

はじめに

本書は、固体結晶中における電子の集団が、そのスピンと軌道を絡み合わせて織りなす、彩り豊かな物性現象を取り扱うための基礎事項をまとめたものである。固体物理学の分野には、もちろん、伝統的な教科書、基礎事項を網羅した名著など様々なスタイルの教科書が数多く存在するが、その全貌はあまりにも広大で、初学者は迷子になりがちであるように思う。固体物理の基礎の基礎、第2量子化、線形応答、Green関数法などの理論的道具立て、磁性に関する様々な項目や多体論のテクニック、超伝導に関する話題などの伝統的な項目に加えて、近年進展が著しい軌道や多極子の物性、トポロジカル絶縁体・・・というように、様々な内容を取り扱うスタイルの異なった多くの書物や文献を紐解くうちに、多くの事柄の間の関係や考え方の筋道がよく分からなくなってしまうということが起こりがちである。学ぶ側も教える側も苦勞しているのが現状ではないだろうか。

そこで、本書では最近の凝縮電子物性分野の進展を踏まえて必須事項をピックアップし、記法や計算方法などの道具立ては全体を通じて出来る限り統一し、基本的な事柄を説明するように努めた。とはいえ著者の力量では、1冊の本という限られた紙面において、最先端の話題まで含めて網羅的に簡潔かつ分かりやすく取り扱うことは到底不可能であるので、多体問題の技法を駆使するような話題は避けてなるべく平均場近似の範囲で扱うようにし、超伝導については取り扱わない、という制限を設けることにした。一方で、よく知られた近似法も、より一般化した定式化を提示し、少し込み入った状況をも扱えるように配慮した。そのため添字が煩雑になり、初学者の気力減退を誘うことになってしまったかも知れない。しかしながら、最も簡単な場合だけを扱った教科書を頼りに少し込み入った問題に取り組んで行き詰まる初学者に多く遭遇した、という経験から、このような方針を採用することにした。一般的な定式化は、計算機による処理にも馴染みやすいという利点もある。

本書のメインテーマは固体中の電子が織りなす電磁気的な物性であるので、第1章では、物質中の電磁気学の簡単な復習と第2量子化、線形応答などの理論的手法の導入を行う。第2章では、孤立原子に局在した電子自由度の取り扱いや電子相関の起源となる電子間のCoulomb相互作用について議論する。第3章では、結晶の周期ポテンシャル中を運動するいわゆるBloch電子に関

する話題と電子状態を扱う際に便利な道具である(相互作用のない) Green 関数や感受率の導入を行う。また、軌道運動に対する磁場効果についても議論する。第4章では、様々な秩序を生み出す相互作用の起源について整理し、局在系と遍歴系の平均場近似による取り扱いと秩序下での励起について取り扱う。平均場近似は、多体効果を本格的に議論する際の出発点となるので、あまり軽視してはいけない。第5章では、局在と遍歴の相互関係、両者のはざままで生じる物性について概観する。この章では多体問題に踏み込まざるを得ないが、あまり深入りはせず考え方の筋道を述べるようにした。第6章では、電子のもつ自由度を統一的かつ包括的に取り扱う際に有用な概念である微視的多極子について議論する。特に、近年の重要な話題である反転対称性のない系におけるスピン軌道相互作用に関連する物性を扱う際に威力を発揮する拡張多極子の考え方についても紹介する。第7章では、空間反転対称性の破れに関する話題を取り扱う。本編では触れられなかった補足事項については、付録でまとめて取り扱った。

本書の内容については、長年にわたり幅広い年齢層の多くの方々にご指導いただいた。この場を借りて感謝申し上げたい。ここでは、本書の作成にあたり近々直接的にお世話になった方々のお名前を挙げるに留める(敬称略): 柳有起, 速水賢, 求幸年, 松本正茂, 古賀幹人, 網塚浩, 播磨尚朝, 柳瀬陽一, 柳澤達也, 椎名亮輔, 有馬孝尚, 鈴木通人, 小形正男, 松浦弘泰, 野本拓也, 瀧本哲也, 三宅和正, 服部一匡, 大槻純也, 倉本義夫, 井澤公一, 鬼丸孝博, 加藤雄介, 福井毅勇, 八城愛美, 大岩陸人。特に、福井毅勇, 柳有起, 速水賢の諸氏には、原稿を読んで有益なコメントをいただいたことに感謝したい。当初は、講義ノートやメモを整理すれば直ぐに書けるだろうとの甘い考えをもっていたが、なかなか筆が進まず脱稿が遅れた。その間、寛容な心持ちでサポートいただいた講談社サイエンティフィック編集部の大塚記史氏に謝意を表したい。最後に、日頃の自由気ままな研究生生活を支えてくれている妻と3人の息子達に感謝する。

2019年5月

楠瀬 博明

目次

基礎編

第 1 章 基礎事項	1
1.1 電磁気学の基本方程式と単位系	1
1.1.1 基本方程式と単位系	1
1.1.2 物質中の電磁場	3
1.1.3 電磁ポテンシャルとゲージ変換	6
1.1.4 多極子展開と双極子モーメント	7
1.1.5 双極子モーメントと電磁場との相互作用	10
1.1.6 1 電子の双極子モーメント	12
1.1.7 磁性の古典論と量子論	14
1.2 第 2 量子化の方法	18
1.2.1 生成消滅演算子と数表示	18
1.2.2 1 粒子および 2 粒子演算子	19
1.2.3 基底変換と場の演算子	22
1.3 線形応答理論	26
1.3.1 外場による時間発展	26
1.3.2 断熱感受率	27
1.3.3 複素感受率の解析的性質	29
1.3.4 揺動散逸定理	29
1.3.5 等温感受率	31
第 2 章 局在電子系	33
2.1 1 原子内の多電子問題	33
2.2 希ガス原子の反磁性	35
2.3 磁性イオンの電子状態	35

2.3.1	Hund の規則と基底多重項	35
2.3.2	LS 結合	37
2.3.3	j-j 結合	39
2.4	Coulomb 相互作用と Hund の規則	41
2.4.1	Coulomb 相互作用の行列要素	41
2.4.2	Hund の規則	44
2.5	自由な双極子モーメントの外場に対する応答	46
2.6	結晶場 (配位子場) と等価演算子法	49
2.6.1	結晶場ポテンシャル	49
2.6.2	立方対称結晶場の例	51
2.6.3	等価演算子の方法	53
2.7	結晶場中の電子状態	55
2.7.1	3d 電子の例	55
2.7.2	4f 電子の例	57
2.7.3	エネルギーの階層構造と電子状態	59
2.8	結晶場準位内の Coulomb 相互作用	60
2.8.1	制限された結晶場準位内における相互作用	60
2.8.2	制限された準位内の相互作用と対称性の関係	62
2.9	結晶場中の熱力学量	64

第 3 章 遍歴電子系 69

3.1	結晶の周期性と Bloch 状態	69
3.1.1	実格子と逆格子	69
3.1.2	Bloch の定理	72
3.1.3	Wannier 軌道	74
3.2	タイトバインディング近似	76
3.2.1	1 軌道の場合	76
3.2.2	多軌道の場合	77
3.2.3	遷移積分の評価	78
3.2.4	タイトバインディング近似の例	79
3.3	1 粒子スペクトルと Green 関数	82
3.3.1	1 粒子スペクトルと遅延 Green 関数	82

3.3.2	松原 (温度)Green 関数と解析接続	85	目 次
3.3.3	相互作用のない系の Green 関数	87	
3.4	動的複素感受率	88	
3.4.1	相互作用のない系の感受率	88	
3.4.2	相互作用のない系の感受率の例	92	
3.4.3	自由電子系の Lindhard 関数	94	
3.4.4	結晶中の感受率	96	
3.5	電気伝導度	98	
3.5.1	一般論	98	
3.5.2	相互作用のない系	99	
3.5.3	Drude 重みと Meissner 重み	100	
3.6	Landau 反磁性	101	
3.6.1	古典論	101	
3.6.2	量子論	104	
3.6.3	量子振動と Landau 反磁性	107	

第 4 章 磁気秩序 111

4.1	局在スピンの相互作用	111
4.1.1	Heisenberg 相互作用	111
4.1.2	超交換相互作用	113
4.1.3	伝導電子を介した相互作用	115
4.1.4	相互作用の異方性	117
4.2	局在スピン系の秩序	119
4.2.1	磁気秩序の平均場近似	119
4.2.2	感受率	121
4.2.3	強磁性と反強磁性	123
4.2.4	変分原理	127
4.3	局在スピン系の集団励起	128
4.3.1	Bose 粒子表示	128
4.3.2	物理量への集団励起からの寄与	131
4.3.3	スピン波の古典的描像	133
4.3.4	強磁性の場合	134

4.3.5	反強磁性の場合	137
4.4	遍歴電子系の秩序	141
4.4.1	ジェリウム模型	141
4.4.2	Hartree-Fock 近似	142
4.4.3	誘電遮蔽	144
4.4.4	磁気不安定性	147
4.4.5	磁気秩序	149
4.4.6	電荷秩序	152
4.5	遍歴電子系の磁気秩序下の励起	153
4.5.1	反強磁性相における横スピン感受率	153
4.5.2	強相関極限	155

応用編

第 5 章 遍歴と局在 157

5.1	モット絶縁体	157
5.2	近藤効果	159
5.2.1	不純物 Anderson 模型とスピン自由度	159
5.2.2	磁気モーメントの発生と揺らぎ	162
5.2.3	s-d 交換相互作用模型と近藤効果	164
5.3	量子臨界点	167
5.3.1	強相関電子系の低エネルギー電子状態	167
5.3.2	臨界現象の現象論	168
5.3.3	Landau 理論と物理量	170
5.3.4	自己無撞着繰り込み理論	171

第 6 章 微視的多極子 175

6.1	電子自由度の多極子表現	175
6.1.1	多極子モーメントと異方性	175
6.1.2	多極子の量子力学的表現	179
6.1.3	結晶場中の多極子の例	181

6.2	多極子の秩序	183	目 次
6.2.1	多極子相互作用と秩序	183	
6.2.2	多極子秩序の Landau 理論	185	
6.2.3	Landau 理論の例	188	
6.3	多極子の観測手段	189	
6.4	拡張多極子	191	
6.4.1	多極子と時空反転の偶奇性	191	
6.4.2	トロイダル多極子の演算子表現	192	
6.4.3	状態空間と活性多極子	194	
6.4.4	多極子と交差相関応答	197	
 第 7 章 空間反転対称性の破れ		 201	
7.1	反対称相互作用	201	
7.2	反対称相互作用の微視的起源	206	
7.2.1	外部電場下の 1 次元鎖の場合	206	
7.2.2	ジグザグ鎖の場合	209	
7.2.3	空間反転対称性の自発的破れ	211	
7.3	非相反方向性スピン波	212	
7.4	ボンド秩序	215	
 付録 A 補足事項		 219	
A.1	Fourier 変換	219	
A.1.1	実空間の周期関数	219	
A.1.2	波数空間の周期関数	220	
A.1.3	連続極限	223	
A.1.4	時間と振動数	223	
A.1.5	副格子表示と Fourier 変換	224	
A.2	d 次元単純格子	225	
A.2.1	遍歴系	225	
A.2.2	局在系	227	
A.2.3	低温の熱力学量	227	

A.3	ゲージ変換と Peierls 位相および電流密度演算子	229
A.3.1	ゲージ変換と Peierls 位相	229
A.3.2	電流密度演算子	231
A.4	2 基底の相互作用のない系の Green 関数	233
A.5	結晶中における電子の運動	235
A.5.1	Bloch 状態に対する位置と速度の演算子	235
A.5.2	Berry 曲率	236
A.5.3	準古典運動方程式	240
A.5.4	電気分極と軌道磁化の表式	241
A.6	Bogoliubov 変換	244
A.7	コヒーレント状態	247
A.8	多極子演算子の導出	249
A.9	群論における表現論	252
A.9.1	表現ベクトル・表現行列と基底変換	252
A.9.2	既約表現	253
A.9.3	既約表現の指標と射影演算子	254
A.9.4	積表現の既約分解	255

索引

257

第1章

基礎事項

本書では、固体中の多数の電子が生み出す電磁気現象を取り扱う。全体を通じて、電子の電荷は $-e$ 、角運動量演算子 \mathbf{l} 、 $\sigma/2$ は \hbar を除いた無次元の量とする。まずは、物質中の電磁気学、第2量子化、線形応答といった基礎事項をおさらいしておこう。

1.1 電磁気学の基本方程式と単位系

1.1.1 基本方程式と単位系

物質中の電磁気現象を取り扱う上で最も基本となる方程式は、**Maxwell 方程式**である。

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = \frac{k}{\epsilon_0} \rho \quad (1.1)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{1}{\gamma} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (1.2)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (1.3)$$

$$\nabla \times \mathbf{B} = \frac{\mu_0}{\gamma} \left(k\mathbf{j} + \epsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \right) \quad (1.4)$$

ここで、 $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ および $\mathbf{B}(\mathbf{r}, t)$ は電場と磁束密度であり、 $\rho(\mathbf{r}, t)$ および $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t)$ は電荷密度と電流密度を表す。最も広く用いられる単位系は **SI 単位系**^{*1} であり、上記の方程式において $k = 1$ (有理系)、 $\gamma = 1$ と選んだものである。 ϵ_0 と μ_0 は真空の誘電率と透磁率を表し、真空中の光速度は $c = \gamma / \sqrt{\epsilon_0 \mu_0}$ で与えられる。一方、微視的な物性物理学や理論物理学の分野では、**cgs-**

^{*1} 7つの基本単位 (m:長さ, kg:質量, s:時間, A:電流, K:熱力学温度, mol:物質質量, cd:光度) によって表される単位系。その他のよく用いられる単位は基本単位を組み合わせた組立単位である。

表 1.1 SI 単位系 [E-B 対応] および^{*} cgs-Gauss 単位系における物理量と単位. $\bar{c} = 2.99792458 \times 10^{10}$ を cgs 単位の光速の値から定義した無次元値として, $1\text{C} = 10^{-1}\bar{c} \text{ Fr}$, $1\text{V} = 10^8/\bar{c} \text{ statV}$, $1\text{T} = 10^4\text{G}$, $1\text{A/m} = 4\pi \times 10^{-3}\text{Oe}$. 単位 emu は少なくとも 3 種類の異なる定義 (cm^3 , $\text{cm}^2 \text{Oe}$, $\text{cm}^3 \text{Oe}$) が使用されており混乱の元なので用いない.

物理量	記号	SI 単位系 [E-B]	cgs-Gauss 単位系
電荷	q	C (=A s)	Fr (esu, statC)
誘電率	ϵ	F/m (=C/V·m)	無次元
電場	\mathbf{E}	V/m	statV/cm
電束密度	\mathbf{D}	C/m ²	Fr/cm ² (=statV/cm)
電気分極	\mathbf{P}	C/m ²	Fr/cm ²
電気双極子モーメント	μ_e	m C	cm Fr
(体積) 磁化率	χ	無次元	無次元
(モル) 磁化率	χ_{mol}	m ³ /mol	cm ³ /mol
透磁率	μ	H/m (=T m/A)	無次元
磁束密度	\mathbf{B}	T (=Wb/m ²)	G
磁場	\mathbf{H}	A/m	Oe (=G)
(体積) 磁化	\mathbf{M}	A/m	Oe
磁気双極子モーメント	μ_m	m ² A (=J/T)	cm ³ Oe (=erg/G)
電流	\mathbf{I}	A	Fr/s
電流密度	\mathbf{j}	A/m ²	Fr/s·cm ²
コンダクタンス	G	S (=A/V)	cm/s
電気伝導度	σ	S/m	s ⁻¹
電気抵抗	R	Ω (=V/A)	s/cm
電気抵抗率	ρ	$\Omega \text{ m}$	s

Gauss 単位系^{*2} が用いられる場合も多い. この単位系は $k = 4\pi$ (非有理系), $\epsilon_0 = \mu_0 = 1$ と選ぶことによって得られる. このとき, $\gamma = c$ である. SI 単位系 [E-B 対応] と cgs-Gauss 単位系における単位を表 1.1 に, 物理定数を表 1.2 にまとめておく.

(1.4) に $\nabla \cdot$ を作用させ, 恒等式 $\nabla \cdot (\nabla \times \mathbf{B}) = 0$ と (1.1) を用いると, 電荷の保存を表す**連続の方程式**を得る.

$$\nabla \cdot \mathbf{j} + \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0 \quad (1.5)$$

^{*2} cgs-Gauss 単位系では, 力学や電磁気学に現れる物理量はすべて (cm, g, s) の単位の組み合わせで表される. 多くの一見異なる単位は同じ次元をもつ. 例えば, \mathbf{E} , \mathbf{D} , \mathbf{P} , \mathbf{B} , \mathbf{H} , \mathbf{M} はすべて同じ次元 (エネルギー密度の平方根) である.

表 1.2 SI 単位系および cgs-Gauss 単位系における物理定数. NIST (National Institute of Standard and Technology) より. *は定義された物理定数.

物理量	記号	SI 単位系 [E-B]	cgs-Gauss 単位系
真空中の光速*	c	2.99792458×10^8 m/s	$\bar{c} = 10^2 c$ cm/s
Planck(Dirac) 定数*	\hbar	$1.054571817 \times 10^{-34}$ J s	$\times 10^7$ erg s
素電荷*	e	$1.602176634 \times 10^{-19}$ C	$\times \bar{e}/10$ Fr
Boltzmann 定数*	k_B	1.380649×10^{-23} J/K	$\times 10^7$ erg/K
真空の誘電率	ϵ_0	$8.8541878128 \times 10^{-12}$ F/m	1
真空の透磁率	μ_0	$4\pi \times 10^{-7}$ $\times 1.00000000055$ H/m	1
電子の質量	m	$9.1093837015 \times 10^{-31}$ kg	$\times 10^3$ g
Bohr 磁子	μ_B	$9.2740100783 \times 10^{-24}$ m ² A	$\times 10^3$ cm ³ Oe

エネルギー密度 E/V および Poynting ベクトル \mathbf{S} の表式は

$$\frac{E}{V} = \frac{1}{2k} \left(\epsilon_0 \mathbf{E}^2 + \frac{1}{\mu_0} \mathbf{B}^2 \right), \quad \mathbf{S} = \frac{\gamma}{\mu_0 k} (\mathbf{E} \times \mathbf{B}) \quad (1.6)$$

であり, \mathbf{S} は電磁場のもつ運動量密度を表し, エネルギー保存則

$$\frac{\partial E/V}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{S} + \mathbf{j} \cdot \mathbf{E} = 0 \quad (1.7)$$

を満たす. また, 電荷 q , 速度 $\mathbf{v} = d\mathbf{r}/dt$ で運動する粒子に働く Lorentz 力は

$$\mathbf{F} = q \left(\mathbf{E} + \frac{1}{\gamma} (\mathbf{v} \times \mathbf{B}) \right) \quad (1.8)$$

ここで, \mathbf{E} や \mathbf{B} は粒子の位置 \mathbf{r} における電場と磁束密度である.

1.1.2 物質中の電磁場

物質内部の正味の電場 \mathbf{E} や磁束密度 \mathbf{B} は, 外部から印加した電磁場に加えて, その外場に応答した物質内部の電荷や電流密度が作り出す寄与も合わせて得られたものである. そこで, 物質内部に生じた電気分極を \mathbf{P} , 磁化を \mathbf{M} とし

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + k\mathbf{P} \quad (1.9)$$

$$\mathbf{B} = \mu_0 (\mathbf{H} + k\mathbf{M}) \quad [\text{E-B 対応}] \quad (1.10)$$

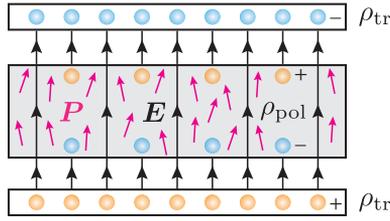


図 1.1 誘電体における電場. ρ_{tr} によって生じた電場により, 物質内部には分極電荷 ρ_{pol} と電気分極 \mathbf{P} が発生する. ρ_{pol} によって生じる電場によって外部電場は弱められ, 物質内部の電場は \mathbf{E} となる. 赤矢印は電気双極子モーメントを表す.

の関係により, 電束密度 \mathbf{D} および磁場 *3 (の強さ) \mathbf{H} を導入する. \mathbf{P} と \mathbf{M} はそれぞれ, 単位体積に含まれる電気双極子モーメント μ_e と磁気双極子モーメント μ_m の合計値という意味をもつ. 磁化の定義には, 上式のような **E-B 対応** と呼ばれる定義の他に, **E-H 対応** と呼ばれる次の定義も用いられる.

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H} + k \mathbf{M} \quad [\text{E-H 対応}] \quad (1.11)$$

SI 単位系の場合, これら 2 つの流儀で磁化の単位が異なるので注意する. 一方, cgs-Gauss 単位系では \mathbf{B} と \mathbf{H} の単位は同じであり, E-B 対応と E-H 対応の区別はない. 以下では, 特に断りのない限り E-B 対応のみ取り扱う.

電荷密度を $\rho = \rho_{pol} + \rho_{tr}$ のように分極電荷 $\rho_{pol} = -\nabla \cdot \mathbf{P}$ と真電荷 ρ_{tr} に分解すれば, (1.1) は

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = k \rho_{tr} \quad (1.12)$$

となり, 電気分極の効果を \mathbf{D} に押し込めることができる (図 1.1). 分極電荷は原子や分子の内部において電荷分布のわずかなずれによって生じたもので物質から取り出すことはできず, 物質全体についての和は必ずゼロになる.

同様に, 電流密度を $\mathbf{j} = \mathbf{j}_{pol} + \mathbf{j}_{mag} + \mathbf{j}_{cond}$ のように, 電気分極の時間変化から生じる分極電流 $\mathbf{j}_{pol} = \partial \mathbf{P} / \partial t$, 磁化の空間変化から生み出される渦 (磁化) 電流 $\mathbf{j}_{mag} = \gamma (\nabla \times \mathbf{M})$ と, それ以外の伝導電流 \mathbf{j}_{cond} に分解すると, (1.4) は

$$\nabla \times \mathbf{H} = \frac{1}{\gamma} \left(k \mathbf{j}_{cond} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \right) \quad (1.13)$$

^{*3} \mathbf{B} , \mathbf{H} とも単に磁場と呼ぶことが多い.