

講義ノート 磁性 第4回

2022年4月27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)

8 面体配位の配位子場の議論を続けよう。再掲，ポテンシャルの直交座標表示から始める。

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

であった。これを，式(2.1)の \mathcal{H}_{CF} として， \mathcal{H}_C ， \mathcal{H}_{SOI} より先に考える。まず，中心力ポテンシャルに式(2.68)のポテンシャルを加えたポテンシャル中の1電子問題を考える。元来開殻の3d電子について議論していたので，1電子状態としては3d軌道波動関数を基底として張られる空間のみを考察対象にする。なお，s軌道やp軌道については，(2.68)のポテンシャルの対称性から縮退軌道に対する影響は(例えば， p_x ， p_y ， p_z を考えればわかるように)同じになるため，縮退を解くなどの影響を与えることはない。

一旦，一般の主量子数 $n \geq 3$ について考えることにし， $l = 2$ のd電子波動関数， $\phi_{nlm}: (n, l, m) = (n, 2, m = 2, 1, 0, -1, -2)$ でこのポテンシャルを対角化するには，正攻法では固有方程式を考え，永年方程式から固有値と固有ベクトルを求める [1]。しかしここでは，簡単な考察から対角化する関数系を求めてみる [2]。d波動関数は動径部分は各主量子数 n ごとに共通であり，球面調和関数部分は

$$Y_{20}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1), \quad (2.69a)$$

$$Y_{2\pm 1}(\theta, \varphi) = \mp \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \cos \theta \sin \theta e^{\pm i\varphi}, \quad (2.69b)$$

$$Y_{2\pm 2}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\varphi} \quad (2.69c)$$

である。その方向依存性は， r^2 を乗じて考えれば， $r \cos \theta = z$ ， $r \sin \theta \cos \varphi = x$ ， $r \sin \theta \sin \varphi = y$ より， (x, y, z) については，2次式で与えられる。ポテンシャル(2.68)の非球対称部分は， (x, y, z) について独立に偶関数で与えられているから， (x, y, z) の各変数について1次，項としてはこれらの積により2次，の角度依存性を持たば，この関数系については対角成分のみ存在する。考え得るのは， yz ， zx ， xy の3種類である。残る2次式は x^2 ， y^2 ， z^2 である。 $x^4 + y^4 + z^4$ の行列要素に非対角要素がないようにするには， (x^2, y^2, z^2) の間の差をとることが考えられ，独立なものとして， $x^2 - z^2$ ， $y^2 - z^2$ が考えられる。これらはしかし，そのままでは直交していないため，和と差を取り直交させると， $3z^2 - r^2$ ， $x^2 - y^2$ が得られる。

実際，このような方向依存性は，式(2.69)の1次結合を取り，

$$\phi_\xi = \frac{i}{\sqrt{2}} (\phi_{n21} + \phi_{n2-1}) = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{yz}{r^2} R_{n2}(r), \quad (2.70a)$$

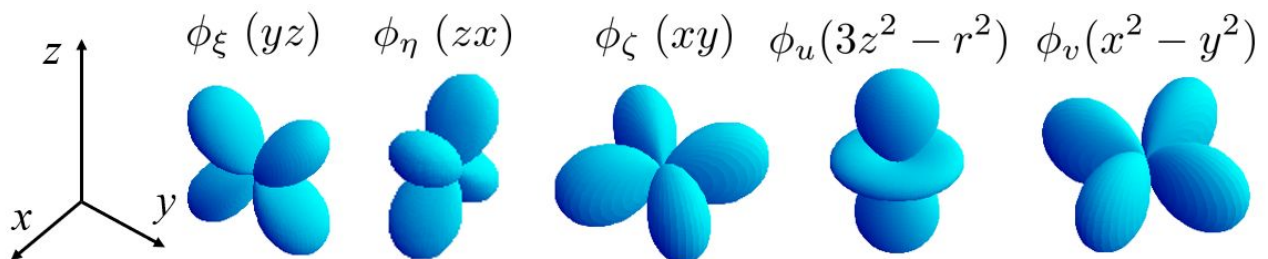


図 2.9 正八面体配位子場中の d 電子固有状態 (式(2.70)) の (波動関数絶対値)=(定数) 表面を陰影で表した図。

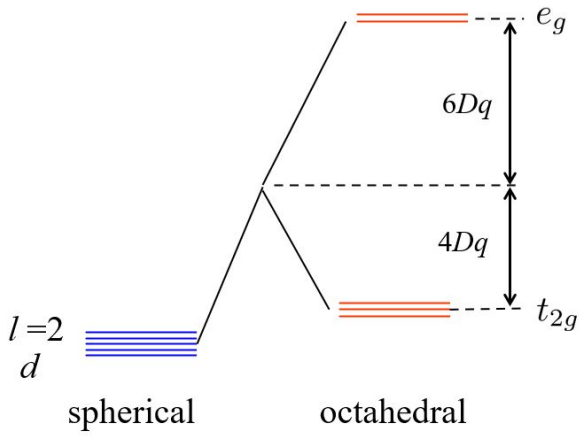


図 2.10 正八面体配位子場による d 電子の準位分裂の様子. D は式 (2.67), q は式 (2.71) で定義されている. また, 定数項によるエネルギーの様な上昇も描かれている.

$$\phi_\eta = -\frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_{n21} - \phi_{n2-1}) = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{zx}{r^2} R_{n2}(r), \quad (2.70b)$$

$$\phi_\zeta = -\frac{i}{\sqrt{2}}(\phi_{n22} - \phi_{n2-2}) = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{xy}{r^2} R_{n2}(r) \quad (2.70c)$$

また,

$$\phi_u = \phi_{320} = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} \frac{3z^2 - r^2}{r^2} R_{n2}(r), \quad (2.70d)$$

$$\phi_v = -\frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_{322} + \phi_{32-2}) = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} \frac{x^2 - y^2}{r^2} R_{n2}(r) \quad (2.70e)$$

とすることで得られる. 以上で対角化することができた. これらの波動関数を, (波動関数角度依存部分絶対値)=(定数) で表される表面を, 陰影表現で表したものを図 2.9 に示した.

ここで, $n = 3$ の $3d$ 電子に特化し,

$$q = \frac{2e}{105} \langle r^4 \rangle = \frac{2e}{105} \int |R_{32}(r)|^2 r^4 (r^2 dr) \quad (2.71)$$

と置くと, 波動関数 $\phi_\xi, \phi_\eta, \phi_\zeta$ の 3 つ, また ϕ_u, ϕ_v の 2 つに対してそれぞれ

$$\epsilon_1 = -4Dq, \quad \epsilon_2 = 6Dq \quad (2.72)$$

というエネルギー固有値が得られる. ϵ_1, ϵ_2 の状態は, それぞれ対応する点群の表現を使って T_{2g}, E_g と呼ばれる. また, それぞれの 1 電子軌道状態を t_{2g} 軌道あるいは d_e 軌道, e_g 軌道あるいは d_γ 軌道と呼ぶ. 以上の軌道分裂の様子を図 2.10 に描いている. t_{2g} と e_g のエネルギー差は, ごく大まかには図 2.9 の波動関数形状から説明することができる. すなわち, t_{2g} の 3 つの軌道は, (x, y, z) のいずれかがゼロであれば振幅ゼロになることから, 形状的に配位子を避けるように伸びており, クーロンエネルギーを下げる形状となっているのに対し, e_g 軌道は配位子の方向に伸びているためクーロン反発の影響でエネルギーが上がっている.

また, この軌道状態から, 例えば, $\langle \phi_\zeta | l_z | \phi_\zeta \rangle$ を取ってみると, ϕ_{322} の項から $+2$, ϕ_{32-2} の項から, -2 が出て相殺してゼロになる. 同様に, $\langle l^2 \rangle = 0$ である. これは, 線形結合を取る際に, 常に軌道角運動量の和がゼロとなるような形になっているため, ストップしている正八面体ポテンシャルに対して静止した定在波を生じさせるためにこのような組み合わせになっている. このことは, 一電子軌道の段階で, 表 2.4 の「軌道角運動量が消失したように見える」という軌道角運動量凍結現象を説明する.

2.7.2 多電子状態, 様々な基底状態

以上で $3d$ 電子系について周囲の陰イオンが正 8 面体配位での結晶場の効果を考慮した. 実際の磁性イオン状態を考えるには, これら t_{2g}, e_g 軌道にフントの規則を考慮しながら電子を詰めていく. ただしこの時, 結晶場の効果が

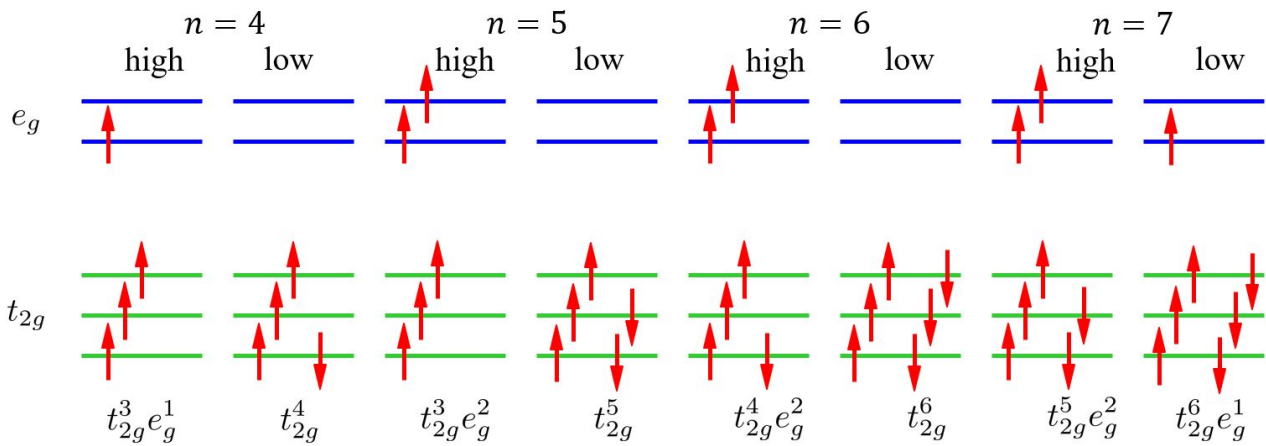


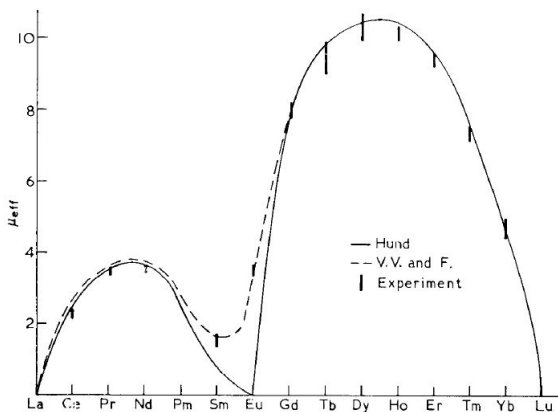
図 2.11 t_{2g} , e_g 軌道に電子を詰める 2 つの方法. 電子数 $n = 4$ 以上で高スピン状態と低スピン状態の 2 種類が存在する.

大きく、フントの規則を生じさせていたクーロン反発効果を凌いだ場合、全スピン S を下げても軌道エネルギーを下げるように $e_g \uparrow$ 状態ではなく $t_{2g} \downarrow$ 状態に入る電子配置が低エネルギーになる可能性がある. このような多電子状態を低スピン状態という.

図 2.11 に高低の両スピン状態が生じうる電子数 $n = 4 \sim 7$ のスピン配置を示した. $n = 8, 9$ では, t_{2g} はいずれにしても充填されており状態は 1 種類である. このような高低スピン状態が劇的な効果を生む例がヘモグロビン中の鉄イオン Fe^{2+} である. この鉄イオンには, ポルフィリンの 4 個の窒素原子と, グロビン蛋白質ポリペプチド鎖末端のイミダゾール窒素が配位し, 正八面体配位ではないが, ベースとして t_{2g} , e_g 軌道で考え, 酸素が付いていない 5 配位の状態では, 高スピン状態 ($t_{2g}^4 e_g^2$) であるが, 酸素分子が配位すると, $t_{2g}-e_g$ 間の分裂 $10Dq$ が大きくなり, 低スピン状態 (t_{2g}^6) となる.

t_{2g} あるいは e_g の基底状態には, まだ 3 重ないし 2 重の縮退が残っている. 正八面体構造が上下方向に伸びた正方対称構造に変化した場合, これらの縮退は解けて基底状態のエネルギーは低下する. このため, 例えば基底状態に 1 個だけ電子があるような場合, 歪みエネルギーが上昇しても全体のエネルギーを下げるため, 格子を歪めて対称性が下がる現象がある. これをヤーン・テラー効果 (Jahn-Teller effect) と呼び, $\text{CuSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 塩などにおいて観測されている. あるいは, 単に静的に歪むのではなく, 格子振動と結合して平均としてエネルギーを下げる動的ヤーン・テラー効果なども観測されている.

2.7.3 Van Vleck 常磁性



以上, $3d$ 遷移金属元素と $4f$ ランタノイドのイオン性結晶 (錯体塩などの絶縁体) の常磁性について, 前者は配位子場 (結晶場) の項を考えることで, 後者は LS 結合 (ないし j-j 結合) によりスピン軌道相互作用を考慮することでかなり理解できることを見てきた. ただし, 後者において宿題があり, Eu^{3+} , Sm^{3+} については, 表 2.5 に見るように, 理論と実験に大きな食い違いがあった. これは, Van Vleck によって理論的に解明され, Van Vleck 常磁性と呼ばれている. 左図は, Van Vleck の Nobel lecture[3] より掲載しているもので, 単純な理論では明瞭にずれていた結果が定量的に説明できている.

Eu^{3+} の場合これをしてみる. 電子配置は $4f^6$ で, 電子個数は $2l + 1 = 7$ よりも少なく, 式 (2.38) によって $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ の係数は正で \mathbf{L} と \mathbf{S} は逆向きに結合している. 基底状

態は 7F_0 で $J=0$ である。これに対して励起状態では、 $J=1, 2, \dots, 6$ が可能である。式(2.38),(2.41)より、

$$H_{\text{SOI}} = \lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} = \frac{\lambda}{2} [J(J+1) - S(S+1) - L(L+1)] \quad (2.73)$$

である。 L, S が同じで J が異なる、LS多重項の分裂幅は、

$$\Delta E_{LS} = E_{LS}(J) - E_{LS}(J-1) = \lambda J \quad (2.74)$$

となり、 $J=0$ の基底状態と $J=1$ の基底状態の差は λ で200~300 Kとかなり小さい。このため、低温でも外部磁場がかかると、 H_{SOI} を摂動項として、 $J=1$ の状態が混じり、モーメントが誘起される。

2.8 対称性と状態の縮退

以上は、中心力+正八面体ポテンシャル中の d 電子という、やや限定された条件下で通用する考え方に従い問題を解いてみた。より一般には正面から摂動論を展開するが、その際に、系の対称性について考察しておくのは非常に有効である[4]。系の対称性は**対称操作**(symmetry operation)により規定される。対称操作は、何らかの自由度空間において一定の変換を行う操作である。座標空間において、回転、並進、鏡映などを行うものがこれに相当する。ある対称操作に対して系が不変である場合、系はその操作に対する対称性を持つ、と言う。そして、系が持つ対称性の集合により「系の対称性」が規定される。以下、対称性と状態の縮退を一定程度組織的に調べるための処方箋について簡単に述べる。

2.8.1 点群の対称操作と表現

以上の抽象表現に対し、具体的には**群**(group)を使って議論される。付録3Aにおいて、対称操作は群をなすこと、群の元(要素)には行列を対応させることができ、これを**表現行列**と呼ぶことを述べた。系の対称性は対応する群によって規定・分類される。孤立系に対応する対称群は**点群**(point group)と呼ばれることは付録3Aで述べた。特に結晶においては、離散的並進対称性(単位胞が並んでいる)の制限から、可能な点群は結晶点群と呼ばれ、表2.6に示した32種類に限られる。

やや数学寄りになってしまうが、将来結晶を扱ったり、マルチフェロイクスなど対称性に敏感な物性を扱う上で避けて通れないものであるため、対称操作の群の扱いを急ぎ足で見ておこう。対称操作の群の扱いで困るのは、様々な概念に皆似たような記号を用いて紛らわしい上に、使用する人の流儀によって記号が異なって更に紛らわしくなっていることである。少し以前はSchönfliesとMullikenの記号を使うことが多く、講師が慣れていることもありここではこちらを使用させてもらうが、最近は国際規格を使うことも増えている。残念ながらこの辺を美しく整理してお伝えすることは講師の能うところではない。

関数系 $\mathcal{A}_\varphi = \{\varphi_1, \varphi_2, \dots\}$ を考え、これが、対称操作 R によって、 $\mathcal{A}'_\varphi = \{\varphi'_1, \varphi'_2, \dots\}$ 変換されたとして、 $\mathcal{A}' = \mathcal{A}$ 、すなわち、 \mathcal{A} が変換 R に対して閉じていた場合、 \mathcal{A} は R の表現基底とすることができ、表現行列は、

$$D_{ij}(R) = \langle \varphi_i | R | \varphi_j \rangle \quad (2.75)$$

で与えられる。ここで、行列 $D(R)$ が基底のユニタリー変換行列 S によって更にブロック対角化

$$SD(R)S^{-1} = \begin{pmatrix} D_1(R) & & 0 \\ & D_2(R) & \\ 0 & & \ddots \end{pmatrix} \quad (2.76)$$

できるような場合、 $D(R)$ は**可約**である、と言い、 $D(R)$ は $D_1(R), D_2(R), \dots$ の**直和**

$$D(R) = D_1(R) \oplus D_2(R) \oplus \dots \quad (2.77)$$

system	Schönflies symbol	Hermann-Mauguin symbol		examples
		full	abbreviated	
triclinic	C_1	1	1	Al_2SiO_5
	$C_i, (S_2)$	$\bar{1}$	$\bar{1}$	
monoclinic	$C_{1h}, (S_1)$	m	m	KNO_2
	C_2	2	2	
	C_{2h}	$2/m$	$2/m$	
orthorhombic	C_{2v}	$2mm$	mm	I, Ga
	$D_2, (V)$	222	222	
	$D_{2h}, (V_h)$	$2/m2/m2/m$	mmm	
tetragonal	C_4	4	4	CaWO_4
	S_4	4	4	
	C_{4h}	$4/m$	$4/m$	
	$D_{2d}, (V_d)$	$\bar{4}2m$	$\bar{4}2m$	
	C_{4v}	$4mm$	$4mm$	
	D_4	422	42	
	D_{4h}	$4/m2/m2/m$	$4/mmm$	
rhombohedral	C_3	3	3	AsI_3
	$C_3, (S_6)$	3	3	FeTiO_3
	C_{3v}	$3m$	$3m$	
	D_3	32	32	Se
	D_{3d}	$32/m$	$3m$	Bi, As, Sb, Al_2O_3
hexagonal	$C_{3h}, (S_3)$	6	6	ZnO, NiAs CeF_3 Mg, Zn, graphite
	C_6	6	6	
	C_{6h}	$6/m$	$6/m$	
	D_{3h}	$62m$	$62m$	
	C_{6v}	$6mm$	$6mm$	
	D_6	622	62	
	D_{6h}	$6/m2/m2/m$	$6/mmm$	
cubic	T	23	23	NaClO_3
	T_h	$2/m3$	$m3$	FeS_2
	T_d	$43m$	$43m$	ZnS
	O	432	43	$\beta\text{-Mn}$
	O_h	$4/m32/m$	$m3m$	NaCl, diamond, Cu
icosahedral	C_5	5	5	C_{80} C_{70} C_{60}
	$C_{5i}, (S_{10})$	10	10	
	C_{5v}	$5m$	$5m$	
	C_{5h}, S_5	5	5	
	D_5	52	52	
	D_{5d}	$52/m$	$5/m$	
	D_{5h}	$10\bar{2}/m$	$10\bar{2}/m$	
	I	532	532	
I_h				

表 2.6 32 種類の結晶点群について、結晶学的分類 (system), Schönflies の記号, Hermann-Mauguin の記号, 物質例を記したものを文献 [5] より。

	Symmetry operation	Rotation axis	Number of operation
E	Identical transformation		1
C_4	$\pi/2$ rotation around 4-fold axis	x, y, z	3
$C_2 = C_4^2$	π rotation around 4-fold axis	x, y, z	3
C_4^3	$3\pi/2$ rotation around 4-fold axis	x, y, z	3
C_2	π rotation around 2-fold axis	(0,1,1), (1,0,1), (1,1,0) (0,1,-1), (-1,0,1), (1,-1,0)	6
C_3	$2\pi/3$ rotation around 3-fold axis	(1,1,1), (1,1,-1), (1,-1,1), (-1,1,1)	4
C_3^2	$4\pi/3$ rotation around 3-fold axis	(1,1,1), (1,1,-1), (1,-1,1), (-1,1,1)	4

表 2.7 正八面体群 (O 群) の対称操作

として書ける。一方、このようなブロック対角化がこれ以上できないような表現については、**既約**である、という。可約な表現を既約表現の直和で表すことを、**簡約**する、という。

既約、可約の判定は、ブロック対角化であるため単純な対角化条件では判定できない。**指標** (character) を使って既約表現の直和に直す方法が良く採られる。指標は、表現行列の跡 (対角要素の和) であり、ユニタリー変換で不変であるから、基底を交換してブロック対角化されたとすると、元の表現行列の指標は、簡約された既約表現の指標の和になっている。これより、簡約の形を推定し実際そのように簡約できることを示せばよい。

表 2.7 に、これまで見てきた正八面体の対称性を持つ系を不変に保つ対称操作を示した。この対称操作は、正八面体群と呼ばれ、 O という記号が使われる。表 2.6 のように、立方対称 (cubic) グループに属している。これまで見てきた磁性イオンに対する正八面体配位の錯体系は、空間反転対称性も持っており、本来は空間反転操作も加えて O_h を考えるべきであるが、まずは回転のみの O 群を考える。ここにある通り、回転操作に限定すれば、群 O は、この表にある 24 個の対称操作を要素として持つ。

次に、これらの対称操作について、表現を考えよう。表現基底としてすぐに思いつくのは、中心力ポテンシャルの球対称な系の固有関数で、角運動量 l を量子数として持つ、 s, p, d, f などの軌道関数である。そこで、これらによる表現を、角運動量 l に対して Γ_l のように書き、 $\Gamma_{l=0} \sim \Gamma_{l=5}$ について、各対称操作に対する指標を示したのが表 2.8 の上の欄である。しかし、これらは一般に既約表現ではない。既約表現の記号は、次のように付けられている。 A, E, T は、それぞれ、表現行列の次元数が 1, 2, 3 の表現に対して使われる。添え字の数字は、 O 群をスタートとして、適当に順番に付けられている。表で、下の欄に示したのが、 O 群の既約表現で、 A_1, A_2, E, T_1, T_2 の 5 つである。これらの指標を見比べることで、 $\Gamma_{l=0} \sim \Gamma_{l=5}$ について、 $l=0, 1$ については、 Γ_l が既約表現 (後述するように、これが s 軌道、 p 軌道に正八面体ポテンシャルが影響しなかった理由ともいえる)、 $l \geq 2$ については、表の

	O	E	$8C_3$	$3C_2 = 3C_4^2$	$6C_2'$	$6C_4$
$\Gamma_{l=0}$	A_1	1	1	1	1	1
$\Gamma_{l=1}$	T_1	3	0	-1	-1	1
$\Gamma_{l=2}$	$E + T_2$	5	-1	1	1	-1
$\Gamma_{l=3}$	$A_2 + T_1 + T_2$	7	1	-1	-1	-1
$\Gamma_{l=4}$	$A_1 + E + T_1 + T_2$	9	0	1	1	1
$\Gamma_{l=5}$	$E + 2T_1 + T_2$	11	-1	-1	-1	1
Γ_1	A_1	1	1	1	1	1
Γ_2	A_2	1	1	1	-1	-1
Γ_{12}	E	2	-1	2	0	0
Γ'_{15}	T_1	3	0	-1	-1	1
Γ'_{25}	T_2	3	0	-1	1	-1

表 2.8 O 群の対称操作 (最上欄)、表現と指標。上側の欄は、角運動量基底を使った表現で、下側の欄は、既約表現。

ように簡約される。 d 軌道の分裂を考えた際、状態を T_{2g} , E_g と添え字 g を付けていたが、これは、本来は O_h 群を考えるべきで、対称操作に空間反転 i が付け加わり、対称操作は i との直積になって、 i の回数が偶数 (gerade, g), 奇数 (ungerade, u) で既約表現にもこれがついて偶数の g がついているものである。

2.8.2 対称操作と固有値の縮退

このような対称操作のひとつを R と書き、関数 φ は

$$\varphi' = R\varphi \quad (2.78)$$

のように変換するとする。演算子 \mathcal{O} の R による変換 \mathcal{O}' は、変換された関数 $R\varphi$ に作用させると、変換前の演算結果に R を作用させたものであるべきであるから、

$$\mathcal{O}'R\varphi = R\mathcal{O}\varphi = R\mathcal{O}R^{-1}R\varphi$$

すなわち、 R によって \mathcal{O} は $R\mathcal{O}R^{-1}$ と変換される。今、ハミルトニアン \mathcal{H} が対称操作 R に対して不変であるとすると、

$$R\mathcal{H}R^{-1} = \mathcal{H}, \quad \therefore [R, \mathcal{H}] = 0. \quad (2.79)$$

ϕ が \mathcal{H} の固有値 E の固有関数、すなわち、 $\mathcal{H}\phi = E\phi$ とすると、

$$\mathcal{H}R\phi = R\mathcal{H}R^{-1}R\phi = RE\phi = ER\phi \quad (2.80)$$

であるから、 ϕ を変換した $R\phi$ は ϕ と同じ固有値 E に属する固有関数である。

R に対して不変な \mathcal{H} の固有エネルギー E の d 重に縮退した固有関数系が $\{\phi_i\}$ であるとして、 R と $\{\phi_i\}$ の関係を調べてみる。

$$D_{ij}(R) = \langle \phi_i | R | \phi_j \rangle \quad (2.81)$$

とすると、 $D(R)$ はこの空間での R の表現行列になっている。すなわち、

$$R\phi_\nu = \sum_{\mu=1}^d D_{\mu\nu}(R)\phi_\mu \quad (2.82)$$

である。ここで、 $D(R)$ は、既約 (irreducible) でなければならない。もし、例えば、

$$D(R) = D_1(R) \oplus D_2(R) = \begin{pmatrix} D_1(R) & 0 \\ 0 & D_2(R) \end{pmatrix}$$

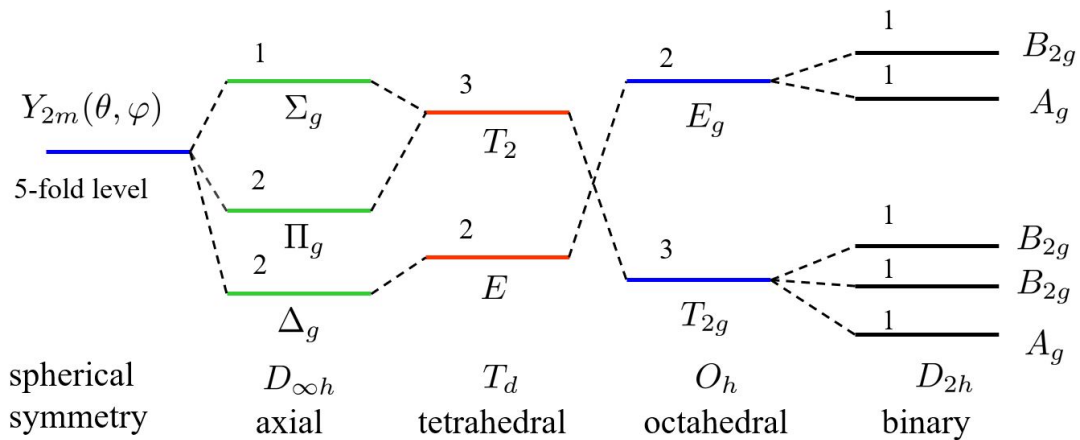


図 2.12 指標解析から得られた、様々な対称性 (結晶点群で表示) の結晶中で $l=2$ の 5 重縮退軌道がどのように分裂するかを示した図。準位に付けた数字は縮退度を表す。[5] より。

のように $D_1(R)$, $D_2(R)$ に簡約されたとする。簡約のための変換行列を使って、表現基底を $\{\phi_i\} \rightarrow \{\chi_i\}$ のように変換すると、 $\{\phi_i\}$ は、 $D_1(R)$, $D_2(R)$ にそれぞれ属する $\{\phi_i^{(1)}\}$, $\{\phi_i^{(2)}\}$ に分けることができることになる。これら 2 グループの間には系の対称性により等価性が保証されるという関係性がなく、縮退があるとすれば**偶然縮退**と称されるものであることになる。

以上から、群論(というより研究者が積み上げた既約表現指標テーブル)を用いて、系の対称性を変化させた場合にどのような準位に分裂するかを知ることができる。更にここでは省略したが、表現基底を用いて波動関数の形状もわかるので、分裂準位がエネルギー軸上でどのように並ぶかも推定できる。このようにして得られた、様々な対称性の配位子場ポテンシャル中で、 d 軌道がどのように準位分裂をするかを図 2.12 に描いた。

2.9 局在スピンに関する実験と応用

静帯磁率(磁気モーメント)の測定結果と結晶構造から、大きな局在磁気モーメントを持つ磁性原子・イオンについて調べてきた。ここでは少し異なる手法-磁性にとって極めて重要な実験手段である磁気共鳴について、基本的な事柄を述べる。磁気モーメント密度の高い常磁性塩の応用として、磁気冷凍について簡単に触れる。

2.9.1 磁気共鳴

2.1.2 節で、静磁場中で傾いた磁気モーメントがラーモア歳差運動を行うことについて述べた。外部からこの歳差運動に同期した振動磁場を加えることで共鳴を生じさせ、それによって磁気モーメント自身に関する様々な情報ばかりでなく、磁気モーメントが置かれた環境に関する情報を得る手法が**磁気共鳴**(magnetic resonance, MR)である。その学問的・社会的重要性は今更言及する必要はないであろう。ここでは、磁気共鳴の基礎とこれまで見てきた常磁性塩等の情報を得るのに使用する例を見てみる。

ここでは、孤立系電子の全角運動量を \mathbf{J} とし、 z 方向静磁場 \mathbf{B}_0 中の Zeeman 項を式 (2.47) と同じく

$$\mathcal{H}_1 = g_J \mu_B \mathbf{J} \cdot \mathbf{B}_0 \quad (2.47)$$

と書く。Heisenberg 運動方程式

$$\frac{d\mathbf{J}}{dt} = \frac{i}{\hbar} [g_J \mu_B \mathbf{J} \cdot \mathbf{B}_0, \mathbf{J}] \quad (2.83)$$

に対し、交換関係

$$J_y J_z - J_z J_y = iJ_x, \quad J_z J_x - J_x J_z = iJ_y, \quad J_x J_y - J_y J_x = iJ_z \quad (2.84)$$

を適用すると、

$$\frac{d\mathbf{J}}{dt} = \frac{g_J \mu_B}{\hbar} \mathbf{B}_0 \times \mathbf{J} \quad (2.85)$$

である。これが、ラーモア振動数

$$\omega_L = g_J \frac{eB_0}{2m} \quad (2.86)$$

の歳差運動を表していることはすでに見た通りである。そこで、 ω_L で回転する回転座標系からこのスピンの運動を見ると、歳差運動はキャンセルされ、スピンは静止しているように見える。すなわちこの座標系では、 z 方向静磁場の効果が消えてゼロ磁場状態であるように見える。

ここに、静磁場 \mathbf{B}_0 に垂直に振動磁場 $\mathbf{B}(t) = \mathbf{B}_1 \cos(\omega t)$ を印可する。振動磁場は、回転磁場の重ね合わせで

$$\mathbf{B}(t) = \frac{\mathbf{B}_1}{2} [\exp(i\omega t) + \exp(-i\omega t)] \quad (2.87)$$

と書くことができる。今、 $\omega \approx \omega_L$ に取ると、回転系から見て ω の回転磁場はほとんど止まっているように見え、 $-\omega$ の回転磁場は 2ω で回っているように見える。後者の効果は高速で回転することによって無くなっていると考え、後者を無

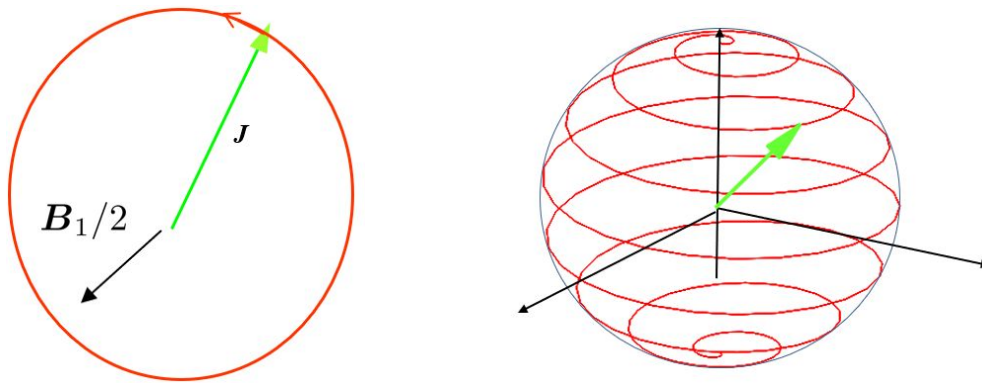


図 2.13 左：回転系に乗って見た角運動量 \mathbf{J} の動き。 $B_1/2$ の周りに歳差運動する。 右：静止系から見た場合の模式図。 実際の条件では、 z 軸周りの回転は極めて速い。

視する (回転波近似)。 以上の近似により回転系では、 $B_1/2$ の大きさの静磁場が xy 面に印可された状態になり、今度はスピンは、この磁場の周りに、周波数

$$\omega_1 = gJ \frac{eB_1}{4m} \quad (2.88)$$

で歳差運動することになる。これが**磁気共鳴** (magnetic resonance) 現象である。

図 2.13 に概念図を示した。右図のように、静止系からはスパイラルを描いているように見えるが、実際には軸周りの回転は極めて速い。また、倒れていく途中で何らかの形で緩和が生じる。この緩和によって電磁場にロスが生じることを使って吸収線を得るのが最も普通の電子スピン共鳴法である。

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. 磁性入門 (物性科学入門シリーズ). 裳華房, 単行本, 9 2011.
- [3] J. H. Van Vleck. Quantum mechanics: The key to understanding magnetism. *Science*, Vol. 201, No. 4351, pp. 113–120, July 1978.
- [4] 犬井鉄郎, 田辺行人, 小野寺嘉孝. 応用群論 [増補版]: 群表現と物理学. 裳華房, 10 1980.
- [5] Mildred S. S. Dresselhaus. *Group Theory: Application to the Physics of Condensed Matter*. Springer, 10 2010.