスピは, 最初の $2l+1$ 個とは逆向き (反平行) であり, (2.37) の \mathbf{s} を使って $-\mathbf{s}$ と書ける. 以上をまとめると,

$$\mathcal{H}_{\text{SOI}} = \xi \left[\left(\sum_{i=1}^{2l+1} \mathbf{l}_i \right) \cdot \mathbf{s} - \left(\sum_{i=2l+2}^n \mathbf{l}_i \right) \cdot \mathbf{s} \right] = -\frac{\xi}{2S} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} = -\lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \quad (2.39)$$

Elements (Lanthanoid)	Electronic	Electronic					Ground state	
	Configuration atom R	Configuration ion R ³⁺	L	S	J	multiplex	g _j	
La	5d6s ²		0	0	0	¹ S ₀	0	
Ce	4f5d6s ²	4f ¹	3	1/2	5/2	² F _{5/2}	6/7	
Pr	4f ³ 6s ²	4f ²	5	1	4	³ H ₄	4/5	
Nd	4f ⁴ 6s ²	4f ³	6	3/2	9/2	⁴ I _{9/2}	8/11	
Pm	4f ⁵ 6s ²	4f ⁴	6	2	4	⁵ I ₄	1/5	
Sm	4f ⁶ 6s ²	4f ⁵	5	5/2	5/2	⁶ H _{5/2}	2/7	
Eu	4f ⁷ 6s ²	4f ⁶	3	3	0	⁷ F ₀	0	
Gd	4f ⁷ 5d6s ²	4f ⁷	0	7/2	7/2	⁸ S _{7/2}	2	
Tb	4f ⁹ 6s ²	4f ⁸	3	3	6	⁷ F ₆	3/2	
Dy	4f ¹⁰ 6s ²	4f ⁹	5	5/2	15/2	⁶ H _{15/2}	4/3	
Ho	4f ¹¹ 6s ²	4f ¹⁰	6	2	8	⁵ I ₈	5/4	
Er	4f ¹² 6s ²	4f ¹¹	6	3/2	15/2	⁴ I _{15/2}	6/5	
Tm	4f ¹³ 6s ²	4f ¹²	5	1	6	³ H ₆	7/6	
Yb	4f ¹⁴ 6s ²	4f ¹³	3	1/2	7/2	² F _{7/2}	8/7	
Lu	4f ¹⁴ 5d6s ²	4f ¹⁴	0	0	0	¹ S ₀	0	

表 2.3 ランタノイドイオンの電子配置とイオンの基底多重項。基底多重項は、左の (L, S, J) と情報は同じであるが、分光学記号を示した。分光学記号は、 (L, S, J) で指定される多電子状態を $^{2S+1}L_J$ で表すもので、 $2S+1$, J は数字, L は $0, 1, 2, 3, \dots$ を記号 S, P, D, F, \dots で示す。

と表すことができる*1.

フントの規則によって決めた基底状態では、スピン軌道相互作用を、 (L, S, J) を使って1電子と同じ形に書けることがわかったので、LS多重項の $(2L+1)(2S+1)$ 重の縮退は、やはり1電子の場合と同様に、 J の値に応じて分裂する。 J の取り得る値は、定義より

$$J = |L - S|, |L - S| + 1, \dots, L + S \quad (2.40)$$

である。スピン軌道相互作用によりこれらに応じて分裂が生じる。 $L \cdot S$ の値は、(2.31), (2.32) と同様に、

$$L \cdot S = \frac{1}{2}(J^2 - L^2 - S^2) = \frac{1}{2}[J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)] \quad (2.41)$$

であるから、(2.38), (2.38) より、分裂した項の中で、 $n \leq 2l+1$ の場合、 $J = |L - S|$ の項が基底状態、 $n > 2l+1$ の場合は、 $J = L + S$ が基底状態となる。

以上を、ランタノイドについて適用して得られた基底多重項状態を表 2.3 に示した。結晶中にこれらの原子が存在している場合、局在電子系としては、外殻の $5d$, $6s$ が結晶内に放出され、イオンとして存在していることが多い。この場合でも、Xe と同じ閉殻構造を持つ $5s$, $5p$ 電子に対して、開いた殻を持つ $4f$ 電子は内側に存在しており、比較的孤立電子系の近似が良く成立する [2]。前述のように、スピン軌道相互作用が強く、LS 結合のアプローチが比較的良い近似であるが、更に実験との一致を求めると、 \mathcal{H}_{CF} の考慮が必要になる [3]。

(L, S) 多重項から生じた J, M を量子指数とする固有関数は、

$$|J, M\rangle = \sum_{M_l M_s} \langle L, M_l; S, M_s | J, M \rangle |L, M_l; S, M_s\rangle \quad (2.42)$$

と形式的に書くことができる。ここで、 $\langle L, M_l; S, M_s | J, M \rangle$ はクレブッシュ-ゴルダン (Clebsch-Gordan, or Wigner) 係数である。

*1 なお、これは、Stevens の等価演算子法 (operator equivalent) として、より一般的な計算簡略化法の1つとしてみることができる [1]。

ここまで、第2量子化の「行列要素を粒子統計と独立に計算して評価する」方法を前提に行列要素を考えてきたが、これまでの結果を使って (n, l) 軌道の \mathcal{H}_{SOI} の第2量子化表示を示しておく、

$$\mathcal{H}_{\text{SOI}} = \sum_{mm'\sigma\sigma'} \lambda_{nl}(m\sigma, m'\sigma') a_{m\sigma}^\dagger a_{m'\sigma'}, \quad (2.43a)$$

$$\lambda_{nl}(m\sigma, m'\sigma') \equiv \frac{Z_{\text{eff}} e^2 \hbar^2 \langle r^3 \rangle}{2m^2 c^2 (4\pi\epsilon_0)} \langle m | \mathbf{l} | m' \rangle_{nl} \cdot \left(\frac{\boldsymbol{\sigma}}{2} \right)_{\sigma\sigma'} \quad (2.43b)$$

である。ここでは、中心力ポテンシャルとして、最外殻以外の電子による遮蔽効果を有効原子番号 Z_{eff} という形にすることで考慮し、 $V(r) = -Z_{\text{eff}} e^2 / (4\pi\epsilon_0 r)$ としている。

2.5 j-j 結合

前節冒頭で述べたように、j-j 結合の方法では、図 2.2 のようにスピン軌道相互作用を考慮した一電子状態からスタートする。2.3.1 節で考えたフントの規則と同様な考察から、Coulomb 相互作用を考慮した基底状態は、量子数 J を最大にするような電子配置によって得られる。

ここでは、 $(4f)^2$ の Pr^{3+} の例を見てみる。f 電子は $l = 3$ で、 $j = 3 \pm 1/2 = 5/2, 7/2$ となり、 $j = 5/2$ が基底状態である。J が最大となる配置は、 $j = 5/2, 3/2$ により $J_{\text{max}} = 4$ である。J の値については、当然 LS の場合 (表 2.3 と一致する。この状態は、

$$|J, M\rangle = |4, +4\rangle = a_{+5/2}^\dagger a_{+3/2}^\dagger |0\rangle \quad (2.44)$$

として得ることができる。ここに使った $j = 5/2$ の $j_z = m$ 状態を生成する演算子 $a_{j_z}^\dagger$ は、(2.42) より、

$$a_{j_z}^\dagger = \sum_{m,s} \langle 3, m; 1/2, s | 5/2, j_z \rangle a_{ms}^\dagger = \sqrt{\frac{7+2j_z}{14}} a_{j_z+1/2\downarrow}^\dagger - \sqrt{\frac{7-2j_z}{14}} a_{j_z-\uparrow}^\dagger \quad (2.45)$$

のように、 $(l = 3, m, s)$ 状態の生成演算子 a_{ms}^\dagger で表される。

j-j 結合と LS 結合では、近似の違いにより基底状態も異なるが、大きな差とは言えないという研究がある [4]。注意すべきことは、次節で見るように、LS 結合では、g 因子のために $\boldsymbol{\mu} = \mu_B (\mathbf{L} + g\mathbf{S})$ と表される常磁性磁気モーメントと $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ が平行ではなく、したがって、 $\boldsymbol{\mu}$ は \mathbf{J} の周りを歳差運動し、その平均として比例係数が得られるのに対して、j-j 結合では、 $\boldsymbol{\mu}$ は、各電子の磁気モーメントの和として与えられるので、g 因子は個別電子の g 因子と同じになる。すなわち、LS 結合の時の議論の l を j で置き換え、 $n \leq 2j + 1$ の時、 $(2j + 1)/2(j + 1)$ 、 $n > 2j + 1$ の時、 $(2j + 1)/2J$ となる。

2.6 磁性イオンによる常磁性

3d 電子が開殻構造の磁性イオンにおいては、 \mathcal{H}_{CF} が重要になることを述べたが、その理論的な検討に進む前に、常磁性を示す物質について上記の LS 結合理論を使い、実験と比較してどこまで説明が可能か見てみよう。

2.6.1 自由局在モーメントとキュリー則

LS 結合のアプローチで、磁性イオンが結晶中でどのような状態 (基底状態) を取るかを考える道具立てを得た。そこで、これらが、互いに影響を及ぼし合わない自由な磁気モーメントとして存在している場合の磁化の振舞いを見よう。

磁場の1次のハミルトニアンは (1.75b) より、

$$\mathcal{H}_1 = \mu_B (\mathbf{L} + g\mathbf{S}) \cdot \mathbf{B} \quad (2.46)$$

であるが、LS結合の基底多重項では、 \mathbf{J} が角運動量子数であり、諸々の効果を g_j という因子の形にまとめて、主要項は

$$\mathcal{H}_1 = g_j \mu_B \mathbf{J} \cdot \mathbf{B} \quad (2.47)$$

と書けるはずである。これら2つを比較して $g_J \mathbf{J} = \mathbf{L} + g_S \mathbf{S}$ 、また、 $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ であるから、

ランダウの g 因子

$$g_J = \frac{1+g}{2} - \frac{g-1}{2} \frac{L(L+1) - S(S+1)}{J(J+1)} \quad (2.48)$$

となる。この g_J を **ランダウの g 因子** (Landé g-factor) という。表 2.3 にランタノイドについて記されている。先にも記したように、LS結合で得られた基底状態の空間での表現であることには注意する必要がある。

磁気モーメント $-g_j \mu_B \mathbf{J}$ の期待値は、磁場の方向を z にとり

$$M = \langle -g_j \mu_B J_z \rangle = -\frac{\text{Tr}[g_j \mu_B J_z \exp(-g_j \mu_B J_z B / k_B T)]}{\text{Tr}[\exp(-g_j \mu_B J_z B / k_B T)]} = k_B T \frac{\partial}{\partial B} \log \left[\text{Tr} \left(\exp \frac{-g_j \mu_B J_z B}{k_B T} \right) \right] \quad (2.49)$$

と書ける。分配関数は、

$$\text{Tr} \left(\exp \frac{-g_j \mu_B J_z B}{k_B T} \right) = \frac{\sinh \left[\frac{1}{2k_B T} g_j \mu_B \left(J + \frac{1}{2} \right) B \right]}{\sinh(g_j \mu_B B / 2k_B T)} \quad (2.50)$$

と計算される。

以上から、(イオン1個あたり)磁化 M は

$$M = g_J \mu_B J B_J \left(\frac{g_J \mu_B J B}{k_B T} \right) \quad (2.51)$$

と求められる。ここで、 $B_J(x)$ は **ブリュアン関数** (Brillouin function) と呼ばれ、

ブリュアン関数

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth \frac{2J+1}{2J} x - \frac{1}{2J} \coth \frac{x}{2J} \quad (2.52)$$

で定義される。図 2.6 に概形を示した。

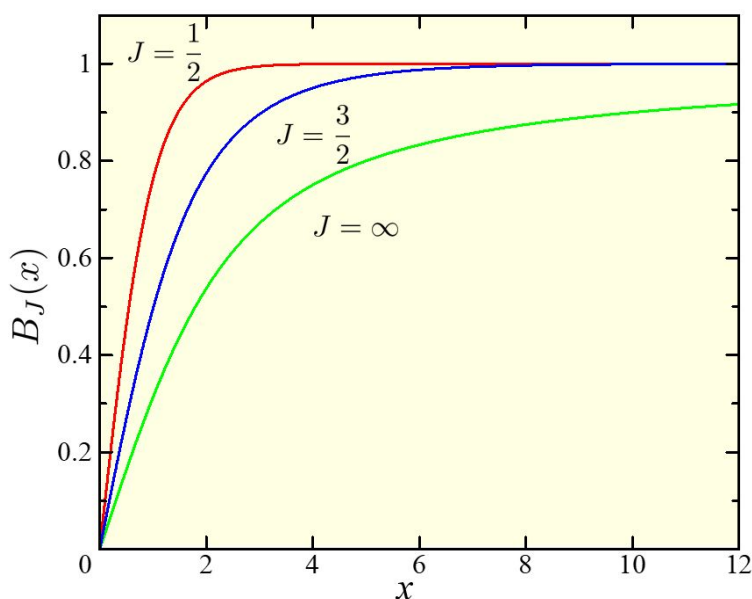


図 2.6 ブリュアン関数 (2.52) を $J = 1/2, 3/2, \infty$ の場合についてプロットしたもの。

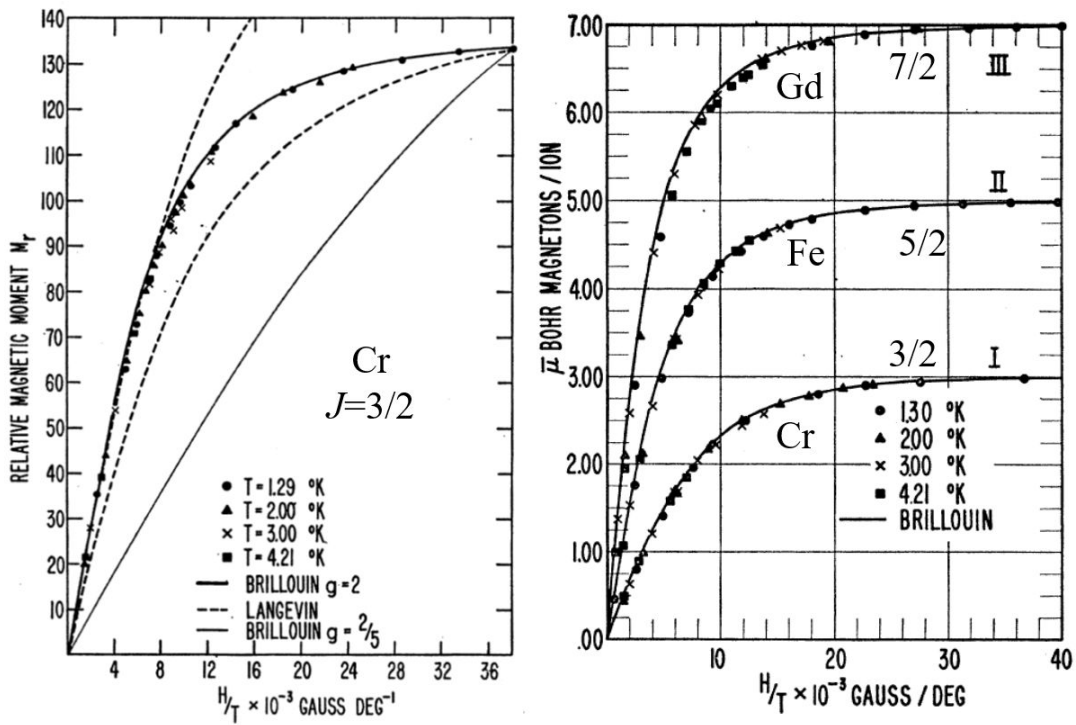


図 2.7 様々な磁性イオンを持つミュウバン結晶中に試料の帯磁率の温度・磁場依存性を調べ、ブリュアン関数によるフィットの様子を調べた実験結果. 左: Cr ($J = 3/2$) の場合. Langevin とあるのはランジュバン関数で、ブリュアン関数で $J = \infty$ の場合に相当する. 右: Cr ($J = 3/2$), Fe ($J = 5/2$), Gd ($J = 7/2$) について同様な実験を行ったもの. [5] より.

$x \ll 1$ の場合, $B_J(x) \sim (J+1)x/3J$ であるから,

$$\chi = \frac{dM}{dB} = (gJ\mu_B)^2 \frac{J(J+1)}{3k_B T} \quad (2.53)$$

となり, これは, 古典の場合でも得られたキュリー則 (Curie law) である.

2.6.2 実験結果との比較：磁化曲線

図 2.7 に有名な実験結果を示した. 様々な J が期待される磁性イオンのミュウバン (硫酸塩) の帯磁率を調べて, ブリュアン関数でのフィットを試みたもので, ブリュアン関数によるフィットは成功している. また, 期待される J の変化に対して, 組織的に応答している.

2.6.3 有効ボーア磁子数

帯磁率測定から可能な理論のテストとして, 式 (2.53) のキュリー則から, 温度に対する反比例定数 C を求め, これから有効ボーア磁子数 p を出して比較するというものが考えられる. 式 (2.53) で

$$p = g_j \sqrt{J(J+1)} \quad (2.54)$$

と置くと,

$$p = \sqrt{3k_B C / \mu_B} \quad (2.55)$$

のはずである.

表 2.4, 表 2.5 は, $3d$ 遷移金属イオンと, $4f$ ランタノイドイオンについて, キュリー則測定結果から有効ボーア磁子数を求め, LS 結合の値 (2.54), また, スピンのみによる値を比較したものである.

Configuration	ion	p (exp.)	$g_J[J(J+1)]^{1/2}$	$2[S(S+1)]^{1/2}$	
$3d^1$	$^2D_{3/2}$	V ⁴⁺	1.8	1.55	1.73
$3d^2$	3F_2	V ³⁺	2.8	1.63	2.83
$3d^3$	$^4F_{3/2}$	V ²⁺	3.8	0.77	3.87
		Cr ³⁺	3.7	0.77	3.87
		Mn ⁴⁺	4.0	0.77	3.87
$3d^4$	5D_0	Cr ²⁺	4.8	0	4.90
		Mn ³⁺	5.0	0	4.90
$3d^5$	$^6S_{5/2}$	Mn ²⁺	5.9	5.92	5.92
		Fe ³⁺	5.9	5.92	5.92
$3d^6$	5D_4	Fe ²⁺	5.4	6.7	4.90
$3d^7$	$^4F_{9/2}$	Co ²⁺	4.8	6.63	3.87
$3d^8$	3F_4	Ni ²⁺	3.2	5.59	2.83
$3d^9$	$^2D_{5/2}$	Cu ²⁺	1.9	3.55	1.73

表 2.4 3d 遷移金属イオンに関して、実験によって求めた有効ボーア磁子数 p (式 (2.55)) と、LS 結合の値 (2.54)、また、スピンのみによる値を比較したものの。データは、[6], [1] より。

Configuration	ion	p (exp.)	$g_J[J(J+1)]^{1/2}$	$2[S(S+1)]^{1/2}$	
$4f^1$	$^2F_{5/2}$	Ce ³⁺	2.5	2.54	2.56
$4f^2$	3H_4	Pr ³⁺	3.6	3.58	3.62
$4f^3$	$^4I_{9/2}$	Nd ³⁺	3.8	3.62	3.68
$4f^5$	$^6H_{5/2}$	Sm ³⁺	1.5	0.84	1.53
$4f^6$	7F_0	Eu ³⁺	3.6	0.00	3.40
$4f^7$	$^8S_{7/2}$	Gd ³⁺	7.9	7.94	7.94
$4f^8$	7F_0	Tb ³⁺	9.7	9.72	9.7
$4f^9$	$^6H_{15/2}$	Dy ³⁺	10.5	10.65	10.6
$4f^{10}$	5I_8	Ho ³⁺	10.5	10.61	10.6
$4f^{11}$	$^4I_{15/2}$	Er ³⁺	9.4	9.58	9.6
$4f^{12}$	3H_6	Tm ³⁺	7.2	7.56	7.6
$4f^{13}$	$^2F_{7/2}$	Yb ³⁺	4.5	4.54	4.5

表 2.5 4f ランタノイドイオンに関して、実験によって求めた有効ボーア磁子数 p (式 (2.55)) と、LS 結合の値 (2.54)、また、スピンのみによる値を比較したものの。データは、[6], [1] より。

表 2.5 のランタノイドの場合は Eu^{3+} , Sm^{3+} を除けば、LS 結合から求めた $g_J\sqrt{J(J+1)}$ によって比較的良く説明される。一方、3d 遷移金属では、 $g_J\sqrt{J(J+1)}$ とはかなり違い、むしろ $2\sqrt{S(S+1)}$ に近い。あたかも、 $L=0$ のように見えることから、この現象を軌道角運動量の凍結と呼ぶ。3d 電子系では、LS 結合アプローチとの差は大きく、j-j 結合でも説明は困難である。

以上は、これまで述べてきたように、4f 電子系は殻が開いているにも関わらず比較的原子構造の内部にあり、周囲の影響が少なく、孤立電子系の近似が比較的良く成立するためと考えられる。従い、3d 電子系で LS 結合アプローチが成立しないのは、繰り返しになるが、 \mathcal{H}_{CF} の影響のためと考えられる。そこで、次に、結晶場の影響を最初から取り入れることを考える。

2.7 結晶場中の磁性イオン

磁性を持つ絶縁体の多くの中では磁性原子は陽イオンとして存在している。そして、周囲を陰イオンが取り囲む形をしている。図 2.8(a) に挙げたのは、 K_2NiF_4 で、Ni イオンの周囲を F イオンが 8 面体構造で取り囲んでいる。このような囲み方を 8 面体配位と言う。図 2.8(c) に模式図を示した。ここに示したように、周囲を取り囲むイオンなど

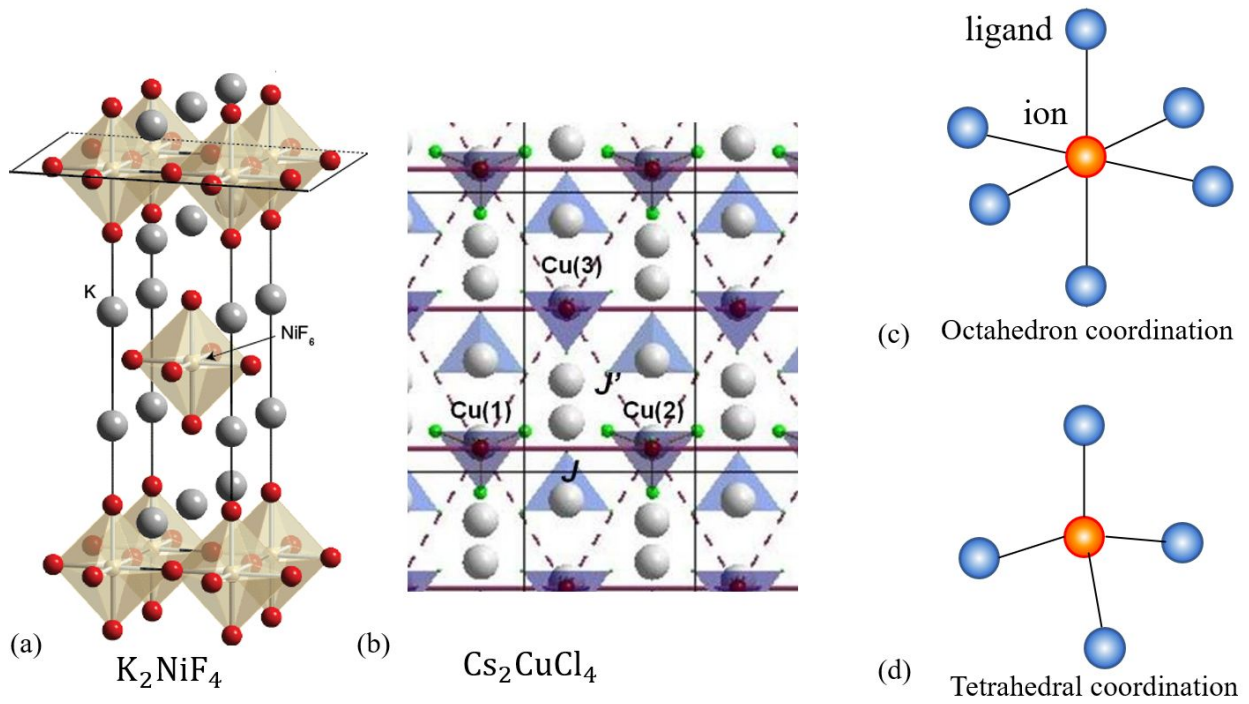


図 2.8 (a) Ni イオンの周囲に 8 面体配位構造を持つ K_2NiF_4 の結晶構造. (b) Cu イオンの周囲に 4 面体配位構造を持つ Cs_2CuCl_4 の結晶構造. (c) 8 面体配位の模式図. (d) 4 面体配位の模式図.

の構造を配位子 (ligand) と呼ぶ. 一方, (b) は, Cs_2CuCl_4 の例で, これは, (d) に示したような 4 面体配位を持っている. この 2 つが代表的な配位の仕方である.

2.7.1 8 面体配位による準位分裂

図 2.8(c) の 8 面体配位について, 極力簡単に考えよう. 考えるイオンは原点にあり, 配位イオンは, $(\pm R, 0, 0)$, $(0, \pm R, 0)$, $(0, 0, \pm R)$ にあるとする. これらのベクトルを $\mathbf{R}_i = (R, \theta_i, \varphi_i)$ と書くと配位子のつくるポテンシャルは

$$v_c(\mathbf{r}) = \sum_i \frac{Z_i e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|} = \sum_i \frac{Z e^2}{\sqrt{r^2 + R^2 - 2Rr \cos \omega_i}} \quad (2.56)$$

と書ける. ここで, クーロンポテンシャルの形を見やすくするため, CGS-esu 単位系を取った. また, (θ_i, φ_i) は, $i = 1 \sim 6$ を

$$(\pi/2, 0), (\pi/2, \pi/2), (0, 0), (\pi/2, \pi), (\pi/2, 3\pi/2), (\pi, 0) \quad (2.57)$$

と選ぶ.

$3d$ 電子の核からの平均距離は, R に比べて小さいとして, v_c を r/R について展開する.

$$v_c(\mathbf{r}) = \sum_i \frac{Z e^2}{R} \sum_{k=0}^{\infty} \left(\frac{r}{R}\right)^k P_k(\cos \omega_i). \quad (2.58)$$

$P_k(\cos \omega_i)$ はルジャンドル関数で,

$$P_n(x) = \frac{1}{2^n n!} \frac{d^n}{dx^n} [(x^2 - 1)^n] \quad (2.59)$$

と定義することができる. これが,

$$\frac{1}{\sqrt{1 - 2xt + t^2}} = \sum_{n=0}^{\infty} P_n(x) t^n \quad (2.60)$$

という展開係数になっていることは明らかであろう。更に、球面調和関数 $Y_{km}(\theta, \varphi)$ の公式より、

$$P_k(\cos \omega_i) = \frac{4\pi}{2k+1} \sum_{m=-k}^k Y_{km}(\theta, \varphi) Y_{km}^*(\theta_i, \varphi_i) \quad (2.61)$$

と表される。 ω_i が \mathbf{r} の関数であることに注意しよう。このため、一個目の Y_{km} の引数には i はついていない。

$$T_{km} \equiv \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} \frac{Ze^2}{R^{k+1}} \sum_i Y_{km}(\theta_i, \varphi_i), \quad C_{km} \equiv \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} Y_{km}(\theta, \varphi) \quad (2.62)$$

と定義すると、

$$v_c(\mathbf{r}) \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{m=-k}^k r^k T_{km} C_{km}(\theta, \varphi) \quad (2.63)$$

と書ける。(2.57) の配置から、 T_{km} は、 m が奇数で 0、それ以外は

$$T_{k0} = \sqrt{\frac{2}{2k+1}} \frac{Ze^2}{R^{k+1}} \left[\Theta_{k0}(0) + 4\Theta_{k0}\left(\frac{\pi}{2}\right) + \Theta_{k0}(\pi) \right], \quad (2.64a)$$

$$T_{km} = \sqrt{\frac{8}{2k+1}} \frac{Ze^2}{R^{k+1}} \Theta_{km}\left(\frac{\pi}{2}\right) \left(1 + \cos \frac{m\pi}{2}\right) \quad (m: \text{偶数}) \quad (2.64b)$$

と書ける。ただし、 $\Theta(\theta)_{km}$ は

$$Y_{km}(\theta, \varphi) = \Theta_{km}(\theta) e^{im\varphi} \quad (2.65)$$

のように分離した関数である。更にこれから k が奇数の場合も $T_{km} = 0$ である。

以上から、 k の 4 次の範囲で

$$v_c(\mathbf{r}) = \frac{6Ze^2}{R} + \frac{2}{5} Der^4 \left[C_{40}(\theta, \varphi) + \sqrt{\frac{5}{14}} (C_{44}(\theta, \varphi) + C_{4-4}(\theta, \varphi)) \right]. \quad (2.66)$$

ただし、

$$D = \frac{35Ze}{4R^5} \quad (2.67)$$

である。(2.66) で、エネルギーシフトの項を除いた部分を $v_{cb}(\mathbf{r})$ とすると、直交座標に戻すと

$$v_{cb}(\mathbf{r}) = eD \left(x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5} r^4 \right) \quad (2.68)$$

である。

付録 3A：孤立電子系と点群

3A.1 群の定義

集合 A の任意の要素間に演算 $*$ が定義され、次の性質を満たす時、 A は $*$ に関して群をなす、と言い、要素を元とも呼ぶ。

1. $\forall a_1, a_2 \in A \{a_1 * a_2 \in A\}$ (演算に関して閉じている).
2. $\forall a_1, a_2, a_3 \in A \{(a_1 * a_2) * a_3 = a_1 * (a_2 * a_3)\}$ (結合則).
3. $\exists E \in A \{\forall a_1 \in A \{a_1 E = E a_1 = a_1\}\}$ (単位元の存在).
4. $\exists a_1^{-1} \in A \{\forall a_1 \in A \{a_1 a_1^{-1} = a_1^{-1} a_1 = E\}\}$ (逆元の存在).

群 A の元 a_i, a_j が, やはり A の元 a を用いて $a_i = aa_j a^{-1}$ と書けるとき, a_i, a_j は共役である, と言い, 群は一般に共役な元の集合である類に分類される.

群元 a_i に対して正方行列 $D(a_i)$ を対応させ, 演算 $a * b = c$ を $D(a)D(b) = D(c)$ という行列の積に写像されるような対応を取ることが可能である. この時, $D(a_i)$ を群 A の表現と言う. 表現は一般に無数に存在するが, 正則行列 S によって $D'(a_i) = S^{-1}D(a_i)S$ と変換される時, $D'(a_i)$ は $D(a_i)$ に同値な表現 (元間の演算結果が全く同じ) と言う. 更に,

$$\forall a_i : D'(a_i) = \begin{pmatrix} D^{(1)}(a_i) & 0 \\ 0 & D^{(2)}(a_i) \end{pmatrix}$$

のように書ける時, D, D' は $D^{(1)}, D^{(2)}$ の直和であると言い, $D(D') = D^{(1)} \oplus D^{(2)}$ と記す. 以上をまとめて「 D は S による同値変換により $D^{(1)}$ と $D^{(2)}$ に簡約される」と表現する. それ以上の簡約ができない表現を既約表現と言う. 元 a の表現は, 表現基底 $|\chi_i\rangle$ を使って $D_{ij}(a) = \langle \chi_i | a | \chi_j \rangle$ と書くことができ, 同値変換の行列 S は基底の変換行列と考えることができる. a を演算子と見れば, 基底 $|\chi_i\rangle$ による行列表現は, a の χ -表示である.

3A.2 点群の対称操作

空間中のある一点の周りの対称操作の集合を点群 (point group) という.

- E : 恒等操作
- C_n : 角度 $2\pi/n$ の回転
- C'_2 : 主回転軸に垂直な 2 回軸のまわりの 180° 回転を C'_2 または U_2 と書き, 覆転 (Umklappung) と呼ぶ.
- I : 空間反転 ($\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$)
- σ : 鏡映
- IC_n : 回反. $2\pi/n$ の回転後, 空間反転.
- S_n : 回映. $2\pi/n$ の回転後, 鏡映.

(以降, 次回に続く)

付録 3B : Clebsch-Gordan 係数

角運動量の合成は, 初等量子力学で学んでいるはずであるが, 一応簡単に復習しておこう. 古典力学でももちろん, 加算的物理量は合成系では足し合せを行う. 角運動量はベクトルとして和をとればよかった. 量子力学でも全角運動量は各角運動量演算子の和の演算子をつくることで得られる. しかし, 角運動量の場合, 方向量子化のため全角運動量の固有関数や固有値は一般にもとのそれらの和にはならない.

3B.1 一般論

独立な角運動量 \hat{j}_1, \hat{j}_2 , それぞれの 2 乗と z 成分 (\hat{j}_1^2, \hat{j}_2^2 など) の同時固有状態 $|j_1^2, m_1\rangle, |j_2^2, m_2\rangle$ を考え, これらの合成系の波動関数を

$$\psi = |j_1^2, m_1\rangle |j_2^2, m_2\rangle \quad (3B.1)$$

とつくってみる. 複合系の全角運動量 \hat{J} は

$$\hat{J} = \hat{j}_1 + \hat{j}_2 \quad (3B.2)$$

である. しかし, 式 (3B.1) の ψ は明らかに例えば \hat{J}^2 の固有関数ではない. \hat{j}_1, \hat{j}_2 の独立性 (したがって交換する), 角運動量の一般論から $[\hat{J}^2, \hat{J}_z], [\hat{j}_1^2, \hat{j}_2^2]$ も明らかにゼロであり, さらに次の交換関係が示される.

$$[\hat{J}^2, \hat{j}_\alpha^2] = [\hat{J}_z, \hat{j}_\alpha^2] = 0 \quad (3B.3)$$

そこで、式 (3B.1) から基底変換によって \hat{J}^2 , \hat{J}_z , \hat{j}_1^2 , \hat{j}_2^2 の同時固有状態 $|J^2, M, j_1^2, j_2^2\rangle$ をつくることを考え、基底変換を

$$|J^2, M, j_1^2, j_2^2\rangle = \sum_{m_1=-j_1}^{j_1} \sum_{m_2=-j_2}^{j_2} C_{j_1 m_1 j_2 m_2}^{JM} |j_1^2, m_1\rangle |j_2^2, m_2\rangle \quad (3B.4)$$

と書こう。 $C_{j_1 m_1 j_2 m_2}^{JM}$ をクレプシュ-ゴルダン (Clebsch-Gordan) 係数とよぶ。

3B.2 2スピンの合成

$C_{j_1 m_1 j_2 m_2}^{JM}$ には一般的な求め方があるが、他書に譲り、ここでは最も簡単な $j_1 = j_2 = 1/2$ 、すなわち二つのスピン自由度の場合に求めてみる。二つのスピン演算子を \hat{s}_i ($i = 1, 2$) とし、全スピン演算子を

$$\hat{S} = \hat{s}_1 + \hat{s}_2 \quad (3B.5)$$

と書くと、 \hat{s}_1 と \hat{s}_2 は交換するから

$$\hat{S}^2 = \hat{s}_1^2 + 2\hat{s}_1 \cdot \hat{s}_2 + \hat{s}_2^2, \quad \hat{S}_z = \hat{s}_{1z} + \hat{s}_{2z} \quad (3B.6)$$

である。まず、 \hat{S}_z について

$$\hat{S}_z \begin{pmatrix} |\uparrow_1\rangle |\uparrow_2\rangle & |\uparrow_1\rangle |\downarrow_2\rangle \\ |\downarrow_1\rangle |\uparrow_2\rangle & |\downarrow_1\rangle |\downarrow_2\rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} |\uparrow_1\rangle |\uparrow_2\rangle & 0 \\ 0 & -|\downarrow_1\rangle |\downarrow_2\rangle \end{pmatrix} \quad (3B.7)$$

であるから、 \hat{S}_z の固有値は、 $\pm 1, 0$ (二重縮退) である。これより、 S の「大きさ」 S は $0, 1$ である (前節の書き方では、 $0, \sqrt{2}$)。次に、一般にスピン $1/2$ の演算子 \hat{s} について

$$\hat{s}^2 = \hat{s}_x^2 + \hat{s}_y^2 + \hat{s}_z^2 = \frac{3}{4} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (3B.8)$$

なので、 \hat{S}^2 の内、 $\hat{s}_1^2 + \hat{s}_2^2$ は $3/2$ である。残る $\hat{s}_1 \cdot \hat{s}_2$ は次のように計算される。簡潔のため $|\uparrow_1\rangle |\downarrow_2\rangle = |\uparrow\downarrow\rangle$ などと記す。

$$\hat{s}_1 \cdot \hat{s}_2 \begin{pmatrix} |\uparrow\uparrow\rangle & |\uparrow\downarrow\rangle \\ |\downarrow\uparrow\rangle & |\downarrow\downarrow\rangle \end{pmatrix} = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} |\uparrow\uparrow\rangle & -|\uparrow\downarrow\rangle + 2|\downarrow\uparrow\rangle \\ 2|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle & |\downarrow\downarrow\rangle \end{pmatrix}$$

$|\uparrow\downarrow\rangle$ と $|\downarrow\uparrow\rangle$ が固有状態ではないので、この部分だけ変換して対角化する。

$$\chi_{\pm} \equiv |\uparrow\downarrow\rangle \pm |\downarrow\uparrow\rangle \quad (3B.9)$$

とすればよく、

$$\hat{s}_1 \cdot \hat{s}_2 \chi_+ = (1/4) \chi_+, \quad \hat{s}_1 \cdot \hat{s}_2 \chi_- = (3/4) \chi_- \quad (3B.10)$$

と固有状態であることが確かめられる。

以上より、 \hat{S}^2 の固有値は $0, 2$ 、固有関数系は

$$\begin{aligned} |1, -1\rangle &= |\downarrow\downarrow\rangle, & |1, 0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle), & |1, 1\rangle &= |\uparrow\uparrow\rangle, \\ |0, 0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) \end{aligned} \quad (3B.11)$$

となる。ここでは、 $S(S+1)$ ではなく、 S を指数に用いた。 $S = 1$ の状態をスピン三重項 (トリプレット) 状態、 0 の状態を一重項 (シングレット) 状態とよぶ。結局式 (3B.4) のクレプシュ-ゴルダン係数として以下が得られた。

$$\begin{aligned} C_{1/2, 1/2, 1/2, 1/2}^{11} &= C_{1/2, -1/2, 1/2, -1/2}^{1-1} = 1, \\ C_{1/2, 1/2, 1/2, -1/2}^{10} &= C_{1/2, -1/2, 1/2, 1/2}^{10} = C_{1/2, 1/2, 1/2, -1/2}^{00} = 1/\sqrt{2}, \\ C_{1/2, -1/2, 1/2, 1/2}^{00} &= -1/\sqrt{2}. \end{aligned}$$

参考文献

- [1] 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.
- [2] 上田和夫, 大貫惇睦. 重い電子系の物理 (物理学選書). 裳華房, 10 1998.
- [3] J. H. Van Vleck. *The Theory Of Electric And Magnetic Susceptibilities*. 08 2015.
- [4] Takashi Hotta. Microscopic approach to magnetism and superconductivity of f-electron systems with filled skutterudite structure. *Journal of the Physical Society of Japan*, Vol. 74, No. 4, pp. 1275–1288, 2005.
- [5] Warren E. Henry. Spin paramagnetism of Cr^{+++} , Fe^{+++} , and Gd^{+++} at liquid helium temperatures and in strong magnetic fields. *Phys. Rev.*, Vol. 88, pp. 559–562, Nov 1952.
- [6] Figgis. *Introduction to Ligand Fields*. Krieger Pub Co, 6 1966.