

結晶場中における局在 $4f$ 電子系の波動関数と物理量の計算

平成 28 年 2 月 4 日

松村 武

局在 $4f$ 電子 n 個をもつ 1 個の磁性イオンが結晶場中に置かれると、 $2J + 1$ 重に縮退した Hund の基底 J 多重項はいくつかの結晶場準位に分裂する。このとき、帯磁率、磁化、比熱、歪み感受率などの熱力学的物理量は、結晶場準位を反映した特徴的な異常を示す。それを結晶場モデルに基づいて解析することで、結晶場準位に関するある程度の知見を得ることができる。また、中性子非弾性散乱スペクトルはより直接的に結晶場準位を観測する手段である。これらを実際に計算するために定式化したものをまとめた。

1 複数の f 電子と Hund の基底状態

1.1 中心力場近似

水素原子の Schrödinger 方程式

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \right\} \varphi(\mathbf{r}) = \varepsilon \varphi(\mathbf{r}) \quad (1.1)$$

を解くとき、固有関数は

$$\varphi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (1.2)$$

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。そこで不完全殻の電子軌道を考えるにあたり、既に閉殻となった内殻電子との間のクーロン相互作用は平均化し、原子核ポテンシャルとあわせて一つの球対称なポテンシャル $V(r)$ で表されるものとする。そうすると、Schrödinger 方程式は (1.1) と同じ形式になり、固有関数はやはり (1.2) 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^{*1)} [1]。

1.2 n 個の f 電子からなる波動関数

$4f$ 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 $n = 4, l = 3, m = 3, 2, \dots, -3$ の 7 つの軌道関数と $s = 1/2, -1/2$ の 2 つのスピン関数を組み合わせた合計 14 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 [1]。 i 番目の $4f$ 電子の位置 \mathbf{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、

$$\Psi(\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\tau_1) & \varphi_2(\tau_1) & \cdots & \varphi_n(\tau_1) \\ \varphi_1(\tau_2) & \varphi_2(\tau_2) & \cdots & \varphi_n(\tau_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(\tau_n) & \varphi_2(\tau_n) & \cdots & \varphi_n(\tau_n) \end{vmatrix} \quad (1.3)$$

と記述される。中心力ポテンシャルの解である $4f$ 軌道はスピンも含めて 14 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 ${}_{14}C_n$ 個だけ、(1.3) の形の波動関数が存在し、当然それらはすべて縮退している。

*広島大学大学院先端物質科学研究科, tmatsu@hiroshima-u.ac.jp

*1) したがって d 電子とか f 電子などの名称は、あくまで中心力場の近似を前提としている。

1.3 f 電子間のクーロン相互作用

次に, f 電子間のクーロン相互作用も考慮に入れて,

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) + \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}} \right\} \Psi(\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_n) = \varepsilon \Psi(\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_n) \quad (1.4)$$

を考える. $V(r)$ は f 電子軌道に対する中心力場である. つまり, クーロン相互作用

$$\mathcal{H}_C = \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (1.5)$$

が $\mathcal{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r)$ に対する摂動として働くわけで, そうすると, (1.3) のような単独の Slater 行列式はもはや $\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_C$ の固有関数ではなくなる [1]. そのときの固有関数は, (1.5) を対角化するように, ${}_{14}C_2$ 個の Slater 行列式の線形結合を作ることと得られる. すると, ${}_{14}C_2$ 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, エネルギーの異なったいくつかの LS 多重項に分裂する [1]. 合成軌道角運動量と合成スピン角運動量は

$$\mathbf{L} = \mathbf{l}_1 + \mathbf{l}_2 + \dots + \mathbf{l}_n \quad (1.6)$$

$$\mathbf{S} = \mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2 + \dots + \mathbf{s}_n \quad (1.7)$$

と表される^{*2)}. これらの角運動量の量子数は, Hund 則によれば,

- S が最大
- L が最大

となるような電子配置が最もエネルギーの低い LS 多重項である. 1つの LS 多重項の固有関数は $|L, S, M_L, M_S\rangle$ で表され, $(2L+1)(2S+1)$ 重に縮退している^{*3)}.

1.4 スピン軌道相互作用

次に大きな摂動エネルギーはスピン軌道相互作用である^{*4)}.

$$\mathcal{H}_{\text{so}} = \sum_i \xi(r_i) \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{s}_i \quad (1.8)$$

これを考慮すると, もはや $|L, S, M_L, M_S\rangle$ は $\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_C + \mathcal{H}_{\text{so}}$ の固有関数ではなくなる. 今度はスピン軌道相互作用を対角化するように $(2L+1)(2S+1)$ 個の $|L, S, M_L, M_S\rangle$ の間で線形結合を作り, M_L, M_S ではなく, 全角運動量 J と M_J を量子数とする $|L, S, J, M_J\rangle$ が固有関数となる. ここで, 全角運動量演算子は,

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S} \quad (1.9)$$

で表される^{*5)}. J の値としては $L+S, L+S-1, \dots, |L-S|$ をとることが可能であり, 各 J 多重項の状態は $2J+1$ 重に縮退している. ここでも, どの J 多重項が最もエネルギーが低いかを教えてくれる法則がある (Hund の第3法則). それによると,

- $4f$ 電子数が7個以下 (less than half) のときは $J = |L-S|$, 7個以上 (more than half) のときは $J = L+S$

が最もエネルギーが低い基底 J 多重項となる.

^{*2)} \mathbf{L} の大きさは $\sqrt{L(L+1)}$, \mathbf{S} の大きさは $\sqrt{S(S+1)}$.

^{*3)} $M_L = -L, -L+1, \dots, +L$, $M_S = -S, -S+1, \dots, +S$ が可能.

^{*4)} d 電子系だとクーロン相互作用やスピン軌道相互作用よりも, まず1電軌道に対する結晶場効果が最も大きな摂動エネルギーとして働く. f 電子系だと, 電子間クーロン相互作用 > スピン軌道相互作用 > 結晶場, である.

^{*5)} \mathbf{J} の大きさは $\sqrt{J(J+1)}$.

エネルギースケール 4f 電子系では結晶場比べてイオン内でのクーロン相互作用やスピン軌道相互作用のほうがずっと強い。したがって、まずイオン内での 4f 電子間のクーロン相互作用により合成軌道角運動量 L と合成スピン S が決まり、次にスピン軌道相互作用により全角運動量 J が決定される。基底 J 多重項とその励起 J 多重項とのエネルギー差は一般に数百 meV に達する。それに対して結晶場は大きい場合で数十 meV 程度である。したがって、結晶場や室温以下での物性を考えるとき、励起 J 多重項はふつうは無視して構わない。ただし $\text{Sm}^{3+}(4f^5)$ や $\text{Eu}^{3+}(4f^6)$ のときは励起 J 多重項のエネルギーが低く、無視できなくなるので、注意が必要である。図 1.1 にエネルギー準位図を示す。

1.5 磁気モーメント

軌道運動する電子 1 個が創り出す磁気モーメントは $-\mu_B(\mathbf{l} + 2\mathbf{s})$ である。したがって、自由な磁性イオンが LS 多重項基底状態 ^{2S+1}L を形成しているとき、この原子の磁気モーメント $\boldsymbol{\mu}$ は

$$\boldsymbol{\mu} = -\mu_B(\mathbf{L} + 2\mathbf{S}) \quad (1.10)$$

で与えられる。ここに磁場 \mathbf{H} が加わったときの Zeeman エネルギーは、磁場方向を z 軸にとると、

$$\mathcal{H}_z = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H} = \mu_B H(L_z + 2S_z) \quad (1.11)$$

で表され、この固有値と固有ベクトルを求めることで、自由イオンの磁化を計算することができる。ただし、基底 LS 多重項はスピン軌道相互作用によって、さらにいくつかの J 多重項に分裂するので、基底 J 多重項の中で行列要素 $\langle JM|\mathcal{H}_z|JM'\rangle$ を計算しなければならない。このとき、

$$\begin{aligned} \langle JM|\mathcal{H}_z|JM'\rangle &= \mu_B H \langle JM|L_z + 2S_z|JM'\rangle \\ &= g\mu_B H \langle JM|J_z|JM'\rangle \end{aligned} \quad (1.12)$$

の式を使って計算する。ここで、 g は

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (1.13)$$

で与えられる係数であり、 g 因子と呼ばれる。

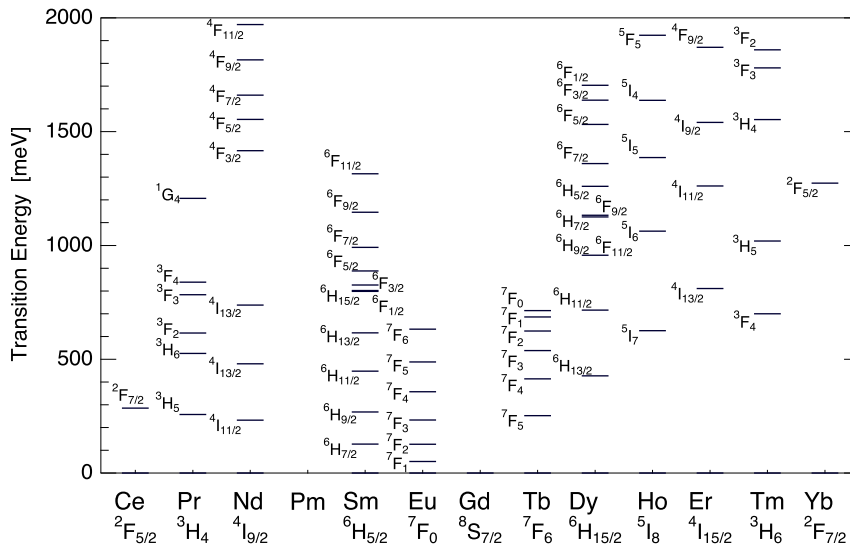


図 1.1: 3 価の希土類イオンの J 多重項のエネルギー準位図 [5].

2 点電荷による結晶場とその固有状態

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、その静電ポテンシャル（結晶場）による基底 J 多重項の分裂を計算し、固有関数を求める。§2.2 では任意の位置に点電荷を具体的に配置させて計算を行う。§2.4 では結晶場の対称性から決まる結晶場パラメータに数値を代入して計算を行う。

2.1 点電荷モデル

f 電子 n 個からなる局在 f^n 電子系が原点のまわりに分布しており、その周囲に有効電荷 Z_j をもつ点電荷が N 個 ($j = 1 \sim N$) あって、 f 電子に対する結晶電場 (Crystalline Electric Field) を作っている状態を考える。有効電荷 Z_j の位置を \mathbf{R}_j 、 i 番目の f 電子の位置を \mathbf{r}_i とするとき、この静電場の効果は、次のハミルトニアンで表される。

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_{\text{CEF}} &= -e \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^N \frac{Z_j e}{|\mathbf{R}_j - \mathbf{r}_i|} \\ &= \sum_{i=1}^n V_c(\mathbf{r}_i)\end{aligned}\quad (2.1)$$

局在 f^n 電子系の固有状態は合成角運動量 J とその z 成分を表す量子数 M を用いて、 $|J, M\rangle$ で表記される。我々の当面の目標は、基底 J 多重項に属する任意の状態間について、行列要素 $\langle J, M | \mathcal{H}_{\text{CEF}} | J, M' \rangle$ を計算することにある。

まず、通常の方法にしたがって、 $V_c(r, \theta, \phi)$ を球面調和関数 $Y_m^{(l)}(\theta, \phi)$ で展開する。

$$\begin{aligned}V_c(r, \theta, \phi) &= \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \sum_{j=1}^N r^l \left(\frac{4\pi}{2l+1} \right) \left(\frac{-Z_j e^2}{R_j^{l+1}} \right) Y_m^{(l)*}(\theta_j, \phi_j) Y_m^{(l)}(\theta, \phi) \\ &= \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l r^l q_{lm} C_m^{(l)}(\theta, \phi)\end{aligned}\quad (2.2)$$

ここで、

$$q_{lm} = \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} \sum_{j=1}^N \left(\frac{-Z_j e^2}{R_j^{l+1}} \right) Y_m^{(l)*}(\theta_j, \phi_j)\quad (2.3)$$

は、有効点電荷の大きさや配置を含む情報を球面調和関数の係数に置き換えたパラメータである。また、

$$C_m^{(l)}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} Y_m^{(l)}(\theta, \phi)\quad (2.4)$$

は球面調和関数に $\sqrt{4\pi/(2l+1)}$ をかけたものである。

例 たとえば、 $(a, 0, 0)$, $(-a, 0, 0)$, $(0, a, 0)$, $(0, -a, 0)$, $(0, 0, a)$, $(0, 0, -a)$ の 6 箇所の位置に電荷 q が置かれて原点のまわりに立方対称の結晶場を作っているとき、この結晶場を原点のまわりで展開すると、次のようになる*6)。

$$\begin{aligned}V_c(r, \theta, \phi) &= \frac{7q\sqrt{\pi}}{3a^5} r^4 [Y_0^{(4)}(\theta, \phi) + \sqrt{\frac{5}{14}} \{Y_4^{(4)}(\theta, \phi) + Y_{-4}^{(4)}(\theta, \phi)\}] \\ &\quad + \frac{3q\sqrt{\pi}}{2\sqrt{13}a^7} r^6 [Y_0^{(6)}(\theta, \phi) - \sqrt{\frac{7}{2}} \{Y_4^{(6)}(\theta, \phi) + Y_{-4}^{(6)}(\theta, \phi)\}]\end{aligned}\quad (2.5)$$

*6) これを書き下せたからといって、特に何かの計算の役に立つわけではないが、ただ、例として示した。

表 2.1: 2 価と 3 価の希土類イオンについての $\langle r^2 \rangle$, $\langle r^4 \rangle$, $\langle r^6 \rangle$ の値. 文献 [9] より.

	Ce ³⁺	Nd ³⁺	Sm ³⁺	Eu ³⁺	Gd ³⁺	Tb ³⁺	Dy ³⁺	Ho ³⁺	Er ³⁺	Tm ³⁺	Yb ³⁺
$\langle r^2 \rangle$ (Å ²)	0.3666	0.3112	0.2728	0.2569	0.2428	0.2302	0.2188	0.2085	0.1991	0.1905	0.1826
$\langle r^4 \rangle$ (Å ⁴)	0.3108	0.2282	0.1772	0.1584	0.1427	0.1295	0.1180	0.1081	0.0996	0.0921	0.0854
$\langle r^6 \rangle$ (Å ⁶)	0.5119	0.3300	0.2317	0.1985	0.1720	0.1505	0.1328	0.1181	0.1058	0.0953	0.0863
	-	Nd ²⁺	Sm ²⁺	Eu ²⁺	Gd ²⁺	Tb ²⁺	Dy ²⁺	Ho ²⁺	Er ²⁺	Tm ²⁺	Yb ²⁺
$\langle r^2 \rangle$ (Å ²)	-	0.3898	0.3302	0.3075	0.2879	0.2711	0.2557	0.2425	0.2307	0.2198	0.2100
$\langle r^4 \rangle$ (Å ⁴)	-	0.4191	0.3028	0.2461	0.2333	0.2082	0.1875	0.1701	0.1552	0.1426	0.1315
$\langle r^6 \rangle$ (Å ⁶)	-	0.9980	0.6271	0.5178	0.4359	0.3729	0.3235	0.2837	0.2514	0.2249	0.2027

2.2 球テンソル等価演算子法

行列要素 $\langle J, M | \mathcal{H}_{\text{CEF}} | J, M' \rangle$ は, (2.2) より, 次のように書ける.

$$\begin{aligned} \langle J, M | \mathcal{H}_{\text{CEF}} | J, M' \rangle &= \sum_{l=0}^6 \sum_{m=-l}^l q_{lm} \langle JM | \sum_{i=1}^n r_i^l C_m^{(l)}(\theta_i, \phi_i) | JM' \rangle \\ &= \sum_{l=0}^6 \sum_{m=-l}^l q_{lm} \int_0^\infty r^2 r^l R^2(r) dr \langle JM | \sum_{i=1}^n C_m^{(l)}(\theta_i, \phi_i) | JM' \rangle \end{aligned} \quad (2.6)$$

ここで, l についての和は, f 電子の場合は $l = 6$ まででよい. $R(r)$ は f 電子軌道の動径波動関数であり, n 個すべてに共通のものである. この動径部分についての積分は,

$$\int_0^\infty r^2 r^l R^2(r) dr = \langle r^l \rangle \quad (2.7)$$

という, 動径期待値を表すパラメータとなる. 様々な電子配置のイオンについて計算されたものがある [9]. 参考のため表 2.1 に希土類イオンについて計算された数値をまとめておく.

$\langle JM | \sum_{i=1}^n C_m^{(l)}(\theta_i, \phi_i) | JM' \rangle$ の計算には Wigner-Eckart の定理が用いられる [2].

$$\begin{aligned} \langle JM | \sum_{i=1}^n C_m^{(l)}(\theta_i, \phi_i) | JM' \rangle &= (J || \hat{C}^{(l)} || J) \frac{\langle JM | JM' lm \rangle}{\sqrt{2J+1}} \\ &= (J || \hat{C}^{(l)} || J) (-1)^{J-l+M} \begin{pmatrix} J & l & J \\ M' & m & -M \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (2.8)$$

のように, Clebsch-Gordan 係数または $3j$ 記号を使って表される. そもそもこれは, $C_m^{(l)}(\theta_i, \phi_i)$ という 1 電子の位置の関数として表された量を, 合成角運動量 J とその z 成分で記述された状態ではさんで積分するという, やっかいな問題である. Wigner-Eckart の定理の考え方は, $|JM\rangle$ も $|JM'\rangle$ も $C_m^{(l)}(\theta_i, \phi_i)$ も, すべて球対称な状況下での関数なので, 様々な M や M' や m についての積分の相対値は対称性だけで決まり, 角運動量の合成の考え方を適用して, C-G 係数で幾何学的に記述されるというものである. 絶対値を決めるための比例定数をどこか特別な場合で決定すれば^{*7)}, あとは C-G 係数ですべて機械的に計算可能という仕組みである. その比例定数が $(J || \hat{C}^{(l)} || J)$ であり, 結晶場演算子 $\sum_{i=1}^n C_m^{(l)}(\theta_i, \phi_i)$ についての還元行列要素 (reduced matrix element) と呼ばれる^{*8)}.

結局, (2.6~2.8) より, 結晶場ハミルトニアン of 行列要素は,

$$\langle J, M | \mathcal{H}_{\text{CEF}} | J', M' \rangle = \sum_{l=0}^6 \sum_{m=-l}^l q_{lm} \langle r^l \rangle (J || \hat{C}^{(l)} || J') \frac{\langle JM | J' M' lm \rangle}{\sqrt{2J+1}} \quad (2.9)$$

*7) この比例定数は各物理量に応じて変わってくる.

*8) なぜ, この比例定数を行列要素と呼ぶのか, すこし違和感がある. もっと一般的には左側と右側で J が異なっており, $(J || \hat{C}^{(l)} || J')$ を考えるので, 「行列要素」と呼ぶのであろう.

と表される^{*9)}。

還元行列要素 $(J||\hat{C}^{(l)}||J)$ は、後に定義される球テンソル演算子 $\hat{T}^{(l)}$ に対する還元行列要素の表式

$$(J||\hat{T}^{(l)}||J) = \frac{1}{2^l} \sqrt{\frac{(2J+l+1)!}{(2J-l)!}} \quad (2.10)$$

と、Stevens 因子 $\theta_J^{(l)}$ を用いて^{*10)} [6],

$$(J||\hat{C}^{(l)}||J) = \frac{\theta_J^{(l)}(J||\hat{T}^{(l)}||J)}{(3||\hat{T}^{(l)}||3)} \quad (2.11)$$

と表される^{*11)}。

以上で、結晶場ハミルトニアン¹⁾の行列要素 $\langle J, M | \mathcal{H}_{\text{CEF}} | J, M' \rangle$ を計算する土台が整った。

(注) Mathematica での C-G 係数 $\langle JM | J' M' lm \rangle / \sqrt{2J+1}$ の書き方 (次の 2 つは同じ値を返す) :

- ClebschGordan[{J',M'},{1,m},{J,M}]/Sqrt[2J+1]
- ThreeJSymbol[{J',M'},{1,m},{J,-M}] * (-1)^(J'-1+M)

たとえば、ClebschGordan[{7/2,5/2},{4,-3},{5/2,-1/2}]/Sqrt[2*5/2+1] は $\frac{1}{2\sqrt{330}}$ 。

2.3 点電荷パラメータの意味と役割

計算で意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、ここで仮定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数値に厳密な意味はないということである。 d 電子に対する立方対称の結晶場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 [3] 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 、そして $3d$ 軌道の波動関数の動径部分を $R_{3d}(r)$ としたときの r^4 の平均値

$$\langle r^4 \rangle = \int |R_{3d}(r)|^2 r^4 r^2 dr \quad (2.12)$$

である。結晶場ハミルトニアン¹⁾の固有値問題を解けばわかることだが、

$$D = -\frac{35Ze}{4a^5} \quad (2.13)$$

$$q = \frac{2e}{105} \langle r^4 \rangle \quad (e > 0) \quad (2.14)$$

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 [3]。 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

^{*9)} 結晶場演算子 $\sum_{i=1}^n C_m^{(l)}(\theta_i, \phi_i)$ は n 個の電子についての和の形になっており、球テンソル演算子の形はしているものの、後に定義される球テンソル演算子 $\hat{T}^{(l)}$ とは異なるものである。どちらも球対称な演算子なので行列要素は互いに比例関係にあるが、還元行列要素が異なり、数値は違う。

^{*10)} Stevens 因子は、従来用いられてきた結晶場等価演算子 \hat{O}_{lm} に対する還元行列要素である。 $\theta_J^{(l)}$ で n は $4f$ 電子数、 J は基底 J 多重項の J を表し、 $l=2, 4, 6$ についての Stevens 因子を通常 α, β, γ と呼んでいる。

^{*11)} $(3||\hat{T}^{(l)}||3)$ の 3 は f 電子の軌道角運動量の 3 である。

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と思う。結局のところ、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するのである。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のである。

上にあげた例は d 電子の場合だが、 f 電子でも本質的には全く同様である。立方対称の場合は Z , a , $\langle r^4 \rangle$, $\langle r^6 \rangle$ の4個のパラメータが出てくるが、 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、 $\langle r^4 \rangle$ と $\langle r^6 \rangle$ はその比だけが決めれば十分であるから、結局のパラメータは2個である。

2.4 従来型の結晶場等価演算子を用いた表式

通常用いられる方法では、(2.6) で表される結晶場ハミルトニアン^{*}の行列要素は、結晶場の等価演算子 \hat{O}_{lm} を用いて、

$$\langle J, M | \mathcal{H}_{\text{CEF}} | J, M' \rangle = \sum_{l,m} A_{lm} \theta_J^{(l)} \langle r^l \rangle \langle J, M | \hat{O}_{lm} | J, M' \rangle \quad (2.15)$$

$$= \sum_{l,m} B_{lm} \langle J, M | \hat{O}_{lm} | J, M' \rangle \quad (2.16)$$

のように表される [6, 7]。ここで、 $\theta_J^{(l)}$ は Stevens 因子である。 $\theta_J^{(l)}$ は \hat{O}_{lm} の還元行列要素であり、 f 電子数 n 、基底 J 多重項を表す量子数 J 、結晶場多極子展開の次数 l によって決まる。 $l = 2, 4, 6$ に対する因子をそれぞれ α , β , γ と呼んでいる。

結晶場の等価演算子は次のように定義されている^{*12)} [7]。

$$\begin{aligned} \hat{O}_{20} &= \{3J_z^2 - J(J+1)\} \\ \hat{O}_{22} &= \frac{1}{2}(J_+^2 + J_-^2) = (J_x^2 - J_y^2) \\ \hat{O}_{40} &= \{35J_z^4 - 30J(J+1)J_z^2 + 25J_z^2 - 6J(J+1) + 3J^2(J+1)^2\} \\ \hat{O}_{42} &= \frac{1}{4} [\{7J_z^2 - J(J+1) - 5\}(J_+^2 + J_-^2) + (J_+^2 + J_-^2)\{7J_z^2 - J(J+1) - 5\}] \\ \hat{O}_{44} &= \frac{1}{2}(J_+^4 + J_-^4) \\ \hat{O}_{60} &= \{231J_z^6 - 315J(J+1)J_z^4 + 735J_z^4 + 105J^2(J+1)^2J_z^2 - 525J(J+1)J_z^2 + 294J_z^2 \\ &\quad - 5J^3(J+1)^3 + 40J^2(J+1)^2 - 60J(J+1)\} \\ \hat{O}_{62} &= \frac{1}{4} [\{33J_z^4 - (18J(J+1) + 123)J_z^2 + J^2(J+1)^2 + 10J(J+1) + 102\}(J_+^2 + J_-^2) \\ &\quad + (J_+^2 + J_-^2)\{33J_z^4 - (18J(J+1) + 123)J_z^2 + J^2(J+1)^2 + 10J(J+1) + 102\}] \\ \hat{O}_{64} &= \frac{1}{4} [\{11J_z^2 - J(J+1) - 38\}(J_+^4 + J_-^4) + (J_+^4 + J_-^4)\{11J_z^2 - J(J+1) - 38\}] \\ \hat{O}_{66} &= \frac{1}{2}(J_+^6 + J_-^6) \end{aligned} \quad (2.17)$$

§2.2 では実際に点電荷を置いて結晶場ハミルトニアン^{*}の行列要素を計算したが、ここではパラメータ B_{lm} を直接設定する形で計算する。結晶場の対称性によってどんな B_{lm} が出てくるかが異なる。ただし、自分が扱う対称

^{*12)} 文献 [7] に載っているものであり、これが慣用的に用いられている。ただし、球テンソル演算子を用いて系統的に定義された多極子演算子 (後に出てくる) との統一性がないところが使いにくい。

性の結晶場でどの B_{lm} がでてくるのか確信がもてないことが多いので、明らかにわかる場合以外は、やはり §2.2 の方法で計算したほうがよい。

立方対称 立方対称のとき結晶場ハミルトニアンは

$$\mathcal{H}_{\text{CEF}} = B_{40}[\hat{O}_{40} + 5\hat{O}_{44}] + B_{60}[\hat{O}_{60} - 21\hat{O}_{64}] \quad (2.18)$$

と表される。 $B_{44} = 5B_{40}$, $B_{64} = -21B_{60}$ の関係があり、パラメータは2つである。これを文献 [8] のように

$$\mathcal{H}_{\text{CEF}} = W \left[x \cdot \frac{O_{40} + 5O_{44}}{F_4} + (1 - |x|) \cdot \frac{O_{60} - 21O_{64}}{F_6} \right] \quad (2.19)$$

と書いて、4次の項と6次の項の比を表す x ($|x| \leq 1$) と全体のエネルギースケールを表す W というパラメータに直したものがよく使われる。

注意すべきなのは、立方晶ならばいつもこれでよいというわけではない点である。少し特殊な対称性が入ってくる場合、どの項が現れてどの項が消えるのか、正確な判断を下すことは難しい。希土類充填スクッテルダイトの結晶場の歴史がよい例である。立方晶の点群 T_h の結晶場には、実は O_{62} や O_{66} が入ってくるのだが、このことは研究の当初はよく認識されていなかった [10]。やはり、単純に決めつけずに、実際に点電荷を配置してみる §2.2 の方法で確認してみるべきである。そうすれば、どの項が現れてどの項が消えるのか、どのような対称性の点電荷配置でも正確に計算することができる。

2.5 多極子演算子

(2.17) では $\hat{O}_{20} = 3J_z^2 - J(J+1)$ と定義されており、これは電気四極子の1成分を表す演算子である。 $\hat{O}_{22} = J_x^2 - J_y^2$ も同様である。 \hat{O}_{40} など、 $l=4$ の演算子は電気十六極子を表す。八極子も (2.17) のように、 J_+ , J_- , J_z の多項式として表すことができる。しかし、多項式で多極子演算子を表す場合、具体的にどのように書けばよいのかわからなかったり、書けたとしてもそれが正しいのか確信が持てなかったり、正しく書けたとしても非常に複雑な形になったりするだろう。そこで、単純かつ系統的に記述し、計算するために、次のような球テンソル演算子を導入し、それを使って多極子演算子を表記する [2]。

$$\hat{T}_l^{(l)} = (-1)^l \sqrt{\frac{(2l-1)!!}{(2l)!!}} (J_+)^l \quad (2.20)$$

$$[J_-, \hat{T}_m^{(l)}] = \sqrt{(l+m)(l-m+1)} \hat{T}_{m-1}^{(l)} \quad (2.21)$$

l は多極子のランクを表し、 l 階のテンソルは $2l+1$ 個の成分をもつ。この式を使っていけば、 l 階の多極子演算子が (2.17) 式のように J_+ , J_- , J_z を全部で l 回かけ合わせた演算子として書けることがわかる。この表記が、多極子の互いの相対的な数値関係も含めた正確な表記である。ただし、実際に高次多極子までを、 J_+ , J_- , J_z を使って記述するとなると大変複雑である^{*13}。しかし、結局必要なのは行列要素であり、行列要素がわかりさえすればよい。そこで、 $\hat{T}_m^{(l)}$ も球テンソル演算子であることを利用し、Wigner-Eckart の定理を適用する。そうすれば、 J_+ , J_- , J_z を使って演算子が書き下せなくても行列要素の計算はできる。

1つの J 多重項内での $\hat{T}_m^{(l)}$ の行列要素は次のように表される。

$$\begin{aligned} \langle JM | \hat{T}_m^{(l)} | JM' \rangle &= (J | \hat{T}_m^{(l)} | J) \frac{\langle JM | JM' l m \rangle}{\sqrt{2J+1}} \\ &= (J | \hat{T}_m^{(l)} | J) (-1)^{J-l+M} \begin{pmatrix} J & l & J \\ M' & m & -M \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (2.22)$$

^{*13} たとえば八極子演算子 T_{xyz} を $\frac{\sqrt{15}}{6} (J_x J_y J_z + J_y J_z J_x + J_z J_x J_y + J_x J_z J_y + J_y J_x J_z + J_z J_y J_x)$ と書いてこれを計算すること。

ここで、 $(J||\hat{T}^{(l)}||J)$ は還元行列要素であり、

$$(J||\hat{T}^{(l)}||J) = \frac{1}{2^l} \sqrt{\frac{(2J+l+1)!}{(2J-l)!}} \quad (2.23)$$

で表される。

たとえば、双極子演算子は J_x, J_y, J_z で表されるが、これを 1 階 (rank 1) の球テンソル演算子で表せば、

$$\begin{aligned} J_x &= \frac{1}{\sqrt{2}}(-\hat{T}_1^{(1)} + \hat{T}_{-1}^{(1)}) \\ J_y &= \frac{i}{\sqrt{2}}(\hat{T}_1^{(1)} + \hat{T}_{-1}^{(1)}) \\ J_z &= \hat{T}_0^{(1)} \end{aligned} \quad (2.24)$$

である。同様に、四極子演算子についても、従来の表記 (J_x, J_y, J_z を用いた表記) と

$$\begin{aligned} \hat{O}_{20} &= \frac{1}{2}\{3J_z^2 - J(J+1)\} = T_0^{(2)} \\ \hat{O}_{22} &= \frac{\sqrt{3}}{2}(J_x^2 - J_y^2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(T_2^{(2)} + T_{-2}^{(2)}) \\ \hat{O}_{yz} &= \frac{\sqrt{3}}{2}(J_y J_z + J_z J_y) = \frac{i}{\sqrt{2}}(T_1^{(2)} + T_{-1}^{(2)}) \\ \hat{O}_{zx} &= \frac{\sqrt{3}}{2}(J_z J_x + J_x J_z) = \frac{1}{\sqrt{2}}(-T_1^{(2)} + T_{-1}^{(2)}) \\ \hat{O}_{xy} &= \frac{\sqrt{3}}{2}(J_x J_y + J_y J_x) = \frac{i}{\sqrt{2}}(-T_2^{(2)} + T_{-2}^{(2)}) \end{aligned} \quad (2.25)$$

のように結びつけられる^{*14)}。十六極子演算子までの表記を表 2.2 にまとめておく。

2.6 従来型結晶場演算子 \hat{O}_{lm} と球テンソル型多極子演算子 $\hat{T}_m^{(l)}$ の関係

§2.2 の形式と §2.4 の形式の関係をまとめておく。慣例上用いられてきた (2.17) の従来型結晶場演算子 \hat{O}_{lm} と、(2.20) で定義した球テンソル多極子演算子 $\hat{T}_m^{(l)}$ を使った表記の間には定数倍の違いがある。まとめると次のようになっている (偶数項のみ)。

$$\begin{aligned} \hat{O}_{20} &= 2\hat{T}_0^{(2)} & \hat{O}_{22} &= \sqrt{\frac{2}{3}}(\hat{T}_2^{(2)} + \hat{T}_{-2}^{(2)}) \\ \hat{O}_{40} &= 8\hat{T}_0^{(4)} & \hat{O}_{42} &= 2\sqrt{\frac{2}{5}}(\hat{T}_2^{(4)} + \hat{T}_{-2}^{(4)}) & \hat{O}_{44} &= 4\sqrt{\frac{2}{35}}(\hat{T}_4^{(4)} + \hat{T}_{-4}^{(4)}) \\ \hat{O}_{60} &= 16\hat{T}_0^{(6)} & \hat{O}_{62} &= \frac{16}{\sqrt{105}}(\hat{T}_2^{(6)} + \hat{T}_{-2}^{(6)}) & \hat{O}_{64} &= \frac{8}{3}\sqrt{\frac{2}{7}}(\hat{T}_4^{(6)} + \hat{T}_{-4}^{(6)}) & \hat{O}_{66} &= \frac{16}{\sqrt{231}}(\hat{T}_6^{(6)} + \hat{T}_{-6}^{(6)}) \end{aligned} \quad (2.26)$$

これらの係数を f_{lm} と表そう。たとえば、 $f_{22} = \sqrt{2/3}$ である。すると、基底 J 多重項内での行列要素

^{*14)} 例えば \hat{O}_{20} を (2.17) と見比べてみると、表記が異なっている。従来の表記法にはこのような定数の統一性がない。ここでは、 O_{xy} よりも O_{20} のほうが大きい小さいといった定量的な議論ができない。四極子演算子は (2.25) の定義で計算すべきである。

$\langle J, M | \mathcal{H}_{\text{CEF}} | J, M' \rangle$ は、次のように書ける。

$$\langle J, M | \mathcal{H}_{\text{CEF}} | J, M' \rangle = \sum_{l=0}^6 \sum_{m=-l}^l q_{lm} \langle r^l \rangle (J || \hat{C}^{(l)} || J) \frac{\langle JM | JM' lm \rangle}{\sqrt{2J+1}} \quad (2.27)$$

$$= \sum_{l=0}^6 \sum_{m=-l}^l q_{lm} \langle r^l \rangle (J || \hat{C}^{(l)} || J) \frac{\langle J, M | \hat{T}_m^{(l)} | J, M' \rangle}{(J || \hat{T}^{(l)} || J)} \quad (2.28)$$

$$= \sum_{l=0}^6 \sum_{m=-l}^l q_{lm} \langle r^l \rangle \frac{(J || \hat{C}^{(l)} || J)}{(J || \hat{T}^{(l)} || J)} \frac{1}{f_{lm}} f_{lm} \langle J, M | \hat{T}_m^{(l)} | J, M' \rangle \quad (2.29)$$

$$= \sum_{l=0}^6 \sum_{m=0}^l q_{lm} \langle r^l \rangle \frac{(J || \hat{C}^{(l)} || J)}{(J || \hat{T}^{(l)} || J)} \frac{1}{f_{lm}} \langle J, M | \hat{O}_{lm} | J, M' \rangle \quad (2.30)$$

$$= \sum_{l=0}^6 \sum_{m=0}^l B_{lm} \langle J, M | \hat{O}_{lm} | J, M' \rangle \quad (2.31)$$

すなわち、

$$B_{lm} = \frac{q_{lm} \langle r^l \rangle (J || \hat{C}^{(l)} || J)}{f_{lm} (J || \hat{T}^{(l)} || J)} \quad (2.32)$$

という関係にあることがわかる。ただし、この関係式は偶数項のパラメータのみ存在する直方晶系の結晶場まで、つまり、 $q_{-m} = q_{lm}$ の関係が成り立つ状況でしか確認していない。

さらに、 \hat{O}_{lm} の還元行列要素として用いられている Stevens 因子 $\theta_J^{(l)}$ と、球テンソル演算子を用いた結晶場の還元行列要素 $(J || \hat{C}^{(l)} || J)$ との関係は、

$$(J || \hat{C}^{(l)} || J) = \frac{\theta_J^{(l)} (J || \hat{T}^{(l)} || J)}{(3 || \hat{T}^{(l)} || 3)} \quad (2.33)$$

となっている。ここで、 $(3 || \hat{T}^{(l)} || 3)$ は (2.23) 式で J を f 電子の 1 電子軌道の軌道角運動量 3 に置き換えた還元行列要素である。

球テンソル演算子を使うメリット 球テンソル演算子を使って結晶場を表記する一つのメリットは、励起 J 多重項まで系統的に扱える点であるが、もう一つのメリットは、対称性の低い結晶場でも系統的に扱える点である。 m が偶数だけではなく奇数の項まで現れてくるような場合、従来の等価演算子 \hat{O}_{lm} では、どの項が現れて、またそれをどのように書けばよいのかわからない。それに対して、球テンソル演算子を使うと、有効点電荷の配置から得られる q_{lm} により、項の存在とその大きさが直接わかる。結晶場パラメータとして扱う場合は、 q_{lm} に現れている対称性だけは変えずに、大きさや符号を変えればよい。

2.7 還元行列要素の計算

Stevens 因子などの還元行列要素はふつう表になって与えられているので、自分で計算する必要はないが、ここでは新しい還元行列要素 $(J || \hat{C}^{(l)} || J)$ が出てきているので、それを計算する方法をまとめておく。ただし、これも (2.33) を使えば求められるので、あえて自分で計算する必要はない。

$n=\text{less than half}$ の場合 たとえば、 $\text{Sm}^{3+} (4f^5)$ の場合、 $L = 5, S = 5/2$ で、基底 J 多重項は $J = 5/2$ である。還元行列要素 (比例係数) は任意の $|J, M\rangle$ について計算すればよいので、最も考えやすい $|J = 5/2, M = 5/2\rangle$ で考える。まず、 $|J = 5/2, M = 5/2\rangle$ の状態を C-G 係数で LS 多重項に分解する。Mathematica では次のように書く。

```
L=5; S=5/2; J=5/2;
vec1 = Table[{L-m, J-L+m}, {m, 0, 2*S}]
fac1 = Table[ClebschGordan[{S, J-L+m}, {L, L-m}, {J, J}], {m, 0, 2*S}]
```

vec1 は $|M_L, M_S\rangle$ の要素をリストにしたものである。 f 電子数が less than half のときは、 $|M_L = L, M_S = -S\rangle$ から $|M_L = L - 2S, M_S = S\rangle$ までの $2S + 1$ 個の項がある。 各項の係数が fac1 のリストであり、 vec1 の各要素と対応している。 具体的な数値は、次のとおり。

$$\begin{aligned} \text{vec1} &= \{\{5, -5/2\}, \{4, -3/2\}, \{3, -1/2\}, \{2, 1/2\}, \{1, 3/2\}, \{0, 5/2\}\} \\ \text{fac1} &= \{-\sqrt{\frac{6}{11}}, \sqrt{\frac{3}{11}}, -\frac{2}{\sqrt{33}}, \frac{1}{\sqrt{22}}, -\frac{1}{\sqrt{77}}, \frac{1}{\sqrt{462}}\} \end{aligned}$$

つぎに、演算子を

$$\text{c20}[j_ , m_] := \text{ClebschGordan}[\{j, m\}, \{2, 0\}, \{j, m\}]/\text{Sqrt}[2*j+1]$$

と定義しておく、

$$\begin{aligned} \text{facA} &= \text{Sum}[\text{c20}[L, \text{vec1}[[i, 1]]]*\text{fac1}[[i]]^2, \{i, 1, 2*S+1\}]/\text{c20}[J, J]; \\ \text{facB} &= \text{Sum}[\text{c20}[3, m1], \{m1, 3, 3-n4f+1, -1\}]/\text{c20}[L, L]; \\ \text{alpha} &= -2/45*\text{facB}*\text{facA} \end{aligned}$$

とすると、 $J = 5/2$ に対する 2 次の還元行列要素 $(J|\hat{C}^{(2)}|J) = 26/945$ が得られる。 まず、 facA は、 $|J, J\rangle$ について計算した行列要素を $|M_L, M_S\rangle$ 表記にさかのぼって表すための係数である。 さらに、 $|M_L, M_S\rangle$ 表記から、 $l = 3$ の 1 電子軌道に $n4f = 5$ 個の電子が詰まった状態にさかのぼるための係数が facB であり、 2 段階の規格化で係数を導き出している。 これは全く Stevens 論文 [6] に説明されている方法そのものである。 $-2/45$ という因子は 1 電子についてのパラメータ α であり、 Stevens 論文 [6] で与えられている。 高次の $(J|\hat{C}^{(4)}|J)$ や $(J|\hat{C}^{(6)}|J)$ についても、

$$\begin{aligned} \text{c40}[j_ , m_] &:= \text{ClebschGordan}[\{j, m\}, \{4, 0\}, \{j, m\}]/\text{Sqrt}[2*j+1] \\ \text{c60}[j_ , m_] &:= \text{ClebschGordan}[\{j, m\}, \{6, 0\}, \{j, m\}]/\text{Sqrt}[2*j+1] \end{aligned}$$

および、 1 電子パラメータ $\beta = 2/45/11$, $\gamma = -4/9/13/33$ を使えば、 全く同様に計算ができる。

また、 $\text{c20}[j_ , m_]$ の定義を従来の演算子 \hat{O}_{20} のもの

$$\text{o20}[j_ , m_] := (3*m^2 - j*(j+1))$$

にして同様な計算をすれば、 従来の Stevens 因子 $\theta_j^{(2)} = 13/315$ が得られる [6]。

ここで計算した $(J|\hat{C}^{(2)}|J) = 26/945$ と従来の Stevens 因子 $\theta_j^{(2)} = 13/315$ は、 $(J|\hat{T}^{(2)}|J) = 2\sqrt{105}$, $(3|\hat{T}^{(2)}|3) = 3\sqrt{105}$ を用いると、 確かに (2.33) を満たしていることが確認できる。

$n = \text{more than half}$ の場合 たとえば、 $\text{Tm}^{3+} (4f^{12})$ の場合、 $L = 5, S = 1$ で、 基底 J 多重項は $J = 6$ である。 more than half の場合、 $|J = 6, M = 6\rangle$ の状態を LS 多重項に分解する項は、 $|M_L = L, M_S = S\rangle$ の 1 つしかない。 したがって、

$$\begin{aligned} L &= 3; S = 1; J = 6; \\ \text{vec1} &= \{\{L, S\}\} \\ \text{fac1} &= \{1\} \end{aligned}$$

とすればよい。 そして、

$$\begin{aligned} \text{facA} &= \text{c20}[L, L]/\text{c20}[J, J]; \\ \text{facB} &= \text{Sum}[\text{o20}[3, m1], \{m1, 3, 3 - n4f + 7 + 1, -1\}]/\text{c20}[L, L]; \\ \text{alpha} &= -2/45*\text{facB}*\text{facA} \end{aligned}$$

とすると、 $J = 6$ に対する 2 次の還元行列要素 $(J|\hat{C}^{(2)}|J) = \sqrt{13/66}/9$ が得られる。 高次の $(J|\hat{C}^{(4)}|J)$ や $(J|\hat{C}^{(6)}|J)$ も同様である。

2.8 波動関数の3次元電荷分布図を描く方法

結晶場の固有関数が $|J, M\rangle$ の線形結合として求められれば、その電荷分布図を3次元的に描いて、軌道の異方向性を視覚化することができる。ここではその方法を紹介する [11]。

$4f^n$ 電子系の波動関数を $\Psi(\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_n)$ としたとき^{*15)}、電荷密度分布 $\rho(\mathbf{r})$ は次のように表される。

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^n \sum_{\text{spin}} \int |\Psi(\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_n)|^2 \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_n \quad (2.34)$$

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 $|R_{4f}(r)|^2$ と角度部分 $A(\Omega)$ に分離し^{*16)}、角度部分を球面調和関数で展開する。

$$\rho(\mathbf{r}) = |R_{4f}(r)|^2 A(\Omega) = |R_{4f}(r)|^2 \sum_{\substack{k=0 \\ \text{even}}}^{2l} \sum_{q=-k}^k c_{kq}(r) Y_{kq}(\Omega). \quad (2.35)$$

球面調和関数の直交性より、

$$|R_{4f}(r)|^2 c_{kq} = \int \rho(\mathbf{r}) Y_{kq}^*(\Omega) d\Omega. \quad (2.36)$$

右辺の $\rho(\mathbf{r})$ の動径部分は左辺の $|R_{4f}(r)|^2$ 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、(2.34) より

$$A(\Omega) = \sum_{i=1}^n \sum_{\text{spin}} \int |\Theta(\Omega_1 \mathbf{s}_1, \Omega_2 \mathbf{s}_2, \dots, \Omega_n \mathbf{s}_n)|^2 \delta(\Omega - \Omega_i) d\Omega_1 d\Omega_2 \cdots d\Omega_n \quad (2.37)$$

であるから、(2.36) より、

$$c_{kq} = \sum_{i=1}^n \sum_{\text{spin}} \int \int \Theta^* \Theta \delta(\Omega - \Omega_i) Y_{kq}^* d\Omega d\Omega_1 d\Omega_2 \cdots d\Omega_n \quad (2.38)$$

$$= \sum_{i=1}^n \sum_{\text{spin}} \int \Theta^* \Theta Y_{kq}^*(\Omega_i) d\Omega_1 d\Omega_2 \cdots d\Omega_n \quad (2.39)$$

$$= (-1)^q \sqrt{\frac{2k+1}{4\pi}} \langle \Theta | \sum_{i=1}^n C_{-q}^{(k)}(\Omega_i) | \Theta \rangle \quad (2.40)$$

となる。波動関数の角度部分 Θ は $|J, M'\rangle$ の線形結合で記述されている。ここで出てくる行列要素 $\langle J, M | \sum_{i=1}^n C_{-q}^{(k)}(\theta_i, \phi_i) | J, M' \rangle$ は結晶場ハミルトニアン¹⁷⁾の計算と同様な方法で計算できる。 c_{kq} がわかれば(2.35)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 $|R_{4f}(r)|^2$ 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^{*17)}。それらの中では、(2.35)で $|R_{4f}(r)|^2 = 1$ として描いた図がわかりやすい。

*15) $\tau = (\mathbf{r}, \mathbf{s})$ は位置とスピンを合わせた座標の表記。

*16) $\Omega = (\theta, \phi)$ は極座標の角度 θ と ϕ を合わせた座標の表記。

*17) 埼玉大学の佐宗哲郎先生による解説を参照。

表 2.2: 点群 O_h の規約表現で分類した, 立方調和関数, 多極子演算子の慣用表記, および, 球テンソル演算子 $T_q^{(K)}$ を使った多極子演算子の表記. 立方調和関数で $x/r, y/r, z/r$ をそれぞれ J_x, J_y, J_z で置き換え, $J_x J_y$ は $\frac{1}{2}(J_x J_y + J_y J_x)$, $J_x J_y J_z$ は $\frac{1}{6}(J_x J_y J_z + J_y J_z J_x + J_z J_x J_y + J_x J_z J_y + J_y J_x J_z + J_z J_y J_x)$ のように, 量子力学的な演算子としての性質を満たすように書き直したものが, 等価演算子である. $T_q^{(K)}$ を球面調和関数 $C_q^{(K)} = \sqrt{\frac{4\pi}{2K+1}} Y_q^{(K)}$ で置き換えると, 立方調和関数になる. $K = 0$ は単極子, $K = 1$ は双極子, $K = 2$ は四極子, $K = 3$ は八極子, $K = 4$ は十六極子である.

階数	規約表現	立方調和関数	慣用表記	球テンソル演算子を使った等価演算子
$K = 0$	A_{1g}	1		$\hat{T}_0^{(0)}$
$K = 1$	T_{1u}	x/r	J_x	$\frac{1}{\sqrt{2}}(-\hat{T}_1^{(1)} + \hat{T}_{-1}^{(1)})$
		y/r	J_y	$\frac{i}{\sqrt{2}}(\hat{T}_1^{(1)} + \hat{T}_{-1}^{(1)})$
		z/r	J_z	$\hat{T}_0^{(1)}$
$K = 2$	E_g	$\frac{1}{2}(3z^2 - r^2)/r^2$	O_{20}	$\hat{T}_0^{(2)}$
		$\frac{\sqrt{3}}{2}(x^2 - y^2)/r^2$	O_{22}	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{T}_2^{(2)} + \hat{T}_{-2}^{(2)})$
	T_{2g}	$\sqrt{3}yz/r^2$	O_{yz}	$\frac{i}{\sqrt{2}}(\hat{T}_1^{(2)} + \hat{T}_{-1}^{(2)})$
		$\sqrt{3}zx/r^2$	O_{zx}	$\frac{1}{\sqrt{2}}(-\hat{T}_1^{(2)} + \hat{T}_{-1}^{(2)})$
		$\sqrt{3}xy/r^2$	O_{xy}	$\frac{i}{\sqrt{2}}(-\hat{T}_2^{(2)} + \hat{T}_{-2}^{(2)})$
$K = 3$	A_{2u}	$\sqrt{15}xyz/r^3$	T_{xyz}	$\frac{i}{\sqrt{2}}(-\hat{T}_2^{(3)} + \hat{T}_{-2}^{(3)})$
	T_{1u}	$\frac{5}{2}(x^3 - \frac{3}{5}xr^2)/r^3$	T_x^α	$\frac{1}{4}(-\sqrt{5}\hat{T}_3^{(3)} + \sqrt{3}\hat{T}_1^{(3)} - \sqrt{3}\hat{T}_{-1}^{(3)} + \sqrt{5}\hat{T}_{-3}^{(3)})$
		$\frac{5}{2}(y^3 - \frac{3}{5}yr^2)/r^3$	T_y^α	$-\frac{i}{4}(\sqrt{5}\hat{T}_3^{(3)} + \sqrt{3}\hat{T}_1^{(3)} + \sqrt{3}\hat{T}_{-1}^{(3)} + \sqrt{5}\hat{T}_{-3}^{(3)})$
		$\frac{5}{2}(z^3 - \frac{3}{5}zr^2)/r^3$	T_z^α	$\hat{T}_0^{(3)}$
	T_{2u}	$\frac{\sqrt{15}}{2}x(y^2 - z^2)/r^3$	T_x^β	$\frac{1}{4}(\sqrt{3}\hat{T}_3^{(3)} + \sqrt{5}\hat{T}_1^{(3)} - \sqrt{5}\hat{T}_{-1}^{(3)} - \sqrt{3}\hat{T}_{-3}^{(3)})$
		$\frac{\sqrt{15}}{2}y(z^2 - x^2)/r^3$	T_y^β	$-\frac{i}{4}(\sqrt{3}\hat{T}_3^{(3)} - \sqrt{5}\hat{T}_1^{(3)} - \sqrt{5}\hat{T}_{-1}^{(3)} + \sqrt{3}\hat{T}_{-3}^{(3)})$
		$\frac{\sqrt{15}}{2}z(x^2 - y^2)/r^3$	T_z^β	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{T}_2^{(3)} + \hat{T}_{-2}^{(3)})$

階数	規約表現	立方調和関数	慣用表記	球テンソル演算子を使った表記
$K = 4$	A_{1g}	$\frac{5\sqrt{7}}{4\sqrt{3}}(x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5}r^4)/r^4$	H_{40}	$\frac{1}{12}(\sqrt{30}\hat{T}_4^{(4)} + 2\sqrt{21}\hat{T}_0^{(4)} + \sqrt{30}\hat{T}_{-4}^{(4)})$
	E_g	$\frac{7\sqrt{15}}{6}[z^4 - \frac{x^4 + y^4}{2} - \frac{6}{7}\{z^2 - \frac{1}{2}(x^2 + y^2)\}r^2]/r^4$	H_{42}	$-\frac{1}{12}(\sqrt{42}\hat{T}_4^{(4)} - 2\sqrt{15}\hat{T}_0^{(4)} + \sqrt{42}\hat{T}_{-4}^{(4)})$
		$\frac{7\sqrt{5}}{4}[x^4 - y^4 - \frac{6}{7}(x^2 - y^2)r^2]/r^4$	H_{44}	$-\frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{T}_2^{(4)} + \hat{T}_{-2}^{(4)})$
	T_{1g}	$\frac{\sqrt{35}}{2}yz(y^2 - z^2)/r^4$	H_x^α	$-\frac{i}{4}(\hat{T}_3^{(4)} + \sqrt{7}\hat{T}_1^{(4)} + \sqrt{7}\hat{T}_{-1}^{(4)} + \hat{T}_{-3}^{(4)})$
		$\frac{\sqrt{35}}{2}zx(z^2 - x^2)/r^4$	H_y^α	$\frac{1}{4}(\hat{T}_3^{(4)} - \sqrt{7}\hat{T}_1^{(4)} + \sqrt{7}\hat{T}_{-1}^{(4)} - \hat{T}_{-3}^{(4)})$
		$\frac{\sqrt{35}}{2}xy(x^2 - y^2)/r^4$	H_z^α	$\frac{i}{\sqrt{2}}(-\hat{T}_4^{(4)} + \hat{T}_{-4}^{(4)})$
	T_{2g}	$\frac{7\sqrt{5}}{2}yz(x^2 - \frac{r^2}{7})/r^4$	H_x^β	$\frac{i}{4}(\sqrt{7}\hat{T}_3^{(4)} - \hat{T}_1^{(4)} - \hat{T}_{-1}^{(4)} + \sqrt{7}\hat{T}_{-3}^{(4)})$
		$\frac{7\sqrt{5}}{2}zx(y^2 - \frac{r^2}{7})/r^4$	H_y^β	$\frac{1}{4}(\sqrt{7}\hat{T}_3^{(4)} + \hat{T}_1^{(4)} - \hat{T}_{-1}^{(4)} - \sqrt{7}\hat{T}_{-3}^{(4)})$
		$\frac{7\sqrt{5}}{2}xy(z^2 - \frac{r^2}{7})/r^4$	H_z^β	$\frac{i}{\sqrt{2}}(-\hat{T}_2^{(4)} + \hat{T}_{-2}^{(4)})$

3 磁化

結晶場と磁場が存在する状態での1原子ハミルトニアンは

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{CEF}} + g\mu_B \mathbf{J} \cdot \mathbf{H} \quad (3.1)$$

で計算される。これの i 番目の固有値と固有ベクトルをそれぞれ E_i と φ_i とすると、温度 T での磁気モーメントの期待値は

$$\langle \boldsymbol{\mu} \rangle = -g\mu_B \sum_i \frac{e^{-E_i/k_B T}}{Z} \langle \varphi_i | \mathbf{J} | \varphi_i \rangle \quad (3.2)$$

$$Z = \sum_i e^{-E_i/k_B T} \quad (3.3)$$

と表される。 Z は分配関数である。

なお帯磁率を計算したいときは、磁場の大きさを $1 \text{ [Gauss]} = 0.0001 \text{ [Tesla]}$ にして $[\mu_B]$ 単位の磁気モーメントを計算し、 $N_A \mu_B = 5584.93885$ をかけると $[\text{emu/mol}]$ 単位の帯磁率を得ることができる。弱磁場の帯磁率であっても、摂動計算ではなく厳密に対角化して計算するほうが、計算プログラムは格段に単純で楽になる。

摂動計算で帯磁率を求めると、自由エネルギー $F = -N_A k_B T \ln Z$ の2階微分から、

$$\chi_\alpha = -\frac{\partial^2 F}{\partial H_\alpha^2} = \frac{1}{k_B T} \left\{ \left\langle \left(\frac{\partial E}{\partial H_\alpha} \right)^2 \right\rangle - \left\langle \frac{\partial E}{\partial H_\alpha} \right\rangle^2 \right\} - \left\langle \frac{\partial^2 E}{\partial H_\alpha^2} \right\rangle \quad (3.4)$$

$$= g^2 \mu_B^2 \left[\frac{1}{k_B T} \left\{ \sum_i \frac{e^{-E_i/k_B T}}{Z} \langle i | J_\alpha | i \rangle^2 - \left(\sum_i \frac{e^{-E_i/k_B T}}{Z} \langle i | J_\alpha | i \rangle \right)^2 \right\} - 2 \sum_{ij} \frac{e^{-E_i/k_B T}}{Z} \frac{|\langle i | J_\alpha | j \rangle|^2}{E_i - E_j} \right] \quad (3.5)$$

と表される^{*18)}。ここで、 $\alpha = x, y, z$ である。当然ながら、これは弱磁場で厳密に対角化して計算した結果と等しい。摂動計算の利点は表式から物理的な意味が読み取れる点である^{*19)}。 $\frac{\partial E}{\partial H_\alpha} = -m_\alpha$ (磁化) であるから、Curie 項 (第1項) は $\langle m_\alpha^2 \rangle - \langle m_\alpha \rangle^2$ 、すなわち、磁化のゆらぎを反映していることがわかる^{*20)}。

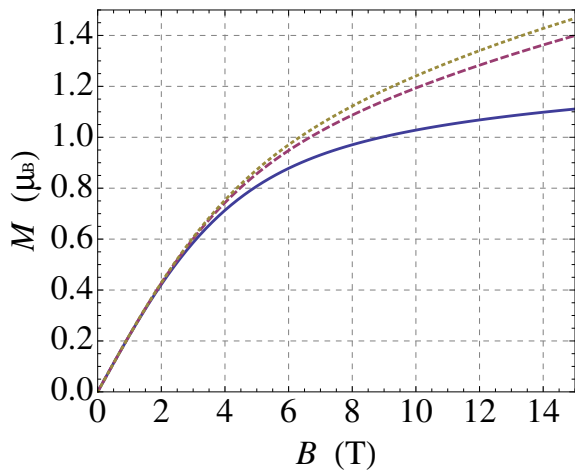


図 3.1: 立方晶結晶場中における Ce^{3+} の磁化過程。 $\Gamma_7(0) - \Gamma_8(40 \text{ K})$. $T = 2 \text{ K}$. 磁場方向は、実線: $[0, 0, 1]$, 破線: $[1, 1, 0]$, 点線: $[1, 1, 1]$.

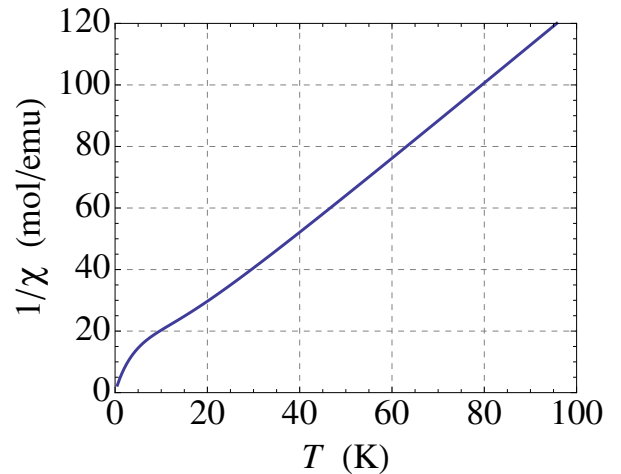


図 3.2: 立方晶結晶場中における Ce^{3+} の逆帯磁率。 $\Gamma_7(0) - \Gamma_8(40 \text{ K})$. $H = 1 \text{ kOe}$.

*18) 具体的な計算過程はノート「単一イオンの静帯磁率」を参照。

*19) 逆にこの式を使ってプログラムすると、複雑でわかりにくくなる。数値計算では同じ結果になるのだから、実際に弱磁場をかけて対角化してしまっほうがよい。

*20) Curie 項の中の第2項は、最初から有限の期待値がある場合に、それを第1項から差し引いているのである。

4 比熱

結晶場と磁場が存在する状態での1原子ハミルトニアンは

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{CEF}} + g\mu_B \mathbf{J} \cdot \mathbf{H} \quad (4.1)$$

で表される. i 番目の固有値を E_i とすると, 1原子あたりの自由エネルギー F , エントロピー S , 比熱 C は,

$$F = -k_B T \ln Z \quad (4.2)$$

$$Z = \sum_i e^{-E_i/k_B T} \quad (4.3)$$

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right) = k_B \ln Z + \frac{k_B T}{Z} \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right) \quad (4.4)$$

$$C = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right) = \frac{2k_B T}{Z} \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right) - \frac{k_B T^2}{Z^2} \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)^2 + \frac{k_B T^2}{Z} \left(\frac{\partial^2 Z}{\partial T^2} \right) \quad (4.5)$$

と表される^{*21)}. Z は分配関数である. 計算にはこれらの式を使う.

(4.4) と (4.5) に (4.3) を代入して具体的に計算すると,

$$S = \frac{-F + \langle E \rangle}{T} \quad (4.6)$$

$$C = k_B \frac{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2}{(k_B T)^2} \quad (4.7)$$

であることがわかる. ここで, $\langle E \rangle = \frac{1}{Z} \sum_i E_i e^{-E_i/k_B T}$ はエネルギーの期待値 (内部エネルギー) であり,

$$\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = \langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle \quad (4.8)$$

であるから, 比熱はエネルギーのゆらぎを反映していることがわかる.

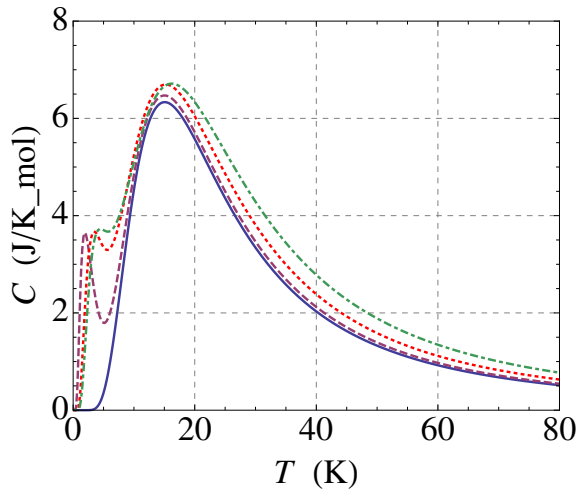


図 4.1: 立方晶結晶場中における Ce^{3+} の比熱. $\Gamma_7(0) - \Gamma_8(40 \text{ K})$. 実線: 0 T, 破線: 5 T, 点線: 10 T, 一点鎖線: 15 T. 磁場方向は $[0, 0, 1]$.

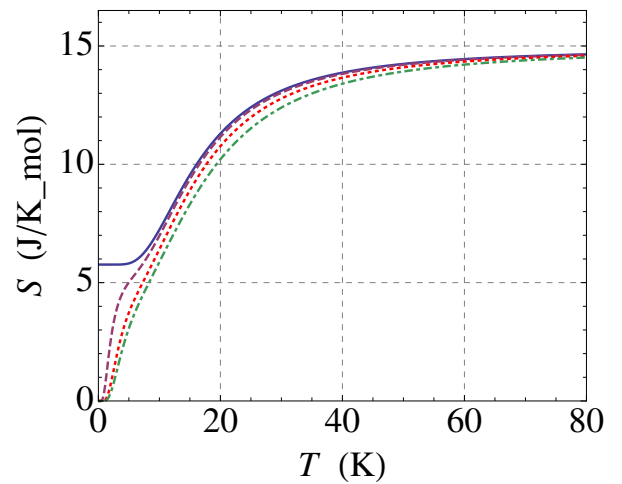


図 4.2: 図 4.1 と同じ状況でのエントロピー. $R \ln 2 = 5.763$, $R \ln 6 = 14.897$ (J/K mol).

*21) この C は定積比熱である.

5 歪み感受率

5.1 基本的な考え方

結晶にごくわずかな一様歪み $\varepsilon_{\Gamma\gamma}$ を加えると*22), 周囲のイオンが動いて対称性が低下することにより, 結晶場は摂動を受ける. 歪みによる最低次の摂動項だけ考えると, ゼロ磁場において,

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{CEF}} - g_{\Gamma}\varepsilon_{\Gamma\gamma}\hat{O}_{\Gamma\gamma} + \frac{1}{2N}C_{\Gamma}^0\varepsilon_{\Gamma\gamma}^2 \quad (5.1)$$

のようになる. N は単位体積あたりのイオンの数である. ここで Γ と γ は歪みの基準表現を表す指標であり, それぞれ歪みの対称性とその中の要素を表している. たとえば立方晶であれば, $\Gamma_3(E_g)$ と $\Gamma_5(T_{2g})$ の対称性の歪みがあり*23), Γ_3 には $(\varepsilon_{3z^2-r^2}, \varepsilon_{x^2-y^2})$ の2種類, Γ_5 には $(\varepsilon_{yz}, \varepsilon_{zx}, \varepsilon_{xy})$ の3種類の要素がある. $\varepsilon_{\Gamma\gamma}$ はその歪みの大きさ(無次元)であり*24), $\hat{O}_{\Gamma\gamma}$ は歪み $\varepsilon_{\Gamma\gamma}$ に対応して生じる結晶場の等価演算子であり, 四極子の等価演算子でもある. つまり歪みは四極子と結合することになる*25). g_{Γ} は Γ の対称性の歪みと四極子との結合定数である. また, C_{Γ}^0 は f 電子が存在しないときの弾性定数である.

\mathcal{H}_{CEF} の i 番目の固有状態のエネルギーを E_i , 固有ベクトルを φ_i とすると, イオンあたりの自由エネルギー F は

$$F = -k_{\text{B}}T \ln Z + \frac{1}{2N}C_{\Gamma}^0\varepsilon_{\Gamma\gamma}^2 = F_{\text{ion}} + F_{\text{lattice}} \quad (5.2)$$

$$Z = \sum_i e^{-E_i/k_{\text{B}}T} \quad (5.3)$$

と表される. Z は分配関数である. E_i は $\varepsilon_{\Gamma\gamma}$ によって変化することに注意しよう. その変化の最低次の効果として,

$$E_i = E_i^{(0)} - g_{\Gamma}\varepsilon_{\Gamma\gamma}\langle\varphi_i|\hat{O}_{\Gamma\gamma}|\varphi_i\rangle \quad (5.4)$$

を考慮して, 自由エネルギー F を $\varepsilon_{\Gamma\gamma}$ で微分すると,

$$\begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial \varepsilon_{\Gamma\gamma}} &= \sum_i \frac{e^{-E_i/k_{\text{B}}T}}{Z} \left(\frac{\partial E_i}{\partial \varepsilon_{\Gamma\gamma}} \right) + \frac{1}{N}C_{\Gamma}^0\varepsilon_{\Gamma\gamma} \\ &= -g_{\Gamma}\langle\hat{O}_{\Gamma\gamma}\rangle + \frac{1}{N}C_{\Gamma}^0\varepsilon_{\Gamma\gamma} \end{aligned} \quad (5.5)$$

となる. この第1項は局在 f 電子による結晶中の応力であり, $\varepsilon_{\Gamma\gamma} = 0$ のときは0であるが, 有限の $\varepsilon_{\Gamma\gamma}$ では, $\varepsilon_{\Gamma\gamma}$ に比例して大きくなる. 2回微分をとると

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 F}{\partial \varepsilon_{\Gamma\gamma}^2} &= \frac{1}{N}C_{\Gamma}^0 - g_{\Gamma} \frac{\partial \langle\hat{O}_{\Gamma\gamma}\rangle}{\partial \varepsilon_{\Gamma\gamma}} \\ &= \frac{1}{N}C_{\Gamma}^0 - g_{\Gamma}^2 \chi_{\Gamma}^{st}(T) \end{aligned} \quad (5.6)$$

ここで, 歪み感受率を

$$\chi_{\Gamma}^{st}(T) = \frac{1}{g_{\Gamma}} \frac{\partial \langle\hat{O}_{\Gamma\gamma}\rangle}{\partial \varepsilon_{\Gamma\gamma}} \quad (5.7)$$

と定義した. 歪みによって四極子が誘起される割合を表している. 形式的には磁場によって磁化が誘起される割合 ($M = \chi H$) を表す帯磁率と全く同じである.

自由エネルギー F を歪みで2回微分し, 歪みが0の極限をとると, その歪みモードに対応する弾性定数が得られるから,

$$C_{\Gamma} = C_{\Gamma}^0 - N g_{\Gamma}^2 \chi_{\Gamma}^{st}(T) \quad (5.8)$$

となる. つまり, 歪み感受率が大きいほど弾性定数に大きなソフト化が観測されることになる.

*22) $\Gamma\gamma$ は歪みの対称性を表す指標である. Γ が規約表現の種類を表し, γ がその規約表現内での要素を表す.

*23) Γ と書いて右下に番号をつける表記法と, $A_1, A_2, B_1, B_2, E, T_1, T_2$ のように表記する方法とがある.

*24) 歪みの定義については, たとえば, Kittelの教科書[4]の第3章.

*25) $\hat{O}_{\Gamma\gamma}$ には球テンソル演算子を使って定義した(2.25)を使うのがよい.

5.2 具体的な計算

(5.4) では1次摂動のみを考え、2次摂動を考えなかったが、磁化の計算と同様、厳密に対角化してしまえば、実際の計算に摂動計算は不要である。つまり、(5.1) で有限の $\varepsilon_{\Gamma\gamma}$ を入れて^{*26)}、 $\mathcal{H}_{\text{CEF}} - g_{\Gamma}\varepsilon_{\Gamma\gamma}\hat{O}_{\Gamma\gamma}$ を厳密に対角化する。そして、得られた固有関数を用いて

$$\langle \hat{O}_{\Gamma\gamma} \rangle = \frac{1}{Z} \sum_i \langle \varphi_i | \hat{O}_{\Gamma\gamma} | \varphi_i \rangle e^{-E_i/k_B T}$$

を計算すれば、摂動計算で高次項まで含めたのと同じ結果が自動的に得られる。こうして得られた $\langle \hat{O}_{\Gamma\gamma} \rangle$ を $\varepsilon_{\Gamma\gamma}$ で割れば、(5.7) の関係から歪み感受率 $\chi_{\Gamma}^{\text{st}}$ が得られる^{*27)}。

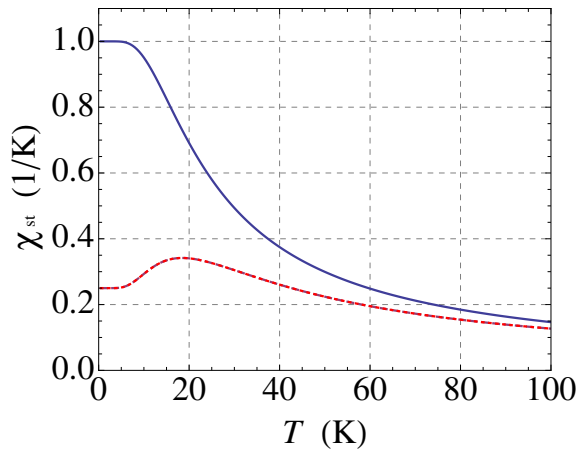


図 5.1: 立方晶結晶場中の Ce^{3+} に対する歪み感受率, $\Gamma_7(0) - \Gamma_8(40 \text{ K})$. 実線: $\varepsilon_{\Gamma\gamma} = \varepsilon_{xy}$, 破線: $\varepsilon_{\Gamma\gamma} = \varepsilon_{20}$.

*26) 0.0001 程度の小さな値にしておく。

*27) 摂動計算で式を導くと、帯磁率の式 (3.5) と全く同様に、

$$\frac{\partial F_{\text{ion}}}{\partial \varepsilon_{\Gamma}} = \sum_i \frac{e^{-E_i/k_B T}}{Z} \left(\frac{\partial E_i}{\partial \varepsilon_{\Gamma}} \right) = \left\langle \frac{\partial E}{\partial \varepsilon_{\Gamma}} \right\rangle \quad (5.9)$$

$$\frac{\partial^2 F_{\text{ion}}}{\partial \varepsilon_{\Gamma}^2} = \left\langle \frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_{\Gamma}^2} \right\rangle - \frac{1}{k_B T} \left\{ \left\langle \left(\frac{\partial E}{\partial \varepsilon_{\Gamma}} \right)^2 \right\rangle - \left\langle \frac{\partial E}{\partial \varepsilon_{\Gamma}} \right\rangle^2 \right\} \quad (5.10)$$

から、

$$\chi_{\Gamma}^{\text{st}}(T) = \frac{1}{k_B T} \left\{ \sum_i \frac{e^{-E_i/k_B T}}{Z} \langle i | O_{\Gamma} | i \rangle^2 - \left(\sum_i \frac{e^{-E_i/k_B T}}{Z} \langle i | O_{\Gamma} | i \rangle \right)^2 \right\} - 2 \sum_{ij} \frac{e^{-E_i/k_B T}}{Z} \frac{|\langle i | O_{\Gamma} | j \rangle|^2}{E_i - E_j} \quad (5.11)$$

が得られる。ただし、この式を使って計算プログラムを書くよりは、有限の $\varepsilon_{\Gamma\gamma}$ を入れて厳密に対角化するプログラムのほうが楽である。一方、物理的な意味を理解するにはこちらの式のほうが適している。 $\partial E / \partial \varepsilon_{\Gamma}$ は応力に相当するので、Curie 項は応力のゆらぎ (熱平均値からのずれ) を表している。

6 中性子非弾性散乱 — 結晶場励起 —

6.1 磁気散乱断面積

物質中の電子との磁氣的相互作用により、スピン非偏極の中性子が $|\mathbf{k}\rangle$ の状態から $|\mathbf{k}'\rangle$ の状態に散乱されるとき^{*28)}、その磁気散乱断面積の基本式は^{*29)}、

$$\begin{aligned} \left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} \right) &= r_0^2 \frac{k'}{k} \sum_{\lambda, \lambda'} p_\lambda \langle \lambda | \mathbf{Q}_\perp^\dagger | \lambda' \rangle \cdot \langle \lambda' | \mathbf{Q}_\perp | \lambda \rangle \delta(\hbar\omega + E_\lambda - E_{\lambda'}) \\ &= r_0^2 \frac{k'}{k} \sum_{\alpha, \beta} (\delta_{\alpha\beta} - \tilde{\kappa}_\alpha \tilde{\kappa}_\beta) \sum_{\lambda, \lambda'} p_\lambda \langle \lambda | Q_\alpha^\dagger | \lambda' \rangle \langle \lambda' | Q_\beta | \lambda \rangle \delta(\hbar\omega + E_\lambda - E_{\lambda'}) \end{aligned} \quad (6.1)$$

で表される [12]. ここで、 $r_0 = -0.538 \times 10^{-12}$ cm, ($\alpha, \beta = x, y, z$), λ と λ' はそれぞれ散乱前と散乱後の物質の電子状態, \mathbf{k} と \mathbf{k}' はそれぞれ散乱前と散乱後の中性子の波数ベクトルである. \mathbf{Q}_\perp は、散乱ベクトルを $\boldsymbol{\kappa} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$, i 番目の電子のスピンと運動量をそれぞれ \mathbf{s}_i と \mathbf{p}_i としたとき、

$$\mathbf{Q}(\boldsymbol{\kappa}) = \sum_i e^{-i\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{r}_i} \left\{ \mathbf{s}_i + \frac{i}{\hbar\kappa^2} (\mathbf{p}_i \times \boldsymbol{\kappa}) \right\} \quad (6.2)$$

の散乱ベクトル $\boldsymbol{\kappa}$ に垂直な成分

$$\mathbf{Q}_\perp(\boldsymbol{\kappa}) = \tilde{\boldsymbol{\kappa}} \times (\mathbf{Q} \times \tilde{\boldsymbol{\kappa}}) \quad (\tilde{\boldsymbol{\kappa}} = \boldsymbol{\kappa}/\kappa) \quad (6.3)$$

である^{*30)}. p_λ は物質が電子状態 λ にいる熱力学的な確率である. また、 $\mathbf{Q}(\boldsymbol{\kappa})$ は実空間における磁気モーメント密度 $\mathbf{m}(\mathbf{r})$ のフーリエ変換

$$\mathbf{Q}(\boldsymbol{\kappa}) = -\frac{1}{2\mu_B} \int \mathbf{m}(\mathbf{r}) e^{-i\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad (6.4)$$

である.

6.2 $\mathbf{Q}(\boldsymbol{\kappa})$ を原子磁気モーメントを使って表記する

$\mathbf{Q}(\boldsymbol{\kappa})$ を具体的に原子磁気モーメントと結びつけて書き表してみよう. l 番目の単位格子にある d 番目の原子の位置を $\mathbf{R}_{ld} = \mathbf{R}_l + \mathbf{r}_d$, その原子による磁気モーメント密度を $\boldsymbol{\mu}_{ld}(\mathbf{r})$ と書くとき、実空間全体での磁気モーメント密度 $\mathbf{m}(\mathbf{r})$ は、

$$\mathbf{m}(\mathbf{r}) = \sum_{l,d} \boldsymbol{\mu}_{ld}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{ld}) \quad (6.5)$$

^{*28)} 中性子の波動関数は平面波 $|\mathbf{k}\rangle = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$, $|\mathbf{k}'\rangle = e^{i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}}$ で表される.

^{*29)} スピン \mathbf{s} をもち運動量 \mathbf{p} で運動する電子が周囲に創り出す磁場 $\mathbf{B}(\mathbf{r})$ (\mathbf{r} は電子からの位置ベクトル) を電磁気学の法則にしたがって書き表す. 次に、その中に磁気モーメント $\boldsymbol{\mu}_n$ をもった中性子をおき、ポテンシャルエネルギー $V_m = -\boldsymbol{\mu}_n \cdot \mathbf{B}(\mathbf{r})$ を計算する. これが中性子にとっての散乱ポテンシャルとなる. 磁氣的な相互作用なので、磁気散乱と呼んでいる. この相互作用を通じて波数 \mathbf{k} , スピン σ の中性子が波数 \mathbf{k}' , スピン σ' の状態に遷移し (これを散乱という), 同時に物質の状態が λ から λ' へ遷移するプロセスを考えると、散乱断面積は

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} \right) = \frac{k'}{k} \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2} \right) |\langle \mathbf{k}' \sigma' \lambda' | V_m | \mathbf{k} \sigma \lambda \rangle|^2 \delta(E_\lambda - E_{\lambda'} + \hbar\omega)$$

と表される. これが基本式で、非偏極であること等の仮定を取り入れ、計算を進めると本文中の式が得られる. 詳しくは教科書を参照 [12].

^{*30)} (6.2) は実空間における磁気モーメント密度 $\mathbf{m}(\mathbf{r})$ のフーリエ変換、いわゆる**磁気形状因子** (ベクトル)、を表している. 第 1 項はスピン部分、第 2 項は軌道部分である. スピン部分は実空間におけるスピン磁気モーメント密度 $\mathbf{m}_s(\mathbf{r})$ とフーリエ変換の関係

$$\mathbf{Q}_s(\boldsymbol{\kappa}) = \sum_i e^{-i\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{r}_i} \mathbf{s}_i = -\frac{1}{2\mu_B} \int \mathbf{m}_s(\mathbf{r}) e^{-i\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r}$$

で結びつけられる. 軌道部分も同様であるが、(6.2) の第 2 項は既に $\boldsymbol{\kappa}$ に垂直な成分になっている. つまり、

$$\begin{aligned} \mathbf{Q}_l(\boldsymbol{\kappa}) &= -\frac{1}{2\mu_B} \int \mathbf{m}_l(\mathbf{r}) e^{-i\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} \\ \mathbf{Q}_{\perp l}(\boldsymbol{\kappa}) &= \frac{i}{\hbar\kappa^2} \sum_i e^{-i\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{r}_i} (\mathbf{p}_i \times \boldsymbol{\kappa}) = \tilde{\boldsymbol{\kappa}} \times (\mathbf{Q}_l \times \tilde{\boldsymbol{\kappa}}) \end{aligned}$$

という関係になっている. 証明は少し複雑なので、教科書を参照 [12].

で表される. 次に, 双極子近似^{*31)}を適用すると, 希土類イオンからなる系については, 位置 \mathbf{R}_{ld} にある原子の全角運動量を J_{ld} , g 因子を g_d , 磁気モーメント密度の動径方向の分布関数を $f_d(r)$ とするとき^{*32)},

$$\boldsymbol{\mu}_{ld}(\mathbf{r}) = -g_d \mu_B \mathbf{J}_{ld} f_d(r) \quad (6.6)$$

と書ける. したがって,

$$\begin{aligned} \mathbf{Q}(\boldsymbol{\kappa}) &= -\frac{1}{2\mu_B} \int \mathbf{m}(\mathbf{r}) e^{-i\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} \\ &= \sum_{l,d} \frac{g}{2} \mathbf{J}_{ld} \int f_d(r) e^{-i\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} \\ &= \sum_{l,d} \frac{g}{2} \mathbf{J}_{ld} F_d(\boldsymbol{\kappa}) e^{-i\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{R}_{ld}} \end{aligned} \quad (6.7)$$

と表すことができる [12]. ここで,

$$F_d(\boldsymbol{\kappa}) = \int f_d(r) e^{-i\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad (6.8)$$

は磁気形状因子を表し, $\boldsymbol{\kappa} = 0$ のときに 1 となるように定義する^{*33)}. 双極子近似では,

$$F(\boldsymbol{\kappa}) = (\langle j_0(\boldsymbol{\kappa}) \rangle + \frac{2-g}{g} \langle j_2(\boldsymbol{\kappa}) \rangle) \quad (6.9)$$

$$\langle j_l(\boldsymbol{\kappa}) \rangle = \int_0^\infty r^2 j_l(\boldsymbol{\kappa} r) |R_{4f}|^2 dr \quad (6.10)$$

と表される^{*34)}. 図 6.1 に $\text{Ce}^{2+}(4f)$ と $\text{U}^{3+}(5f)$, 図 6.2 に $\text{Fe}^{3+}(3d)$ と $\text{Pd}^+(4d)$ の磁気形状因子を示す.

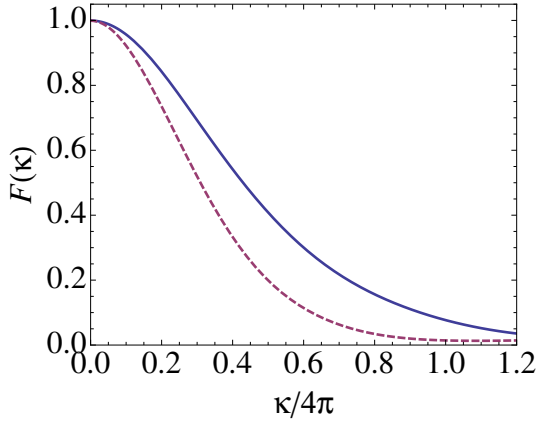


図 6.1: Ce^{2+} の $4f$ 電子 (実線) と U^{3+} の $5f$ 電子 (破線) についての磁気形状因子.

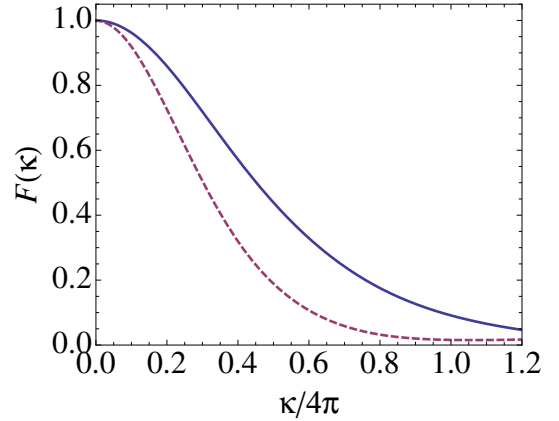


図 6.2: Fe^{3+} の $3d$ 電子 (実線) と Pd^+ の $4d$ 電子 (破線) についての磁気形状因子.

^{*31)} 原子の磁気モーメント密度 $\boldsymbol{\mu}(\mathbf{r})$ が等方的であるという近似.

^{*32)} 原子の種類が同じなら g_d と $f_d(r)$ は共通だが, 位置が異なれば向きも違ってよいので, \mathbf{J}_{ld} には添字 l も付ける.

^{*33)} 1つの原子における磁気モーメント密度のフーリエ変換が磁気形状因子である. 実空間での磁気モーメント密度が遠方まで広がっている場合は, 磁気形状因子は $\boldsymbol{\kappa}$ が大きくなると急激に減衰する. 逆に実空間での磁気モーメント密度が狭い領域に局在している場合は, 磁気形状因子は $\boldsymbol{\kappa}$ が大きくなるにつれてゆるやかに減衰する. X 線散乱の原子散乱因子と同じ考え方である (Kittel の教科書 [4] 参照).

^{*34)} $R_{4f}(r)$ は $4f$ 軌道の動径方向の波動関数, $j_l(\boldsymbol{\kappa} r)$ は Bessel 関数である. $\langle j_l(\boldsymbol{\kappa}) \rangle$ は, ベッセル関数 $j_l(\boldsymbol{\kappa} r)$ の動径方向の平均値. $s = \sin \theta / \lambda = \boldsymbol{\kappa} / 4\pi$ として,

$$\langle j_0(s) \rangle = A e^{-as^2} + B e^{-bs^2} + C e^{-cs^2} + D \quad (l=0)$$

$$\langle j_l(s) \rangle = A s^2 e^{-as^2} + B s^2 e^{-bs^2} + C s^2 e^{-cs^2} + D s^2 \quad (l>0)$$

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 [13] の §4.4.5 に表になっている. 図 6.1 と図 6.2 はこれを使って描いた.

6.3 中性子散乱関数と時間相関関数

以下、散乱断面積を

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'}\right) = r_0^2 \frac{k'}{k} S(\boldsymbol{\kappa}, \omega) \quad (6.11)$$

と表し、中性子散乱関数 $S(\boldsymbol{\kappa}, \omega)$ について考える。 $\delta(\hbar\omega + E_\lambda - E_{\lambda'})$ を時間についての積分形式に書き直し、(6.7) を代入すると [12],

$$\begin{aligned} S(\boldsymbol{\kappa}, \omega) &= \sum_{\alpha, \beta} (\delta_{\alpha\beta} - \tilde{\kappa}_\alpha \tilde{\kappa}_\beta) \sum_{l, l', d, d'} \frac{g_{d'} g_d}{4} F_{d'}^* F_d \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \langle e^{i\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{R}_{l'd'}} J_{l'd'\alpha}(0) e^{-i\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{R}_{ld}(t)} J_{ld\beta}(t) \rangle e^{-i\omega t} dt \\ &= \sum_{\alpha, \beta} (\delta_{\alpha\beta} - \tilde{\kappa}_\alpha \tilde{\kappa}_\beta) \sum_{l, l', d, d'} \frac{g_{d'} g_d}{4} F_{d'}^* F_d \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \langle e^{i\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{R}_{l'd'}} e^{-i\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{R}_{ld}(t)} \rangle \langle J_{l'd'\alpha}(0) J_{ld\beta}(t) \rangle e^{-i\omega t} dt \\ &= \sum_{\alpha, \beta} (\delta_{\alpha\beta} - \tilde{\kappa}_\alpha \tilde{\kappa}_\beta) \sum_{l, l', d, d'} \frac{g_{d'} g_d}{4} F_{d'}^* F_d \frac{1}{2\pi\hbar} e^{-i\boldsymbol{\kappa} \cdot (\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_{l'})} e^{-i\boldsymbol{\kappa} \cdot (\mathbf{r}_d - \mathbf{r}_{d'})} \\ &\quad \times \int_{-\infty}^{\infty} \langle e^{i\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{u}_{l'd'}} e^{-i\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{u}_{ld}(t)} \rangle \langle J_{l'd'\alpha}(0) J_{ld\beta}(t) \rangle e^{-i\omega t} dt \end{aligned} \quad (6.12)$$

となる^{*35)}。ここで、原子の平衡位置からのずれを表すベクトル \mathbf{u}_{ld} を導入し、 $\mathbf{R}_{ld}(t) = \mathbf{R}_l + \mathbf{r}_d + \mathbf{u}_{ld}(t)$ とした。すると、原子振動による $\langle e^{i\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{u}_{l'd'}} e^{-i\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{u}_{ld}(t)} \rangle$ の部分は、phonon expansion の方法により、Debye-Waller 因子 W_d を使って $e^{-W_{d'}(\boldsymbol{\kappa})} e^{-W_d(\boldsymbol{\kappa})} (1 + \dots)$ と表される [12]。したがって、

$$\boldsymbol{\mu}(\boldsymbol{\kappa}, t) = \frac{1}{N} \sum_{l, d} \frac{g_d}{2} F_d(\boldsymbol{\kappa}) e^{-W_d(\boldsymbol{\kappa})} \mathbf{J}_{ld}(t) e^{-i\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{R}_{ld}} \quad (6.13)$$

と定義することで、

$$S(\boldsymbol{\kappa}, \omega) = \sum_{\alpha, \beta} (\delta_{\alpha\beta} - \tilde{\kappa}_\alpha \tilde{\kappa}_\beta) \frac{N^2}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \langle \mu_\alpha(-\boldsymbol{\kappa}, 0) \mu_\beta(\boldsymbol{\kappa}, t) \rangle e^{-i\omega t} dt \quad (6.14)$$

と書き表される^{*36)}。 N は単位格子の数である。つまり、散乱ベクトル $\boldsymbol{\kappa} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$ 、遷移エネルギー $\hbar\omega$ における中性子非弾性散乱の散乱断面積は、実空間における磁気モーメント密度のフーリエ変換 $\boldsymbol{\mu}(\boldsymbol{\kappa})$ (これが空間相関を表す) の時間相関 $\langle \mu_\alpha(-\boldsymbol{\kappa}, 0) \mu_\beta(\boldsymbol{\kappa}, t) \rangle$ をフーリエ変換したものに相当する。要するに、空間相関と時間相関を波数ベクトル依存性とエネルギー依存性として観測するわけである。

6.4 $S(\boldsymbol{\kappa}, \omega)$ と一般化帯磁率

一般化帯磁率 位置と時間に依存した外部磁場 $\mathbf{H}(\mathbf{r}, t)$ が系に働いたとしよう。すると、磁気モーメント密度にも空間および時間依存性が生じ、 $\boldsymbol{\mu}(\mathbf{r}, t)$ として表されるはずである^{*37)}。 $\mathbf{H}(\mathbf{r}, t)$ と $\boldsymbol{\mu}(\mathbf{r}, t)$ を結ぶ関係は次のように表現される。

まず、時刻 t' において点 \mathbf{r}' に、瞬時的かつ局所的に磁場 \mathbf{H}_0 がかかったとする。その結果、時刻 t ($t > t'$)、位置 \mathbf{r} に磁気モーメント密度 $\boldsymbol{\mu}(\mathbf{r}, t) = \chi(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t') \mathbf{H}_0$ が生じる。 $\chi(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t')$ が外場と系の応答を結びつける実空間・実時間の感受率である。ある場所で瞬時的に外力が働いたとき、その影響が系に対して空間的・時間的にどのように伝わっていくのかを表している。空間と時間に依存する磁場 $\mathbf{H}(\mathbf{r}', t')$ がかかった場合に、時刻 t 、位

^{*35)} (...) は統計平均を表す。また、原子の運動と磁気モーメントの運動は互いに独立であるとして、両者の統計平均は分離して考えている。

^{*36)} $\boldsymbol{\mu}(\boldsymbol{\kappa}, t)$ も磁気モーメント密度のフーリエ変換であるが、原子の個性と振動による減衰効果をあらわに表記している。 $\boldsymbol{\mu}(\boldsymbol{\kappa}, t) = \mathbf{Q}(\boldsymbol{\kappa}, t)/N$ であるから、もとをたどれば、(6.14) は、

$$S(\boldsymbol{\kappa}, \omega) = \sum_{\alpha, \beta} (\delta_{\alpha\beta} - \tilde{\kappa}_\alpha \tilde{\kappa}_\beta) \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \langle Q_\alpha(-\boldsymbol{\kappa}, 0) Q_\beta(\boldsymbol{\kappa}, t) \rangle e^{-i\omega t} dt$$

である。

^{*37)} $\boldsymbol{\mu}(\mathbf{r}, t) = \int \boldsymbol{\mu}(\mathbf{q}, t) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{q}$ とする。

置 \mathbf{r} に生じる磁気モーメント密度を求めるには、この局所瞬間外力の影響を全空間と全時間 ($t > t'$) で足し合わせればよい。つまり、

$$\boldsymbol{\mu}(\mathbf{r}, t) = \int d\mathbf{r}' \int_{-\infty}^t dt' \chi(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t') \mathbf{H}(\mathbf{r}', t')$$

と表される。ここで、特殊な場合として $\mathbf{H}(\mathbf{r}', t') = \mathbf{H}_0 e^{i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}' - \omega t')}$ を仮定すると、

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\mu}(\mathbf{r}, t) &= \int d\mathbf{r}' \int_{-\infty}^t dt' \chi(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t') \mathbf{H}_0 e^{i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}' - \omega t')} \\ &= e^{i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \int d\boldsymbol{\rho} \int_0^\infty d\tau \chi(\boldsymbol{\rho}, \tau) \mathbf{H}_0 e^{-i(\mathbf{q} \cdot \boldsymbol{\rho} - \omega \tau)} \\ &= \chi(\mathbf{q}, \omega) \mathbf{H}_0 e^{i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \end{aligned} \quad (6.15)$$

ここで、 $\boldsymbol{\rho} = \mathbf{r} - \mathbf{r}'$, $\tau = t - t'$ であり、

$$\chi(\mathbf{q}, \omega) \equiv \int d\boldsymbol{\rho} \int_0^\infty d\tau \chi(\boldsymbol{\rho}, \tau) e^{-i(\mathbf{q} \cdot \boldsymbol{\rho} - \omega \tau)} \quad (6.16)$$

を定義した。つまり、(6.15) の意味するところは、波数 \mathbf{q} 、振動数 ω の外部磁場が加わると、 $\boldsymbol{\mu}(\mathbf{r}, t)$ にも同じ波数 \mathbf{q} 、振動数 ω の波が立つということである。ただし、 $\chi(\mathbf{q}, \omega)$ は一般に複素数であり、

$$\chi(\mathbf{q}, \omega) = \chi'(\mathbf{q}, \omega) + i\chi''(\mathbf{q}, \omega)$$

で表されるので、 $\boldsymbol{\mu}(\mathbf{r}, t)$ の変動は外部磁場と同位相にはならず、空間的なずれ、時間的な遅れが生じる^{*38)}。

つぎに、 $e^{i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}' - \omega t')}$ の依存性をもつ磁場を $\mathbf{H}(\mathbf{q}, \omega)$ の重みをつけて足し合わせた^{*39)}、

$$\mathbf{H}(\mathbf{r}', t') = \int d\mathbf{q} \int d\omega \mathbf{H}(\mathbf{q}, \omega) e^{i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}' - \omega t')}$$

を外部磁場としてかけると、(6.15) の足し合わせであるから、

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\mu}(\mathbf{r}, t) &= \int d\mathbf{q} \int d\omega \chi(\mathbf{q}, \omega) \mathbf{H}(\mathbf{q}, \omega) e^{i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \\ &= \int d\mathbf{q} \int d\omega \boldsymbol{\mu}(\mathbf{q}, \omega) e^{i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \end{aligned} \quad (6.17)$$

となる。すなわち、 $\boldsymbol{\mu}(\mathbf{r}, t)$ のフーリエ変換 $\boldsymbol{\mu}(\mathbf{q}, \omega)$ は $\mathbf{H}(\mathbf{r}, t)$ のフーリエ変換 $\mathbf{H}(\mathbf{q}, \omega)$ に比例し、

$$\boldsymbol{\mu}(\mathbf{q}, \omega) = \chi(\mathbf{q}, \omega) \mathbf{H}(\mathbf{q}, \omega) \quad (6.18)$$

と表すことができる。

Kramers-Kronig の関係 帯磁率の実部と虚部のあいだには、一般に、Kramers-Kronig の関係

$$\chi'(\boldsymbol{\kappa}, \omega) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{x}{x^2 - \omega^2} \chi''(\boldsymbol{\kappa}, x) dx \quad (6.19)$$

$$\chi''(\boldsymbol{\kappa}, \omega) = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{x}{x^2 - \omega^2} \chi'(\boldsymbol{\kappa}, x) dx \quad (6.20)$$

が成り立つ^{*40)}。 (6.19) で $\omega = 0$ とした式が、

$$\chi'(\boldsymbol{\kappa}, 0) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi''(\boldsymbol{\kappa}, \hbar\omega)}{\hbar\omega} d(\hbar\omega) \quad (6.21)$$

^{*38)} (6.15) で時間部分 $e^{-i\omega t} = \cos \omega t - i \sin \omega t$ に対する応答をみると、

$$\boldsymbol{\mu}(t) = (\chi' + i\chi'') \mathbf{H}_0 (\cos \omega t - i \sin \omega t) = \mathbf{H}_0 \{(\chi' \cos \omega t + \chi'' \sin \omega t) - i(\chi' \sin \omega t - \chi'' \cos \omega t)\}$$

であるから、 $\cos \omega t$ に対する応答が^s $(\chi' \cos \omega t + \chi'' \sin \omega t)$ 、 $\sin \omega t$ に対する応答が^s $(\chi' \sin \omega t - \chi'' \cos \omega t)$ であることを示す。すなわち、感受率の実部 χ' は時間的な遅れのない応答を表し、虚部 χ'' は $\pi/2$ だけ位相が遅れた応答を表す。

^{*39)} いろいろな波数と振動数の波に重みをつけて足し合わせるのがフーリエ変換。

^{*40)} Kittel の教科書 [4] 等にはコーシー積分を使った証明がある。数値的に積分計算するには、 $x = \omega \pm \delta$ の領域を避けて積分すればよい。

であり、これを後で使う^{*41)}。虚部のスペクトルをエネルギーで割って積分すると静的帯磁率が得られるという非常に基本的な式である。また、一般に、実部は偶関数、虚部は奇関数であり、

$$\chi'(\omega) = \chi'(-\omega), \quad \chi''(\omega) = -\chi''(-\omega) \quad (6.22)$$

の関係がある。

揺動散逸定理 一般化帯磁率の虚部と温度 T における磁気モーメントの時間相関関数とはつぎのような関係で結ばれる。

$$\chi''_{\alpha\beta}(\boldsymbol{\kappa}, \omega) = \frac{N}{2\hbar} (1 - e^{-\hbar\omega/k_B T}) \int_{-\infty}^{\infty} \langle \mu_{\alpha}(-\boldsymbol{\kappa}, 0) \mu_{\beta}(\boldsymbol{\kappa}, t) \rangle e^{-i\omega t} dt \quad (6.23)$$

これを揺動散逸定理と呼ぶ。揺動散逸定理を適用すると、

$$S(\boldsymbol{\kappa}, \omega) = \sum_{\alpha, \beta} (\delta_{\alpha\beta} - \tilde{\kappa}_{\alpha} \tilde{\kappa}_{\beta}) \frac{N}{\pi} \frac{\chi''_{\alpha\beta}(-\boldsymbol{\kappa}, \omega)}{1 - e^{-\hbar\omega/k_B T}} \quad (6.24)$$

となる。ここで、 $-\boldsymbol{\kappa} = -(\mathbf{k}' - \mathbf{k})$ に \hbar をかけたものは、中性子から系に与えられた運動量を表す。

6.5 スペクトル関数

Kramers-Kronig の関係 (6.21) を念頭におき、 $P_{\alpha\beta}(\boldsymbol{\kappa}, \hbar\omega)$ を導入して、

$$\chi''_{\alpha\beta}(\boldsymbol{\kappa}, \omega) = \pi \hbar \omega \chi'_{\alpha\beta}(\boldsymbol{\kappa}, 0) P_{\alpha\beta}(\boldsymbol{\kappa}, \hbar\omega) \quad (6.25)$$

とする。ただし、 $P_{\alpha\beta}(\boldsymbol{\kappa}, \hbar\omega)$ はエネルギー $\hbar\omega$ で積分すると 1 になるようにする。

$$\int_{-\infty}^{\infty} P_{\alpha\beta}(\boldsymbol{\kappa}, \hbar\omega) d(\hbar\omega) = 1 \quad (6.26)$$

$P(\hbar\omega)$ をスペクトル関数と呼ぶ。 $\chi''(\omega)$ は奇関数なので、 $P(\hbar\omega)$ は偶関数である。有限のエネルギーにピークを持つときは、その反対の負のエネルギー側にも同じピークがあり、全体のエネルギー積分が 1 でなければならない。フィッティングによく使われる関数の例として、Lorentz 型と呼ばれるスペクトル関数を次に示す。

$$P(\hbar\omega; \hbar\omega_0) = \frac{1}{2\pi} \left\{ \frac{\Gamma}{(\hbar\omega - \hbar\omega_0)^2 + \Gamma^2} + \frac{\Gamma}{(\hbar\omega + \hbar\omega_0)^2 + \Gamma^2} \right\} \quad (6.27)$$

$\hbar\omega_0$ がエネルギー位置、 Γ はピークのエネルギー幅を表す。この $P(\hbar\omega; \hbar\omega_0)$ に対する $\chi''(\omega; \omega_0) = \pi \hbar \omega P(\hbar\omega; \hbar\omega_0)$ 、およびそれを Kramers-Kronig 変換した $\chi'(\omega; \omega_0)$ は、 $\chi'(0) = 1$ として、

$$\chi'(\omega; \omega_0) = \frac{1}{2} \left\{ \frac{-(\hbar\omega - \hbar\omega_0)\hbar\omega_0 + \Gamma^2}{(\hbar\omega - \hbar\omega_0)^2 + \Gamma^2} + \frac{(\hbar\omega + \hbar\omega_0)\hbar\omega_0 + \Gamma^2}{(\hbar\omega + \hbar\omega_0)^2 + \Gamma^2} \right\} \quad (6.28)$$

$$\chi''(\omega; \omega_0) = \frac{\hbar\omega}{2} \left\{ \frac{\Gamma}{(\hbar\omega - \hbar\omega_0)^2 + \Gamma^2} + \frac{\Gamma}{(\hbar\omega + \hbar\omega_0)^2 + \Gamma^2} \right\} \quad (6.29)$$

である。これらも、動帯磁率を表すスペクトル関数と呼んでよいだろう。

また、次の Lorentz 型関数も $\chi'(\omega; \omega_0)$ と $\chi''(\omega; \omega_0)$ が互いに Kramers-Kronig の関係を満たす^{*42)}。

$$P(\hbar\omega; \hbar\omega_0) = \frac{(\hbar\omega_0)^2 + \Gamma^2}{\hbar\omega_0} \frac{1}{2\pi\hbar\omega} \left\{ \frac{\Gamma}{(\hbar\omega - \hbar\omega_0)^2 + \Gamma^2} - \frac{\Gamma}{(\hbar\omega + \hbar\omega_0)^2 + \Gamma^2} \right\} \quad (6.30)$$

$$\chi'(\omega; \omega_0) = \frac{(\hbar\omega_0)^2 + \Gamma^2}{\hbar\omega_0} \frac{1}{2} \left\{ \frac{-(\hbar\omega - \hbar\omega_0)}{(\hbar\omega - \hbar\omega_0)^2 + \Gamma^2} + \frac{(\hbar\omega + \hbar\omega_0)}{(\hbar\omega + \hbar\omega_0)^2 + \Gamma^2} \right\} \quad (6.31)$$

$$\chi''(\omega; \omega_0) = \frac{(\hbar\omega_0)^2 + \Gamma^2}{\hbar\omega_0} \frac{1}{2} \left\{ \frac{\Gamma}{(\hbar\omega - \hbar\omega_0)^2 + \Gamma^2} - \frac{\Gamma}{(\hbar\omega + \hbar\omega_0)^2 + \Gamma^2} \right\} \quad (6.32)$$

^{*41)} \hbar を取り除いて ω についての積分形にするのがふつうであるが、中性子非弾性散乱の場合、エネルギースペクトルを考えるので、エネルギー $\hbar\omega$ についての積分の形にした。 $\chi(\omega)$ は $\chi(\hbar\omega)$ 、あるいは $\chi(E)$ と表記してもよい。

^{*42)} 単一イオンの動的帯磁率を計算すると、この形が得られる。ノート「単一イオンの動帯磁率」を参照。ただし、 $\hbar\omega = 0$ のとき、都合が悪い。(6.28) と (6.29) のほうは $\hbar\omega = 0$ でも大丈夫。

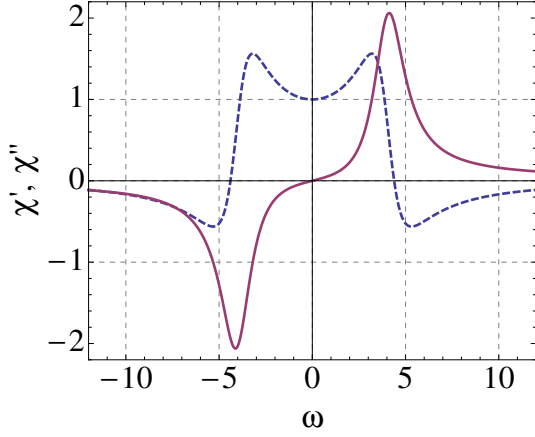


図 6.3: (6.29) の $\chi''_{\alpha\beta}(\omega; \omega_0)$ (実線) と (6.28) の $\chi'_{\alpha\beta}(\omega; \omega_0)$ (破線). $\omega_0 = 4, \Gamma = 1$.

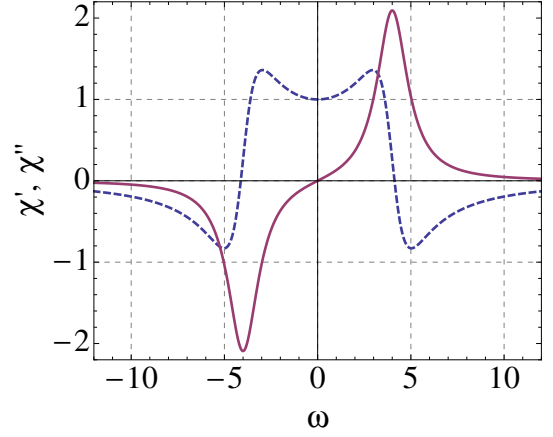


図 6.4: (6.32) の $\chi''_{\alpha\beta}(\omega; \omega_0)$ (実線) と (6.31) の $\chi'_{\alpha\beta}(\omega; \omega_0)$ (破線). $\omega_0 = 4, \Gamma = 1$.

準位構造がある場合 結晶場の固有状態のようにいくつかの準位構造がある場合は, i 番目と j 番目の準位から生じる感受率を $\chi(\boldsymbol{\kappa}, \omega; \omega_{ij})$, それに対応するスペクトル関数を $P(\boldsymbol{\kappa}, \hbar\omega; \hbar\omega_{ij})$ として,

$$\begin{aligned}\chi''_{\alpha\beta}(\boldsymbol{\kappa}, \omega) &= \sum_{i,j} \chi''_{\alpha\beta}(\boldsymbol{\kappa}, \omega; \omega_{ij}) \\ &= \pi\hbar\omega \sum_{i,j} \chi'_{\alpha\beta}(\boldsymbol{\kappa}, 0; \omega_{ij}) P_{\alpha\beta}(\boldsymbol{\kappa}, \hbar\omega; \hbar\omega_{ij})\end{aligned}\quad (6.33)$$

と書き表す. ここで, $\hbar\omega_{ij} = E_j - E_i$ とする. すると, 散乱関数は

$$S(\boldsymbol{\kappa}, \omega) = \sum_{\alpha,\beta} (\delta_{\alpha\beta} - \tilde{\kappa}_\alpha \tilde{\kappa}_\beta) \frac{N\hbar\omega}{1 - e^{-\hbar\omega/k_B T}} \sum_{i,j} \chi'_{\alpha\beta}(\boldsymbol{\kappa}, 0; \omega_{ij}) P_{\alpha\beta}(\boldsymbol{\kappa}, \hbar\omega; \hbar\omega_{ij})\quad (6.34)$$

と表される.

6.6 結晶場励起スペクトルの計算

6.6.1 静帯磁率

以上の理論を単一イオンの結晶場固有状態に当てはめてみよう. 静磁場 \mathbf{H} がかった系のハミルトニアン

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{CEF}} + g\mu_B \mathbf{J} \cdot \mathbf{H} = \mathcal{H}_{\text{CEF}} + g\mu_B \sum_{\alpha} J_{\alpha} H_{\alpha} \quad (\alpha = x, y, z)\quad (6.35)$$

の i 番目の固有値と固有関数をそれぞれ E_i と φ_i とすると, 自由エネルギー F が

$$F = -k_B T \log Z = -k_B T \log \left(\sum_i e^{-E_i/k_B T} \right)\quad (6.36)$$

で計算され, 磁気モーメントは $\mu_{\alpha} = -(\partial F / \partial H_{\alpha})$, 静帯磁率は $\chi_{\alpha\beta} = \partial \mu_{\alpha} / \partial H_{\beta}$, すなわち,

$$\chi_{\alpha\beta}(0) = - \left(\frac{\partial^2 F}{\partial H_{\beta} \partial H_{\alpha}} \right)\quad (6.37)$$

によって計算される. 結果のみ記すと,

$$\begin{aligned}\chi_{\alpha\beta}(0) &= g^2 \mu_B^2 \left[\frac{1}{k_B T} \left\{ \sum_i \frac{e^{-E_i/k_B T}}{Z} \langle i | J_{\alpha} | i \rangle \langle i | J_{\beta} | i \rangle - \left(\sum_i \frac{e^{-E_i/k_B T}}{Z} \langle i | J_{\alpha} | i \rangle \right) \left(\sum_i \frac{e^{-E_i/k_B T}}{Z} \langle i | J_{\beta} | i \rangle \right) \right\} \right. \\ &\quad \left. - \sum_i \frac{e^{-E_i/k_B T}}{Z} \sum_j \frac{\langle i | J_{\alpha} | j \rangle \langle j | J_{\beta} | i \rangle + \langle i | J_{\beta} | j \rangle \langle j | J_{\alpha} | i \rangle}{E_i - E_j} \right]\end{aligned}\quad (6.38)$$

と書ける. 第1項 (1行目) が Curie 項であり, 第2項 (2行目) が Van-Vleck 項である^{*43)}. これは孤立した1個の磁性イオンについての式であるが, 異なる位置の磁気モーメント間に相関がないときは, $\chi(\boldsymbol{\kappa})$ は $\boldsymbol{\kappa}$ によらないから, (6.38) をそのまま使ってよい.

Van-Vleck 項 有限のエネルギー励起を伴う非弾性散乱に関わるのは Van-Vleck 項である. これを次のように書き直してみる.

$$\chi_{\alpha\beta}^{(vv)}(0) = -g^2 \mu_B^2 \sum_{i,j} \frac{\langle i|J_\alpha|j\rangle\langle j|J_\beta|i\rangle + \langle i|J_\beta|j\rangle\langle j|J_\alpha|i\rangle}{E_i - E_j} \cdot \frac{1}{2Z} (e^{-E_i/k_B T} - e^{-E_j/k_B T}) \quad (6.39)$$

ここで, $k_B T \gg |E_i - E_j|$ とすると^{*44)},

$$\chi_{\alpha\beta}^{(vv)}(0) \simeq g^2 \mu_B^2 \sum_{i,j} \frac{e^{-E_i/k_B T}}{Z} \frac{\langle i|J_\alpha|j\rangle\langle j|J_\beta|i\rangle + \langle i|J_\beta|j\rangle\langle j|J_\alpha|i\rangle}{2k_B T} \quad (6.40)$$

となり^{*45)}, Curie 項の第1項と同じ形が得られる. つまり, 数値計算にあたっては, Curie 項の第1項は Van-Vleck 項の形式の中に含めることができ, Curie 項を特別に分類する必要はなくなる^{*46)}.

6.6.2 結晶場励起の中性子散乱関数

これまでの式 (6.13), (6.14), (6.24), (6.34) より, 単一イオンの結晶場励起に相当する中性子散乱関数は, Curie 項の第2項の寄与を除けば, 次のように表される^{*47)}.

$$S(\boldsymbol{\kappa}, \omega) = \sum_{\alpha,\beta} (\delta_{\alpha\beta} - \tilde{\kappa}_\alpha \tilde{\kappa}_\beta) \frac{N\hbar\omega}{1 - e^{-\hbar\omega/k_B T}} \left\{ \frac{g}{2} F(\boldsymbol{\kappa}) e^{-W(\boldsymbol{\kappa})} \right\}^2 \times \sum_{i,j} \frac{e^{-E_i/k_B T}}{Z} \frac{\langle i|J_\alpha|j\rangle\langle j|J_\beta|i\rangle + \langle i|J_\beta|j\rangle\langle j|J_\alpha|i\rangle}{E_j - E_i} P_{\alpha\beta}(\hbar\omega; \hbar\omega_{ij}) \quad (6.41)$$

6.6.3 実験結果のフィット

実験のエネルギースペクトルをフィットするには,

$$S(\boldsymbol{\kappa}, E) = \sum_i \frac{E}{1 - e^{-E_i/k_B T}} \cdot f_i \cdot P_i(E; E_i) \quad (6.42)$$

を用いるとよい^{*48)}. E_i は i 番目の励起ピークのエネルギー位置, $P_i(E; E_i)$ はそのスペクトル関数, f_i はスペクトル強度である. (6.41) に含まれる幾何学的因子や行列要素などが f_i に含まれる.

6.6.4 計算プログラムのための式

以下, 実際に計算プログラムを作る上で有用なルーチンをまとめておく.

^{*43)} ノート「単一イオンの静帯磁率」を参照. 全エネルギーを E とするとき, Curie 項は $\frac{1}{k_B T} \{ \langle (\frac{\partial E}{\partial H_\beta}) (\frac{\partial E}{\partial H_\alpha}) \rangle - \langle \frac{\partial E}{\partial H_\beta} \rangle \langle \frac{\partial E}{\partial H_\alpha} \rangle \}$, Van-Vleck 項は $-\langle \frac{\partial^2 E}{\partial H_\beta \partial H_\alpha} \rangle$ で与えられる. Curie 項は, $\alpha = \beta$ の場合を書き下してみると, $\langle M_\alpha^2 \rangle - \langle M_\alpha \rangle^2 = \langle (M_\alpha - \langle M_\alpha \rangle)^2 \rangle$ となることからわかるように, **磁化のゆらぎ**を表している. Van-Vleck 項はそのまますべてが帯磁率に寄与するが, Curie 項は有限の値を持つ部分を差し引いて得られる磁化のゆらぎの部分だけが帯磁率である.

^{*44)} 温度スケールと比べて, ほとんど縮退しているように見えるという近似が成り立つということ.

^{*45)} $(e^{-E_i/k_B T} - e^{-E_j/k_B T}) = e^{-E_i/k_B T} \{1 - e^{-(E_i - E_j)/k_B T}\}$ とすると, $k_B T \gg |E_i - E_j|$ のとき, $\{\dots\} \simeq -(E_i - E_j)/k_B T$.

^{*46)} $k_B T \gg |E_i - E_j|$ のときは, (6.38) の Van-Vleck 項で $1/(E_j - E_i)$ を $1/k_B T$ に置き換えればよい.

^{*47)} 磁気モーメントは $\mathbf{m} = -g\mu_B \mathbf{J}$ であり, (6.13), (6.14) では, $\boldsymbol{\mu} = -\frac{1}{2\mu_B} \mathbf{m}$ としている. 磁気形状因子や Debye-Waller 因子も $\boldsymbol{\mu}$ に含まれるので, それらが $\frac{g}{2} F(\boldsymbol{\kappa}) e^{-W(\boldsymbol{\kappa})}$ となって外に出てくる.

^{*48)} この式は, 特に結晶場励起に限らず, 非弾性散乱ピークのフィッティング全般に使える.

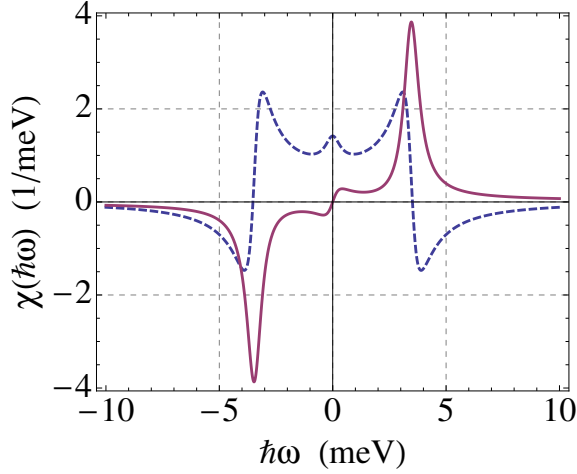


図 6.5: 立方晶結晶場中の Ce^{3+} に対する $\chi''_{\alpha\beta}(\omega)$ (実線) と $\chi'_{\alpha\beta}(\omega)$ (破線). $\Gamma_7(0) - \Gamma_8(40 \text{ K})$. $\Gamma = 0.4 \text{ meV}$. $\chi_{xx} = \chi_{yy} = \chi_{zz}$ で, $\alpha \neq \beta$ の $\chi_{\alpha\beta}$ はゼロ.

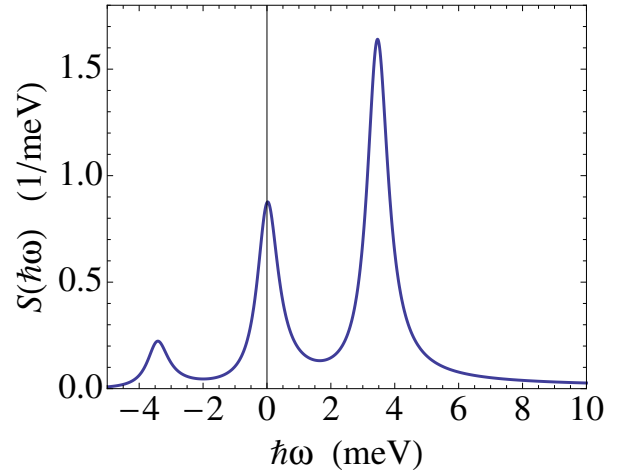


図 6.6: 立方晶結晶場中の Ce^{3+} に対する $S(\kappa, \omega)$. $\Gamma_7(0) - \Gamma_8(40 \text{ K})$. $T = 20 \text{ K}$, $\Gamma = 0.4 \text{ meV}$, $F(\kappa) = 1$, $W(\kappa) = 0$. κ の方向依存性はない.

遷移強度 (6.41) で,

$$\frac{e^{-E_i/k_B T}}{Z} \frac{\langle i|J_\alpha|j\rangle\langle j|J_\beta|i\rangle + \langle i|J_\beta|j\rangle\langle j|J_\alpha|i\rangle}{E_j - E_i} \equiv T_{\alpha\beta,ij} \quad (6.43)$$

の部分状態 i から状態 j への遷移強度 $T_{\alpha\beta,ij}$ としておく. $(2J+1) \times (2J+1)$ 行列が 3×3 個あることになる. ここには, 系の波動関数と温度だけで決まる強度の情報が含まれる. 行列要素が大きな状態間の遷移強度, 始状態 i の熱的占有率が高い状態からの遷移強度が大きな値をもつ. $|E_j - E_i| \ll k_B T$ のときは, $E_j - E_i$ を $2k_B T$ で置き換えればよい.

Curie 項の第 2 項 ふつうはゼロになるが, いちおう確認しておく.

$$-\frac{1}{k_B T} \left(\sum_i \frac{e^{-E_i/k_B T}}{Z} \langle i|J_\alpha|i\rangle \right) \left(\sum_i \frac{e^{-E_i/k_B T}}{Z} \langle i|J_\beta|i\rangle \right) \equiv C_{\alpha\beta}^{(2)} \quad (6.44)$$

静帯磁率 次の関係が成り立つ.

$$\sum_{i,j} T_{\alpha\beta,ij} + C_{\alpha\beta}^{(2)} = \chi_{\alpha\beta}(0) \quad (6.45)$$

動帯磁率 (6.28) と (6.29), あるいは (6.31) と (6.32) で定義される動帯磁率のスペクトル関数 $\chi'(\omega; \omega_0)$ と $\chi''(\omega; \omega_0)$ を使うと, 系の動帯磁率は次のように表される^{*49)}.

$$\chi'_{\alpha\beta}(\omega) = \sum_{i,j} T_{\alpha\beta,ij} \chi'_{\alpha\beta}(\omega; \omega_{ij}) + C_{\alpha\beta}^{(2)} \chi'_{\alpha\beta}(\omega; 0) \quad (6.46)$$

$$\chi''_{\alpha\beta}(\omega) = \sum_{i,j} T_{\alpha\beta,ij} \chi''_{\alpha\beta}(\omega; \omega_{ij}) + C_{\alpha\beta}^{(2)} \chi''_{\alpha\beta}(\omega; 0) \quad (6.47)$$

ここまでは, 系の状態だけで決まるものであり, まだ散乱ベクトルとの幾何学的関係は入ってこない.

図 6.5 に立方晶結晶場中にある Ce イオンが $\Gamma_7(0) - \Gamma_8(40 \text{ K})$ の結晶場状態に分裂したときの $\chi'_{\alpha\beta}(\omega)$ と $\chi''_{\alpha\beta}(\omega)$ を示す. スペクトル関数は (6.28) と (6.29) を使用し, 幅のパラメータ Γ は 0.4 meV にしてある.

*49) Curie 項の第 2 項は弾性散乱 ($\omega = 0$) なので, スペクトルの位置は $\omega = 0$ である.

結晶場励起の中性子散乱関数 最終的に、散乱ベクトルとの幾何学的関係を取り入れた次の式で計算する。

$$S(\boldsymbol{\kappa}, \omega) = \sum_{\alpha, \beta} (\delta_{\alpha\beta} - \tilde{\kappa}_\alpha \tilde{\kappa}_\beta) \left\{ \frac{g}{2} F(\boldsymbol{\kappa}) e^{-W(\boldsymbol{\kappa})} \right\}^2 \frac{\chi''_{\alpha\beta}(\omega)}{1 - e^{-\hbar\omega/k_B T}} \quad (6.48)$$

図 6.6 に立方晶結晶場中の Ce イオンが $\Gamma_7(0) - \Gamma_8(40 \text{ K})$ の結晶場状態に分裂したときの $S(\boldsymbol{\kappa}, \omega)$ の計算結果を示す。図 6.5 の χ'' を使って得られたものである。 $\boldsymbol{\kappa} = (0, 0, 1)$ として計算しているが、今の場合は、 $\chi_{xx} = \chi_{yy} = \chi_{zz}$ であり、 $\alpha \neq \beta$ の $\chi_{\alpha\beta}$ はゼロなので、散乱ベクトル $\boldsymbol{\kappa}$ に対する依存性はない。

6.7 相互作用がある場合

ここでは、磁性原子間に磁気的な相互作用がある場合の結晶場励起スペクトルを平均場的な考えで扱う。各原子に対する結晶場に加えて、つぎのような摂動ハミルトニアンが加わっているとする^{*50)}。

$$\mathcal{H}' = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij} \mathbf{S}_i(t) \cdot \mathbf{S}_j(t) + g\mu_B \sum_i \mathbf{S}_i(t) \cdot \mathbf{H}_i(t) \quad (6.49)$$

第 1 項は磁気モーメント間の相互作用であり、第 2 項は外部磁場によるゼーマンエネルギーである。なお、ここでは各単位格子に磁性原子が 1 個ずつ含まれ、Bravais 格子を形成している場合について考える。

Bravais 格子の場合、つぎのようなフーリエ変換対の設定が可能である。

$$\begin{aligned} \mathbf{S}_i(t) &= \sum_{\mathbf{q}} \mathbf{S}(\mathbf{q}, t) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i}, & \mathbf{S}(\mathbf{q}, t) &= \frac{1}{N} \sum_i \mathbf{S}_i(t) e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i} \\ \mathbf{H}_i(t) &= \sum_{\mathbf{q}} \mathbf{H}(\mathbf{q}, t) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i}, & \mathbf{H}(\mathbf{q}, t) &= \frac{1}{N} \sum_i \mathbf{H}_i(t) e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i} \\ J_{ij} &= \sum_{\mathbf{q}} \mathbf{J}(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i)}, & \mathbf{J}(\mathbf{q}) &= \frac{1}{N} \sum_i J_{ij} e^{-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i)} \end{aligned} \quad (6.50)$$

これを \mathcal{H}' に代入し、 \mathbf{q} についての和で表すと、

$$\mathcal{H}' = -\frac{N^2}{2} \sum_{\mathbf{q}} \mathbf{J}(\mathbf{q}) \mathbf{S}(\mathbf{q}, t) \cdot \mathbf{S}(-\mathbf{q}, t) + g\mu_B N \sum_{\mathbf{q}} \mathbf{S}(\mathbf{q}, t) \cdot \mathbf{H}(-\mathbf{q}, t) \quad (6.51)$$

となる。次に、 $\mathbf{S}(\mathbf{q}, t) \cdot \mathbf{S}(-\mathbf{q}, t)$ においてゆらぎの 2 乗を無視し、平均場近似を適用する^{*51)}。そして、 $\mathbf{H}_i(t) = \mathbf{H}_0 e^{i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i - \omega t)}$ の外部磁場が加わったとき、系にどのような磁気モーメントの空間および時間依存性が誘起されるかを計算する。結果のみ記すと^{*52)}、系にも波数 \mathbf{q} 、時間依存性 $e^{-i\omega t}$ (振動数 ω) の磁気モーメントが誘起され、

$$\langle \boldsymbol{\mu}(\mathbf{q}, t) \rangle = -g\mu_B \langle \mathbf{S}(\mathbf{q}, t) \rangle = \frac{\chi_0(\omega)}{1 - \mathbf{J}(\mathbf{q})\chi_0(\omega)} \mathbf{H}(\mathbf{q}, t) \quad (6.52)$$

と表される。ここで、

$$\chi_0(\omega) = \chi'_0(\omega) + i\chi''_0(\omega) \quad (6.53)$$

は、相互作用がないときの単一イオンでの動帯磁率であり、(6.46) および (6.47) で計算したものである。したがって、 $\chi_0(\omega)/(1 - \mathbf{J}(\mathbf{q})\chi_0(\omega))$ の部分が波数 \mathbf{q} 、振動数 ω の磁場に対する全系の帯磁率を表していることになり、これが $\chi(\mathbf{q}, \omega)$ である。すなわち、

$$\chi(\mathbf{q}, \omega) = \frac{\chi_0(\omega)}{1 - \mathbf{J}(\mathbf{q})\chi_0(\omega)} \quad (6.54)$$

である。この虚部を出して (6.48) に入れば、相互作用がある場合の $S(\boldsymbol{\kappa}, \omega)$ を計算することができる。

*50) 全角運動量 \mathbf{J} ではなくスピン \mathbf{S} を用いているのは相互作用の J と記号を混同しないためであり、本質的な意味はない。

*51) これは実空間での平均場計算と同じ扱い。

*52) 具体的な計算はノート「相互作用がある場合の静帯磁率」, 「相互作用がある場合の動帯磁率」を参照。

計算例：Ceの $\Gamma_7 - \Gamma_8$ 励起 相互作用 $J(\mathbf{q})$ はパラメータとして扱う。図6.6で、立方晶結晶場中のCeイオンが $\Gamma_7(0) - \Gamma_8(40\text{ K})$ の結晶場状態に分裂したときの $S(\kappa, \omega)$ の計算結果を示したが、これに相互作用を導入し、 $J(\mathbf{q})$ を変化させたときの計算例を図6.7に示す。相互作用が入るとピークの位置がシフトすることがわかる。このシフトが $J(\mathbf{q})$ を反映しているわけである。 $J(\mathbf{q}) > 0$ であれば、(6.54)からもわかるように、その波数での $\chi(\mathbf{q})$ が増大する^{*53)}。その結果、励起スペクトルの中心が低エネルギー側にずれる。逆に、 $J(\mathbf{q}) < 0$ であれば、その波数での $\chi(\mathbf{q})$ が減少する^{*54)}。その結果、励起スペクトルの中心が高エネルギー側にずれる。この結果は、単結晶を使って結晶場励起の波数依存性を詳しく測定し、励起エネルギーの分散関係を調べれば、そこから磁気相互作用のフーリエ変換である $J(\mathbf{q})$ が導かれることを意味する。それをフーリエ変換すれば、 J_{ij} を実験的に求めること

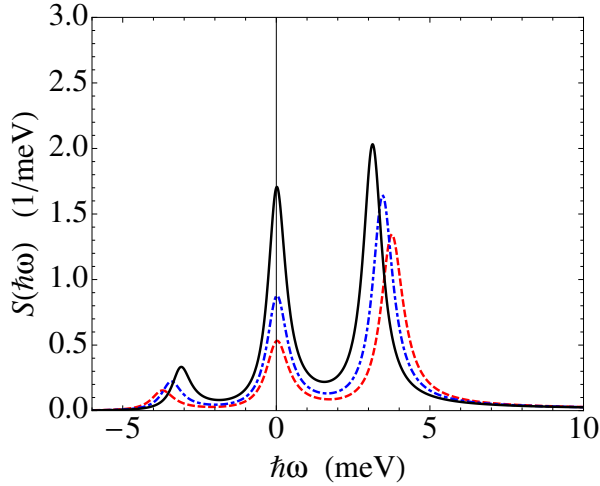


図 6.7: (6.54) で相互作用パラメータ $J(\mathbf{q})$ を0.2 (実線), 0 (一点鎖線), -0.2 (破線) として計算した $S(\kappa, \omega)$. Ceの立方晶結晶場: $\Gamma_7(0) - \Gamma_8(40\text{ K})$, $T = 20\text{ K}$, $\Gamma = 0.4\text{ meV}$, $F(\kappa) = 1$, $W(\kappa) = 0$.

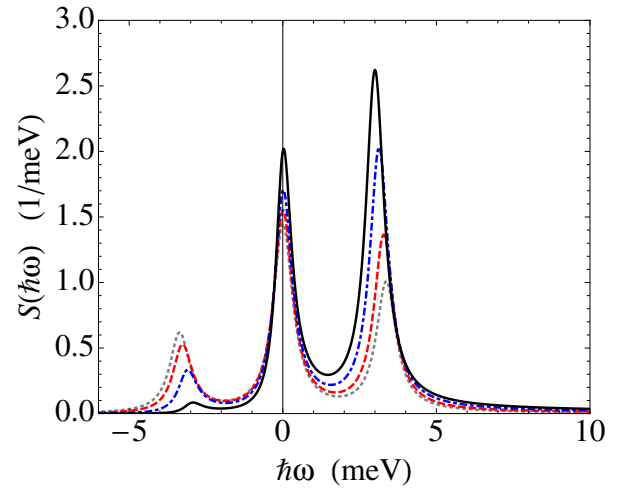


図 6.8: 相互作用パラメータ $J(\mathbf{q})$ が0.2のときの $S(\kappa, \omega)$ の温度依存性. $T = 10\text{ K}$ (実線), 20 K (一点鎖線), 40 K (破線), 80 K (点線). 他のパラメータは図6.7と同じ.

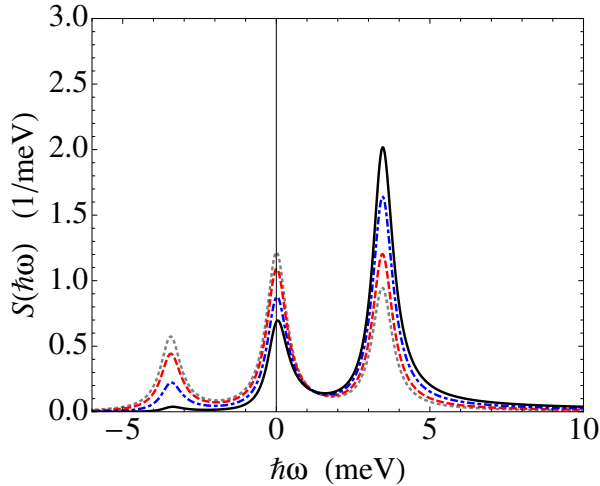


図 6.9: 相互作用パラメータ $J(\mathbf{q})$ が0のときの $S(\kappa, \omega)$ の温度依存性. $T = 10\text{ K}$ (実線), 20 K (一点鎖線), 40 K (破線), 80 K (点線). 他のパラメータは図6.7と同じ.

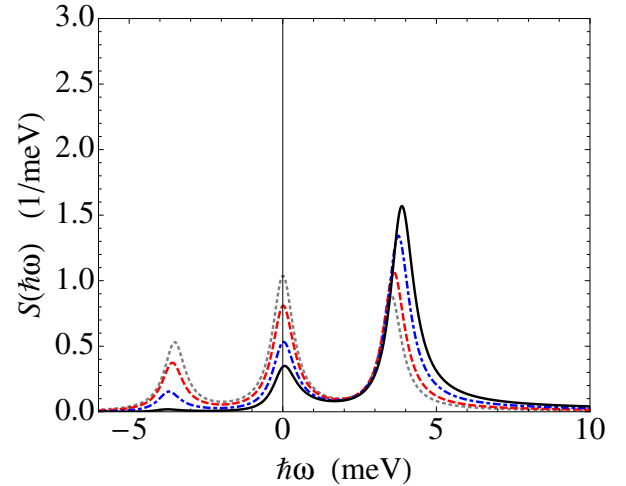


図 6.10: 相互作用パラメータ $J(\mathbf{q})$ が -0.2 のときの $S(\kappa, \omega)$ の温度依存性. $T = 10\text{ K}$ (実線), 20 K (一点鎖線), 40 K (破線), 80 K (点線). 他のパラメータは図6.7と同じ.

*53) その波数での相関が発達することは系のエネルギー低下に寄与し、その波数での秩序が起りやすい状況になっているわけである。

*54) その波数での相関はエネルギーが高くなり、秩序が起りにくい状況になっている。

ができる。

図 6.8 は $J(\mathbf{q}) = 0.2$ のときの $S(\boldsymbol{\kappa}, \omega)$ の温度変化を示したものである。温度低下にしたがってピークの位置が低エネルギー側にシフトしていく。それに対して、図 6.9 は $J(\mathbf{q}) = 0$ で相互作用がないときの $S(\boldsymbol{\kappa}, \omega)$ の温度変化である。熱的占有率の変化に伴う強度変化はあるが、ピーク位置は全く温度変化しない。逆に、図 6.9 は $J(\mathbf{q}) = -0.2$ の相互作用があるときの温度変化であり、温度低下にしたがってピークの位置が高エネルギー側にシフトしていく。

参考文献

- [1] 小出昭一郎: 「量子力学 (II)」 (裳華房) .
- [2] 小野寺嘉孝, 田辺行人, 犬井鉄郎: 「応用群論」 (裳華房) .
- [3] 田辺行人, 菅野暁, 上村洗: 「配位子場理論とその応用」 (裳華房) .
- [4] C. Kittel, "Introduction to Solid State Physics", (Wiley).
- [5] R. Osborn, S. W. Lovesey, A. D. Taylor, and E. Balcar, "Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths", Vol. 14, eds. K. A. Gschneidner and L. Eyring, p. 1 (1991).
- [6] K. W. H. Stevens, Proc. Phys. Soc. A **65**, 209 (1952).
- [7] M. T. Hutchings, Solid State Phys. **16**, 227 (1965).
- [8] K. R. Lea, M. J. M. Leask and W. P. Wolf: J. Phys. Chem. Solids **23**, 1381 (1962).
- [9] A. J. Freeman and J. P. Desclaux, J. Magn. Magn. Mater. **12**, 11 (1979).
- [10] K. Takegahara, H. Harima, and A. Yanase, J. Phys. Soc. Jpn. **70**, 1190 (2001).
- [11] U. Walter: Z. Phys. B-Condensed Matter **62**, 299 (1986).
- [12] G. L. Squires: "Introduction to the Theory of Thermal Neutron Scattering", (Dover).
- [13] International Tables for Crystallography, Vol. C, ed. A. J. C. Wilson and E. Prince, (1999).