立方対称結晶場での Ce^{3+} の波動関数と電気四重極モーメント

松村　武*

東北大学大学院理学研究科物理学専攻

(Received 平成 13 年 11 月 22 日)

立方対称の結晶場中における Ce^{3+} イオンの波動関数を求め，磁気モーメント演算子 J_x, J_y, J_z と電気四重極モーメント演算子 O_{20}, O_{22}, O_{yz}, O_{zx}, O_{xy} の行列要素を計算してみる．さらに，これらを対角化するように線形結合を作り直し，対角化後の波動関数についても調べる．電荷分布の形も計算して表示する．

KEYWORDS: Ce^{3+}, 結晶場，波動関数，対角化，電気四重極，電荷分布

1. Ce^{3+} の波動関数

立方対称の結晶場ハミルトニアンはパラメータ W と x を用いて，

$$\mathcal{H}_{CEF} = W\left[x\frac{O_4^0 + 5O_4^4}{F_4} + (1-|x|)\frac{O_6^0 - 21O_6^4}{F_6}\right] \quad (1)$$

と表される．$4f$ 電子数 1 個で $J = 5/2$ の Ce^{3+} イオンについて考えるとき，6 次の項はもたないから $x = 1$ としてよい．W は [K] や [meV] などのエネルギーの単位をもつ量であるが，単位は後で適当につけることにして，ここでは $W = 1$ とする．自由イオンに対する基底である $|J_z = 5/2\rangle$ から $|J_z = -5/2\rangle$ までの 6 個の波動関数に対する $\mathcal{H}_{CEF}$ の行列要素は

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{5} & 0 \\ 0 & -3 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{5} \\ 0 & 0 & 2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2 & 0 & 0 \\ \sqrt{5} & 0 & 0 & 0 & -3 & 0 \\ 0 & \sqrt{5} & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (2)$$

となる．ここで，1 行 1 列の要素が $\langle 5/2|\mathcal{H}_{CEF}|5/2\rangle$ で，6 行 6 列の要素が $\langle -5/2|\mathcal{H}_{CEF}|-5/2\rangle$ である．この行列の固有値と固有ベクトルを計算すると，

$$\begin{array}{lll} \Gamma_7^\alpha: & E=-4. & \{0,0.9129,0,0,0,-0.4082\} \\ \Gamma_7^\beta: & E=-4. & \{0.4082,0,0,0,-0.9129,0\} \\ \Gamma_8^\alpha: & E=2. & \{0,0,0,1.,0,0\} \\ \Gamma_8^\beta: & E=2. & \{0,0,1.,0,0,0\} \\ \Gamma_8^\gamma: & E=2. & \{0,-0.4082,0,0,0,-0.9129\} \\ \Gamma_8^\delta: & E=2. & \{0.9129,0,0,0,0.4082,0\} \end{array} \quad (3)$$

となる．右の { } 部分は固有ベクトルで，左から順に $|J_z = 5/2\rangle, \cdots, |J_z = -5/2\rangle$ の係数を表している．2 重縮退しているのが Γ_7 と呼ばれる波動関数で，4 重縮退しているのが Γ_8 と呼ばれる波動関数である．Γ_7 とか Γ_8 などの記号は点群の規約表現を表すもので，文献[1] の付録 B に表がある．図 1 にこれらの波動関数の電荷分布を示す．当然のことながら，式 (3) で求めた波動関数は $\mathcal{H}_{CEF}$ を次のように対角化している．

$$\begin{pmatrix} -4. & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -4. & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2. & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2. & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 2. & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2. \end{pmatrix}. \quad (4)$$

つぎに，式 (3) の波動関数について，磁気モーメント J_x, J_y, J_z の行列要素を計算してみよう．J_x と J_y の行列要素

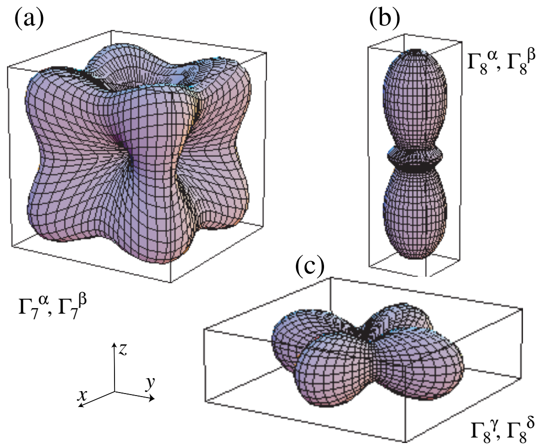

Fig. 1. 立方対称結晶場中の Ce^{3+} イオンの波動関数として式 (1) をとったときの電荷分布の角度部分．これらに動径方向の波動関数の 2 乗をかけたものが実際の電荷分布となる．(a) $\langle J_z\rangle = \pm 0.8333$. (b) $\langle O_2^0\rangle = -4.619$, $\langle J_z\rangle = \pm 0.5$. (c) $\langle O_2^0\rangle = 4.619$, $\langle J_z\rangle = \pm 1.833$.

は昇降演算子 J_+ と J_- を用いて計算することができる．

$$J_x = \begin{pmatrix} 0 & 0.8333 & 0 & 1.291 & 0 & 0.7454 \\ 0.8333 & 0 & -1.291 & 0 & 0.7454 & 0 \\ 0 & -1.291 & 0 & 1.5 & 0 & 0.5774 \\ 1.291 & 0 & 1.5 & 0 & -0.5774 & 0 \\ 0 & 0.7454 & 0 & -0.5774 & 0 & -0.8333 \\ 0.7454 & 0 & 0.5774 & 0 & -0.8333 & 0 \end{pmatrix}$$

$$J_y = \begin{pmatrix} 0 & 0.833\,i & 0 & -1.291\,i & 0 & 0.745\,i \\ -0.833\,i & 0 & -1.291\,i & 0 & -0.745\,i & 0 \\ 0 & 1.291\,i & 0 & 1.5\,i & 0 & -0.577\,i \\ 1.291\,i & 0 & -1.5\,i & 0 & -0.577\,i & 0 \\ 0 & 0.745\,i & 0 & 0.577\,i & 0 & 0.833\,i \\ -0.745\,i & 0 & 0.577\,i & 0 & 0.833\,i & 0 \end{pmatrix}$$

$$J_z = \begin{pmatrix} 0.8333 & 0 & 0 & 0 & -1.491 & 0 \\ 0 & -0.8333 & 0 & 0 & 0 & 1.491 \\ 0 & 0 & -0.5 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0.5 & 0 & 0 \\ -1.491 & 0 & 0 & 0 & -1.833 & 0 \\ 0 & 1.491 & 0 & 0 & 0 & 1.833 \end{pmatrix} \quad (5)$$

いずれも 1 行 1 列の要素が $\langle\Gamma_7^\alpha|$ と $|\Gamma_7^\alpha\rangle$ ではさんだもので，6 行 6 列の要素が $\langle\Gamma_8^\delta|$ と $|\Gamma_8^\delta\rangle$ ではさんだものである．J_x と J_y は対角化されていないので，これを見ただけではよく判らない．一方 J_z は Γ_7 内と Γ_8 内ではそれぞれ対角化されており，Γ_7 は上向きと下向きの磁気モーメントのペアが縮退したもの，Γ_8 は，大きさは異なるが，2 種類のペアの上向きと下向きの磁気モーメントが縮退したものであることが判る．これらの対角要素に Ce^{3+} に対する $g = 6/7$ をかけると，それぞれの波動関数に対する磁気

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

モーメントの期待値になる．つまり，$\Gamma_7^{\alpha,\beta}$ は $\pm 0.714\mu_B$，$\Gamma_8^{\alpha,\beta}$ は $\pm 0.429\mu_B$，$\Gamma_8^{\gamma,\delta}$ は $\pm 1.57\mu_B$ である．

次に電気四重極モーメントの行列要素を計算してみよう．電気四重極モーメントの等価演算子は次のように定義されている．

$$\begin{aligned} O_2^0 &= \frac{1}{\sqrt{3}}\{3J_z^2 - J(J+1)\} \\ O_2^2 &= J_x^2 - J_y^2 \\ O_{yz} &= J_yJ_z + J_zJ_y \\ O_{zx} &= J_zJ_x + J_zJ_x \\ O_{xy} &= J_xJ_y + J_yJ_x \ . \end{aligned} \tag{6}$$

式 (3) でこれらの演算子をはさみ，J_x と J_y を含むところは昇降演算子 J_+ と J_- を使って，行列要素を計算すると，

$$\begin{aligned} O_2^0 &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 2.582 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2.582 \\ 0 & 0 & -4.619 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -4.619 & 0 & 0 \\ 2.582 & 0 & 0 & 0 & 4.619 & 0 \\ 0 & 2.582 & 0 & 0 & 0 & 4.619 \end{pmatrix} \\ O_2^2 &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 2.582 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -2.582 & 0 & 0 \\ 2.582 & 0 & 0 & 0 & -4.619 & 0 \\ 0 & -2.582 & 0 & 0 & 0 & 4.619 \\ 0 & 0 & -4.619 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 4.619 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ O_{yz} &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -2.58\,i & 0 & 4.47\,i \\ 0 & 0 & 2.58\,i & 0 & 4.47\,i & 0 \\ 0 & -2.58\,i & 0 & 0 & 0 & 1.15\,i \\ 2.58\,i & 0 & 0 & 0 & -1.15\,i & 0 \\ 0 & -4.47\,i & 0 & 1.15\,i & 0 & 0 \\ -4.47\,i & 0 & -1.15\,i & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ O_{zx} &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 2.582 & 0 & 4.472 \\ 0 & 0 & 2.582 & 0 & -4.472 & 0 \\ 0 & 2.582 & 0 & 0 & 0 & -1.155 \\ 2.582 & 0 & 0 & 0 & -1.155 & 0 \\ 0 & -4.472 & 0 & -1.155 & 0 & 0 \\ 4.472 & 0 & -1.155 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ O_{xy} &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & -5.16\,i & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -5.16\,i & 0 & 0 \\ 5.16\,i & 0 & 0 & 0 & 1.15\,i & 0 \\ 0 & 5.16\,i & 0 & 0 & 0 & 1.15\,i \\ 0 & 0 & -1.15\,i & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1.15\,i & 0 & 0 \end{pmatrix} \end{aligned} \tag{7}$$

となる．まず判るのは Γ_7 は 5 つの四重極モーメントのどれも持たないということである．Γ_7 内での行列要素はすべて零であるから，Γ_7 単独では何の効果もない．次に Γ_8 について (7) のうちですでに対角化されている O_2^0 を見てみよう．$\Gamma_8^{\alpha,\beta}$ が同じ値，$\Gamma_8^{\gamma,\delta}$ は大きさが同じで符号が逆の値を持っている．ただし実際の四重極モーメントの大きさは，上の等価演算子についての期待値に $-\alpha_J\langle r^2\rangle$ をかけたものである．Ce^{3+} の 2 次の Stevens 因子 α_J は負であるから，O_2^0 の符号がそのまま四重極モーメント Q_u の符号になる．電荷分布が z 軸方向に伸びている Γ_8^α と Γ_8^β が負の Q_u を持っているのはもともとの定義と合致しており，直感的にも理解できる．

ここで基底状態の波動関数を式 (3) のように取ったときの 6 つの固有状態に対する (J_x, J_y, J_z)，$(O_{20}, O_{22}, O_{yz}, O_{zx}, O_{xy})$，$(J_x{}^2, J_y{}^2, J_z{}^2)$ の期待値を計算してまとめておこう．

(J_x, J_y, J_z) の期待値

$$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0.8333 \\ 0 & 0 & -0.8333 \\ 0 & 0 & -0.5 \\ 0 & 0 & 0.5 \\ 0 & 0 & -1.833 \\ 0 & 0 & 1.833 \end{bmatrix} \tag{8}$$

$(O_{20}, O_{22}, O_{yz}, O_{zx}, O_{xy})$ の期待値

$$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -4.619 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -4.619 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 4.619 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 4.619 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \tag{9}$$

$(J_x{}^2, J_y{}^2, J_z{}^2)$ の期待値

$$\begin{bmatrix} 2.917 & 2.917 & 2.917 \\ 2.917 & 2.917 & 2.917 \\ 4.25 & 4.25 & 0.25 \\ 4.25 & 4.25 & 0.25 \\ 1.583 & 1.583 & 5.583 \\ 1.583 & 1.583 & 5.583 \end{bmatrix} \tag{10}$$

いずれも 1 行目から 6 行目まで順にそれぞれ (3) の Γ_7^α から Γ_8^δ までについての期待値を表す．列は演算子の各成分である．

以上の結果から次のことが判る．

- Γ_7 は磁気二重項であり，四重極モーメントはもたない．また，$\langle J_x{}^2\rangle = \langle J_y{}^2\rangle = \langle J_z{}^2\rangle$ であり，磁気モーメントの方向は不定といってもよい．
- Γ_8 は正の $\langle O_2^0\rangle$ をもつ状態 2 つと負の $\langle O_2^0\rangle$ をもつ状態 2 つの合計 4 つが縮退した準位である．$\langle O_2^0\rangle$ の大きさは等しい．また，同じ $\langle O_2^0\rangle$ をもつ 2 つの状態は，互いに逆向きの磁気モーメントを持つペアである．
- 正の $\langle O_2^0\rangle$ をもつ 2 つの Γ_8 は $\langle J_z{}^2\rangle$ が大きく，z 軸方向に大きな磁気モーメント成分を持ち，負の $\langle O_2^0\rangle$ をもつ 2 つの Γ_8 は $\langle J_x{}^2\rangle$ と $\langle J_y{}^2\rangle$ が大きく，xy 面内に大きな磁気モーメント成分を持つ．

2. 波動関数の組み替え

前節で求めた波動関数は同じ準位内で J_z と O_2^0 を対角化するものであったが，それ以外の演算子を対角化するものではない．同様に図 1 に示した電荷分布の図も，Γ_8 が 2 種類の異なる $\langle O_2^0\rangle$ をもつ状態から成っていることを示してはいるが，他の四重極モーメントのことまで示してはいない．同じ固有エネルギーをもつ状態の中であれば，式 (3) の固有関数の間で線形結合を作り直しても，やはり $\mathcal{H}_{CEF}$ の固有関数であることに変わりはないから，他の四重極モーメント演算子を対角化するように Γ_8 の波動関数を組み直してみよう．ただし，Γ_7 はどのように線形結合を作り直しても四重極モーメントをもたないことは前にも述べたように明らかである．

2.1 O_2^2 を対角化する波動関数

O_2^2 を対角化するように Γ_8 の波動関数を組み直すと次のようになる．

$$\begin{aligned} &\Gamma_7: \quad E = -4. \quad \{0.4082, 0, 0, 0, -0.9129, 0\} \\ &\Gamma_7: \quad E = -4. \quad \{0, 0.9129, 0, 0, 0, -0.4082\} \\ &\Gamma_8: \quad E = 2. \quad \{0.6455, 0, -0.7071, 0, 0.2887, 0\} \\ &\Gamma_8: \quad E = 2. \quad \{0, -0.2887, 0, 0.7071, 0, -0.6455\} \\ &\Gamma_8: \quad E = 2. \quad \{0.6455, 0, 0.7071, 0, 0.2887, 0\} \\ &\Gamma_8: \quad E = 2. \quad \{0, 0.2887, 0, 0.7071, 0, 0.6455\} \end{aligned} \tag{11}$$

Γ_7 に変更はない．Γ_8 の中だけで線形結合を作り直しただけであるから，これもまた $\mathcal{H}_{CEF}$ の固有関数である．し

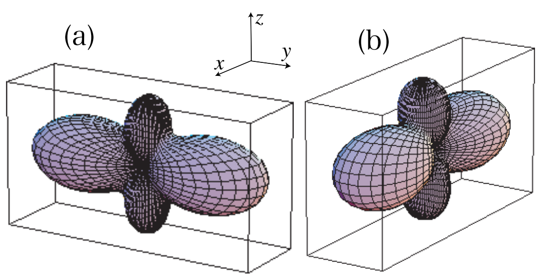

Fig. 2. O_2^2 を対角化するような Γ_8 の波動関数に対する電荷分布の角度部分．これらに動径方向の波動関数の２乗をかけたものが実際の電荷分布となる．(a) $\langle O_2^2 = 4.619\rangle$，(b) $\langle O_2^2\rangle = -4.619$.

かしこの Γ_8 はもはや J_z や O_2^0 を対角化するようなものではない．(11) で表される波動関数についての O_2^2 の行列要素を計算すると

$$O_2^2 = \begin{pmatrix} 0. & 0. & 1.826 & 0. & -1.826 & 0. \\ 0. & 0. & 0. & 1.826 & 0. & 1.826 \\ 1.826 & 0. & -4.619 & 0. & 0. & 0. \\ 0. & 1.826 & 0. & -4.619 & 0. & 0. \\ -1.826 & 0. & 0. & 0. & 4.619 & 0. \\ 0. & 1.826 & 0. & 0. & 0. & 4.619 \end{pmatrix} \tag{12}$$

となり，確かに対角化されていることが判る．基底状態の波動関数を式 (11) のように取ったときの６つの固有状態に対する $(J_x,\,J_y,\,J_z)$，$(O_{20},\,O_{22},\,O_{yz},\,O_{zx},\,O_{xy})$，$(J_x{}^2,\,J_y{}^2,\,J_z{}^2)$ の期待値を計算して次のようにまとめておく．

$(J_x,\,J_y,\,J_z)$ の期待値

$$\begin{bmatrix} 0 & 0 & -0.8333 \\ 0 & 0 & 0.8333 \\ 0 & 0 & 1.167 \\ 0 & 0 & -1.167 \\ 0 & 0 & 1.167 \\ 0 & 0 & -1.167 \end{bmatrix} \tag{13}$$

$(O_{20},\,O_{22},\,O_{yz},\,O_{zx},\,O_{xy})$ の期待値

$$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -4.619 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -4.619 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 4.619 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 4.619 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \tag{14}$$

$(J_x{}^2,\,J_y{}^2,\,J_z{}^2)$ の期待値

$$\begin{bmatrix} 2.917 & 2.917 & 2.917 \\ 2.917 & 2.917 & 2.917 \\ 0.6073 & 5.226 & 2.917 \\ 0.6073 & 5.226 & 2.917 \\ 5.226 & 0.6073 & 2.917 \\ 5.226 & 0.6073 & 2.917 \end{bmatrix} \tag{15}$$

いずれも１行目から６行目まで順にそれぞれ (11) の１番目から６番目までの波動関数についての期待値を表す．列は演算子の各成分である．図２に O_2^2 を対角化するような Γ_8 の波動関数の電荷分布の図を示す．

以上の結果から次のことが判る．

- Γ_8 は正の $\langle O_2^2\rangle$ をもつ状態２つと負の $\langle O_2^2\rangle$ をもつ状態２つの合計４つが縮退した準位である．$\langle O_2^2\rangle$ の大きさは等しい．また，同じ $\langle O_2^2\rangle$ をもつ２つの状態は，互いに逆向きの磁気モーメントを持つペアである．
- 正の $\langle O_2^2\rangle$ をもつ２つの Γ_8 は $\langle J_x{}^2\rangle$ が大きく，x 軸方向に大きな磁気モーメント成分を持ち，負の $\langle O_2^2\rangle$ をもつ２つの Γ_8 は $\langle J_y{}^2\rangle$ が大きく，y 軸方向に大きな磁気モーメント成分を持つ．

２番目の指摘に関しては，$(J_x,\ J_y,\ J_z)$ の期待値より $\langle J_z\rangle = \pm 1.167$ で $\langle J_x\rangle = \langle J_y\rangle = 0$ であり，どこがそうなのか今ひとつよく判らない．これは計算のための量子化軸が z 軸であるためである．そのため J_x と J_y の期待値は零となり，xy 面内での磁気モーメントの様子が判らないのである．そこで，(11) のような波動関数に対して [1 1 0] 方向に極微小磁場をかけて縮退をわずかに解いてみる．ここで再び波動関数の組み替えが行われ，$(J_x,\,J_y,\,J_z)$，$(O_{20},\,O_{22},\,O_{yz},\,O_{zx},\,O_{xy})$，$(J_x{}^2,\,J_y{}^2,\,J_z{}^2)$ の期待値は次のようになる．

$(J_x,\,J_y,\,J_z)$ の期待値

$$\begin{bmatrix} 0.5893 & 0.5893 & 0 \\ -0.5893 & -0.5893 & 0 \\ -0.04322 & 1.739 & -0.0003583 \\ 0.04319 & -1.739 & -0.0003129 \\ 1.739 & -0.04301 & 0.0002258 \\ -1.739 & 0.0431 & 0.0002162 \end{bmatrix} \tag{16}$$

$(O_{20},\,O_{22},\,O_{yz},\,O_{zx},\,O_{xy})$ の期待値

$$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -4.619 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -4.619 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 4.619 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 4.619 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \tag{17}$$

$(J_x{}^2,\,J_y{}^2,\,J_z{}^2)$ の期待値

$$\begin{bmatrix} 2.917 & 2.917 & 2.917 \\ 2.917 & 2.917 & 2.917 \\ 0.6073 & 5.226 & 2.917 \\ 0.6073 & 5.226 & 2.917 \\ 5.226 & 0.6073 & 2.917 \\ 5.226 & 0.6073 & 2.917 \end{bmatrix} \tag{18}$$

1, 2 行目が Γ_7，3〜6 行目が Γ_8 である．Γ_7 に関しては，零磁場のとき $\langle J_z\rangle = \pm 0.8333$ であったのが，そのまま [1 1 0] 方向に倒れただけである．これは [1 1 0] 方向に磁場をかけたことにより量子化軸が [1 1 0] 軸になったことによる．大きさは全く変わっていない．別方向としてたとえば y 軸に極微小磁場をかければ $\langle J_y\rangle = \pm 0.8333$ となることも計算してみると判る．従って，Γ_7 に付随する互いに逆向きの磁気モーメントのペアは方向が全く不定であると言ってよい．かけた磁場の方向にそのまま磁気モーメントが向くからである．

ところが Γ_8 の磁気モーメントはそうではない．$\langle O_2^2\rangle = 4.619$ をもつ状態はほぼ x 軸方向に沿った互いに逆向きの磁気モーメントのペアであり，$\langle O_2^2\rangle = -4.619$ をもつ状態はほぼ y 軸方向に沿った互いに逆向きの磁気モーメントのペアであることが上の期待値から判る．つまり，磁場を [1 1 0] 方向にかけたにもかかわらず，Γ_8 の波動関数が O_2^2 を対角化するようなものであるときは，Γ_8 の磁気モーメントは [1 0 0] 方向か [0 1 0] 方向にしか向くことができないのである（もちろん厳密には $[1.74\ -0.043\ 0.0002]$ か $[-0.043\ 1.74\ -0.0003]$）．磁場を [1 1 0] 方向にかけたとき，$\langle O_2^2\rangle = 4.619$ の状態は [1 0 0] 方向に磁化がでて，$\langle O_2^2\rangle = -4.619$ の状態は [0 1 0] 方向に磁化がでる．

以上の説明で四重極モーメント O_2^2 と磁気モーメントの方向との関係が解ったと思う．図２は yz 面内に電荷分布が広がっているとき $\langle O_2^2\rangle$ が正であることを示しており，これは四重極モーメントのもとの定義と合致している．また，磁気モーメントと垂直な面内に電荷分布が広がりをもつのは，α_J が負であることと関係している．

2.2 O_{xy} を対角化する波動関数

O_{xy} を対角化するように Γ_8 の波動関数を組み直すと次のようになる．

$$
\begin{array}{lll}
\Gamma_7: & E=-4. & \{0.4082,0,0,0,-0.9129,0\} \\
\Gamma_7: & E=-4. & \{0,0.9129,0,0,0,-0.4082\} \\
\Gamma_8: & E=2. & \{0.6455\,i,0,0.7071,0,0.2887\,i,0\} \\
\Gamma_8: & E=2. & \{0,-0.2887\,i,0,0.7071,0,-0.6455\,i\} \\
\Gamma_8: & E=2. & \{-0.6455\,i,0,0.7071,0,-0.2887\,i,0\} \\
\Gamma_8: & E=2. & \{0,0.2887\,i,0,0.7071,0,0.6455\,i\}
\end{array}
\tag{19}
$$

Γ_7 に変更はない．Γ_8 の中だけで線形結合を作り直しただけであるから，これもまた $\mathcal{H}_{CEF}$ の固有関数である．しかしこの Γ_8 はもはや J_z や O_2^0 を対角化するようなものではない．(19) で表される波動関数についての O_{xy} の行列要素を計算すると

$$
O_{xy}=\begin{pmatrix}
0 & 0 & -3.651\,i & 0 & -3.651\,i & 0 \\
0 & 0 & 0 & -3.651\,i & 0 & -3.651\,i \\
3.651\,i & 0 & -1.155 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 3.651\,i & 0 & -1.155 & 0 & 0 \\
3.651\,i & 0 & 0 & 0 & 1.155 & 0 \\
0 & 3.651\,i & 0 & 0 & 0 & 1.155
\end{pmatrix}
\tag{20}
$$

となり，確かに対角化されていることが判る．基底状態の波動関数を式 (19) のように取ったときの 6 つの固有状態に対する (J_x, J_y, J_z)，$(O_{20}, O_{22}, O_{yz}, O_{zx}, O_{xy})$，$(J_x^2, J_y^2, J_z^2)$ の期待値を計算して次のようにまとめておく．
(J_x, J_y, J_z) の期待値

$$
\begin{bmatrix}
0 & 0 & -0.8333 \\
0 & 0 & 0.8333 \\
0 & 0 & 1.167 \\
0 & 0 & -1.167 \\
0 & 0 & 1.167 \\
0 & 0 & -1.167
\end{bmatrix}
\tag{21}
$$

$(O_{20}, O_{22}, O_{yz}, O_{zx}, O_{xy})$ の期待値

$$
\begin{bmatrix}
0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & -1.155 \\
0 & 0 & 0 & 0 & -1.155 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 1.155 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 1.155
\end{bmatrix}
\tag{22}
$$

(J_x^2, J_y^2, J_z^2) の期待値

$$
\begin{bmatrix}
2.917 & 2.917 & 2.917 \\
2.917 & 2.917 & 2.917 \\
2.917 & 2.917 & 2.917 \\
2.917 & 2.917 & 2.917 \\
2.917 & 2.917 & 2.917 \\
2.917 & 2.917 & 2.917
\end{bmatrix}
\tag{23}
$$

いずれも 1 行目から 6 行目まで順にそれぞれ (19) の 1 番目から 6 番目までの波動関数についての期待値を表す．列は演算子の各成分である．図 3 に O_{xy} を対角化するような Γ_8 の波動関数の電荷分布の図を示す．

以上の結果から次のことが判る．

- Γ_8 は正の $\langle O_{xy}\rangle$ をもつ状態 2 つと負の $\langle O_{xy}\rangle$ をもつ状態 2 つの合計 4 つが縮退した準位である．$\langle O_{xy}\rangle$ の大きさは等しい．また，同じ $\langle O_{xy}\rangle$ をもつ 2 つの状態は，互いに逆向きの磁気モーメントを持つペアである．
- $\langle J_x^2\rangle$ と $\langle J_y^2\rangle$ と $\langle J_z^2\rangle$ はどれも等しい．ただしこれについては以下に述べる点に注意する必要がある．

O_{xy} を対角化するような Γ_8 で $\langle J_x^2\rangle = \langle J_y^2\rangle = \langle J_z^2\rangle$ でとなることから，磁気モーメントの方向が不定であるかのように見えるが，そうではない．これまでの計算では量子化軸が z 軸であるから，J_x と J_y の期待値は零となり，xy 面内での磁気モーメントの様子が判らなかったのである．そこで，(19) のような波動関数に対して x 軸方向に極微小

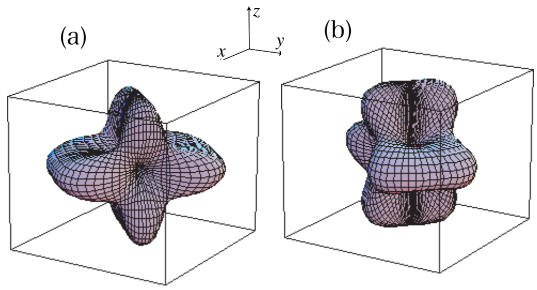

Fig. 3. O_{xy} を対角化するような Γ_8 の波動関数に対する電荷分布の角度部分．これらに動径方向の波動関数の 2 乗をかけたものが実際の電荷分布となる．(a) $O_{xy}=1.155$，(b) $O_{xy}=-1.155$.

磁場をかけて縮退をわずかに解いてみる．ここで再び波動関数の組み替えが行われ，(J_x, J_y, J_z)，$(O_{20}, O_{22}, O_{yz}, O_{zx}, O_{xy})$，$(J_x^2, J_y^2, J_z^2)$ の期待値は次のようになる．
(J_x, J_y, J_z) の期待値

$$
\begin{bmatrix}
0.8333 & 0 & 0 \\
-0.8333 & 0 & 0 \\
-0.6667 & -0.5773 & 0.0001558 \\
0.6667 & 0.5774 & 0 \\
-0.6667 & 0.5773 & -0.00001721 \\
0.6667 & -0.5774 & 0
\end{bmatrix}
\tag{24}
$$

$(O_{20}, O_{22}, O_{yz}, O_{zx}, O_{xy})$ の期待値

$$
\begin{bmatrix}
0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & -1.155 \\
0 & 0 & 0 & 0 & -1.155 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 1.155 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 1.155
\end{bmatrix}
\tag{25}
$$

(J_x^2, J_y^2, J_z^2) の期待値

$$
\begin{bmatrix}
2.917 & 2.917 & 2.917 \\
2.917 & 2.917 & 2.917 \\
2.917 & 2.917 & 2.917 \\
2.917 & 2.917 & 2.917 \\
2.917 & 2.917 & 2.917 \\
2.917 & 2.917 & 2.917
\end{bmatrix}
\tag{26}
$$

1, 2 行目が Γ_7，3∼6 行目が Γ_8 である．Γ_7 に関しては，零磁場のとき $\langle J_z\rangle=\pm 0.8333$ であったのが，$\langle J_x\rangle=\pm 0.8333$ となっている．これは x 軸方向に磁場をかけたことにより量子化軸が x 軸になったためである．大きさは全く変わっていない．y 軸に極微小磁場をかければ $\langle J_y\rangle=\pm 0.8333$ となることも計算してみると判る．従って，Γ_7 に付随する互いに逆向きの磁気モーメントのペアは方向が全く不定であると言ってよい．かけた磁場の方向にそのまま磁気モーメントが向くからである．

ところが Γ_8 の磁気モーメントはそうではない．$\langle O_{xy}\rangle = 1.155$ をもつ状態はほぼ $[1\,\bar{1}\,0]$ 方向に沿った互いに逆向きの磁気モーメントのペアであり，$\langle O_{xy}\rangle=-1.155$ をもつ状態はほぼ $[1\,1\,0]$ 方向に沿った互いに逆向きの磁気モーメントのペアであることが上の期待値から判る．つまり，磁場を $[1\,0\,0]$ 方向にかけたにもかかわらず，Γ_8 の波動関数が O_{xy} を対角化するようなものであるときは，Γ_8 の磁気モーメントは $[1\,1\,0]$ 方向か $[1\,\bar{1}\,0]$ 方向にしか向くことができないのである（もちろん厳密には $[0.6667\;0.5774\;0]$ 方向か $[0.6667\;-0.5774\;0]$ 方向）．磁場を $[1\,0\,0]$ 方向にかけたとき，$\langle O_{xy}\rangle=1.155$ の状態は $[1\,\bar{1}\,0]$ 方向に磁化がでて，$\langle O_{xy}\rangle=-1.155$ の状態は $[1\,1\,0]$ 方向に磁化がでる．ただこの結果は，図 3 と見比べたとき，磁気モーメントの方向は電荷分布が広がっている面と垂直であるという，これまでの結果どおりにはなっていない．この理由について

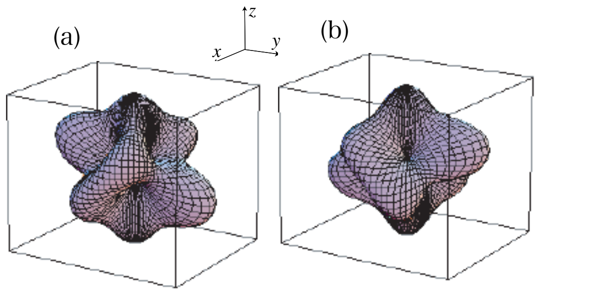

Fig. 4.　O_{yz} を対角化するような Γ_8 の波動関数に対する電荷分布の角度部分．これらに動径方向の波動関数の２乗をかけたものが実際の電荷分布となる．(a) $\langle O_{yz}\rangle = 1.155$，(b) $\langle O_{yz}\rangle = -1.155$.

はまだ明解な解説はできない．

2.3　O_{yz} を対角化する波動関数

O_{yz} を対角化するように Γ_8 の波動関数を組み直すと次のようになる．

$$\begin{array}{lll}\Gamma_7: & E=-4. & \{0.4082,0,0,0,-0.9129,0\}\\ \Gamma_7: & E=-4. & \{0,0.9129,0,0,0,-0.4082\}\\ \Gamma_8: & E=2. & \{0,0.2887\,i,0.7071,0,0,0.6455\,i\}\\ \Gamma_8: & E=2. & \{0.6455,0,0,-0.7071\,i,0.2887,0\}\\ \Gamma_8: & E=2. & \{-0.6455\,i,0,0,0.7071,-0.2887\,i,0\}\\ \Gamma_8: & E=2. & \{0,-0.2887\,i,0.7071,0,0,-0.6455\,i\}\end{array} \tag{27}$$

基底状態の波動関数をこのように取ったとき，6 つの固有状態に対する (J_x, J_y, J_z)，$(O_{20}, O_{22}, O_{yz}, O_{zx}, O_{xy})$，$({J_x}^2, {J_y}^2, {J_z}^2)$ の期待値を計算して次のようにまとめておく．

(J_x, J_y, J_z) の期待値

$$\begin{bmatrix}0 & 0 & -0.8333\\ 0 & 0 & 0.8333\\ 0 & -0.5774 & -0.6667\\ 0 & 0.5774 & 0.6667\\ 0 & -0.5774 & 0.6667\\ 0 & 0.5774 & -0.6667\end{bmatrix} \tag{28}$$

$(O_{20}, O_{22}, O_{yz}, O_{zx}, O_{xy})$ の期待値

$$\begin{bmatrix}0 & 0 & 0 & 0 & 0\\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0\\ 0 & 0 & -1.155 & 0 & 0\\ 0 & 0 & -1.155 & 0 & 0\\ 0 & 0 & 1.155 & 0 & 0\\ 0 & 0 & 1.155 & 0 & 0\end{bmatrix} \tag{29}$$

$({J_x}^2, {J_y}^2, {J_z}^2)$ の期待値

$$\begin{bmatrix}2.917 & 2.917 & 2.917\\ 2.917 & 2.917 & 2.917\\ 2.917 & 2.917 & 2.917\\ 2.917 & 2.917 & 2.917\\ 2.917 & 2.917 & 2.917\\ 2.917 & 2.917 & 2.917\end{bmatrix} \tag{30}$$

いずれも 1 行目から 6 行目まで順にそれぞれ (27) の 1 番目から 6 番目までの波動関数についての期待値を表す．列は演算子の各成分である．図 4 に O_{yz} を対角化するような Γ_8 の波動関数の電荷分布の図を示す．

以上の結果から次のことが判る．

- Γ_8 は正の $\langle O_{yz}\rangle$ をもつ状態２つと負の $\langle O_{yz}\rangle$ をもつ状態２つの合計４つが縮退した準位であり，$\langle O_{yz}\rangle$ の大きさはみな等しい．
- $\langle O_{yz}\rangle = 1.155$ の状態はほぼ $[0\,1\,\bar{1}]$ 方向に沿った互いに逆向きの磁気モーメントのペアであり，$\langle O_{yz}\rangle = -1.155$ の状態はほぼ $[0\,1\,1]$ 方向に沿った互いに逆向きの磁気モーメントのペアである
- $\langle {J_x}^2\rangle$ と $\langle {J_y}^2\rangle$ と $\langle {J_z}^2\rangle$ はどれも等しい．

O_2^2 と O_{xy} を対角化したときは量子化軸の問題があって解釈には更なる計算が必要であったが，今の場合は量子化軸が z 軸のままで２番目の指摘に述べたような解釈が可能である．すなわち，Γ_8 の波動関数が O_{yz} を対角化するようなものであるときは，磁場を $[0\,0\,1]$ 方向にかけたとしても，Γ_8 の磁気モーメントは $[0\,1\,1]$ 方向か $[0\,1\,\bar{1}]$ 方向にしか向くことができない（もちろん厳密には $[0\;0.5774\;0.6667]$ 方向か $[0\;0.5774\;-0.6667]$ 方向）．磁場を $[0\,0\,1]$ 方向にかけたとき，$\langle O_{yz}\rangle = 1.155$ の状態は $[0\,1\,\bar{1}]$ 方向に磁化がでて，$\langle O_{yz}\rangle = -1.155$ の状態は $[0\,1\,1]$ 方向に磁化がでる．ただ磁気モーメントの方向と電荷分布が広がっている面との関係は図 4 を見ただけではははっきりしない．

2.4　O_{zx} を対角化する波動関数

最後に，O_{zx} を対角化したときは O_{yz} の結果の x と y を入れ替えたものになり，同様の結果となる．

3.　おわりに

本稿では様々な四重極モーメント演算子を対角化するような波動関数を計算し，その電荷分布を表示した．文献上でよく見かけるのは図 1 であるが,「四重極秩序」と言ったときに，図 1 の Γ_8 の形がそのまま並ぶかのような誤った印象を与えることがある．図 1 の Γ_8 は O_2^0 の違いを表すだけのものであって，これ以外の成分の四重極モーメントを考えるときにこの絵を頭に描くのはあまりよいことではない．

また，本稿で計算した波動関数はすべて式 (1) の結晶場ハミルトニアン $\mathcal{H}_{CEF}$ の固有関数であり，磁場や歪みなどの摂動に対するゼロ次の波動関数として考えればよいことにも注意しておきたい．ε_{zz} の歪みに対しては O_2^0，$\varepsilon_{xx}-\varepsilon_{yy}$ に対しては O_2^2，ε_{xy} に対しては O_{xy} をそれぞれ対角化するような波動関数をイメージすればよい．あるいは，たとえば四重極秩序の秩序変数が O_{xy} であるというときは，図 3 の電荷分布が並んでいるのだとイメージすればよい．ただし，何らかの異方的な電荷分布が配列しているのを四重極秩序と呼んでいるのであって，その形を本稿で示した図のどれかに決めつけるのではない．電荷分布の形状が 5 つのうち 1 つの成分の四重極モーメントしかもたないという保証は何もないのである．

1) 犬井鉄郎, 田辺行人, 小野寺嘉孝: 応用群論, 裳華房.