

Mathematicaによる局在3d電子系の波動関数と物理量の計算

松村 武*

東北大学大学院理学研究科物理学専攻

(平成 15 年 2 月 24 日)

概要

局在 3d 電子 n 個をもつ 1 個の磁性イオンについて、多重項のエネルギー、結晶場による多重項の分裂、スピン軌道相互作用による結晶場準位の分裂、磁場によるゼーマン効果まで考慮して、固有エネルギーと $|L, M_L, S, M_S\rangle$ 表示での固有関数を Mathematica で計算するプログラムを作成した。Slater 積分や $\langle r^l \rangle$ など、波動関数の動径方向に関する数値は、パラメータとして入力する必要があるが、角度部分に関しては Racah 代数を用いた厳密な計算となっている。d 電子数 n を指定し、Slater 積分値を入力すると、イオン内でのクーロン相互作用による多重項分裂が計算される。結晶場分裂は点電荷モデルによる計算で行われ、任意の位置に点電荷を配置して計算できる。得られた結晶場基底状態に対して、スピン軌道相互作用と磁場を考慮し、最終的な $|L, M_L, S, M_S\rangle$ 表示での固有状態が与えられる。さらにその固有状態について、 L や S の行列要素、磁化、磁気形状因子、中性子磁気散乱断面積が計算でき、電荷分布の角度部分を 3 次元表示することもできる。

本稿はプログラム 3dsystem, MagFormfac3d, ChargeDist3d についての計算の原理、手順、結果の見方についての解説である。節番号はプログラム内でのものに対応しており、§1 から §5 までがプログラム 3dsystem, §6 が Magformfac3d, §7 が ChargeDist3d である。§1 から §5 までを順に実行した後、その結果を用いて §6 または §7 を実行するようになっている。Mathematica での計算の実行の仕方については、別稿「Mathematica の動かしかた」に基本的な解説を載せたので、そちらを参考にされたい。またプログラムとこの解説は 3d 電子系を想定して書かれているが、計算はすべて角度部分に関するものなので、d 電子 ($l = 2$) というだけで本質的であり、Slater 積分や $\langle r^l \rangle$ などの動径方向に関するパラメータを適切に入力すれば、4d でも 5d でも、局在である限り計算は可能である。式の導出、詳しい意味などは本稿では省略しているが、計算に用いる式はすべて出所を記してあるので、文献を参照されたい。

1 様々な因子と演算子の定義

この節は最初のいろいろな定義を行うところで、一気にまとめて実行する。最初に一度実行するだけでよい。一応、詳細を以下に記しておくが、特に気にすることなく直ちに次の節に進んでもよい。

1.1 d 軌道の軌道角運動量の量子数

d 軌道の軌道角運動量の量子数を設定する。もちろん 2 である。水素原子の Schrödinger を解くとき、波動関数は

$$\varphi_{nlm} = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (1)$$

のように動径部分と角度部分とに分離され、 (n, l, m) という量子数で区別される固有状態が得られる。ただし、このような波動関数が正確なのは水素原子のときだけである。2 個以上の電子を持つ一般の原子やイオンの場合、電子間相互作用があるために厳密な計算はできなくなる。そこで電子間相互作用を平均化し、原子核からの力とあわせて一つの球対称の力の場で表されるとみなすことにする。そうすると水素原子のときと同様に変数分離が可能となり、波動関数はやはり (1) のように表され、1 つ 1 つの電子の固有状態は (n, l, m) という量子数で区別されるようになる。この近似を中心力場の近似といい、この波動関数を 1 電子波動関数、あるいは 1 電子軌道と呼ぶ

*E-mail: tmatsu@iiyo.phys.tohoku.ac.jp

(文献 [1] §2.1, §2.2, [4]) . したがって, ここで d 軌道の軌道角運動量の量子数といているのは, あくまで中心力場の近似においてである. こうして得られた 1 電子波動関数を用いて Slater 行列式を作ると, 反対称化された複数電子系の波動関数ができる.

1.2 coefficients of fractional parentage ($n \leq 5$)

d 電子数が複数のとき全体の波動関数はあらゆる電子座標の交換に対して反対称化されたものでなければならない. d^n 電子系の波動関数を作るには, d^{n-1} 電子系の波動関数に電子を 1 個付け加えてやり, 全体が反対称化されるようにしてやる. d^n におけるいろいろな多重項がその親となる多重項からどのように作られるのかを決めるのが c.f.p (coefficients of fractional parentage) と呼ばれる係数である. $n \leq 5$ の電子数についてその親となる多重項と c.f.p, および同じスピン角運動量を持つ多重項の番号のグループがここに書かれている. また, 同じ L, S をもつ多重項は seniority で区別している. 数値はすべて [2] の Table 5.2 からとった. c.f.p についての詳細は文献 [2] の §5 や文献 [3] の §6.14, seniority 数については文献 [1] の §8.1 を参照されたい.

1.3 $n > 5$ に対する c.f.p

$n > 5$ のときの c.f.p は文献 [3] の (6.178) 式で計算される.

1.4 $\langle l, m | C_{m-m'}^{(k)} | l', m' \rangle$

様々な場面で文献 [3] の (6.111) 式に出てくる行列要素 $\langle l, m | C_{m-m'}^{(k)} | l', m' \rangle$ が必要になってくる. 文献 [3] の 6-4 表に結果が出ているが, これを計算する関数をここで定義している.

1.5 還元行列要素 $\langle l || C^{(k)} || l' \rangle$

$\langle l, m | C_{m-m'}^{(k)} | l', m' \rangle$ を計算するときに必要な還元行列要素. 文献 [3] の (6.110) 式.

1.6 U の還元行列要素

文献 [2] の (10.5-8) 式. クーロン相互作用の計算, 結晶場ハミルトニアン of 行列要素の計算, 電荷分布の 3 次元表示に必要.

1.7 V の還元行列要素

文献 [2] の (10.5-10) 式. 中性子散乱の行列要素の計算に必要.

1.8 得られた固有ベクトルが規格直交化されているかをチェックする関数

Mathematica では Eigensystem[matrix] とするだけで matrix の固有値と固有ベクトルが計算されるが, とくどき, 得られたベクトルが規格直交化されていないことがある. 結晶場ハミルトニアンのように固有値が縮退するような行列を解くときは注意が必要である.

1.9 昇降演算子

量子力学でおなじみの昇降演算子の定義.

2 d 電子数とクーロン相互作用

$3d$ 電子数 n 個の系の波動関数は、中心力ポテンシャルの解である $n = 3, l = 2, m = 2, 1, 0, -1, -2$ の 5 つの軌道関数と $s = 1/2, -1/2$ の 2 つのスピンの関数からなる合計 10 個の 1 電子軌道に、Pauli 原理を満たすよう n 個の電子を詰めたときの Slater 行列式を用いて記述される。ここで中心力ポテンシャルは、 $3d$ 電子をのぞいた原子核と内殻の電子で形成されるものと考え、 i 番目の $3d$ 電子の位置 r_i とスピン状態 $\gamma_i (= \uparrow \text{ or } \downarrow)$ を合わせた座標を τ_i で表すとき、この Slater 行列式は、

$$\Psi(\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\tau_1) & \varphi_2(\tau_1) & \cdots & \varphi_n(\tau_1) \\ \varphi_1(\tau_2) & \varphi_2(\tau_2) & \cdots & \varphi_n(\tau_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(\tau_n) & \varphi_2(\tau_n) & \cdots & \varphi_n(\tau_n) \end{vmatrix} \quad (2)$$

と記述される。中心力ポテンシャルの解である $3d$ 軌道はスピンも含めて 10 個あるので、その中から n 個を選ぶ組み合わせの数だけ、すなわち ${}_{10}C_n$ 個だけ、(2) の形の波動関数が存在し、当然それらは縮退している。ところが $3d$ 電子間のクーロン相互作用

$$\sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (3)$$

をまともに考えると、単独の Slater 行列式はもはや系の固有関数ではなくなる [4]。

$3d$ 電子間のクーロン相互作用まで考えたときの固有関数は、縮退した Slater 行列式の間で、(3) を対角化するように、線形結合を作ることによって得られる。このとき、 ${}_{10}C_n$ 重の縮退は解け、合成軌道角運動量 L と合成スピン S を量子数とする、いくつかの多重項に分裂する [4]。ここではこの多重項分裂を計算する。

2.1 d 電子数と Slater 積分値の入力

d 電子の数を $n3d$ に、eV 単位での Slater 積分 $F^2(d, d)$ を $f2$ に、 $F^4(d, d)$ を $f4$ に入力する。§2.5 までまとめて実行される。Slater 積分の値は参考として文献 [5] をあげておく。もちろん n イオンごとに異なる数値を持つが、 $F^2(3d, 3d)$ は約 10 eV、 $F^4(3d, 3d)$ は $F^2(3d, 3d)$ の約 0.63 倍となっている。

Slater 行列式を用いて記述される波動関数についてクーロン相互作用を計算すると、

$$\int \int d\tau_1 d\tau_2 \varphi_{\mu'}(\tau_1) \varphi_{\nu'}(\tau_2) \frac{e^2}{r_{12}} \varphi_{\mu}(\tau_1) \varphi_{\nu}(\tau_2) \quad (4)$$

の形をしたクーロン積分と、

$$\int \int d\tau_1 d\tau_2 \varphi_{\nu'}(\tau_1) \varphi_{\mu'}(\tau_2) \frac{e^2}{r_{12}} \varphi_{\mu}(\tau_1) \varphi_{\nu}(\tau_2) \quad (5)$$

の形をした交換積分とが出てくる。ここで、 φ は (1) の形をしており、 μ, μ', ν, ν' はスピンも含めた 10 個の $3d$ 軌道のいずれかを表す記号である。この積分の角度部分に関しては、文献 [2] を参考に、Racah 代数を用いた方法でこのプログラムで計算している。一方、動径部分に関しては、

$$F^k(3d, 3d) = \int_0^\infty r_1^2 dr_1 \int_0^\infty r_2^2 dr_2 R_{3d}^2(r_1) R_{3d}^2(r_2) \frac{r_{<}^k}{r_{>^{k+1}}} \quad (6)$$

という積分ができて、これは Slater 積分と呼ばれる。 $k = 0, 2, 4$ が必要となる。ここで $r_{<}, r_{>}$ は r_1, r_2 のうちそれぞれ小さい方、大きい方を表す。このプログラムでは Slater 積分はパラメータとして与える必要がある。

2.2 クーロン相互作用エネルギーの計算

文献 [3] §6.14 などに説明があるように、 d 電子数が決まるとそれに対して出現可能な多重項が決まる。それを表 1 に示す。これは文献 [2] からとった $\frac{1}{2}D$ と書いたとき、記号 D は合成軌道角運動量 L が 2 であることを示す。

表 1: d^n 電子系で現れる多重項 . 1 番から最大 16 番まで番号を付けてある .

n	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
1,9	2_1D															
2,8	1_0S	3_2P	1_2D	3_2F	1_2G											
3,7	2_3P	4_3P	2_1D	2_3D	2_3F	4_3F	2_3G	2_3H								
4,6	1_0S	1_4S	3_2P	3_4P	1_2D	1_4D	3_4D	5_4D	1_4F	3_2F	3_4F	1_2G	1_4G	3_4G	3_4H	1_4I
5	2_5S	6_5S	2_3P	4_3P	2_1D	2_3D	2_5D	4_5D	2_3F	2_5F	4_3F	2_3G	2_5G	4_5G	2_3H	2_5I

$L=0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$ に対して記号 S, P, D, F, G, H, I がそれぞれ対応する . 左上の数字は合成スピン角運動量を S として $2S+1$ を表す . d 電子数が $3 \sim 7$ のときは同じ L と S をもつ多重項が複数存在する . それらを区別するのが seniority 数と呼ばれる数で , 記号の左下に記されている .

クーロン相互作用エネルギーはクーロン積分と交換積分から成り , 文献 [2] の 5.10-(19) 式で計算される . 表 1 に示した多重項を行と列にとったクーロン相互作用の行列要素が Coulomb interaction matrix element として表示される . 行番号と列番号は表 1 の多重項の番号に対応している . 多重項はクーロン相互作用まで含めた系の固有状態であるので , もちろんこの行列は対角化されているが , 同じ L と S をもつ多重項の間には行列要素が存在する . ただし , ここでは Slater 積分はまだパラメータであり , $F[0], F[2], F[4]$ の表記のまま出力される .

2.3 クーロン相互作用の平均値

d 電子数が増えるほどクーロン相互作用を及ぼし合う電子のペアの数が増えるので , 一般的傾向としてクーロン相互作用エネルギーは高くなる . このことを表すために , まず , d 軌道に 10 個電子が詰まったときの全クーロンエネルギーを ${}_{10}C_2 = 45$ で割ったものを 1 電子ペアあたりの平均クーロンエネルギーと考える . これに ${}_nC_2 = n(n-1)/2$ をかけたものを , いわば d^n 電子系のクーロン相互作用の平均値とする . 文献 [2] の 5.10-(22) 式である . これが Average Coulomb interaction energy として表示される . ただし Slater 積分はまだパラメータであり , $F[0], F[2], F[4]$ の表記のまま出力される .

2.4 クーロン相互作用の平均値からのずれ

平均的なクーロン相互作用の部分は定数として差し引いてもかまわない . §2.2 の行列要素から §2.3 の平均値を引いた行列をここに Difference from average Coulomb interaction として表示する .

2.5 Slater 積分の値を入力した結果

§2.3 と §2.4 の結果に §2.1 で入力した Slater 積分の値を代入した結果を表示する . 順に Average Coulomb interaction (eV) , Difference from average Coulomb interaction (eV) として表示される . 対角要素を見比べてみると , Hund の規則で表現されるように , 合成スピン S が大きいものほど , また合成軌道角運動量 L が大きいものほどエネルギーが低くなっているのがわかる . もちろん同じ S と L をもつ多重項間には行列要素が存在し , 対角化されていないので , その部分はさらに対角化する必要がある .

3 結晶場とそのハミルトニアン

この節では、原点にある磁性イオンのまわりに点電荷を配置させ、そのポテンシャルによる多重項の分裂を計算し、クーロン相互作用+結晶場のハミルトニアンの固有エネルギーと固有関数を求める。このプログラムでは1電子軌道として(1)の形の関数を考えており、前節でまずイオン内での電子間クーロン相互作用による多重項分裂を計算し、それに対して本節で結晶場を作用させて多重項の結晶場分裂を計算するという手順をとっている。しかし3d電子系では結晶場が強いので、最初に働くのは結晶場であり、1電子軌道としては(1)を結晶場で分裂させた t_{2g} 軌道と e_g 軌道をとって、それに電子を詰めていくべきではないかと思う人があるかもしれない。実際、文献[1]では大部分がそのような考えに沿って理論が記述されている。しかし、文献[1]の§8に書かれているように、クーロン相互作用と結晶場のどちらを先に考えても、両者を厳密に考慮すれば最終的には全く同じ結果に到達する。

実行は次のようにする。まず、§3.1でまわりの点電荷と中心の磁性イオンに関するパラメータを入力する。実行すると、その情報をもとに§3.2で結晶場パラメータを計算する。最後に§3.3から§3.5で結晶場ハミルトニアンの行列要素を計算したり、次の節で固有値問題を解くための準備をする。

3.1 周囲の点電荷の位置、価数、 d 軌道の $\langle r^2 \rangle$ 、 $\langle r^4 \rangle$ の入力

まわりに配置する点電荷の座標(Å単位)をpcsitesにリスト形式で入力する。例えば*i*番目の点電荷の座標を (x_i, y_i, z_i) とし、全部で*n*個の点電荷を配置するときは、

$$\text{pcsites}=\{\{x_1, y_1, z_1\}, \{x_2, y_2, z_2\}, \dots, \{x_n, y_n, z_n\}\};$$

のように記入する。次にそれぞれの電荷の価数(正電荷のとき符号は正)をchargeにリスト形式で入力する。例えば*i*番目の点電荷の価数を Z_i のとき、

$$\text{charge}=\{Z_1, Z_2, \dots, Z_n\};$$

のように記入する。*n*個の点電荷の価数がすべて同じで*Z*であるときなどは

$$\text{charge}=\{1, 1, \dots, 1\} * Z;$$

のように書いてもよい。最後にポテンシャルを受ける d 軌道の動径方向の広がりに関するパラメータである $\langle r^2 \rangle$ と $\langle r^4 \rangle$ (Å単位)をそれぞれrave[2]とrave[4]に入力する。これらは

$$\langle r^l \rangle = \int |R_{3d}(r)|^2 r^l r^2 dr \quad (7)$$

で定義される、 r^l の平均値である。実行すると§3.2の終わりまで行く。

ここで認識しておくべきことは、重要なのは結果的にどのような結晶場分裂の大きさを得るかということであり、ここで入力する点電荷の座標や価数は、対称性さえ満たしていればその絶対値に意味はほとんどないということである。立方対称の典型例で説明しよう。

1個の3d電子に対して正八面体型の配置で点電荷を置くと、文献[1]の§2に詳しく解説されているように、3重縮退の t_{2g} 軌道と2重縮退の e_g 軌道に分裂する。パラメータは価数*Z*、原点からの距離*a*、 r^4 の平均値 $\langle r^4 \rangle$ である。結晶場ハミルトニアンの固有値問題を解けばわかることだが、

$$D = -\frac{35Ze}{4a^5} \quad (8)$$

$$q = \frac{2e}{105} \langle r^4 \rangle \quad (e > 0) \quad (9)$$

とおいたとき、 t_{2g} 軌道のエネルギーは $-4Dq$ 、 e_g 軌道のエネルギーは $6Dq$ となり、分裂幅は $10Dq$ である[1]。*Z*と*a*と $\langle r^4 \rangle$ の3つのパラメータを最初にあげたが、結局、立方対称の結晶場のパラメータは Dq たった1個だけであることになる。

*Z*と*a*と $\langle r^4 \rangle$ を実際の物質の値どおりにとったとしても、その物質の実際の分裂幅 $10Dq$ は当然でてこない。この計算はあくまで点電荷による静電ポテンシャルについての計算であり、実際の物質における結晶場分裂の出現機構とは大きく異なるからである。実際は有限の広がりをもつ、周りのイオンの電子や伝導電子とのクーロン相互作用、交換相互作用、混成効果、遮蔽効果など、様々な要因によって結晶場が決まっているはずである。点

表 2: 文献 [6] に記載されている動径方向の波動関数を用いて計算した, 原子についての $\langle r^2 \rangle$ と $\langle r^4 \rangle$ の値 .

	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
$\langle r^2 \rangle$ (\AA^2)	0.718	0.602	0.516	0.446	0.400	0.359	0.323	0.293	0.266
$\langle r^4 \rangle$ (\AA^4)	1.12	0.806	0.602	0.457	0.370	0.300	0.245	0.203	0.169

電荷モデルを用いるのはただそれが単純で計算が楽だからであり, また, ほかの電子との混成が全くないという仮定の下ではあっても, 厳密な波動関数の形や様々な物理量が計算できるのが大きな魅力だからである .

したがって, Z や a や $\langle r^4 \rangle$ などを実際の物質のとおりに入力することにあまり意味はない . 結局のパラメータは Dq だけであり, a を大きくとることと, Z を小さくすることと, $\langle r^4 \rangle$ を小さくすることとは全く同じ結果をもたらす . 例えば a を実際の物質のとおりにしたら, $\langle r^4 \rangle = 1$ にしてしまい, 実際の分裂幅 $10Dq$ ができるように Z を設定すればよい . 先に列挙した様々な要因をすべて繰り込んだ結果として 1 つのパラメータ Dq が決まっているのだと考えることにしよう . 繰り込んだとしても, 結晶場の対称性だけは点電荷モデルと実際の状況とで異なることはなく, 局在を仮定する限りにおいては, 実際に近い波動関数が得られるであろうと考えることにしよう .

立方対称の場合のパラメータは 1 個であるが, 対称性が低下するとパラメータの数が増える . 次の小節で結晶場ポテンシャルを展開するのだが, そこで 2 次の項がでてくると, 立方対称では必要なかった $\langle r^2 \rangle$ が必要になってくる . ただし必要なのは $\langle r^2 \rangle$ と $\langle r^4 \rangle$ の比であり, 大きさは Z に含めてしまうことができる . といっても実際のところ, $\langle r^2 \rangle$ と $\langle r^4 \rangle$ にどのような数値を入れたらいいかわからないと思われるので, 参考のため表 2 に原子について計算した数値をまとめておく . 特にこだわらない限り, この表の数値を `rave[2]` と `rave[4]` に代入すればよいのではなからうか .

3.2 結晶場パラメータの計算

§3.1 で入力された点電荷による静電ポテンシャルを球面調和関数で展開したときの展開係数を計算する . i 番目の点電荷の位置を R_i , 価数を Z_i としたとき, d 電子に対する結晶場ポテンシャルは,

$$v_{\text{crys}}(\mathbf{r}) = \sum_i \frac{Z_i e}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{r}|} \quad (10)$$

で表される . これを球座標で表し,

$$v_{\text{crys}}(r, \theta, \phi) = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{m=-k}^k r^k q_{km} C_m^{(k)}(\theta, \phi) \quad (11)$$

と展開する . ここで,

$$q_{km} = \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} \sum_i \frac{Z_i e}{R_i^{k+1}} Y_{km}^*(\theta_i, \phi_i) \quad (12)$$

$$C_m^{(k)}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} Y_{km}(\theta, \phi) \quad (13)$$

である . 詳しい式の導出は文献 [1] の §2 を参照されたい . 点電荷の位置を (r, θ, ϕ) で表示した後, 展開係数 q_{km} をリストで表示する . リストの左から順に $m = k, k-1, k-2, \dots, -k$ である . ここで, 点電荷の配置が反転対称性をもっていれば, 奇数の k についての q_{km} はゼロになるはずである . また, d 電子の場合に必要なのは $k = 4$ までである .

最後に, 正八面体型の立方対称結晶場のときは, d 電子数 1 個のときの分裂幅 $10Dq$ がどうなるかがこの時点でわかるので, それも表示される . もちろんこの数値は正八面体型の立方対称結晶場の場合だけに正確な意味を持つ . $10Dq$ が適切な値になるように Z を調整するために使えばよい . 正八面体からちょっと対称性を崩したときなどは, この数値は「もし正八面体だったら $10Dq$ はだいたいこれくらい」という参考程度に見ればよいだろう .

3.3 結晶場演算子の還元行列要素の計算

文献 [1] の (8.124) 式 . 結晶場ハミルトニアン の 行列要素 の 計算 に 必要 .

3.4 結晶場ハミルトニアン の 行列要素

$3d^n$ 電子系 に対する 結晶場ハミルトニアン は ,

$$\mathcal{H}_{CEF} = -e \sum_{i=1}^n v_{\text{crys}}(\mathbf{r}_i) \quad (14)$$

である . これを文献 [1] の (8.119) 式 を用いて , すべての 多重項 について , それぞれ $(2L+1)$ 行 $(2L+1)$ 列 の 結晶場ハミルトニアン \mathcal{H}_{CEF} の 行列要素 を 計算する . この段階ではまだ L と S とは独立であり , 結晶場は L にしか作用しない . 結晶場ハミルトニアン は , S が同じであれば , 異なる 多重項 の間でも 行列要素 を持つ . S が異なる 多重項 の間では 行列要素 は持たない .

3.5 規格直交化された固有ベクトルを得るための人為的操作

§3.4 で計算した行列についての固有値問題を次の節で解くのだが , そのまま Eigensystem で解いても , Mathematica はときどき規格直交化されていない答えを返してくる . どうやら , 固有値が縮退するときはそうなる可能性が高いようである . これを避けるために人為的に縮退をわずかに解いてやる . z 軸方向にわずかに磁場をかけてやればよい . その強さを weakz に入力する . 初期値として 10^{-8} を入れてある . ここでは L_z だけに作用させる . だいたいこれでうまくいくと思うが , うまくいかない場合はこの数字を変えてみる . 当然この数字がゼロでないときは , 本来は縮退するはずの準位でもわずかに縮退が解けてしまい , 本来はゼロになるはずの固有ベクトルの係数もわずかにゼロにならなかつたりして , 少し見苦しい結果になるが , 間違った答えで計算を続けるよりはましであろう .

3.6 同じ合成スピン角運動量をもつ多重項の集合の表示

多重項には表 1 のように , 1 番から最大 16 番まで , 順に番号が付けられている . そのうち同じ合成スピン角運動量 S をもつ多重項番号を集合にして , それにまた番号を付けて表示する . 次の節でこのうちどれかを選んで固有値問題を解くことになる .

4 クーロン相互作用+結晶場の固有状態

4f 電子系では多重項分裂に比べて結晶場が非常に弱く、Hund 則の基底 J 多重項に対する結晶場の摂動を考えればよいのだが、3d 電子系では §2 で計算した多重項分裂と結晶場の大きさが同程度なので、厳密な解を得るためには、§2 で計算したクーロン相互作用の行列と §3 で計算した結晶場ハミルトニアンを足したものを対角化しなければならない。

4.1 合成スピン角運動量の選択と固有状態の計算

S が同じであれば、結晶場ハミルトニアンは異なる多重項間でも行列要素を持つので、クーロン相互作用+結晶場の行列を対角化すると、 S が同じ多重項同士が混じり合う。逆に S が異なる多重項間には結晶場の行列要素がなく、混じり合うことはない。§3.6 で、同じ S をもつ多重項番号の集合に、さらに番号を付けて表示したので、その中から一つを選んで mnum に代入する。例えば d 電子数が 2 の場合、

```
1      S=0      Multiplet Group={1, 3, 5}
2      S=1      Multiplet Group={2, 4}
```

などと表示されるので、 $S = 1$ の多重項について対角化を行うときは mnum=2 と入力して実行する。実行するとクーロン相互作用+結晶場+人為的極微小磁場の行列の固有値問題を解いて、固有値と固有ベクトルが求められ、

```
S=1      L={1, 3}
Eigenvalues (eV) and eigenvectors of CEF+Coulomb Hamiltonian:
1      -1.90452{-0.148787, {1, 1}, 2}, {-0.605556, {3, 1}, 4}, {-0.78177, {3, -3}, 4}}
2      -1.90452{0.148787, {1, 0}, 2}, {-0.988869, {3, 0}, 4}}
3      -1.90452{0.148787, {1, -1}, 2}, {0.78177, {3, 3}, 4}, {0.605556, {3, -1}, 4}}
4      -1.04433{-0.790569, {3, 1}, 4}, {0.612372, {3, -3}, 4}}
:
```

のように表示される。これは d 電子数 2 個の系に正八面体型の結晶場が働いた場合について、 $S = 1$ の多重項を対角化した結果の、最初の数個を記したものである。最初の $L=\{1,3\}$ というのは、 $S = 1$ の多重項は多重項番号 2 の 3P と 4 の 3F とから成っており、それぞれ $L = 1$ と $L = 3$ である、ということを表示したものである。つまり、結晶場によって $L = 1$ の多重項と $L = 3$ の多重項とが混じり合うということである。3 行目からは固有状態がエネルギーの低い順に表示される。一番左が固有ベクトルの番号で 1 から順に付けられている。次が固有値で、最初の 3 つが同じエネルギーなので、基底状態は 3 重に縮退していることがわかる。もちろん人為的極微小磁場の影響で、それと同程度の大きさで縮退は解けている。固有値のすぐ後に固有ベクトルがリスト形式で表示されている。1 番目の固有状態について、 $\{-0.148787, \{1, 1\}, 2\}$ というのは多重項番号 2 の 3P の $|L = 1, M_L = 1\rangle$ の係数が -0.148787 である、ということである。 $\{-0.605556, \{3, 1\}, 4\}$ というのは多重項番号 4 の 3F の $|L = 3, M_L = 1\rangle$ の係数が -0.605556 である、ということである。そして、 $\{-0.78177, \{3, -3\}, 4\}$ というのは多重項番号 4 の 3F の $|L = 3, M_L = -3\rangle$ の係数が -0.78177 である、ということである。1 番目の状態はこの 3 つの項で表される。1 に比べて極めて小さい有限の係数が現れることがあるが、それは人為的極微小磁場のせいで出現したものであり、おそらく本来はゼロであるべき係数であろう。

この段階ではまだ S と L は独立なので、ここで表示される $|L, M_L\rangle$ で表された固有状態には $|S, M_S = S\rangle, |S, M_S = S - 1\rangle, \dots, |S, M_S = -S\rangle$ が付く。したがって各固有状態はさらに $(2S + 1)$ 重に縮退している。

最後に、どの S がクーロン相互作用+結晶場の基底状態になるかは、結晶場の大きさによるので、計算してみなければわからない。結晶場がクーロン相互作用に比べて弱いときは、いわゆる high spin state が実現し、 S が最も大きいものが基底状態になる。逆の場合は、いわゆる low spin state が実現し、 S が小さいものが基底状態になる。どうなるかわからない場合はすべての S について計算してみて、その中から最も低いエネルギーが出てくるものを選べばよい。

4.2 得られた固有ベクトルが規格直交化されているかどうかのチェック

これを実行すると、§4.1 で得られた固有ベクトルが本当に規格直交化されているかどうかチェックできる。最初の出力は固有ベクトルの規格直交化のチェックで、対角要素だけが1になっていなければならない。2番目の出力は固有値と固有ベクトルが確かに行列の固有値と固有ベクトルであるかどうかのチェックで、すべての要素がゼロになっていなければならない。もちろん本来ゼロであるべきものでも、人為的極微小磁場のせいで、それと同程度の大きさで有限の値が出現することがある。1と比べて十分に小さければ問題はないが、無視できないくらいゼロからずれることもあり得る。そのような場合は §3.5 の `weakz` の数値を変更してみるとよい。

5 スピン軌道相互作用と磁場中でのゼーマン効果

§4 で得られたクーロン相互作用+結晶場の固有状態にスピン軌道相互作用と磁場によるゼーマンエネルギーを摂動として加え、行列をさらに対角化することで固有状態を計算する．ここで L と S とが結合した固有関数が得られる．

5.1 固有状態の選択, L と S の行列要素の計算

クーロン相互作用+結晶場の段階ではエネルギースケールが eV オーダーなので、エネルギーが高い固有状態はこれ以後無視してもかまわないであろう．それに加えて、すべての固有状態について考えるのは、計算量が膨大になりすぎてしまう．そこでここでは、§4 で決定した固有状態のうち、基底状態だけ、あるいは熱力学的に無視できそうにない低エネルギーの励起状態までを選択し、それらについてスピン軌道相互作用の行列要素とゼーマンエネルギーの行列要素を計算する．

§4 の出力結果の中から、ii 番目から if 番目までを選択し、その番号を入力する．実行するとまず選択した固有状態を表示し、次にそれらの固有状態についての $L_x, L_y, L_z, S_x, S_y, S_z$ の行列要素を計算する．行列要素はそれぞれ lxelem, lyelem, lzelem, sxelem, syelem, szelem に入っている．MatrixForm[lzelem] などとすると、行列要素が表示できる．例えば結晶場による軌道角運動量の消失などをチェックすることができるだろう．

行列要素の並び方は次に示すように、行番号および列番号の小さい順に、まず $M_S = S$ について ii 番目から if 番目までの関数、次に $M_S = S - 1$ について ii 番目から if 番目までの関数、 \dots 、最後に $M_S = -S$ について ii 番目から if 番目までの関数、ではさんだもの、というようになっている．したがって $(if - ii + 1)(2S + 1)$ 行 $(if - ii + 1)(2S + 1)$ 列の行列となる．

$$\begin{array}{cc}
 S & \text{ii} \\
 \vdots & \vdots \\
 S & \text{if} \\
 S-1 & \text{ii} \\
 \vdots & \vdots \\
 S-1 & \text{if} \\
 \vdots & \vdots \\
 -S & \text{ii} \\
 \vdots & \vdots \\
 -S & \text{if}
 \end{array}
 \left[\begin{array}{cccccccccccc}
 \circ & \cdots & \circ & \circ & \cdots & \circ & \cdots & \circ & \cdots & \circ & \cdots & \circ \\
 \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \cdots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\
 \circ & \cdots & \circ & \circ & \cdots & \circ & \cdots & \circ & \cdots & \circ & \cdots & \circ \\
 \circ & \cdots & \circ & \circ & \cdots & \circ & \cdots & \circ & \cdots & \circ & \cdots & \circ \\
 \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \cdots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\
 \circ & \cdots & \circ & \circ & \cdots & \circ & \cdots & \circ & \cdots & \circ & \cdots & \circ \\
 \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \cdots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\
 \circ & \cdots & \circ & \circ & \cdots & \circ & \cdots & \circ & \cdots & \circ & \cdots & \circ
 \end{array} \right]$$

5.2 スピン軌道相互作用定数 ζ と磁場の入力, 固有状態の計算

スピン軌道相互作用は

$$\mathcal{H}_{\text{SO}} = \sum_i \xi(r_i) \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{s}_i \quad (15)$$

で表され、ゼーマン効果は

$$\mathcal{H}_Z = \mu_B \sum_i (\mathbf{l}_i + 2\mathbf{s}_i) \cdot \mathbf{H} = \mu_B (\mathbf{L} + 2\mathbf{S}) \cdot \mathbf{H} \quad (16)$$

で表される．パラメータ

$$\zeta_{3d} = \int_0^\infty \xi(r) R_{3d}^2 r^2 dr \quad (17)$$

を zetaso に meV 単位で入力し、磁場の大きさを Tesla 単位で hhh に、磁場方向の単位ベクトルを hhhdirec に入力する．実行すると、まず §5.1 で選択した固有関数についてスピン軌道相互作用とゼーマンエネルギーの行列

表 3: 文献 [1] の表 9-1 に記載されている数値から見積もった, 3 価の鉄族イオンのスピン軌道相互作用パラメータ ζ_{3d} の値 .

	Ti ³⁺	V ³⁺	Cr ³⁺	Mn ³⁺	Fe ³⁺	Co ³⁺	Ni ³⁺	Cu ³⁺	Zn ³⁺
n	1	2	3	4	5	6	7	8	9
ζ_{3d} (meV)	19.1	25.9	33.8	43.6	54.7	67.3	81.5	97.1	114.1

要素を計算して表示する . スピン軌道相互作用の行列要素は文献 [1] の (9.20) 式と (9.21) 式を用いて計算している . 行列要素の並び方は §5.1 の最後に説明したとおりである . ここでも人為的極微小磁場のせいで, 本来ゼロになるはずの行列要素が, 極めて小さな有限の数値を持つことがある . なお, ζ_{3d} の参考値として, 表 3 に文献 [1] に載っている数値から見積もった, 3 価の鉄族イオンについての値を示しておく .

次に, すでに対角化されているクーロン相互作用+結晶場の行列要素と, この 2 つの行列要素を足し合わせた行列の固有値問題を解く . 結果は 2 段階で表示され, Eigen energies (meV) and eigenvectors: の後にまず, §5.1 の行列要素の並び方のところに記したとおりの関数の係数を左から順に記したりスト形式で固有ベクトルが表示される . 次に Eiten States in {L, ML, S, MS} representation: の後に, 固有ベクトルを $|L, M_L, S, M_S\rangle$ 表記に直したものが表示される . 読み方は §4.1 のときと同様で, {L, ML} が {L, ML, S, MS} になっただけである . ここでも人為的極微小磁場のせいで, 本来ゼロになるはずの係数が, 極めて小さな有限の数値を持つことがある .

例えば §4.1 の例に示した d 電子数 2 個の系の $S = 1$ の多重項から出てくる結晶場基底 3 重項状態 (スピンも含めると 9 重縮退) にスピン軌道相互作用 $\zeta_{3d} = 10$ meV を加えてみる . §5.1 で

```
ii=1; if=3;
```

と入力して実行, §5.2 で

```
zetaso=10; magf=0,0,0;
```

と入力して実行する . 固有ベクトルは複雑になるのでここには記さないが, 9 重縮退が -5.9017 meV の 5 重項, 5.9017 meV の 3 重項, 11.8034 meV の 1 重項に分裂することがわかる .

§6 と §7 ではここで得られた最終的な波動関数を用いて計算を行うので, 必ずここまでは終了させておかなければならない . スピン軌道相互作用や磁場を導入したくないときはそれらをゼロにして, ここまで実行した上で §6 や §7 に進まなければならない .

5.3 温度の入力, 磁化の計算

温度を Kelvin 単位で入力すると, §5.2 で得られた固有関数を用いて, 磁化の値を計算する .

5.4 L と S の行列要素の計算

§5.2 で得られた固有関数について, $L_x, L_y, L_z, S_x, S_y, S_z$ の行列要素を計算する . 行列要素はそれぞれ lxelem2, lyelem2, lzelem2, sxelem2, syelem2, szelem2 に入っている . MatrixForm[lzelem2] などとすると, 行列要素が表示できる . 行列要素の並び方は §5.1 の最後に記したとおりである . 例えば §5.1 の段階では消失していた軌道角運動量が, スピン軌道相互作用によりいくらか復活する様子などをここで確認することができる .

6 磁気形状因子と中性子散乱断面積

この節では §5.2 で求めた最終的な波動関数を使って、磁気形状因子と中性子散乱関数の計算を行う。スピン部分と軌道部分に分けた計算も行う。プログラムは MagFormfac3d で、文献 [8] に書かれている式をプログラムにしたものである。文献 [9] の §11 にも同じ理論の解説がある。

6.1 様々な定義

6.1.1 U と V の還元行列要素

U と V の還元行列要素を計算する。§6.1.3 の計算に必要。ここから §6.1.4 まではまとめて実行される。

6.1.2 $A(K, K', l)$ の定義

文献 [8] の (3.4.9) 式。

6.1.3 散乱演算子 Q のスピン部分と軌道部分の行列要素を計算する関数

文献 [8] の (3.9.3) 式と (3.9.9) 式。

6.1.4 クーロン相互作用+結晶場+スピン軌道相互作用+ゼーマン効果の固有関数

§5.2 で求めた固有関数を表示する。

6.2 $\langle j_0 \rangle, \langle j_2 \rangle, \langle j_4 \rangle$ の設定

磁気形状因子の計算には、散乱ベクトルを κ とするとき、ベッセル関数 $j_l(\kappa r)$ の動径方向の平均値、

$$\langle j_l(\kappa) \rangle = \int_0^\infty j_l(\kappa r) R_{3d}(r)^2 r^2 dr \quad (18)$$

が、 d 電子の場合 $l=0, 2, 4$ まで、必要となる。ここで $R_{3d}(r)$ は $3d$ 軌道の波動関数の動径部分である。これを、 $s = \sin \theta / \lambda = \kappa / 4\pi$ として、

$$\langle j_0(s) \rangle = Ae^{-as^2} + Be^{-bs^2} + Ce^{-cs^2} + D \quad (l=0) \quad (19)$$

$$\langle j_l(s) \rangle = As^2 e^{-as^2} + Bs^2 e^{-bs^2} + Cs^2 e^{-cs^2} + Ds^2 \quad (l>0) \quad (20)$$

のように近似式で展開するときの係数 $\{A, a, B, b, C, c, D\}$ が文献 [10] の §4.4.5 に表になっている。この 7 つの数値をリストにして、 $l=0, 2, 4$ に対するものをそれぞれ rjcoef [0], rjcoef [2], rjcoef [4] に入力する。実行すると $\langle j_0 \rangle, \langle j_2 \rangle, \langle j_4 \rangle$ がグラフに表示される。

6.3 磁気形状因子と $S(\kappa, \omega)$ の計算

物質中の電子との磁氣的相互作用により、 $|k, \chi\rangle$ の中性子が $|k', \chi'\rangle$ に散乱されるとき、その中性子磁気散乱断面積の基本式は、

$$\left(\frac{d^2 \sigma}{d\Omega dE'} \right)_{\chi \rightarrow \chi'} = r_0^2 \frac{k'}{k} \sum_{\lambda, \lambda'} p_\lambda \langle \lambda \chi | (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{Q}_\perp)^\dagger | \lambda' \chi' \rangle \langle \lambda' \chi' | \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{Q}_\perp | \lambda \chi \rangle \delta(\hbar\omega + E_\lambda - E_{\lambda'}) \quad (21)$$

で表される [7] . ここで , $r_0 = -0.538 \times 10^{-12}$ cm , λ と λ' はそれぞれ散乱前と散乱後の物質の電子状態 , k と k' はそれぞれ散乱前と散乱後の中性子の波数ベクトル , χ と χ' はそれぞれ散乱前と散乱後の中性子のスピン状態 , σ は Pauli 行列

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (22)$$

である . Q_\perp は , 散乱ベクトルを $\kappa = k - k'$, i 番目の電子のスピンと運動量をそれぞれ s_i と p_i としたとき ,

$$Q = \sum_i e^{i\kappa \cdot r_i} \left\{ s_i + \frac{i}{\hbar \kappa^2} (p_i \times \kappa) \right\} \quad (23)$$

の散乱ベクトル κ に垂直な成分

$$Q_\perp = \tilde{\kappa} \times (Q \times \tilde{\kappa}) \quad (\tilde{\kappa} = \kappa/\kappa) \quad (24)$$

である . p_λ は物質が電子状態 λ にいる熱力学的な確率である .

ここで (23) を

$$Q_S = \sum_i e^{i\kappa \cdot r_i} s_i \quad (25)$$

$$Q_L = \frac{i}{\hbar \kappa^2} \sum_i e^{i\kappa \cdot r_i} (p_i \times \kappa) \quad (26)$$

のようにスピン部分と軌道部分に分ける . これらはスピン磁気モーメント密度 $M_S(r)$ および軌道磁気モーメント密度 $M_L(r)$ と

$$Q_S = -\frac{1}{2\mu_B} \int M_S(r) e^{i\kappa \cdot r} dr \quad (27)$$

$$Q_L = -\frac{1}{2\mu_B} \int M_L(r) e^{i\kappa \cdot r} dr \quad (28)$$

の関係で結びつけられている [7] . 従って $-2\mu_B Q$ が磁気形状因子 (magnetic form factor) となる . ただし , この定義では $-2\mu_B Q(\kappa = 0)$ がイオンの全磁気モーメントである .

行列要素の計算において , σ は中性子のスピン状態 , Q_\perp は電子の状態について作用する演算子であるから ,

$$\langle \lambda' \chi' | \sigma \cdot Q_\perp | \lambda \chi \rangle = \langle \lambda' | \sigma | \chi \rangle \cdot \langle \lambda' | Q_\perp | \lambda \rangle \quad (29)$$

のように分離できる .

$$\langle \lambda' | Q_\perp | \lambda \rangle = \tilde{\kappa} \times (\langle \lambda' | Q | \lambda \rangle) \times \tilde{\kappa} \quad (30)$$

であるから , $\langle \lambda' | Q | \lambda \rangle$ が計算できればよい . ここで計算するのはこの行列要素 $\langle \lambda' | Q | \lambda \rangle$ である .

また , 中性子が非偏極のときは , χ および χ' についての和をとることで ,

$$\left(\frac{d^2 \sigma}{d\Omega dE'} \right) = r_0^2 \frac{k'}{k} \sum_{\lambda, \lambda'} p_\lambda \langle \lambda | Q_\perp^\dagger | \lambda' \rangle \cdot \langle \lambda' | Q_\perp | \lambda \rangle \delta(\hbar\omega + E_\lambda - E_{\lambda'}) \quad (31)$$

$$= r_0^2 \frac{k'}{k} \sum_{\alpha, \beta} (\delta_{\alpha\beta} - \tilde{\kappa}_\alpha \tilde{\kappa}_\beta) \sum_{\lambda, \lambda'} p_\lambda \langle \lambda | Q_\alpha^\dagger | \lambda' \rangle \langle \lambda' | Q_\beta | \lambda \rangle \delta(\hbar\omega + E_\lambda - E_{\lambda'}) \quad (32)$$

$$= r_0^2 \frac{k'}{k} S(\kappa, \omega) \quad (33)$$

となる . この $S(\kappa, \omega)$ も計算する .

6.3.1 初状態と終状態の選択

§6.1.4 で表示した関数の中から , 初状態 λ として iina 番目から iinb 番目まで , 終状態 λ' として ifna 番目から ifnb 番目までを選択して , ここに入力する . エネルギーが同じものを選べば弾性散乱であるし , 違うものを選べば非弾性散乱となる . 初状態を行 , 終状態を列として , すべての遷移について計算するので , あまりたくさんの状態を選択すると計算時間がかかりすぎるから注意したほうがよい . ここから §6.3.4 まではまとめて実行される .

6.3.2 初状態と終状態間での Q の行列要素の計算

初状態と終状態間での Q の行列要素 $\langle \lambda | Q | \lambda \rangle$ の計算を行う。§6.1.3 の関数を用いて、スピン部分と軌道部分に分けて計算する。計算結果は一般の散乱ベクトル方向 (θ, ϕ) について、 $Q_1^{(1)}$, $Q_0^{(1)}$, $Q_{-1}^{(1)}$ の球座標形式で、 $\langle j_0 \rangle$, $\langle j_2 \rangle$, $\langle j_4 \rangle$ の係数をリストにしたものとして、`Qelspin` と `Qelorb` に格納される。

6.3.3 Q_1, Q_0, Q_{-1} から Q_x, Q_y, Q_z への変換

$Q_1^{(1)}$, $Q_0^{(1)}$, $Q_{-1}^{(1)}$ の球座標形式で計算されたものを、 Q_x, Q_y, Q_z の形式に変換する。

6.3.4 $\langle \lambda' | Q | \lambda \rangle$ の関数

$\langle \lambda' | Q | \lambda \rangle$ を、 $\theta, \phi, \langle j_0 \rangle, \langle j_2 \rangle, \langle j_4 \rangle$ を変数として計算する関数を定義する。

6.3.5 散乱ベクトルの入力

散乱ベクトル $\kappa = (\kappa_x, \kappa_y, \kappa_z)$ を \AA^{-1} 単位で `qvec` に入力する。§6.3.6 までまとめて実行される。

6.3.6 $\langle \lambda' | Q | \lambda \rangle, \langle \lambda' | Q_{\perp} | \lambda \rangle, S(\kappa, \omega)$ の計算

散乱ベクトルの大きさ κ , 方向 (θ, ϕ) , §6.2 で定義した $\langle j_l \rangle$ ($l = 0, 2, 4$) を計算し、それらを §6.3.4 の関数に代入して始状態と終状態の間での Q の行列要素 $\langle \lambda' | Q | \lambda \rangle$ を計算する。スピン部分を `{Qx, Qy, Qz}_S=` の後に、軌道部分を `{Qx, Qy, Qz}_0=` の後に、両者の合計を `{Qx, Qy, Qz}=` の後に表示する。行が §6.3.1 で選択した始状態、列が終状態に対応する。 $-2\mu_B Q$ が磁気形状因子である。この結果を用いて Q_{\perp} (スピン部分と軌道部分の合計) の行列要素を $\hat{\kappa} \times (Q \times \hat{\kappa})$ の関係式で計算し、`{Qx, Qy, Qz}_perp=` の後に表示する。さらにその結果から、非偏極中性子についての散乱関数 $S(\kappa, \omega)$ を計算し、表示する。ただしこれは (31) における $\langle \lambda | Q_{\perp}^{\dagger} | \lambda' \rangle \cdot \langle \lambda' | Q_{\perp} | \lambda \rangle$ の部分であり、 p_{λ} と $\delta(\hbar\omega + E_{\lambda} - E_{\lambda'})$ の部分は入っていない。いずれも行列形式で表示され、行が初状態、列が終状態である。

6.3.7 温度因子

これまでの計算では温度因子を全く考慮していない。§6.3.6 で表示された結果にはすべて、初状態の占有率 $p_{\lambda} = \exp(-E_{\lambda}/k_B T)/Z$ をかけなければならない。ここで `temp` に温度を Kelvin で入力し、実行すると、初状態の占有率を計算して、`Occupation of the initial states:` の後に表示する。§6.3.1 で選択されたものだけが表示される。そして、§6.3.6 の最後に表示された非偏極中性子についての散乱関数 $S(\kappa, \omega)$ にこの因子をかけたものを表示する。

6.4 偏極中性子の散乱関数

散乱前後の中性子のスピン状態を指定し、すなわち偏極解析を行い、それについての散乱関数 $S(\kappa, \omega)_{\chi \rightarrow \chi'}$ を計算するには、(29) の $\langle \chi' | \sigma | \chi \rangle$ の部分を計算する必要がある。これが計算できれば、前の小節で計算した $\langle \lambda' | Q_{\perp} | \lambda \rangle$ との内積をとり、その絶対値の 2 乗を計算すればよい。

入射する中性子のスピンだけを指定して、散乱後の中性子のスピンは指定しない場合、すなわち偏極解析を行わないときの散乱関数 $S(\kappa, \omega)_{\chi}$ を計算するには、(21) で χ' についての和をとってやればよい。(29) のように分離すると、(21) からは

$$(\langle \chi | \sigma^{\dagger} | \chi' \rangle \cdot \langle \lambda | Q_{\perp}^{\dagger} | \lambda' \rangle) (\langle \chi' | \sigma | \chi \rangle \cdot \langle \lambda' | Q_{\perp} | \lambda \rangle) \quad (34)$$

の形の部分が出てくる． χ' についての和をとると，これは

$$\sum_{\alpha,\beta} \langle \chi | \sigma_\alpha \sigma_\beta | \chi \rangle \langle \chi' | Q_{\perp\alpha} | \lambda \rangle^* \langle \chi' | Q_{\perp\beta} | \lambda \rangle \quad (\alpha, \beta = x, y, z) \quad (35)$$

となるので，入射中性子のスピン状態について $\langle \chi | \sigma_\alpha \sigma_\beta | \chi \rangle$ を計算し，(35) を計算すればよい．

このプログラムの特徴は波動関数を厳密に考えるというところにあり，§6.3 までで目標はほぼ達せられている．この小節は付録のようなもので，中性子散乱の教科書通りの結果を確認する以外の意味を持たないかもしれない．

6.4.1 Pauli 行列の定義

$\langle \chi' | \sigma | \chi \rangle$ の計算のため，Pauli 行列を定義する．また， $\langle \chi | \sigma_\alpha \sigma_\beta | \chi \rangle$ の計算のため Pauli 行列を掛け合わせた行列も定義する．

6.4.2 散乱前と散乱後の中性子のスピンの向きを入力

散乱前と散乱後の中性子のスピンの向きを極座標 (θ, ϕ) 形式で，それぞれ (th1, ph1), (th2, ph2) に radian 単位で入力して実行する．スピンの向きはデカルト座標に変換され，それぞれ direction of incident neutron spin, direction of scattered neutron spin の後に表示される．以後 §6.4.5 までまとめて実行される．

6.4.3 散乱前と散乱後の中性子のスピン関数の計算

スピン関数を χ とすると， z 軸を量子化軸として，

$$\chi = \alpha \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + \beta \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (36)$$

と表される．ここでは §6.4.2 で入力されたスピンの向きについて係数 α と β を計算する．結果は incident neutron spin, scattered neutron spin の後に $\{\alpha, \beta\}$ の形式で表示される．次に $\langle \chi | \sigma | \chi \rangle$ を計算して，それがちゃんと最初に入力したスピンの向きになっているかどうかをチェックする．計算が正しければ，その次の check1 と check2 はいずれもゼロになるはずである．

6.4.4 偏極解析を行う場合の散乱関数の計算

§6.4.3 で計算された散乱前後の中性子スピン関数について行列要素 $\langle \chi' | \sigma | \chi \rangle$ を計算し， $\langle \chi' | \text{Signal} | \chi \rangle =$ の後に表示する．これと §6.3.6 で計算された $\langle \chi' | Q_{\perp} | \lambda \rangle$ との内積の絶対値の 2 乗が，散乱関数 $S(q, \omega)_{\chi \rightarrow \chi'}$ であり， $S(q, \omega; \chi \rightarrow \chi') =$ の後に行を始状態，列を終状態とする行列形式で表示される．ただし， p_λ と $\delta(\hbar\omega + E_\lambda - E_{\lambda'})$ の部分は入っていない．

注意しておくが，ここでは散乱後の中性子のスピンの向きを指定して，それに対する散乱確率を計算しているのであって，散乱後のスピンの向き（期待値）が直接求められるわけではない．例えば散乱後のスピンの向きが上向きである場合を考えてみる．この場合，散乱後のスピンを下向きに指定して計算すると $S(q, \omega; \chi \rightarrow \chi')$ はゼロになるが，横向きに指定して計算するとゼロではない答えが出てくる．「本当は上向きなのになぜ？」と一瞬思うが，これは指定した量子化軸が横向きになっているからであり，上向きスピンは 1/2 の確率でこの横向きの量子化軸に成分を持つのである．では，どうやったら散乱後のスピンの向きがわかるかというところ，つぎの偏極解析を行わない場合の $S(q, \omega; \chi)$ と同じ数値が出てくるような向きがその向きである．複雑なことを述べてしまったが，結局この計算では，入射中性子のスピンの向きが Q_{\perp} 方向のときはスピンの向きに変化はなく， κ 方向のときはスピンの向きが反転するという，中性子散乱の教科書通りの結果が得られる．

6.4.5 偏極解析を行わない場合の散乱関数の計算

§6.4.3 で計算された入射中性子スピン関数について行列要素 $\langle \chi | \sigma_\alpha \sigma_\beta | \chi \rangle$ を計算し、 $\langle \chi | \text{Sigma} \cdot \text{Sigma} | \chi \rangle =$ の後に表示する。これと §6.3.6 で計算された $\langle \lambda' | Q_\perp | \lambda \rangle$ とから (35) を計算すれば、§6.4.2 で入力した入射中性子のスピンに対する散乱関数 $S(q, \omega)_\chi$ が得られる。結果は $S(q, \omega; \chi) =$ の後に行を始状態、列を終状態とする行列形式で表示される。ただし、 p_λ と $\delta(\hbar\omega + E_\lambda - E_{\lambda'})$ の部分は入っていない。また、ここでも中性子散乱の教科書通り、対角成分（弾性散乱）は入射中性子のスピンの向きに依存しない。

7 電荷分布の視覚化

§5.2 で求めた波動関数について，その電荷分布の角度部分を 3 次元の図に表示する．§7.1 から順に実行していけばよい．ここでは描き方の説明をする [11]．

$3d^n$ 電子系の波動関数を $\Psi(\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_n)$ としたとき，電荷分布は次のように表される．

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^n \sum_{\text{spin}} \int |\Psi(\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_n)|^2 \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_n \quad (37)$$

spin 部分についてはすべて積分してしまう．この電荷分布を動径部分 $|R_{3d}(r)|^2$ と角度部分 $A(\Omega)$ に分離し，角度部分を球面調和関数で展開する．

$$\rho(\mathbf{r}) = |R_{3d}(r)|^2 A(\Omega) = |R_{3d}(r)|^2 \sum_{\substack{k=0 \\ \text{even}}}^{2l} \sum_{q=-k}^k c_{kq}(r) Y_{kq}(\Omega) . \quad (38)$$

球面調和関数の直交性より，

$$|R_{3d}(r)|^2 c_{kq} = \int \rho(\mathbf{r}) Y_{kq}^*(\Omega) d\Omega . \quad (39)$$

右辺の $\rho(\mathbf{r})$ の動径部分は左辺の $|R_{3d}(r)|^2$ と共通因子になって消える． Ψ の角度部分を $\Theta(\Omega_1 \mathbf{s}_1, \Omega_2 \mathbf{s}_2, \dots, \Omega_n \mathbf{s}_n)$ と書くと，電荷分布の角度部分 $A(\Omega)$ は，(37) より

$$A(\Omega) = \sum_{i=1}^n \sum_{\text{spin}} \int |\Theta(\Omega_1 \mathbf{s}_1, \Omega_2 \mathbf{s}_2, \dots, \Omega_n \mathbf{s}_n)|^2 \delta(\Omega - \Omega_i) d\Omega_1 d\Omega_2 \cdots d\Omega_n \quad (40)$$

であるから，(39) より，

$$c_{kq} = \sum_{i=1}^n \sum_{\text{spin}} \int \int \Theta^* \Theta \delta(\Omega - \Omega_i) Y_{kq}^* d\Omega d\Omega_1 d\Omega_2 \cdots d\Omega_n \quad (41)$$

$$= \sum_{i=1}^n \sum_{\text{spin}} \int \Theta^* \Theta Y_{kq}^*(\Omega_i) d\Omega_1 d\Omega_2 \cdots d\Omega_n \quad (42)$$

$$= (-1)^q \sqrt{\frac{2k+1}{4\pi}} \langle \Theta | \sum_{i=1}^n C_{-q}^{(k)}(\Omega_i) | \Theta \rangle \quad (43)$$

となる．波動関数の角度部分 Θ は §5 で計算したものであり， $|L, M_L, S, M_S\rangle$ 表示で記述されている．ここで出てくる行列要素は §3.3 や §3.4 で計算したのと同様な方法で，文献 [1] の (8.119), (8.124) 式を使って計算できる． c_{kq} がわかれば (38) で電荷分布の角度部分が計算できるので，それを表示すればよい．

ただしここで本当の電荷分布 $\rho(\mathbf{r})$ を表示するには，動径部分 $|R_{3d}(r)|^2$ を含めて表示しなければならない．しかしそれは難しいので，3 次元的に表示するという場合，いくつかの方法がある．詳しくは，(<http://www.phy.saitama-u.ac.jp/~saso/saso.html>) にある波動関数の描き方の解説を参考にされたい．ここでは，その解説の中の (4) の方法，すなわち，(38) で $|R_{3d}(r)|^2 = 1$ としたものを表示する．

7.1 クーロン相互作用+結晶場+スピン軌道相互作用+ゼーマン効果の固有関数

§5.2 で求めた固有値と固有ベクトルをそれぞれ `vals` と `vecs` という変数に代入し，その中身を表示する．

7.2 電荷分布の 3 次元表示

7.2.1 固有関数の選択と電荷分布の展開係数の計算

§7.1 に表示された波動関数の中から，電荷分布の様子を表示したいものを一つ選んで，`wfnum` に入力する．実行すると，波動関数の確率密度の角度部分を球面調和関数で展開したときの係数が `cfac=` の後に表示される．左から順に 0 次，2 次，4 次の係数のリストである．

7.2.2 確率密度の角度部分の関数

確率密度の角度部分を極座標 (θ, ϕ) の関数にする .

7.2.3 3次元表示

§7.2.2 の関数を 3次元に表示する . その下には選択した波動関数の番号とエネルギーと固有ベクトルが示される .

参考文献

- [1] 田辺行人, 菅野暁, 上村洸: 「配位子場理論とその応用」(裳華房) .
- [2] E. U. Condon and H. Odabaşı: "Atomic Structure", (Cambridge).
- [3] 小野寺嘉孝, 田辺行人, 犬井鉄郎: 「応用群論」(裳華房) .
- [4] 小出昭一郎: 「量子力学 (II)」(裳華房) .
- [5] R. E. Watson: Phys. Rev. **118**, 1036 (1960).
- [6] R. E. Watson: Phys. Rev. **119**, 1934 (1960).
- [7] G. L. Squires: "Introduction to the Theory of Thermal Neutron Scattering", (Dover).
- [8] E. Balcar and S. W. Lovesey: "Theory of Magnetic Neutron and Photon Scattering", (Oxford).
- [9] S. W. Lovesey: "Theory of Neutron Scattering from Condensed Matter", Vol. 2, (Oxford).
- [10] International Tables for Crystallography, Vol. C, ed. A. J. C. Wilson and E. Prince, (1999).
- [11] U. Walter: Z. Phys. B-Condensed Matter **62**, 299 (1986).